

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估 李晓晓,张强,邓建国,蒋靖坤,郝吉明(3095)

钢铁工业排放颗粒物中碳组成的特征 张进生,吴建会,马威,冯银厂(3102)

常州市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析 顾爱军,刘佳澍,罗世鹏,毕承路,苏亚兰,叶招莲,盖鑫磊(3110)

兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源 尉媛丽,刘攀亮,于周锁,高宏,毛潇萱,马建民,黄韬(3120)

株洲市大气降尘中元素特征及来源分析 王世豪,张凯,柴发合,钟学才,周广柱,杨晴,柯馨姝(3130)

传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征 徐敏,何万清,聂磊,韩力慧,潘涛,石爱军(3139)

基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征 史纯珍,郝雪薇,申现宝,曹鑫悦,张伟,吴辉,姚志良(3146)

基于 wavelet-SVM 的 PM₁₀ 浓度时序数据预测 王平,张红,秦作栋,姚清晨,耿红(3153)

广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算 黄学良,张洲,杨威强,李晟,朱明,方华,何俊杰,陈俊文,万承浩,张艳利,刘国光,黄祖照,王宇骏,王新明(3162)

沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响 李鸿涛,祁建华,董立杰,高冬梅(3169)

典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价 芦会杰(3178)

杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征 张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,陈金汉,余波,周姗,张伟(3185)

黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征 聂明华,晏彩霞,杨毅,周俊良,刘敏(3192)

漓江地表水体有机碳来源 赵海娟,肖琼,吴夏,刘凡,苗迎,蒋勇军(3200)

夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响 吴飞红,蒲俊兵,李建鸿,张陶,李丽,黄思宇(3209)

城市不同功能区地表水重金属污染特性比较:以宁波为例 徐美娟,童桂华,孙丹,李建新,虞效益(3218)

地下水主要组分水化学异常识别方法对比:以柳江盆地为例 张小文,何江涛,彭聪,张昌延,倪泽华(3225)

人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析 李如忠,叶舟,高苏蒂,郑悦(3235)

长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义 刘军,臧家业,冉祥滨,赵晨英,刘季花,王小静(3243)

三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系 陈成龙,高明,木志坚,倪九派,祁乐(3254)

黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估:以羊圈沟坝系流域为例 鄂馨卉,汪亚峰,高扬,陈利顶,陈世博,陈维梁(3264)

新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制 李欢,李正魁,李爱民,周庆,王莹,潘咏(3273)

藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响 张大为,徐慧,王希,门彬,王东升,段晋明(3281)

汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析 向蓉,李巧玉,喻毅,张洪波,董聪聪,施军琼,吴忠兴(3290)

石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析 宋云龙,张金松,郭小雅,朱佳,王丽,陶益,张丽(3302)

不同湿地模型中根系微生物的多样性 王林,李冰,余家辉,朱加宾,朱健(3312)

北海湖微生物群落结构随季节变化特征 张雅洁,李珂,朱浩然,张洪勋(3319)

基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析 张海耿,宋红桥,顾川川,单建军,张宇雷,倪琦(3330)

高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析 孟婷,杨宏(3339)

基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理 韩松芳,金文标,涂仁杰,陈洪一(3347)

生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果 王愿珠,程鹏飞,刘德富,刘天中(3354)

微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水 刘春,周洪政,张静,陈晓轩,张磊,郭延凯(3362)

pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响 于德爽,周同,李津,王晓霞,吴国栋,王晓静(3369)

酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性 周正,林兴,王凡,顾澄伟,沈婧,袁砚,金润(3377)

模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性 康乃馨,朱能武,郭雯颖,何志心(3385)

采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程 王利君,李志华,韩冬,张天宇,杨成建(3393)

CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动 张婷,吴鹏,沈耀良,闫刚,徐乐中, Samwine Thomas(3399)

硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径 完颜德卿,黄勇,毕贞,刘沂,姚鹏程,张文静(3406)

不同 TOC/NH₄⁺-N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响 王凡,刘凯,林兴,周正,李祥,黄勇(3415)

盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响 谭潇,黄靓,杨平,涂弈州(3422)

CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略 孙延芳,韩晓宇,张树军,李星,曹相生(3429)

胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛烷磺酸(PFOS)的影响 刘鑫彤,尹华,彭辉,李浩榕,杨萍萍,曹雅娟(3435)

不同施肥方式下紫色土 N₂O 与 NO_x 的排放特征 胡磊,刘韵,朱波(3442)

地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响 张凯莉,郝庆菊,冯迪,石将来,石孝均,江长胜(3451)

模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响 张翠景,沈菊培,孙翼飞,王军涛,杨中领,韩红艳,张丽梅,万师强,贺正(3463)

长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征 徐白璐,钟文辉,黄欠如,秦红益,邓欢,韩成(3473)

施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响 郭安宁,段桂兰,赵中秋,唐仲,王扬扬,王伯勋(3483)

水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应 魏亮,汤珍珠,祝贞科,蔡观,葛体达,王久荣,吴金水(3489)

凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素 张彦军(3497)

西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义 王新,夏敦胜,王博,陈红,刘浩(3507)

小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd²⁺ 活性 张如玉,刘海波,邹雪华,庆承松,李梦雪,陈冬,陈天虎(3519)

交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响 汪婷,丁锐,黄丹妮,祝子逸,章军,叶怀庄,徐迎春,金永堂(3529)

外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响 杨萍萍,尹华,彭辉,唐少宇,卢妙,刘皓(3536)

中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价 刘巍,田金平,陈吕军(3544)

《环境科学》征稿简则(3280) 《环境科学》征订启事(3301) 信息(3353, 3472, 3535)

兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源

剧媛丽¹, 刘攀亮¹, 于周锁², 高宏^{1*}, 毛潇萱¹, 马建民¹, 黄韬¹

(1. 兰州大学资源环境学院甘肃省环境污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000; 2. 兰州市环境监测站, 兰州 730000)

摘要: 利用大气被动干沉降采样技术对兰州河谷盆地 13 个采样点的 15 种 USEPA 优控 PAHs 的大气干沉降进行了观测研究, 并对其污染特征及来源进行了解析。结果表明 15 种 PAHs 的年大气干沉降通量范围为 7.48 ~ 53.94 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 均值为 18.65 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$; 采暖期和非采暖期干沉降通量均在交通最为密集的采样点东岗桥最高, 分别为 60.85 和 47.03 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 植被较好的城区黄河边白塔山最低, 分别为 8.16 和 6.80 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 背景点官滩沟明显低于其他各采样点, 为 6.73 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 4.92 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$; PAHs 干沉降的族谱特征为: 两季节均以 3、4 环的 Phe、Flua、Flu 和 Pyr 为主要污染物, 所占比例分别为采暖期 87.53%、非采暖期 82.73%, 而非采暖期 5、6 环所占比例高于采暖期, 推断可能由于较轻组分 PAHs 由于气温较高易挥发所致; 利用主成分分析法进行源解析, 结果表明: PAHs 大气干沉降主要来自汽车尾气和燃煤炼焦, 除交通采样点(东岗桥)外, 采暖期燃煤、炼焦为主要贡献源, 非采暖期以汽车尾气排放贡献为主。此外, 本研究还运用干沉降模型, 利用气象数据对城区(城关区环境保护局, JCZ)、工业区(西固区兰苑宾馆, LLH)和七里河区交通干道(职工医院, ZGH)采样点位的大气 PAHs 干沉降速率进行了模拟计算, 3 个采样点年均沉降速率分别为 0.20、0.15 和 0.17 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 相对较小, 该沉降速率由该处的风速、气温和下垫面性质等综合气象条件决定。模拟计算与观测的 3、4 环组分干沉降通量值处于同一数量级, 模拟通量值略大于观测值, 4 环 PAHs 吻合较好, 而 3 环组分在观测过程中有部分挥发损失。

关键词: 兰州河谷盆地; 大气多环芳烃; 干沉降; 污染特征; 来源解析; 干沉降速率

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3120-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201701192

Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China

JU Yuan-li¹, LIU Pan-liang¹, YU Zhou-suo², GAO Hong^{1*}, MAO Xiao-xuan¹, MA Jian-min¹, HUANG Tao¹

(1. Key Laboratory for Environmental Pollution Prediction and Control, Gansu Province, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Lanzhou Environmental Monitoring Station, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The atmospheric dry deposition flux pollution levels were determined and the sources apportioned for 15 US EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) collected at 13 sampling sites in the Lanzhou valley using passive sampling techniques. The results are as follows. The annual atmospheric dry deposition fluxes ranged from 7.48 to 53.94 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, with a mean of 18.65 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. The highest flux levels for both the heating and non-heating seasons, 60.85 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ and 47.03 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, respectively, appeared at the traffic site (Donggang Bridge), where the heaviest traffic in the Lanzhou valley occurs. The lowest flux levels of 8.16 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ and 6.80 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ for the heating and non-heating seasons, respectively, were found at Baita Mountain, which has a higher percentage of vegetation cover. Meanwhile, the flux levels at the background site (Guantangou Mountain) were significantly lower than those of the other sampling sites. For dry deposition, the PAH components Phe, Flua, Flu, and Pyr were dominant in the heating and non-heating periods, and the sums of the percentages of 3- and 4-ring PAHs were 87.53% for the heating season and 82.73% for the non-heating season. Moreover, the percentage of 5- and 6-ring PAHs for the non-heating period was higher than that for the heating period, which may be because the lighter PAHs were easily volatilized, and thus escaped. Furthermore, the sources of atmospheric dry deposition were identified by principal component analysis (PCA). The results of source apportionment showed that the main atmospheric PAH dry deposition in the Lanzhou valley were from vehicle exhaust emissions, coal combustion, and the coking industry. In further detail, coal combustion and the coking industry contributed most of the PAH dry deposition emissions during the heating period except for the traffic area site of Donggang Bridge, whereas vehicle exhaust was the dominant contributor during the non-heating season. In addition, the annual average dry deposition velocities of atmospheric PAHs were calculated using the dry deposition model for three sites: 0.20 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ downtown (Environmental Protection Agency of Lanzhou; JCZ), 0.15 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ in an industrial area (Lanyuan Hotel of Xigu; LLH), and 0.17 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ in a traffic area (the Staff Hospital of Gansu Province; ZGH), of which the latter two were relatively lower because of comprehensive meteorological factors such as wind speed, temperature, and land use categories. Regarding the dry deposition flux values of the 3- and 4-ring PAHs, the simulated values were a bit larger than the observed values, but all were at the same level of magnitude. However, the simulated flux values were closer

收稿日期: 2017-01-22; 修订日期: 2017-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671460, 41371453, 41503089); 兰州大学中央高校优秀研究生创新项目(lzujbky-2016-258)

作者简介: 剧媛丽(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 POPs 区域环境过程及风险, E-mail: juy115@lzu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: honggao@lzu.edu.cn

to their observed values for 4-ring PAHs than for 3-ring PAHs, which indicated that 3-ring PAHs were lost more easily than 4-ring PAHs were during monitoring.

Key words: Lanzhou valley; atmospheric PAHs; dry deposition fluxes; spatial distribution characteristics; source appointment; dry deposition velocity

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指分子中含有两个或者两个以上苯环以稠环形式相连的一类典型持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)^[1], 美国国家环境保护局 (U. S. Environmental Protection Agency, EPA) 根据 PAHs 各组分的毒性大小和在环境中存在的普遍情况列出了 16 种优先控制的 PAHs^[2]. 大气中 PAHs 主要来源于煤炭燃烧、垃圾焚烧、焦化厂生产过程以及机动车油料燃烧等非经意排放^[3], 经大气干湿沉降进入地表土壤、水体和生物体等陆生及水生生态系统, 并可经大气、水体进行跨区域长距离传输及全球生物地球化学循环^[4], 是陆生生态系统污染的重要来源之一^[5]. 另一方面, 由于我国西北地区干旱少雨, 干沉降成为 PAHs 大气清除的主要通道. 因此, 理解 PAHs 的干沉降过程是解析其在干旱地区环境归趋和健康风险的重要步骤.

近年来, 由于大气 PAHs 污染的普遍及严重性, 国内学者对大气 PAHs 污染进行了大量关注, 但涉及大气 PAHs 干沉降的相关研究较少见报道. 袁宏林等^[6]对西安市城区有机氯农药、多氯联苯和 PAHs 的干湿沉降进行观测研究, 阐述了该三大类 POPs 的污染特征及干湿沉降对其相对贡献. 国外也有学者对大气中 PAHs 干沉降进行了较详尽的研究: Tasdemir 等^[7]利用改进的水面采样器装置探究了土耳其城区 PAHs 的干沉降污染水平及沉降速率, 较轻的 PAHs 在气相中的浓度较高, 相应地在颗粒相中的浓度较低, 利用干沉降通量和环境空气浓度测定的总干沉降速率的平均值为 $(0.39 \pm 0.33) \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; Da Rocha 等^[8]观测分析了巴西盆地萨尔瓦多周围 3 个地点的大气总悬浮颗粒物 (total suspended particulate, TSP) 和 PM_{10} 中 PAHs 浓度水平和干沉降通量, 并解析了 PAHs 污染的主要来源为人为来源, 如汽油轻型车辆和柴油重型车辆, 灰尘和煤炭、木材的燃烧. 此外, 国内外所进行的研究中, 绝大部分公开报道的数据都由观测所得, 只有极少数模拟结果. Zhang 等^[9]利用一系列气象数据如风向、风速、温度、相对湿度及下垫面性质等模拟 PAHs 的干沉降速率, 结果如下: 各种气态 PAHs 在各种下垫面性质的干沉降速率大多在 $0.01 \sim 0.50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内, 由此根据浓度与沉降速率的乘积得到的大气

PAHs 干沉降通量值一般稍高于观测值.

兰州具有两山夹一河的河谷盆地地形, 是中国第一个出现光化学烟雾的西北重要工业城市, 发生光化学烟雾的西固区是我国最早的石油化工基地之一. 基于此, 本研究选取兰州盆地有代表性的点源、交通源、面源等污染源排放区域, 分析测定除萘以外的 15 种 USEPA 优控 PAHs, 并利用大气干沉降模型模拟计算了主要有代表性的下垫面采样点位的大气 PAHs 干沉降速率, 比较模拟与观测的干沉降通量情况. 对该区域大气 PAHs 干沉降污染特征、季节差异及污染来源进行探讨, 以为兰州盆地大气 PAHs 的污染排放控制及治理提供理论依据, 也为该地区人群健康和大气环境管理提供基础科学数据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采用加拿大环境部 Harner 等^[10,11]设计研发的大气被动采样器 (passive air sampler, PAS) 和大气被动干沉降采样器 (passive dry deposition, PAS-DD) 分别采集 PAHs 气相和干沉降样品. PAS-DD 设计原理是通过采样介质聚氨酯泡沫 (polyurethane foam, PUF) (其外表面上孔直径约为 $200 \sim 250 \mu\text{m}$) 对大气中有机组分的扩散吸收以及对颗粒物的捕集, 实现对包括气相和颗粒相在内的总干沉降的观测, 以为进一步控制兰州盆地大气 PAHs 污染提供基础依据.

兰州盆地自西端柴家台至东端东岗镇共布设 13 个采样点, 并选择距离兰州市区约 20 km 的榆中县官滩沟作背景点, 采集采暖期、非采暖期各约 100 天的大气 PAHs 干沉降样品, 同时采集城区 (城关区环境保护局, JCZ)、工业区 (西固区兰苑宾馆, LLH) 和七里河区交通干道 (职工医院, ZGH) 3 点的气相 PAHs 样品, 具体采样点的编码和位置如图 1. PUF 规格为: 直径 14 cm, 厚度 1.35 cm, 体积为 207 cm^3 , 表面积为 365 cm^2 , 密度为 $21300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. 采样前, 先将 PUF 用丙酮、二氯甲烷、正己烷各索氏提取 48 h 后真空干燥, 密封保存备用.

1.2 样品处理

采样后的 PUF 置于 150 mL 索氏提取器中, 同



图1 采样点位置示意

Fig. 1 Location of sampling sites in the Lanzhou valley

时加入 5 组分氘代 PAHs (蔡-d8、萘-d10、菲-d10、蒽-d12、芘-d12) 1 000 ng 作为回收率指示物以控制样品处理过程中目标物的损失,并在提取液中加入活化铜片. 使用二氯甲烷索氏提取 24 h,将抽提液旋转蒸发至约 1 mL,置换溶剂为正己烷. 将浓缩液过中性硅胶-氧化铝柱(层析柱内径为 8 mm,填料装填自下而上依次为 3 cm 的 3% 去活氧化铝,3 cm 的 3% 去活硅胶,1 cm 的无水硫酸钠)净化,用二氯甲烷/正己烷混合液(1:1, 体积比)淋洗层析柱,收集 20 mL 淋洗液;淋洗液用氮气吹脱至约 0.5 mL,最后转移至 1.5 mL 的衬管内,进一步浓缩至约 100 μ L,加入 200 ng 六甲基苯作内标,待上机测定.

样品处理过程中所使用的盐酸、无水硫酸钠均为分析纯;二氯甲烷、正己烷、丙酮均为色谱纯(购自 OCEANPAK 公司,纯度 99.99%);铜片纯度大于 99%;16 种优控 PAHs 混标、5 组分氘代 PAHs 均购自 Accustandard 公司;六甲基苯购自 Dr 公司.

1.3 仪器分析

应用 Thermo Fisher Trace 1300GC-ISQ LT 测定样品中 15 种 PAHs,分别为萘(Acenaphthylene, Acy)、二氢萘(Acenaphthene, Ace)、芴(Fluorene, Flu)、菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, Ant)、荧蒽(Fluoranthene, Flua)、芘(Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽(Benz[a]anthracene, BaA)、蒽(Chrysene, Chry)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, BkF)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene, DahA)、苯并[ghi]芘(Benzo[ghi]perylene, BghiP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene, IP). 色谱柱为 Thermo Fisher TG-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),进样口温度为 280 $^{\circ}$ C,以高纯氦气

(99.999%)为载气,恒流 1.2 mL \cdot min $^{-1}$,不分流进样 1 μ L,不分流时间为 1 min. 程序升温条件:初始温度为 80 $^{\circ}$ C,保留 5 min 后以 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升温至 100 $^{\circ}$ C,再以 2 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升温至 290 $^{\circ}$ C,保留 5 min. 离子源为 EI 模式,传输线温度为 280 $^{\circ}$ C,离子源温度为 250 $^{\circ}$ C,以选择离子检测(SIM)方式扫描,使用 Thermo Fisher Xcalibur 对谱图及数据进行处理.

1.4 质量控制和质量保证

为保证观测数据的准确性,在样品采集阶段增设野外空白、在实验室分析阶段增加实验室空白;在样品处理过程中加入氘代 PAHs 作为回收率指示物,其范围在 70% 左右;并在样品上机测定前加入已知量的六甲基苯作内标,以消除进样体积误差对于样品测定的影响. 样品定量采用内标 6 点校正曲线,各组分标准曲线 R^2 除个别外均大于 0.99. PAHs 各组分的方法检出限为 0.05 ~ 0.79 ng.

1.5 大气 PAHs 干沉降通量计算

对于 PAHs 干沉降通量的测定方法有两种,一是利用沉降替代表面(surrogate surface)直接测量沉降通量即 PAHs 的质量除以替代表面的面积与采样天数的乘积,二是通过观测的大气 PAHs 的浓度与模拟或者假定的沉降速率的乘积估算沉降通量,即计算干沉降通量的推论法(inferential method)^[12,13]. 本研究利用沉降替代表面来直接测量沉降通量值.

1.6 大气 PAHs 干沉降速率的模拟

干沉降分为气态和颗粒态沉降,是大气中 PAHs 的去除机制之一^[14],沉降速率主要与区域气象因素包括温度、风速、摩擦速度、太阳辐射、相对湿度等及下垫面性质有关^[9]. 本研究利用 Zhang 等的干沉降模型对大气 PAHs 的干沉降速率进行了模拟计算,几个重要公式如下:

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c}$$

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1 - W_{st}}{R_{st} + R_m} + \frac{1}{R_{ns}}$$

$$\frac{1}{R_{ns}} = \frac{1}{R_{ac} + R_g} + \frac{1}{R_{cut}}$$

式中, V_d 为大气 PAHs 干沉降速率($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), R_a 为湍流层空气动力学阻力, R_b 为准层流副层阻力, R_c 为表面阻力, R_{st} 为气孔阻力, R_m 为叶肉阻力,仅取决于物质种类, W_{st} 为在潮湿条件下气孔阻塞的分数, R_{ns} 为非气孔阻力, R_{ac} 为檐篷空气动力学阻力,其对于气态组分均相同, R_g 为地表阻力,随不同的下垫面性质而改变, R_{cut} 为冠层角质层阻力. 以上各参数

取值主要参考文献[9,13,15]的干沉降模型。

2 结果与讨论

2.1 兰州盆地大气 PAHs 干沉降通量时空分布特征

2.1.1 空间分布特征

由于萘(Nap)具有较小的辛醇-气分配系数,且半衰期为 2.96~29.60 h,所以较短时间内会在 PUF 内达到吸附饱和,从而观测到的 Nap 的结果存在较大的不确定性^[10],因此本研究仅测定除 Nap 以外的其余 15 种 USEPA 优控 PAHs。图 2 为 15 种 PAHs 干沉降通量在采暖期和非采暖期的空间分布,由图可知,研究区大气 15 种优控 PAHs 的干沉降年均通

量值介于 7.48~53.94 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 之间,均值为 18.65 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。背景点官滩沟(GTG)的通量为 5.83 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,明显低于研究区平均污染水平;通量最高的点在兰州市交通最为密集的东岗桥(DGQ),为 53.94 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,远高于其他采样点通量水平,可能与该地处于青兰高速附近且大型货车流量较高有关,通量最低点在黄河北岸植被覆盖较好的白塔山(BTS),为 7.48 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。从干沉降速率的角度分析,东岗桥(DGQ)下垫面较白塔山(BTS)更粗糙,由此造成东岗桥(DGQ)沉降速率高于白塔山(BTS),这可能是东岗桥(DGQ)沉降通量较高的另一原因。

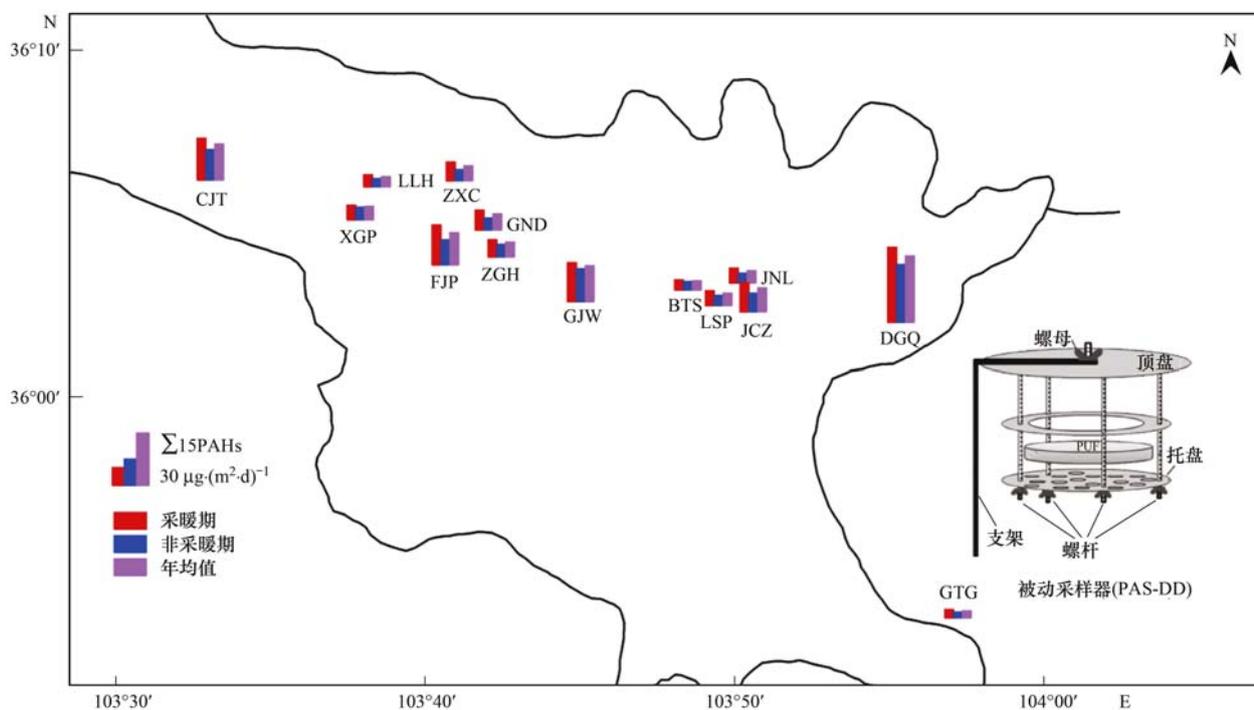


图 2 兰州盆地大气 PAHs 干沉降通量时空分布

Fig. 2 Spatial distributions and seasonal variations of atmospheric dry deposition fluxes of PAHs in the Lanzhou valley

2.1.2 季节性差异

相比非采暖期,采暖期所有采样点 15 种优控 PAHs 的通量均大于该点非采暖期的通量水平。有研究表明北方冬季取暖化石燃料的燃烧增加导致大气 PAHs 排放加剧,且气态 PAHs 在冬季低压下易冷凝使污染物不易扩散^[16]。背景点官滩沟(GTG)无论在采暖期还是非采暖期,干沉降通量水平均最低,分别为 6.73 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 4.92 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。而东岗桥(DGQ)两个季节段的沉降通量为最高,均明显高出其他采样点,分别为采暖期 60.85 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,非采暖期 47.03 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。分析原因可知,东岗桥(DGQ)为城市路面且交通密集,其粗糙度长度和摩擦速度都较大于官滩沟(GTG)

的植被下垫面,导致沉降速率大,进而通量水平也高于官滩沟(GTG)。另外,研究区自西向东大致有 4 个采样点通量较高,分别为柴家台(CJT)、范家坪(FJP)、龚家湾(GJW)和东岗桥(DGQ),其他点通量以这些高通量点向周围依次降低,表明研究区域排放的 PAHs 在一定尺度上存在扩散和输送。

2.2 国内外大气 PAHs 干沉降通量污染水平对比研究

表 1 列出了国内外大气干沉降通量水平对比结果:兰州盆地在国内外处于相对较高的水平,为采暖期 21.64 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和非采暖期 15.66 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,年均值 18.65 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,与华北地区^[17,18]污染水平较接近。此外,太原市 PAHs 干

沉降通量范围为 $4.20 \sim 14.77 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [19], 低于兰州地区 PAHs 干沉降年均水平. 相比于南方城市 [20,21], 北方大气 PAHs 干沉降水平普遍高于南方地区, 而香港更低, 其干沉降均值为 $0.10 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [22]. 在国外的同类研究中, 希腊西部郊区 Petrana、Vegoritis 和城区 Kozani 干沉降通量分

别为 0.13 、 0.11 和 $0.19 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [23], 土耳其伊兹密尔郊区和城区 14 种 PAHs 干沉降通量分别为 $(8.16 \pm 5.02) \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $(4.29 \pm 2.78) \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [24], 由对比研究可见兰州盆地大气 PAHs 干沉降通量在国内外均处于较高的水平 [25,26].

表 1 对比国内外大气 PAHs 干沉降通量水平

Table 1 Comparison of atmospheric dry deposition fluxes of PAHs domestically and overseas

地区	采样时间(年-月)	PAHs 个数	干沉降通量/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	文献
兰州	2014-12 ~ 2015-04 2015-07 ~ 2015-10	15	冬季:21.64 夏季:15.66	本研究
天津	2005-11 ~ 2006-09	15	夏季: 2 ± 0.65 冬季: 10 ± 0.05	[17]
北京东南郊	2005-03 ~ 2006-01	16	5.90 ~ 49.30	[18]
太原	2013-08 ~ 2014-10	16	8.72	[19]
南宁	2011-08 ~ 2012-01	15	夏季:0.58 冬季:0.18 (干、湿沉降)	[20]
上海	2014-08 ~ 2014-10	15	2.77(干、湿沉降)	[21]
香港	2001-04	15	0.10	[22]
希腊郊区 Petrana	2001-01 ~ 2001-10	12	0.13	[23]
希腊城区 Kozani	2001-01 ~ 2001-10	12	0.19	[23]
土耳其 Izmir 郊区	2003-05 ~ 2004-05	14	8.16 ± 5.02	[24]
土耳其 Izmir 城区	2003-05 ~ 2004-05	14	4.29 ± 2.78	[24]

2.3 兰州盆地大气 PAHs 干沉降族谱特征及其季节性差异

图 3 和 4 分别为采暖期和非采暖期 PAHs 干沉降族谱特征. 从中可见, 两个时段 PAHs 干沉降组成特征大致相似, 均以 Phe、Flua、Flu 和 Pyr 等中环组分为主, 所占比例分别为采暖期 31.13% ~ 51.70%、12.05% ~ 23.03%、4.72% ~ 24.74%、7.19% ~ 14.98% 和非采暖期 36.76% ~ 65.31%、

6.97% ~ 19.15%、2.90% ~ 11.02%、2.79% ~ 8.94%, 采暖期 Flu、Flua 和 Pyr 所占质量分数明显高于非采暖期, 而 BbF、BkF、BaP 和 BghiP 则相对较低于非采暖期. 东岗桥(DGQ)在两个时段均表现出较为特殊的组成特征; 其 BbF、BkF、BaP、IP、DahA 和 BghiP 等高环 PAHs 所占质量分数较高, 在采暖期和非采暖期分别为 27.61% 和 29.85%, 因为高环 PAHs 不易挥发且 BbF、BkF、IP 和 BghiP 均为柴油

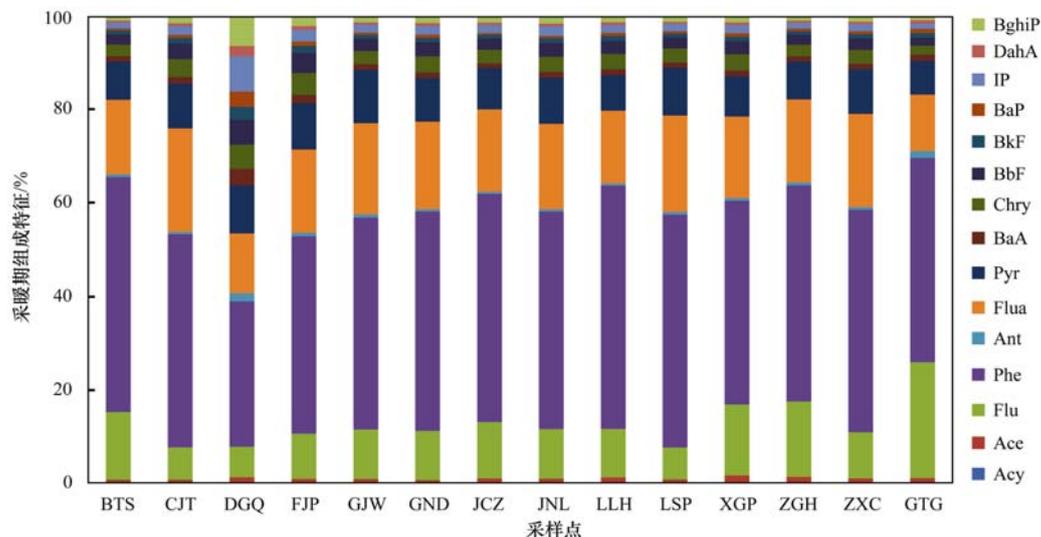


图 3 采暖期大气 PAHs 干沉降组成特征

Fig. 3 Characteristics of atmospheric dry deposition of PAHs during the heating period

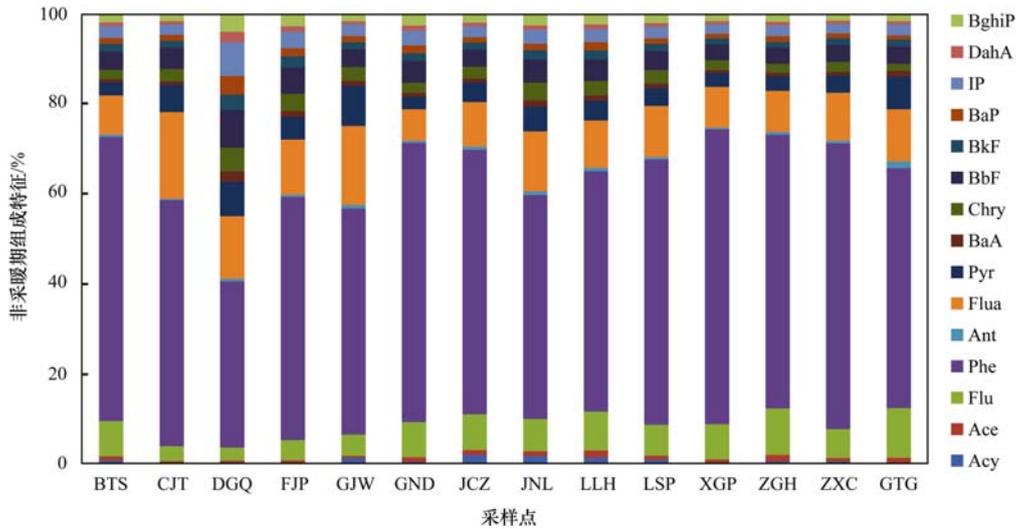


图 4 非采暖期大气 PAHs 干沉降组成特征

Fig. 4 Characteristics of atmospheric dry deposition of PAHs during the non-heating period

车排放 PAHs 的标志物^[27],因此推测东岗桥 (DGQ) 以柴油车排放尾气对该点位大气 PAHs 干沉降污染水平的贡献不容忽视。

图 5 显示采暖期和非采暖期大气 PAHs 干沉降各环数百分比 (质量分数),总体上以低环 (3 环) 比例最大,说明兰州盆地 PAHs 干沉降主要以气态为主. 4 环所占百分比在采暖期 (33.13%) 高于非采暖期,与其他学者研究结论相符^[28]. 非采暖期 5、6 环比例之和为 17.27%,比采暖期略高,这可能是由于较轻组分 PAHs 受温度影响较大^[29],而重组分的 5、6 环 PAHs 多以颗粒态存在,相对稳定,因此高环所占比重相对增加. 对比其他同类研究,杭州市 PAHs 干沉降中以 4 环为主 (44.30%),3 环和 5 环 PAHs 所占百分比大致相同,分别为 17.60% 和 19.60%^[30];在土耳其的伊兹密尔地区 PAHs 以 3 环为主,夏季和冬季分别占总 PAHs 通量的 61.32% 和 51.73%,由于此地特殊的地中海气候,使得低环 PAHs 百分比夏季高于冬季,而冬季高环 (5、6 环)

PAHs 百分比较高于夏季^[24]. 因此,不同气候、地形和人类活动等条件导致 PAHs 组分特征也有所不同。

2.4 大气 PAHs 干沉降来源解析

化石燃料或生物质的不完全燃烧,以及石油产品在使用过程中的挥发等都会排放不定量的 PAHs,较为重要的排放源为生活源、移动源、工业源、农业源以及自然源等^[31]. 不同来源产生的 PAHs 表现出不同组分特征,其中,Flua、Pyr、Ant 和 Phe 是煤炭燃烧的指纹物质^[32];汽车尾气的标志性 PAHs 为 BghiP、Phe 和 Ace^[27];朱先磊等^[33]所研究的焦化厂焦炉顶端 BkF、Chry 和 Flu 这 3 种物质的相对含量比较高;另有研究沈阳老工业搬迁区土壤中 PAHs 以 Nap、Phe、Flua 和 Pyr 为主^[34];玉米、水稻、小麦三种农作物秸秆燃烧所释放的 BaP、Chry、BaA、Flua、Phe、Pyr 含量均很高^[35]. 本文通过主成分分析法 (principle component analysis, PCA),结合多元线性回归分析 (multiple linear regression analysis, MLRA) 对 PAHs 的来源进行了定量解析,

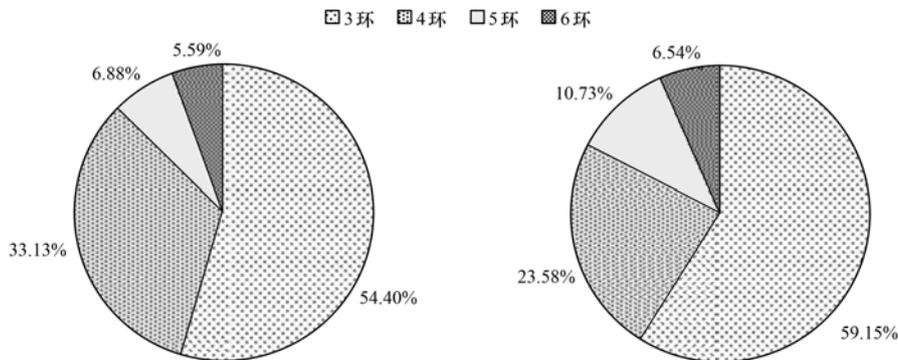


图 5 采暖期和非采暖期 PAHs 各环数百分比

Fig. 5 Percentages of different PAH ring numbers for atmospheric dry deposition during the heating and non-heating periods

并阐明了该地大气 PAHs 干沉降的主要污染源及各类污染源贡献率,比较其季节性差异情况。

表 2 所示为不同时段大气 PAHs 干沉降两个主成分的因子载荷数据。采暖期内,在因子 1 中,IP、BbF、BkF、BghiP 的贡献很大,因此考虑因子 1 为以汽车尾气为主的石油源;因子 2 中,Flu、Phe 和 Flua 因子载荷明显较高,而 Flua 和 Phe 为煤燃烧、Flu 为焦炭燃烧的标志产物,推断因子 2 代表煤和焦炭的燃烧源。

对 PCA 分析后所得的因子进行 MLRA 回归分析,结果如下:

$$Z = 0.642 \text{ FS1} + 0.765 \text{ FS2}$$

$$(R^2 = 0.997, \text{Sig.} = 0)$$

由此,在采暖期内,石油源污染的贡献率为 45.60%,而燃煤、炼焦等燃烧源污染的贡献率为 54.40%。

非采暖期时,分析因子 1, BaA、Chry、BbF、BkF、BaP、IP、DahA 和 BghiP 对该因子有较突出贡献,推测该因子是以汽车尾气为主的石油源;因子 2 中贡献较高的组分为 Acy、Flu,根据 Duval 等^[36]的研究成果,因子 2 为煤和炼焦的燃烧源。

对各因子进行 MLRA 回归分析如下:

$$Z = 0.819 \text{ FS1} + 0.539 \text{ FS2}$$

$$(R^2 = 0.961, \text{Sig.} = 0)$$

源贡献结果为:非采暖期以汽车尾气为主的石油源贡献率为 60.30%,燃煤、炼焦等燃烧源的贡献率仅占 39.70%。

表 2 采暖期和非采暖期干沉降 PAHs 主成分分析因子载荷¹⁾

Table 2 PAH principal component analysis factor load for dry deposition during the heating and non-heating periods

PAHs	采暖期		非采暖期	
	FS1	FS2	FS1	FS2
Acy	0.868	0.474	0.038	0.914
Ace	0.736	0.645	0.583	0.605
Flu	0.372	0.858	0.402	0.838
Phe	0.407	0.905	0.668	0.623
Ant	0.898	0.429	0.723	0.665
Flua	0.330	0.920	0.715	0.567
Pyr	0.627	0.769	0.767	0.591
BaA	0.886	0.463	0.939	0.327
Chry	0.772	0.619	0.922	0.381
BbF	0.809	0.575	0.945	0.325
BkF	0.886	0.461	0.945	0.319
BaP	0.937	0.346	0.953	0.279
IP	0.923	0.381	0.951	0.284
DahA	0.922	0.385	0.962	0.249
BghiP	0.921	0.387	0.943	0.320

1) 旋转矩阵迭代 3 次后收敛

综上,造成兰州盆地大气 PAHs 污染的两个主要原因是以汽车尾气排放为主的石油源和以燃煤、炼焦为主的燃烧源。从季节分布看,采暖期燃煤、炼焦等对大气 PAHs 的贡献较汽车尾气稍高一些,为 54.40%。非采暖期汽车尾气对大气 PAHs 污染的排放贡献明显升高,为 60.30%,居于各类污染源之首。

2.5 干沉降速率和气相干沉降通量的模拟计算

图 6 为兰州市城区(城关区环境保护局,JCZ)、工业区(西固区兰苑宾馆,LLH)和七里河区交通干道(职工医院,ZGH)按采样时期和环数分类得到的干沉降速率。模拟结果显示,城区(城关区环境保护局,JCZ)在采暖期和非采暖期的干沉降速率范围分别为 $0.10 \sim 0.25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.13 \sim 0.27 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,工业区(西固区兰苑宾馆,LLH)分别为 $0.08 \sim 0.16 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.12 \sim 0.20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,七里河区交通干道(职工医院,ZGH)分别为 $0.09 \sim 0.20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.13 \sim 0.23 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。随着 PAHs 环数的增加,干沉降速率明显增加,这主要是由于高环组分更易附着于颗粒物上而沉降到地表。各站点的沉降速率非采暖期均高于采暖期,而图 2 两个采样时段的沉降通量显然采暖期更高,由沉降通量为大气 PAHs 浓度与沉降速率的乘积可说明兰州市采暖期大气中 PAHs 的浓度较高于非采暖期。从年均角度分析,兰州市大气 PAHs 年均沉降速率为 $0.17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,其中,城区(城关区环境保护局,JCZ)年均干沉降速率为 $0.20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$;七里河区交通干道(职工医院,ZGH)为 $0.17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,工业区(西固区兰苑宾馆,LLH)仅 $0.15 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,与其他地区干沉降模拟值比较兰州沉降速率较低^[9],从地形来看,兰州处于河谷盆地,年均风速较小,且静风天数多,沉降速率低。由观测结果与文献对比分析,观测到的兰州大气 PAHs 干沉降通量水平高于中国大多数地区(如表 1),进一步表明研究区大气中极可能存在相当高浓度的 PAHs。

由于干沉降又有气相和颗粒相干沉降之分,而低环 PAHs 组分则主要集中在气相上^[37],因此利用公式 $F = c \times V$,计算采集的气相 PAHs 中 3、4 环组分的浓度 c 和模拟的干沉降速率 V ,得到气相干沉降通量的模拟值,并与观测值进行比较,如图 7。3 个点位 3、4 环组分 PAHs 的观测值范围为 $0.89 \sim 2.90 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $0.32 \sim 1.77 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,而模拟值则分别介于 $3.24 \sim 5.68 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $0.54 \sim 1.58 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,模拟值与观测值处于同

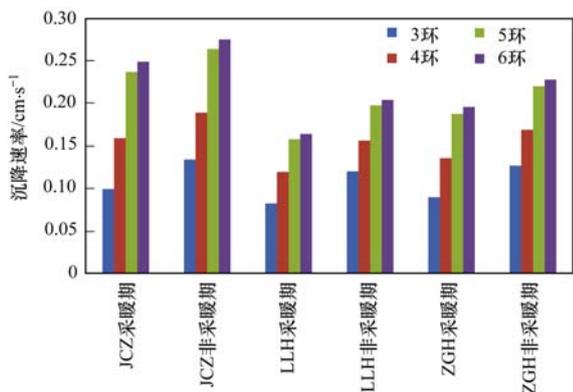


图 6 不同环数 PAHs 的平均沉降速率

Fig. 6 Average atmospheric dry deposition velocities for PAHs with different numbers of rings

一数量级,模拟值较观测值大致相当或偏高,且 4 环 PAHs 模拟值与观测值吻合较 3 环更好,推断观测采样过程中 4 环组分比 3 环稍重而挥发较少. 模拟结果中七里河区交通干道(职工医院,ZGH)的非采暖期 3 环 PAHs 比其观测值要高很多,此点为沥青路面,靠近马路的空气被加热,高温使得 PAHs 易存在于气相而非干沉降中,因此大气中 3 环 PAHs 的浓度值高导致模拟的干沉降通量值较高.

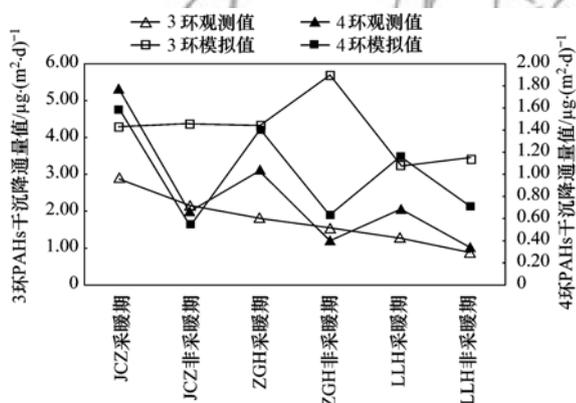


图 7 3 环和 4 环 PAHs 干沉降通量的观测值与模拟值比较

Fig. 7 Comparison of observed and simulated values of dry deposition fluxes of 3- and 4-ring PAHs

3 结论

(1) 大气 PAHs 干沉降的年均沉降通量水平为 $7.48 \sim 53.94 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 平均值为 $18.65 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 季节性差异表现为各采样点采暖期通量较非采暖期均有所上升.

(2) 兰州盆地大气 PAHs 干沉降污染在国内外处于相对较高水平. 与国内其他城市的研究结果相比,兰州盆地 PAHs 干沉降通量水平比华北大部分地区略高,而与国外相比,其通量水平明显高于欧美国家.

(3) 无论采暖期还是非采暖期,其族谱特征表现为 Phe、Flua、Pyr 和 Flu 等低中环组分占有较高比重,但在非采暖期高环组分的含量明显更高. 对比国内外各城市可知不同气候、地形和人类活动导致 PAHs 的族谱特征不尽相同.

(4) 对兰州盆地大气 PAHs 干沉降进行 PCA-MLRA 法解析发现该地大气 PAHs 污染是由汽车尾气排放和燃煤、炼焦造成,采暖期以燃煤、炼焦污染为主,其贡献率为 54.40%,非采暖期以汽车尾气污染为主,其贡献率为 60.30%.

(5) 利用大气干沉降模型和相关气象数据模拟计算兰州盆地城区(城关区环境保护局,JCZ)、工业区(西固区兰苑宾馆,LLH)和七里河区交通干道(职工医院,ZGH)的沉降速率年均值分别为 $0.20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.17 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,且高环 PAHs 沉降速率高于低环,采暖期沉降速率明显低于非采暖期. 模拟计算与观测的 3、4 环 PAHs 干沉降通量值处于同一数量级,模拟通量值略大于观测值,4 环吻合较好,3 环组分较轻,易于挥发而导致观测过程中的部分损失.

参考文献:

- [1] Jones K C, De Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. Environmental Pollution, 1999, 100(1-3): 209-221.
- [2] US EPA. compendium method TO-13A: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [R]. Cincinnati, OH: Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency, 1999.
- [3] 朱利中,王静,杜焯,等. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 26-29. Zhu L Z, Wang J, Du Y, et al. Research on PAHs fingerprints of vehicle discharges [J]. Environmental Science, 2003, 24(3): 26-29.
- [4] Wang X P, Xu B Q, Kang S C, et al. The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(27): 6699-6709.
- [5] 孙艳,王震,马新东,等. 北黄海大气多环芳烃干沉降通量研究[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(4): 499-503. Sun Y, Wang Z, Ma X D, et al. Dry deposition fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in North Yellow Sea [J]. Marine Environmental Science, 2011, 30(4): 499-503.
- [6] 袁宏林,范雅文,王晓昌. 西安市城区持久性有机污染物的干湿沉降[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1358-1364. Yuan H L, Fan Y W, Wang X C. Persistent organic pollutants in dry and wet atmospheric deposition of Xi'an [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1358-1364.
- [7] Tasdemir Y, Esen F. Dry deposition fluxes and deposition

- velocities of PAHs at an urban site in Turkey[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(6): 1288-1301.
- [8] Da Rocha G O, Lopes W A, de Paula Pereira P A, *et al.* Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009, **20**(4): 680-692.
- [9] Zhang L M, Cheng I, Wu Z Y, *et al.* Dry deposition of polycyclic aromatic compounds to various land covers in the Athabasca oil sands region[J]. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 2015, **7**(3): 1339-1350.
- [10] Harner T, Su K, Genualdi S, *et al.* Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs)[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **75**: 123-128.
- [11] Harner T, Shoeib M, Diamond M, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(17): 4474-4483.
- [12] Shahin U M, Li Y H, Holsen T M. Dry deposition of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to greased surrogate surfaces [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1999, **31**(6): 446-455.
- [13] Zhang L M, Moran M D, Makar P A, *et al.* Modelling gaseous dry deposition in AURAMS: a unified regional air-quality modelling system[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(3): 537-560.
- [14] 孙少艾, 李洋, 周轶, 等. 基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 4018-4024.
- Sun S A, Li Y, Zhou Y, *et al.* Pilot study on PAHs of the atmosphere around the refuse incineration plant based on the technology of passive sampling [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 4018-4024.
- [15] Zhang L, Brook J R, Vet R. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(6): 2067-2082.
- [16] 李文慧, 张承中, 马万里, 等. 西安采暖季大气中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1432-1437.
- Li W H, Zhang C Z, Ma W L, *et al.* Pollution characterizations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in air during domestic heating season of Xi'an[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(7): 1432-1437.
- [17] 赵靖宇, 王文涛, 王伟, 等. 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(7): 1358-1362.
- Zhao J Y, Wang W T, Wang W, *et al.* Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in cities and towns of Northern Chinese[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(7): 1358-1362.
- [18] 张树才, 王开颜, 沈亚婷, 等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(4): 1568-1574.
- Zhang S C, Wang K Y, Shen Y T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in the southeastern suburb of Beijing, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, **26**(4): 1568-1574.
- [19] 崔阳. 太原市干湿沉降中 PAHs 的特征来源及风险评价[D]. 太原: 太原科技大学, 2015.
- [20] 孔祥胜, 苗迎. 南宁市郊空气和大气干湿沉降物中多环芳烃的污染特征[J]. *环境污染与防治*, 2014, **36**(8): 34-42.
- Kong X S, Miao Y. Pollution characteristic of PAHs in the atmospheric deposition and air of Nanning suburb [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, **36**(8): 34-42.
- [21] 刘炎坤, 汪青, 刘敏, 等. 上海市大气沉降物中多环芳烃赋存特征及其来源[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(9): 2605-2614.
- Liu Y K, Wang Q, Liu M, *et al.* Concentration characteristics and potential sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in atmospheric deposition in Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(9): 2605-2614.
- [22] 叶兆贤, 张干, 邹世春, 等. 珠三角大气多环芳烃(PAHs)的干湿沉降[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2005, **44**(1): 49-52.
- Ye Z X, Zhang G, Zou S C, *et al.* Dry and wet depositions of atmospheric PAHs in the Pearl River Delta Region [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2005, **44**(1): 49-52.
- [23] Terzi E, Samara C. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(34): 6261-6270.
- [24] Demircioglu E, Sofuoglu A, Odabasi M. Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 328-335.
- [25] Tsapakis M, Apostolaki M, Eisenreich S, *et al.* Atmospheric deposition and marine sedimentation fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the eastern Mediterranean basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(16): 4922-4927.
- [26] Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1093-1102.
- [27] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(3): 825-832.
- [28] 张树才, 张巍, 王开颜, 等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 460-465.
- Zhang S C, Zhang W, Wang K Y, *et al.* Concentration characteristics and influencing factors of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in TSP in the southeastern suburb of Beijing, China[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(3): 460-465.
- [29] 易志刚, 黄幸然, 毕峻奇, 等. 福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1252-1257.
- Yi Z G, Huang X R, Bi J Q, *et al.* Characteristics of PAHs in the atmosphere in winter and summer in the urban and suburban of Fuzhou [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1252-1257.

- [30] 陈宇云, 朱利中. 杭州市多环芳烃的干、湿沉降[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(7): 1720-1723.
Chen Y Y, Zhu L Z. The dry, wet deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hangzhou city [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, **19**(7): 1720-1723.
- [31] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42** (13): 2895-2921.
- [32] Mastral A M, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. Fuel, 1996, **75**(13): 1533-1536.
- [33] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(2): 199-203.
Zhu X L, Liu W L, Lu Y Y, *et al.* A comparison of PAHs source profiles of domestic coal combustion, coke plant and petroleum asphalt industry [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, **22**(2): 199-203.
- [34] 杨明明, 孙丽娜, 罗庆, 等. 沈阳市铁西区老工业搬迁区土壤多环芳烃的健康风险评价[J]. 生态学杂志, 2013, **32** (3): 675-681.
Yang M M, Sun L N, Luo Q, *et al.* Health risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils of the Tiexi relocated old industrial area, Shenyang, China [J]. Chinese Journal of Ecology, 2013, **32**(3): 675-681.
- [35] 王真真, 谭吉华, 毕新慧, 等. 三种农作物秸秆燃烧颗粒态多环芳烃排放特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 1065-1071.
Wang Z Z, Tan J H, Bi X H, *et al.* Emission characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from three types of agricultural straw burning smoke [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(4): 1065-1071.
- [36] Duval M M, Friedlander S K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere application of a CMB with first-order decay [R]. Washington, DC: US Government Printing Office, 1981.
- [37] 刘向, 张干, 李军, 等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 26-31.
Liu X, Zhang G, Li J, *et al.* Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the atmosphere of China cities using PUF-passive air sampler [J]. Environmental Science, 2007, **28**(1): 26-31.



CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated $MgCl_2$ Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i>	(3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i>	(3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i>	(3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i>	(3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-bao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i>	(3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i>	(3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i>	(3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i>	(3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i>	(3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i>	(3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie	(3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i>	(3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i>	(3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i>	(3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i>	(3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i>	(3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i>	(3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i>	(3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i>	(3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i>	(3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i>	(3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i>	(3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i>	(3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll a and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i>	(3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i>	(3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i>	(3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i>	(3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong	(3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i>	(3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i>	(3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i>	(3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i>	(3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i>	(3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i>	(3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i>	(3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, LI Zhen, <i>et al.</i>	(3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i>	(3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i>	(3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i>	(3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo	(3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i>	(3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i>	(3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i>	(3473)
Effects of $CaCO_3$ Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i>	(3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun	(3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i>	(3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i>	(3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i>	(3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(3544)