

环境科学

(HUANJING KEXUE)

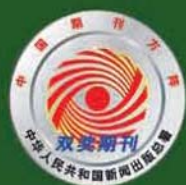
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南色季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ -Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

南京北郊冬季 PM_{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析

张亚飞^{1,2}, 马嫣^{1,2*}, 亓鲁³, 王振⁴, 王利朋^{1,2}, 朱麟^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044; 4. 常州市环境监测中心, 常州 213001)

摘要: 于 2014 年 12 月采集了南京北郊大气中 PM_{2.5} 样品, 优化了 LC-MS 分析大气 PM_{2.5} 中芳香酸的定量方法, 测定了其中的芳香酸、主要水溶性离子、有机碳和元素碳的浓度。定量结果表明, 所测定 5 种芳香酸的总平均浓度为 $(50.01 \pm 16.05) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中对苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三甲酸、4-甲基邻苯二甲酸与间苯二甲酸的平均浓度依次为 (34.54 ± 12.79) 、 (8.14 ± 3.34) 、 (2.27 ± 1.39) 、 (1.68 ± 0.77) 和 $(1.08 \pm 0.43) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。应用主因子分析/绝对主因子得分 (PCA/APCS) 受体模型对颗粒物进行了来源解析。源解析结果表明, 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中的邻苯二甲酸、偏苯三甲酸、4-甲基邻苯二甲酸主要来自大气中二次转化; 其中偏苯三甲酸有少部分来源于机动车尾气的一次排放; 间苯二甲酸除来自于二次气溶胶源和生物质燃烧外, 还有少部分来自机动车尾气的一次排放, 而对苯二甲酸则主要来源于生物质燃烧和机动车尾气的一次排放。

关键词: 芳香酸; LC-MS; 相关性分析; 主因子分析/绝对主因子得分; 源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2436-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.07.004

Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM_{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter

ZHANG Ya-fei^{1,2}, MA Yan^{1,2*}, QI Lu³, WANG Zhen⁴, WANG Li-peng^{1,2}, ZHU Lin^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 4. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou 213001, China)

Abstract: Atmospheric particulate samples of PM_{2.5} were collected from the northern suburb of Nanjing in December, 2014, and a LC-MS method was optimized for the determination of aromatic acids in PM_{2.5}; The concentrations of major water-soluble ions, organic carbon and elemental carbon were also determined. The quantification results showed that the average total concentration of five aromatic acids we have determined was $(50.01 \pm 16.05) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, and the average concentrations of terephthalic acid, phthalic acid, trimellitic acid, 4-methylphthalic acid and iso-phthalic acid were (34.54 ± 12.79) 、 (8.14 ± 3.34) 、 (2.27 ± 1.39) 、 (1.68 ± 0.77) and $(1.08 \pm 0.43) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The different source apportionments of atmospheric particulate were analyzed by principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. The results of source apportionment showed that the main sources of Phthalic acid, Trimellitic acid and 4-methylphthalic acid were mainly secondary transformation, and primary emissions such as vehicle exhaust contributed less to Trimellitic acid; Secondary transformation and biomass burning made the most significant contributions to iso-Phthalic acid and vehicle exhaust contributed less; The sources of Terephthalic acid were primary emissions such as biomass burning and vehicle exhaust.

Key words: benzene polycarboxylic acids; LC-MS; correlation analysis; PCA/APCS; source apportionment

有机酸是大气颗粒物中的重要组成部分, 对大气环境效应及气溶胶的物理特性 (如吸湿性、成云过程等) 有重要的影响^[1]。二元羧酸一直是大气气溶胶中研究的热点, 主要包括乙二酸、丙二酸、丁二酸等水溶性有机酸, 然而目前对大气颗粒物中芳香酸的定量及来源解析研究则较少。已有研究表明, 大气颗粒物中的芳香酸除了来自机动车尾气、生物质燃烧及烹饪的直接排放外^[2~4], 也存在大气中二次转化的贡献^[5], 这就导致其来源解析的复杂化。因此, 对大气颗粒物中芳香酸的定量及源解析研究对环境规划和制定大气污染控制策略具有重要

指导意义。

迄今为止, 国内外对有机酸的研究测定普遍使用毛细管电泳法^[6, 7]和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术^[8, 9]。传统的毛细管电泳方法灵敏度相对较低, GC-MS 法则需要对样品进行衍生化处理, 预处理过程比较复杂。因此国外已陆续采用液相色谱

收稿日期: 2015-09-19; 修订日期: 2016-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377059, 41275142, 41030962); 江苏省自然科学基金项目 (BK2012861)

作者简介: 张亚飞 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: zhangyafei@163.com

* 通讯联系人, E-mail: my_nj@163.com

谱-质谱技术 (LC-MS) 来弥补上述两种方法的不足^[10, 11], 更重要的是, LC-MS 法对于分析极性有机物和热不稳定性有机物具有明显的优势; 2010 年, Yassine 等^[12]用 LC-ESI/MS 分析了大气气溶胶中的芳香二羧酸及苯三羧酸, 并对 LC-ESI/MS 条件进行了优化, 结果在大气样品和机动车排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中均发现了目标酸。

为了对大气中的有机酸进行来源解析, 需要采用受体模型。目前以环境化学方法建立起来的受体模型可以分为两大类: 一类是需要污染源信息的受体模型, 如化学质量平衡法 (CMB)^[13]; 另一类是不需要污染源信息的受体模型, 如正交矩阵因子分解法 (PMF)^[14] 和因子分析 (FA)^[15]。由于目前还没有南京芳香酸的污染源信息, 因此无法采用 CMB 模型进行源解析; 本研究采用因子分析方法, 改进后的主因子分析法即绝对主因子分析法 (absolutely principal component analysis, APCA) 可以用来定量解析大气颗粒物的污染源, 通过引进绝对主因子得分进而可以求出主要污染源对颗粒物和各个化学组分的贡献^[16-18]。

南京市北郊地区的大气污染特点是集城北工业区、宁六公路与居民区为主的复合型污染, 本研究采用 LC-MS 对南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的芳香酸进行了定量分析, 并运用主因子分析/绝对主因子得分

(principal component analysis/absolute principal component scores, PCA/APCS) 模型对颗粒物中的水溶性离子、芳香酸及有机碳进行了来源解析, LC-MS 及 PCA/APCS 模型在大气颗粒物研究中的应用为环境领域提供了新的技术选择。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集地点设置在南京信息工程大学大气观测场 (图 1), 位于南京北郊, 距离市区约 23 km, 周围地势平坦开阔。采用配有 HY-100 $\text{PM}_{2.5}$ 切割器的中流量颗粒物采样器 (青岛恒远科技发展有限公司), 流速为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采样时间为 2014 年 12 月 1 ~ 30 日 (因 12 月 3 日、10 日白天有雨, 中断采样), 每天采集两个 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 时间分别为 07:00 ~ 19:00 (日间) 和 19:00 ~ 次日 07:00 (夜间)。

采样膜使用石英滤膜 (QM-Whatman), 直径为 90 mm, 采样前滤膜置于马弗炉内 450°C 焙烧 4 h 以除去残存的有机质, 滤膜采集前后置于 25°C 和相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h, 称重后低温保存, 采样期间的温度、湿度、风速和风向等各种气象数据来自南京信息工程大学观测场内的气象观测站。图 1 为采样点地理位置及观测期间的风玫瑰, 观测期间主要以西风为主, 平均风速为 $1.76 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

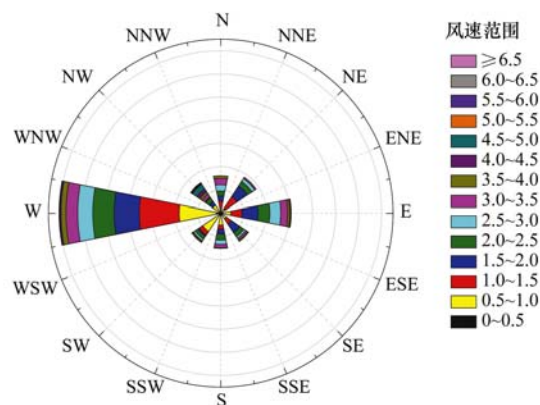


图 1 采样点地理位置及采样期间的风玫瑰

Fig. 1 Location of the sampling site and wind rose during the sampling period

1.2 样品预处理

分别切取 1/2 石英膜剪成细条状于 20 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 甲醇溶液, 用封口膜封住, 浸泡 24 h, 超声提取 3 次, 每次 10 min。萃取结束后, 所有的提取液都经过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤到具塞管中, 氮吹浓缩至干, 用甲醇冲洗至 LC 进样瓶中定容至 1 mL, 密封冷冻保存, 使用液质联用仪 (LC-MS) 进行分析。

对于空白膜用同样的方法预处理。

1.3 样品分析

采用 TSQ Quantum 液质联用仪 (Thermo Fisher), 本实验采用的质谱条件及色谱条件均通过优化, 以达到更好的分离和检测效果。

色谱条件: 色谱柱 $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ C18 ($3 \mu\text{m}$) 的分离柱 (Hypersil GOLD); 流动相为 0.1% 甲

酸-甲醇(90:10,体积比);流速:0.30 mL·min⁻¹;进样量:10 μL.

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);负离子扫描;选择离子监控模式(SRM);喷雾电压3 200 kV;蒸发器温度为350℃;鞘气压力30 psi,辅助气压力为10 psi,毛细管温度270℃.

此外,样品中水溶性阴、阳离子的测定分别采用美国戴安公司生产的ICS-2000和ICS-3000离子色谱仪;采用Model 2001A热/光碳分析仪(美国DRI)对样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC)含量进行了分析测定.

1.4 因子分析法

因子分析的步骤可以分为确定因子载荷、因子旋转以及计算因子得分这3个步骤.本研究采用主成分法确定因子载荷,采用方差最大正交旋转方法进行因子旋转,采用绝对主因子分析法计算各污染源对各个组分的贡献.具体的计算方法参见文献[19].传统的因子分析中得出的因子得分是通过标准化后的数据所得到的,并不能代表真实的因子得分.为了得到真实的因子得分就必须计算出“绝对零值因子得分”.真实的因子得分即等于因子得分

与绝对零值因子得分之差,然后通过多元线性拟合得到因子的贡献率.

1.5 质量控制与质量保证

芳香酸的分析与测定是根据标准物质的保留时间进行定性分析,利用外标法进行定量分析,标准溶液的相关系数(R^2)在0.9993~0.9998之间;为保证LC-MS的精密性,进行了加标回收率的测定,平均加标回收率在84.72%~98.23%之间,标准溶液的平均相对标准偏差为1.16%~5.23%($n=6$),5种芳香酸在空白膜中均未被检测出来.

2 结果与讨论

2.1 采样期间五种芳香酸的质量浓度

本研究采用LC-MS分别对偏苯三甲酸(Tri)、邻苯二甲酸(Ph)、4-甲基邻苯二甲酸(4-Ph)、间苯二甲酸(iPh)和对苯二甲酸(Tere)的标准溶液进行了色谱和质谱条件的优化,以达到更好的分离效果,优化结果如表1所示.使用优化的方法对南京北郊地区大气PM_{2.5}样品中的5种芳香酸进行了定量检测,所得色谱图如图2所示.

表1 质谱优化条件

Table 1 Optimized mass spectrometric parameters

参数	偏苯三甲酸	邻苯二甲酸	4-甲基邻苯二甲酸	间苯二甲酸	对苯二甲酸
母离子(m/z)	209.1	165.0	179.0	165.0	165.0
子离子(m/z)	121.2/165.1	77.4/121	91.3/135.1		
碰撞能量/V	16/13	17/13	16/13		
管镜电压/V	21	19	21		
扫描方式	SRM	SRM	SRM	SRM	SRM

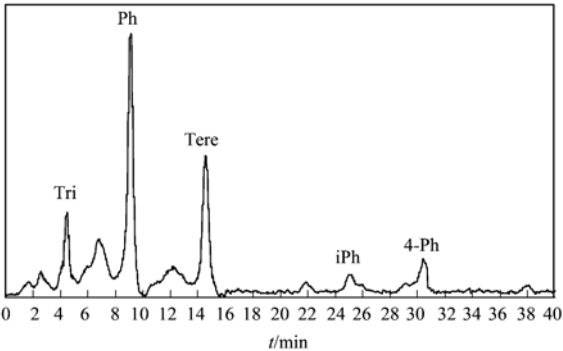


图2 采样点大气PM_{2.5}中5种芳香酸的总离子流

Fig. 2 Total ion chromatogram for the five aromatic acids from PM_{2.5} collected at the sampling site

本次观测期间测得的5种芳香酸的总平均浓度为(50.01±16.05) ng·m⁻³,其中,Tere的浓度含量最高,为(34.54±12.79) ng·m⁻³,Ph、Tri、4-Ph与

iPh的平均浓度依次为(8.14±3.34)、(2.27±1.39)、(1.68±0.77)和(1.08±0.43) ng·m⁻³.虽然大气颗粒物中芳香酸的含量远低于乙二酸等二元羧酸的含量,但有研究表明^[20~22],邻苯二甲酸往往是除乙二酸、丙二酸和丁二酸外含量最丰富的二元酸.

2.2 相关性分析

目前,指示剂法被广泛应用于大气颗粒中有机酸来源的确定^[23],主要是以一些可以作为污染源标识物(例如Na⁺可作为海洋源的参比元素,K⁺来源于生物质燃烧)的特征指示剂来对其进行判别.

Cl⁻除来源于海洋的贡献外,还有部分来自垃圾焚烧以及化石燃料的燃烧^[24],Na⁺可作为海洋源的参比元素,由相关性分析结果可知,Cl⁻与Na⁺的相关性比较弱(相关系数为0.43),与SO₄²⁻、NO₃⁻

和 NH_4^+ (二次无机离子) 的相关性也较差 (一般小于 0.50), 并且南京地区离海洋比较远, 所以该地区的 Cl^- 主要来自附近工厂燃煤及居民垃圾焚烧等人为活动. 大气颗粒物中的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 主要来自道路、建筑扬尘及土壤的贡献, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的相关性高达 0.74, 这期间采样点附近 200 m 处一直有建筑工地施工, 说明该地区的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自建筑扬尘及土壤.

由相关性分析 (表 2) 可知, Tri、Ph、4-Ph 和 iPh 均与二次无机离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 表现出相对较高的相关系数 (0.51 ~ 0.80), 而与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等一次离子没有表现出相关性, 说明这 4 种芳香酸主要来自二次源, 受大气二次反应条件的共同影响. 其中, Tri、Ph 和 4-Ph 两两之间表现出很强的相关

性 (相关系数大于 0.68), 暗示了这 3 种芳香酸的二次生成途径很相似. iPh 与 K^+ 的相关性较为显著 (相关系数为 0.58), 说明 iPh 除来源于大气中二次反应外, 还有部分来自生物质燃烧 (如路边垃圾焚烧^[4]) 等一次源的贡献. Tere 与 EC、 K^+ 分别表现出相对较高的相关系数 (0.55 和 0.50), 而与二次无机离子的相关系数较差 (小于 0.40), 说明 Tere 可能主要来自于机动车尾气和生物质燃烧等一次排放. 已有研究表明^[25, 26], Ph 可以作为人为源二次有机物的示踪物, 可能来源于萘及一些多环芳烃的氧化反应; Fine 等^[27] 研究也表明, Ph 和 4-Ph 均可作为二次有机气溶胶 (SOA) 的示踪物, 而 iPh、Tere 和 Ph、4-Ph 的来源不同, 这与本研究的分析结果比较一致.

表 2 采样期间水溶性离子、5 种芳香酸及 OC、EC 的相关性¹⁾

Table 2 Correlation of water-soluble ions, five aromatic acids, OC and EC during the sampling period

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Tri	Ph	4-Ph	iPh	Tere	OC	EC
Cl^-	1														
NO_3^-	0.48	1													
SO_4^{2-}	0.44	0.97 **	1												
Na^+	0.43	0.51 *	0.49	1											
NH_4^+	0.50 *	0.92 **	0.92 **	0.46	1										
K^+	0.48	0.67 **	0.65 **	0.71 **	0.61 **	1									
Mg^{2+}	0.36	0.07	0.03	0.41	-0.14	0.48	1								
Ca^{2+}	0.22	-0.21	-0.27	0.33	-0.37	0.34	0.74 **	1							
Tri	0.25	0.58 *	0.59 *	0.24	0.51 *	0.36	-0.08	-0.24	1						
Ph	0.14	0.73 **	0.80 **	0.11	0.74 **	0.29	-0.27	-0.53	0.68 **	1					
4-Ph	0.21	0.75 **	0.76 **	0.33	0.64 **	0.46	-0.03	-0.20	0.68 **	0.83 **	1				
iPh	0.35	0.71 **	0.67 **	0.44	0.57 *	0.58 *	0.38	0.01	0.43	0.51 *	0.63 **	1			
Tere	0.23	0.39	0.37	0.43	0.33	0.50 *	0.26	-0.05	0.43	0.23	0.35	0.61 **	1		
OC	0.15	0.78 **	0.73 **	0.26	0.71 **	0.39	-0.21	-0.33	0.44	0.65 **	0.71 **	0.40	0.19	1	
EC	0.15	0.56 *	0.51 *	0.45	0.56 *	0.51 *	0.01	-0.20	0.27	0.33	0.44	0.42	0.55 *	0.65 **	1

1) * * 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; * 表示在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关

2.3 因子分析

本次观测得到的所有样品中, 测得的水溶性离子、芳香酸和有机碳质量浓度总和占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的比例约为 $(77.96 \pm 7.67)\%$, 能够代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中大部分的质量信息. 从表 2 中可以看出, 一些化学组分之间存在较强的线性关系 (相关系数 > 0.30), 能够从中提取公共因子, 适合因子分析. 根据主成分分析确定主成分个数的原则 (选取累积方差贡献率达到 85.00% 以上时的主成分个数) 并结合图 3 的因子个数与特征值的信息图可以看出: 当成分个数为 5 时特征值的累计方差贡献率为 $87.09\% > 85.00\%$ (如表 3), 并且因子个数增加时主成分特征值下降平缓, 能够提取的信息也越来越少. 综上所述, 因子的个数选为 5 即可满足分析要求.

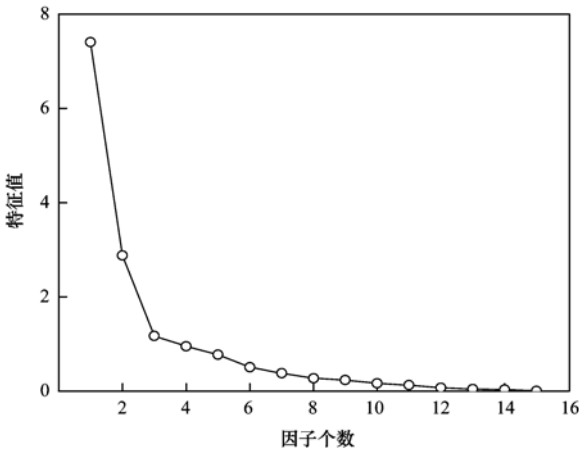


图 3 因子个数与特征值的对应关系

Fig. 3 Corresponding relation between factor number and characteristic value

经过主成分提取和方差最大正交旋转后,得到了因子载荷信息(见表3)。从表3 变量共同度 h_i^2 与初始信息的对比可以看出各个化学物质的绝大部分信息(>0.70)可被因子解释,即丢失的信息较少(假定原各化学物质携带的初始信息为1),因此因子提取

的总体效果比较理想。 h_i^2 越大表明该化学物质对公共因子的依赖程度越大,公共因子能解释对应物质的方差的比例越大,因子分析的效果也就越好。而每一列的方差贡献 g_j^2 越大,表明公共因子对整个质量浓度的贡献越大,即因子影响和作用就越大。

表3 旋转因子载荷矩阵及贡献¹⁾

组分	因子载荷					分担率/%					变量共同度 h_i^2
	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	
Cl ⁻				0.90		9.44	5.96	47.22	23.27	2.67	0.89
NO ₃ ⁻	0.72	0.51		0.41		51.90	108.50	8.63	11.83	3.29	0.95
SO ₄ ²⁻	0.75	0.45		0.41		63.06	113.36	-2.25	13.59	3.60	0.94
Na ⁺		0.51	0.49			5.38	63.36	60.46	5.93	4.98	0.71
NH ₄ ⁺	0.59	0.52		0.54		33.53	88.39	-20.92	12.27	2.25	0.95
K ⁺		0.50	0.53			12.77	55.04	59.12	5.39	4.54	0.83
Mg ²⁺			0.89			-1.62	-5.11	79.80	1.66	2.98	0.86
Ca ²⁺			0.91			-9.33	-9.70	99.28	0.19	-2.01	0.92
Tri	0.78					82.84	-18.82	-16.79	5.64	17.77	0.74
Ph	0.89					64.31	33.98	-33.13	2.97	1.66	0.92
4-Ph	0.89					72.12	65.50	12.58	-0.35	4.26	0.89
iPh	0.60				0.47	41.49	42.64	13.62	4.67	16.10	0.75
Tere					0.92	12.67	44.52	11.76	2.33	29.31	0.95
OC	0.61	0.69				41.80	140.44	-22.55	0.40	-3.91	0.88
EC		0.84			0.41	7.74	113.28	-8.18	0.13	8.90	0.89
累计方差贡献/%	30.88	48.37	64.86	76.66	87.09						

1) 表中因子载荷仅列出了大于0.40 的值

根据各个化学组分的浓度对所得到的5 个绝对主因子得分进行最小二乘法回归,求得拟合值。以各个化学组分的拟合值/观测值的大小来表征该方法的准确性。从图4 中可以看出各个化学组分的拟合值/观测值接近于1,相对误差在5% 以内;拟合值/观测值的相关系数 $R^2 > 0.71$,这说明绝对主因子方法的准确性较好。

相依程度越大,因此可依据具有特征污染源排放的示踪物对各个因子进行命名以表征实际的污染源。通过绝对主因子分析还可计算出各个污染源对每种化学组分分担率,从而对污染来源进行定量分析。

NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 多来自气粒转化,属于二次水溶性离子;由表3 可以看出,因子1 中 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Tri、Ph、4-Ph 和 iPh 和 OC 的因子载荷具有较高的数值(大于0.59),并且该因子对 PM_{2.5} 中的 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 OC 也具有较大的贡献,因此,因子1 代表的是二次气溶胶源。因子1 中 Cl⁻ 的因子载荷不高,并且由表2 可知 Cl⁻ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻ 相关性较差,说明因子1 中不含老化的海盐气溶胶源。

因子2 中 K⁺、OC 和 EC 具有较高的因子载荷,并且该因子对二者的分担率比较高,有研究表明^[28],高 OC、EC 和 K⁺ 是生物质燃烧排放的主要特征,因此因子2 代表着生物质燃烧源。

因子3 中 Mg²⁺、Ca²⁺ 因子载荷较高,载荷值分别为0.89 和0.91。Ca²⁺、Mg²⁺ 是道路、建筑尘的示踪物,因此,因子3 的源分配主要是由于道路扬尘而引起的。在观测点西北部和北部是居民区,在东和东南方位不远处具有较大的交通流量,这有可能

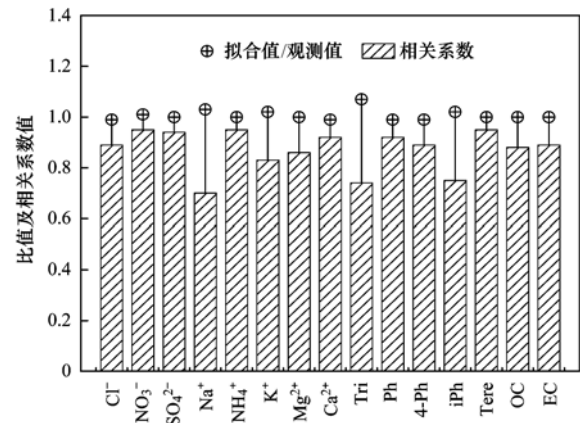


图4 绝对主因子分析方法的准确性的表征

Fig. 4 Accuracy of the absolute principal component analysis method

因子载荷的数值越大,表明化学组分与因子的

是因子 3 的污染来源. 同时, 观测点周边约 200 m 常年有建筑施工, 所造成的建筑扬尘也会对观测也会有影响.

Cl^- 在因子 4 中具有非常高的因子载荷 (0.90), 根据相关性分析结果可知, 南京北郊地区冬季 Cl^- 主要来自附近工厂燃煤及居民生活等人为活动, 而在采样点的东部及东北部分布着燃煤工业区, 因此因子 4 很可能与工业排放有关^[29]. 从表 3 中还可以看出该因子对 SO_4^{2-} 的分担率比较高, 为 13.59%, 因此, 因子 4 代表着燃煤排放源^[30]. 该因子中 NH_4^+ 也具有较高的载荷 (0.54), 说明该地区的部分 NH_4^+ 很有可能与燃煤工业的脱硝过程有关^[31].

因子 5 中 iPh、Tere 和 EC 具有较高的因子载荷, 并且相应的分担率也较大. EC 常来自于机动车引擎, 是机动车污染源的标志元素^[32], iPh 和 Tere^[12, 27] 可能来源于汽车尾气的排放. 因此, 因子 5 很有可能与机动车的一次排放有关.

通过因子确定及各污染源对 5 种芳香酸的分担率结果, 可以分别得到每种芳香酸的首要污染源. 分担率结果表明, Tri、Ph、4-Ph 这 3 种芳香酸主要来源于二次气溶胶源 (分担率大于 64.31%), 其中 Tri 有少部分来源于机动车尾气的一次排放 (分担率为 17.77%); iPh 除来源于二次气溶胶源和生物质燃烧外, 还有少部分来自机动车尾气的一次排放 (分担率为 16.10%), 而 Tere 则主要来源于生物质燃烧和机动车尾气的排放. 分担率结果还显示, 虽然燃煤源对测定的 5 种芳香酸也有相应的贡献, 但分担率相对较低 (小于 5.64%). 采样期间主要盛行西风, 而燃煤工业区主要集中在采样点的东及东北方向, 这可能是在造成燃煤源贡献低的原因.

通过绝对主因子分析模型可以计算出源廓线, 从而进一步确认污染源. 如图 5 所示. 因子 1 中二次气溶胶组分的示踪物 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+) 占较大的比例, 这也与前面的因子确认相符合; 同时南京北郊观测的芳香酸 (Tri、Ph、4-Ph 和 iPh) 在因子 1 中占有大部分的贡献, 这说明 Tri、Ph、4-Ph 和 iPh 在大气中主要存在于二次气溶胶或者老化的气团中. 因子 2 中 K^+ 、OC 和 EC 所占的贡献比例比较大, 与生物质燃烧源主要示踪物相符. 因子 3 中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的比例较高, 说明了因子 3 是由建筑尘所确定的. 而因子 4 中 Cl^- 的贡献最大, 与燃煤源示踪物相符. 因子 5 中 Tere、iPh 和 EC 的贡献比例较大可以说明因子 5 与机动车尾气排放相关.

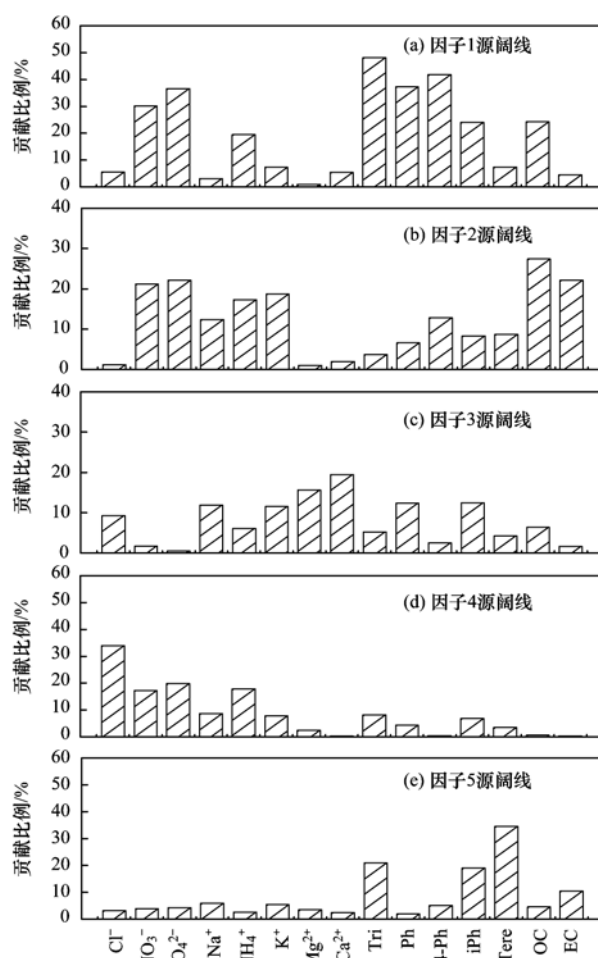


图 5 $\text{PM}_{2.5}$ 中 5 个因子的源廓线

Fig. 5 Source profiles of the five factors in $\text{PM}_{2.5}$

3 结论

(1) 采用优化了的液相色谱-质谱联用 (LC-MS) 方法对 2014 年 12 月南京北郊地区大气颗粒物中的 5 种芳香酸进行了定量分析, 测得的芳香酸的总平均浓度为 $(50.01 \pm 16.05) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中对苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三甲酸、4-甲基邻苯二甲酸与间苯二甲酸的平均浓度依次为 (34.54 ± 12.79) 、 (8.14 ± 3.34) 、 (2.27 ± 1.39) 、 (1.68 ± 0.77) 和 $(1.08 \pm 0.43) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 采用 PCA/APCS 模型对颗粒物中的水溶性离子和芳香酸进行了来源解析, 确定了 5 个排放因子, 分别为二次气溶胶源、生物质燃烧源、建筑源、燃煤源和机动车排放源.

(3) 源解析结果表明南京北郊冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的邻苯二甲酸、偏苯三甲酸、4-甲基邻苯二甲酸主要来自大气中二次转化; 其中偏苯三甲酸有少部分来源于机动车尾气的一次排放; 间苯二甲酸除来

自于二次气溶胶源和生物质燃烧外,还有少部分来自机动车尾气的一次排放,而对苯二甲酸则主要来源于生物质燃烧和机动车尾气的排放。

参考文献:

- [1] 杨冰玉, 黄星星, 郑桢, 等. 厦门城区大气颗粒物 PM_{10} 中有机酸源谱特征分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 8-14.
- [2] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R T. Air quality model evaluation data for organics. 6. C_3 - C_{24} organic acids [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(3): 446-453.
- [3] El-Fadel M, Hashisho Z. Vehicular emissions in roadway tunnels; a critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001, **31**(2): 125-174.
- [4] Simoneit B R T, Medeiros P M, Didyk B M. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(18): 6961-6970.
- [5] Mirivel G, Riffault V, Galloo J C. Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C_4 - C_{12}) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS [J]. Analytical Methods, 2011, **3**(5): 1172-1179.
- [6] Yassine M M, Dabek-Zlotorzynska E, Schmitt-Kopplin P. CE-MS; a useful tool for the identification of water-soluble polar organics in air and vehicular emitted particulate matter [J]. Electrophoresis, 2009, **30**(10): 1756-1765.
- [7] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机酸的测定[J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 21-25.
- [8] 牛红云, 黄宏, 高士祥, 等. 大气气溶胶中有机成分研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, **6**(2): 10-15.
- [9] 马社霞, 唐小玲, 毕新慧, 等. 广州市大气气溶胶中水溶性有机物的季节变化[J]. 环境科学研究, 2007, **20**(3): 21-26.
- [10] Anttila P, Hyötyläinen T, Heikkilä A, *et al.* Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2005, **28**(4): 337-346.
- [11] Warnke J, Bandur R, Hoffmann T. Capillary-HPLC-ESI-MS/MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, **385**(1): 34-45.
- [12] Yassine M M, Dabek-Zlotorzynska E. Determination of benzene polycarboxylic acids in atmospheric aerosols and vehicular emissions by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2010, **2**(2): 129-134.
- [13] Zheng M, Salmon L G, Schauer J J, *et al.* Seasonal trends in $PM_{2.5}$ source contributions in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(22): 3967-3976.
- [14] Zheng J, Garzón J P, Huertas M E, *et al.* Volatile organic compounds in Tijuana during the Cal-Mex 2010 campaign: measurements and source apportionment [J]. Atmospheric Environment, 2013, **70**: 521-531.
- [15] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston[J]. Atmospheric Environment, 1985, **19**(1): 9-25.
- [16] 邹本东, 徐子优, 华蕾, 等. 因子分析法解析北京市大气颗粒物 PM_{10} 的来源[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(2): 79-85.
- [17] 李玉武, 刘咸德, 李冰, 等. 绝对主因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3310-3319.
- [18] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [19] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. Environmental Pollution, 2004, **129**(3): 489-498.
- [20] 胡敏, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 140-143.
- [21] Ray J, McDow S R. Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(40): 7906-7919.
- [22] Sempéré R, Kawamura K. Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(10-11): 1609-1619.
- [23] 徐刚, 李心清, 吕迎春, 等. 相关分析和主成份分析在有机酸来源分析中的应用[J]. 地球与环境, 2009, **37**(2): 188-193.
- [24] Waldman J M, Lioy P J, Zelenka M, *et al.* Wintertime measurements of aerosol acidity and trace elements in Wuhan, a city in central China[J]. Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere, 1991, **25**(1): 113-120.
- [25] Schauer J J, Fraser M P, Cass G R, *et al.* Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle-phase pollutants during a severe photochemical smog episode[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(17): 3806-3814.
- [26] Zheng M, Cass G R, Schauer J J, *et al.* Source apportionment of $PM_{2.5}$ in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(11): 2361-2371.
- [27] Fine P M, Chakrabarti B, Krudysz M, *et al.* Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles Basin [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(5): 1296-1304.
- [28] 成海容, 王祖武, 冯家良, 等. 武汉市城区大气 $PM_{2.5}$ 的碳组分与源解析[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(9): 1574-1579.
- [29] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [30] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. 环境科学, 2002, **23**(6): 11-16.
- [31] 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 等. 燃煤电厂产生和排放的 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2361-2366.
- [32] Guo H, Ding A J, So K L, *et al.* Receptor modeling of source apportionment of Hong Kong aerosols and the implication of urban and regional contribution[J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(6): 1159-1169.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行