

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 迟建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态

牟莹莹^{1,2}, 楼晟荣¹, 陈长虹^{1*}, 周敏¹, 王红丽¹, 周振³, 乔利平¹, 黄成¹, 李梅³, 李莉¹, 王倩¹, 黄海英¹, 邹兰军⁴

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 4. 上海市中心气象台, 上海 200030)

摘要: 利用单颗粒气溶胶飞行时间质谱 (SPAMS) 于 2011 年 11 月 11 ~ 18 日在上海测量了气溶胶高污染过程中 200 nm ~ 2.0 μm 气溶胶的粒径谱及其化学组成。对气溶胶粒子的分类结果发现, 灰霾天期间大气中主要存在 OCEC、METAL、EC、SECONDARY 和 K-Na 等 5 种气溶胶粒子, 其粒子数分别占总数的 27.4%、3.4%、7.3%、45.6% 和 5.4%, 二次污染显著。观测得到的 5 类气溶胶颗粒中都包含 $^{18}\text{NH}_4^+$ 、 $^{80}\text{SO}_3^-$ 、 $^{96}\text{SO}_4^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ 等二次组分, 说明灰霾天期间这些颗粒都经历了不同的二次过程或与二次组分进行了不同程度的混合, 且随着灰霾的生成和发展, 气溶胶不断老化, 二次气溶胶粒子的信号迅速增强。OCEC 粒子中 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的信号较强, 说明 SO_2 可能在气溶胶表面发生多相反应, 同时因有机物的存在对气态硫酸参与气溶胶成核和增长起了重要作用, 尤其是在严重污染的条件下, 气态硫酸和有机蒸气相互作用可能加速了硫酸-有机颗粒物的形成。从气溶胶类型的谱分布可以发现, 新鲜的 EC 气溶胶粒子排入大气后, 其表面会不断附着 $^{18}\text{NH}_4^+$ 、 $^{80}\text{SO}_3^-$ 、 $^{96}\text{SO}_4^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ 等二次组分, EC 颗粒在老化的过程中其类型逐步由 EC 气溶胶演变成二次气溶胶粒子。来自海洋的暖湿气流除了形成降水对气溶胶形成冲刷作用, 使得二次气溶胶粒子和 OCEC 气溶胶粒子数明显降低以外, 也将有机胺带入内陆, 在清洁天气气溶胶粒子中形成 Amine 粒子。

关键词: 灰霾; 单颗粒; 化学组成; 混合状态; 单颗粒气溶胶飞行时间质谱

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2071-10

Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)

MU Ying-ying^{1,2}, LOU Sheng-rong¹, CHEN Chang-hong¹, ZHOU Min¹, WANG Hong-li¹, ZHOU Zhen³, QIAO Li-ping¹, HUANG Cheng¹, LI Mei³, LI Li¹, WANG Qian¹, HUANG Hai-ying¹, ZOU Lan-jun⁴

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. Shanghai Meteorological Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: A single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) was applied to characterize the size distribution (200 nm-2.0 μm) and chemical compositions of ambient particles during a polluted event from 11th to 18th, November 2011. OCEC, METAL, EC, SECONDARY and K-Na types of particulates were the dominant groups observed in hazy day period, which were 27.4%, 3.4%, 7.3%, 45.6% and 5.4% of the overall measured particles, respectively. The observed five types of particles contained the secondary composition such as $^{18}\text{NH}_4^+$, $^{80}\text{SO}_3^-$, $^{96}\text{SO}_4^-$, $^{97}\text{HSO}_4^-$, $^{46}\text{NO}_2^-$, $^{62}\text{NO}_3^-$ and $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$, showing that they probably went through different aging processes, and the increasing of the SECONDARY particles during the event clearly indicated a secondary aerosol pollution. Heterogeneous reactions of SO_2 and particles could be the reason of strong $^{97}\text{HSO}_4^-$ signals in the mass spectrums of OCEC type particles while the existence of organic compounds might have an important influence on the aerosol formation with the gas-phase sulfuric acid. Fresh EC particles in the environment tended to be aging with above-mentioned secondary ions by the analysis of particle size distribution and eventually lead to a particle type conversion from EC to SECONDARY. Organic amine in marine environment was brought to the land by the warm, moist marine air mass that dramatically removed atmospheric SECONDARY and OCEC particles from the air with a heavy rain and leading to the observation of amine particles in the clean day period.

Key words: haze; single particle; chemical component; mixing state; SPAMS

收稿日期: 2012-09-06; 修订日期: 2012-10-29

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201009001); 上海市科委项目(10231203802, 11231200500)

作者简介: 牟莹莹(1985~), 女, 硕士, 主要研究方向为气溶胶化学, E-mail: mu_ying8869@126.com

* 通讯联系人, E-mail: chench@saes.sh.cn

大气气溶胶是大气成分的重要组成,它通过吸收和散射太阳辐射或通过成云过程直接或间接地影响气候系统,同时因降低能见度、危害人体健康而引起人们的广泛关注^[1,2]。大气中的气溶胶粒子因来源和化学过程不同,其形态、大小、化学组成和混合状态有着明显的指纹特征,因此对单颗粒气溶胶的分析和研究对认识气溶胶的形成、发展和消亡、气溶胶污染的化学特征和老化过程以及识别和解析污染来源具有重要意义。

目前用于大气单颗粒分析的方法主要有:扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、激光微探针质谱(LMMS)、扫描质子微探针(SPM)和同步辐射 X 射线探针(Micro-SXRF)等。其中 SEM 和 TEM 常用于分析单颗粒的形态特征和粒径大小^[3]; SPM 主要用于单颗粒微量元素分析^[4],但是它们对颗粒物的分析耗时较长,难以用于大量的单颗粒分析; LMMS 能够提供单颗粒物化学组分的定性信息; Micro-SXRF 能够获得单颗粒物的能谱,但前处理过程复杂且分析颗粒数量较少。此外,上述仪器通常采用离线分析方法,颗粒物在采集、贮存和运输过程中可能发生挥发、结晶、气-固转化等变化,测量结果难以准确反映颗粒物粒径和化学组分的真实情况。

气溶胶质谱技术可以在线采样分析单个气溶胶粒子的粒径及其化学成分,具有时间分辨率高、信息量大、可靠性强等优点。目前国内外利用气溶胶质谱做了较广泛的研究,其研究领域分别涉及大气化学反应机制、气溶胶源谱特征、气溶胶与气象气候的相互影响、气溶胶污染特征等。Gard 等^[5]在加利福尼亚南海岸利用气溶胶飞行时间质谱(ATOFMS)直接观测大气中的多相化学反应,研究了对流层海盐粒子中 NaCl 和 HNO₃ 之间的多相化学反应,揭示了沿海城市灰霾的基本原因。Sodeman 等^[6]和 Shields 等^[7]分别利用 ATOFMS 测量了不同污染源的源谱特征,获得了轻型卡车和重型柴油车颗粒物的谱特征; Silva 等^[8]利用 ATOFMS 得到了南加州生物质燃烧排放颗粒物的粒径和化学特征; Yang 等^[9]利用 ATOFMS 研究了夏季草酸的颗粒物的混合状态和形成机制; Whiteaker 等^[10]利用 ATOFMS 研究了气象条件对气溶胶组成和混合状态的影响。

秋季是上海地区大气气溶胶污染的高发季节和独特的季节,稳定的天气状况为大气污染二次转化和一次污染物累积提供了有利的条件。本课题组先后利用气体和气溶胶水溶性离子分析仪

(MARGA)、Sunset laboratory Inc 的碳分析仪和在线挥发性有机物分析仪(GC-FID)着重研究了上海秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成^[11]及有机碳和元素碳的变化特征^[12]、大气 VOCs 对二次有机气溶胶生成的贡献^[13],取得了系列性的研究成果。本研究利用单颗粒气溶胶飞行时间质谱(SPAMS)测量了上海市秋季典型气溶胶污染过程中单颗粒气溶胶的粒径分布和化学组成及其混合状态,并根据气溶胶的质谱特征对气溶胶粒子进行分类,从气溶胶时间变化和粒径谱变化的角度讨论了灰霾天气期间各类气溶胶颗粒物的组成变化,从单个颗粒物的角度解释上海市气溶胶粒子污染特征。

1 材料与方法

观测时段为 2011 年 11 月 11 ~ 18 日。观测地点位于上海市环境科学研究院(31°10'N, 121°25'E)培训楼 5 楼楼顶空气质量观测超级站(Shanghai Air Quality Research Super Site, Shanghai AirQuaSite),测点离地高度约 15 m。该测点地处上海市徐汇区商业和居民混合区,测点以东 500 m 是交通干道沪闵高架路,以南 150 m 为漕宝路,观测点周围除机动车外无明显局地污染源。

观测期间,颗粒物的质量浓度采用 Thermo Fisher 公司生产的 β 射线颗粒物监测仪测量,时间分辨率为 5 min。单颗粒气溶胶的空气动力学粒径及其化学组成采用广州禾信分析仪器有限公司生产的单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS)测量。测试时,气体被引入 SPAMS 后,气体中的气溶胶在空气动力学透镜的作用下聚焦成粒子束,随后逐一进入测径区,通过双激光测径系统检测气溶胶的空气动力学直径,然后气溶胶粒子到达电离区中心被紫外脉冲激光电离,电离产生的正负离子分别被双极飞行时间质量分析器检测,经数据采集系统处理后获得单个气溶胶粒子的正负质谱图。SPAMS 采集的粒径范围为 200 nm ~ 2.0 μ m,分辨率达到 500,质谱测量范围 m/z 最大为 ± 250 。SPAMS 详细的工作原理和更多的性能参数详见文献[14]。

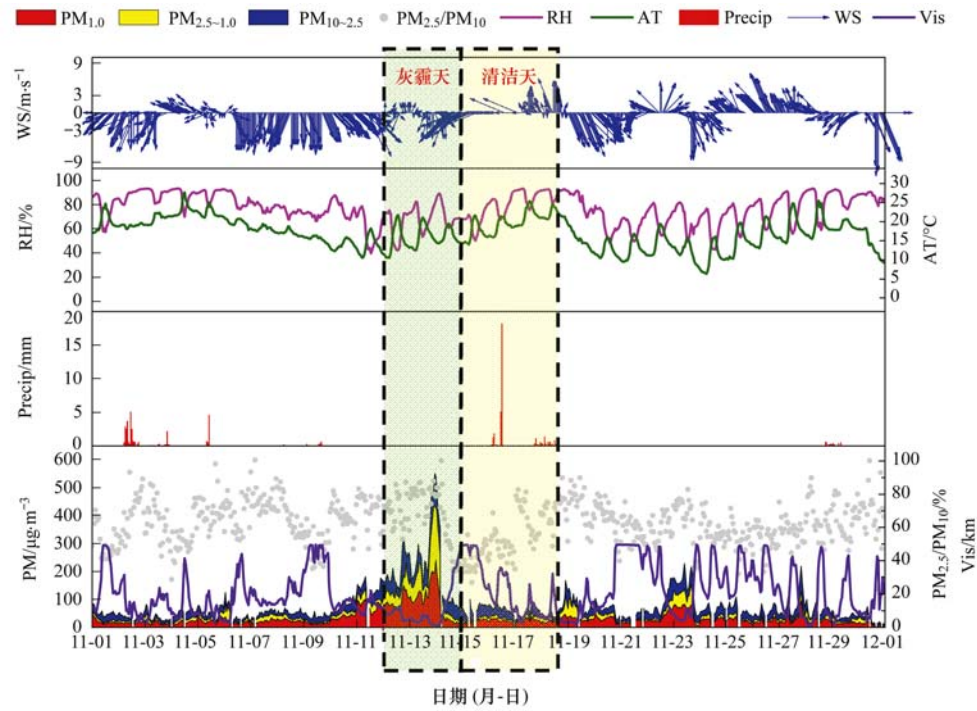
单颗粒质谱数据采用 YAADA 单颗粒质谱数据分析软件包进行处理。气溶胶粒子的分类采用自适应共振神经网络算法(ART-2a)^[15]。本研究 ART-2a 算法的参数:学习效率(learning rate)0.05^[16],警戒值(vigilance factor)0.7^[17],迭代次数为 20。

2 结果与讨论

2.1 秋季灰霾期间的气溶胶污染

图 1 是 2011 年 11 月期间本测点获得的 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{1.0}$ 质量浓度及其相关气象参数的时间变化序列。从中可见,11 月 11 ~ 14 日期间上海地区风向由西北转南,地面风速逐渐减弱,12 ~ 13 日地面平均风速在 $1.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下天气呈静稳状态,近地面出现严重的气溶胶污染。13 日深夜

PM_{10} 小时最高浓度达到 $549\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}$ 小时最高浓度超过 $400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 污染期间 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 在 70% ~ 85% 之间,二次污染显著,大气呈严重的灰霾天气,能见度小于 1.0 km。14 日以后上海地区风向由南转向东北,风速迅速加大,气溶胶污染快速好转。



RH、AT、Precip、WS、Vis 分别代表相对湿度、温度、降雨量、风速、能见度

图 1 2011 年 11 月气象参数与颗粒物质量浓度的时间变化序列

Fig. 1 Time series of meteorological conditions and particulate mass concentrations in November 2011

2.2 气溶胶粒子的分类

为了分析灰霾期间颗粒物的污染特征,本研究利用 SPAMS 测量了 11 月 11 ~ 18 日期间颗粒物的粒径分布及其化学组成。期间,共获得带有化学组成信息的颗粒 475 460 颗。为方便讨论,笔者将观测期分为灰霾天(11 日 22:00 ~ 14 日 08:00)和清洁天(15 日 00:00 ~ 18 日 12:00)。与 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化趋势相似,灰霾天期间 SPAMS 每小时测得的颗粒数和击中的颗粒数远高于清洁天。测量结果显示,灰霾天期间小时测得的颗粒物数最高达到 30 000,而整个清洁天期间均小于 1 000。灰霾天期间击中的颗粒数小时平均值达到 9 000 以上,而清洁天仅为 2 040。

利用适应共振算法 (ART-2a) 对测得的颗粒进行分类。其中,灰霾天期间共获得 654 种不同类型的颗粒。根据颗粒物的质谱特征,将测得的颗粒合并为 5 类,并将其分别命名为有机碳元素碳粒子 (OCEC)、金属气溶胶粒子 (METAL)、元素碳粒子 (EC)、二次气溶胶粒子 (SECONDARY) 和钾-钠粒子 (K-Na),它们之和占总颗粒数的 89.1%。清洁天期间共采集到 75 119 个带有化学组成信息的颗粒;除了与灰霾天相同的 5 类粒子外,清洁天还增加了有机胺粒子 (Amine),其颗粒数之和占粒子总数的 89.1%。灰霾天和清洁天的气溶胶类型、颗粒数及其百分含量见表 1。

表 1 灰霾天和清洁天期间气溶胶粒子的类型

Table 1 Comparison of types of particles in haze days and clean days

项目	类型	OCEC	METAL	EC	SECONDARY	K-Na	Amine
灰霾天	颗粒数	109 845	13 445	29 314	182 394	2 149	
清洁天	颗粒数	11 761	1 089	13 038	19 350	7 618	14 072

2.3 气溶胶粒子的化学组成及指纹特征

图2是本研究在灰霾天期间获得的5类颗粒物的平均质谱图. 从中可见, 在这5类颗粒物的质谱图中都出现 $^{18}\text{NH}_4^+$ 、 $^{80}\text{SO}_3^-$ 、 $^{96}\text{SO}_4^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、

$^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ 等二次离子组分的质谱峰, 说明测得的颗粒绝大部分都经历了不同的二次反应过程或与二次组分进行了不同程度的混合.

图2(a)所示为OCEC气溶胶粒子. 这类气溶

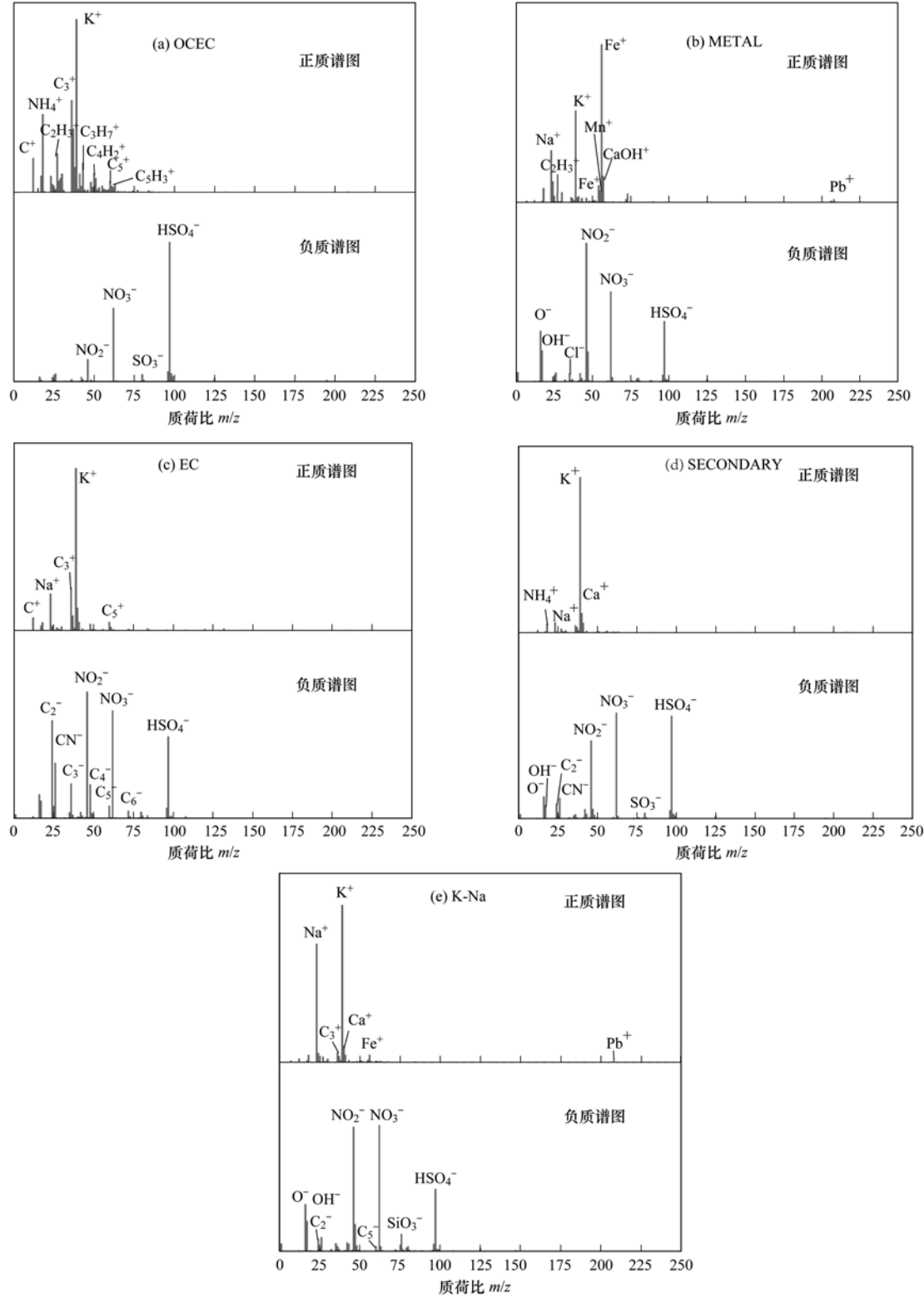


图2 灰霾天5种气溶胶类型的平均质谱图
Fig. 2 Average spectra of five particle types observed in haze days

胶粒子含有有机碳(OC)和元素碳(EC),其质荷比主要分布在 10~70 的范围内,且大多数含 1~5 个碳原子.同其它 4 类气溶胶粒子相比,OCEC 负质谱图中的 $^{77}\text{HSO}_4^-$ 信号强度明显高于 $^{62}\text{NO}_3^-$ 和 $^{46}\text{NO}_2^-$,说明气态 SO_2 “更喜欢”与 OCEC 粒子结合,并在气溶胶表面发生多相反应生成颗粒态硫酸盐.同时有机物对气态硫酸参与气溶胶成核和增长也起了重要作用.特别是在严重污染条件下,气态硫酸和有机蒸气相互作用加速了硫酸-有机颗粒物的形成,这可能是导致硫酸根在 OCEC 粒子中含量较高的原因之一^[18].

图 2(b)为金属气溶胶粒子(METAL).该气溶胶粒子中含有信号较强的 $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{55}\text{Mn}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{56}(\text{CaO})^+$ 、 $^{57}\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $^{72/73}\text{Ge}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^+$ 等金属离子峰,同时还含有 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 和 $^{43}(\text{CH}_3)\text{CO}^+$,这表明 METAL 气溶胶粒子附着了一些二次有机碳(SOC)^[22],粒子存在一定的老化现象.而在负质谱图中, NO_2^- 的信号强度在各类气溶胶粒子中最高, $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 的比值明显大于其他 4 类气溶胶粒子.

图 2(c)代表的是含有元素碳(EC)的气溶胶粒子,其正负质谱图均出现了一系列的峰 $\text{C}_n(m/z = 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 \text{ 等})$,而且 $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-/\text{C}_4^-$ 有较高的信号强度.

图 2(d)是二次气溶胶颗粒(SECONDARY),其中含有铵($^{18}\text{NH}_4^+$)、硫酸($^{80}\text{SO}_3^-$ 、 $^{96}\text{SO}_4^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$)、硝酸[$^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$]、 $^{26}\text{CN}^-$ 等较强信号强度的组分,其他组分(如 Na、Ca、碳氢化合物)的信号强度均较低.

图 2(e)是 K-Na 气溶胶粒子,其正谱图中出现信号强度较高的 $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$,同时正负谱图都出现非常明显的碳元素峰($\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$),这表明此类气溶胶粒子内部混合了元素碳,毕新慧等人分析珠江三角洲地区生物质燃烧颗粒物混合状态的过程也发现了同样的现象^[23].

清洁天(15 日 00:00~18 日 12:00)SPAMS 共采集到 75 119 个带有正负谱图信息的颗粒,经合并后得到 6 种类型的颗粒,其颗粒数之和占粒子总数的 89.1%.清洁天期间前 5 类颗粒物的主要质谱特征与灰霾天比较一致,两者差异较小,清洁天期间的颗粒物质谱图见图 3.与灰霾天相比,清洁天新增加了一种有机胺的颗粒物类型(Amine),如图 3(f)所示.其正质谱图中出现了 $^{59}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 、

$^{86}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2^+$ 、 $^{101}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$ 等有机胺类物质离子峰,同时还有部分碳氢化合物,如 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 、 $^{50}\text{C}_4\text{H}_2^+$,而且发现负质谱图中离子组分 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{125}\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ 的信号强度远低于前 5 类颗粒,这类气溶胶粒子的老化程度较低.

图 4 是灰霾天和清洁天期间各类气溶胶粒子数百分含量的平均分布.从中可见,灰霾天和清洁天期间各气溶胶类型数浓度的百分比有着明显的区别.灰霾天期间,SPAMS 测得的颗粒中主要是 SECONDARY 和 OCEC 气溶胶粒子,其数浓度总和占粒子总数的 73.0%,二次组分占有的比例较大,说明灰霾天期间气溶胶粒子的老化比较明显,经历的化学过程较长,气溶胶的混合凝并等现象比较突出.与灰霾天不同,清洁天除了数浓度明显降低外,颗粒种类中增加了 Amine 气溶胶粒子,其粒子数约占 18.7%.因气团新鲜,SECONDARY 气溶胶粒子颗粒数仅占 25.8%,OCEC 则由灰霾天的 27.4%降低到清洁天的 15.7%,METAL 粒子的数浓度从 3.4%降低到 1.4%,EC 和 K-Na 等一次颗粒所占的比例与灰霾天相比有所增长,分别从灰霾天的 7.3%和 5.4%增长到清洁天的 17.3%和 10.1%.

2.4 气溶胶类型的谱分布与混合状态

气溶胶粒子的物理化学性质可反映它们在大气中老化演变及混合状态.通过分析气溶胶粒子的谱分布及其化学组成对深入认识气溶胶对气候、能见度和健康的影响具有重要意义.

图 5 是灰霾天期间气溶胶粒径谱和气溶胶类型的谱分布.从中可见,灰霾天期间气溶胶粒子最丰富的是 $550 \text{ nm} < D_p < 600 \text{ nm}$ 的气溶胶粒子,其粒子数(42 519)占总颗粒数(356 243)的 11.9%,其中 OCEC 粒子占该粒径段的粒子总数(42 519)的 31.6%,METAL 气溶胶粒子占 4.0%,EC 占 7.8%,SECONDARY 粒子占 51.1%,K-Na 粒子占 5.6%.

在 $200 \text{ nm} < D_p < 250 \text{ nm}$ 粒径段中,OCEC 粒子占该粒径段的粒子总数(989)的 21.0%,METAL 粒子占 1.5%,EC 占 39.7%,K-Na 粒子占 7.0%,而 SECONDARY 气溶胶粒子仅占 30.7%,说明该粒径段的颗粒光化学年龄较短,气溶胶相对较新鲜.

随着气溶胶粒子的不断老化,粒子附着的组分逐渐增加,气溶胶粒径不断增大,SECONDARY 气溶胶粒子数在 $350 \text{ nm} < D_p < 400 \text{ nm}$ 粒径段中所占的比例由 $200 \text{ nm} < D_p < 250 \text{ nm}$ 粒径段的 30.7%增加至 41.1%,EC 粒子数所占比例由 39.7%降低至 11.1%,OCEC 粒子数在 $350 \sim 400 \text{ nm}$ 粒径段所占

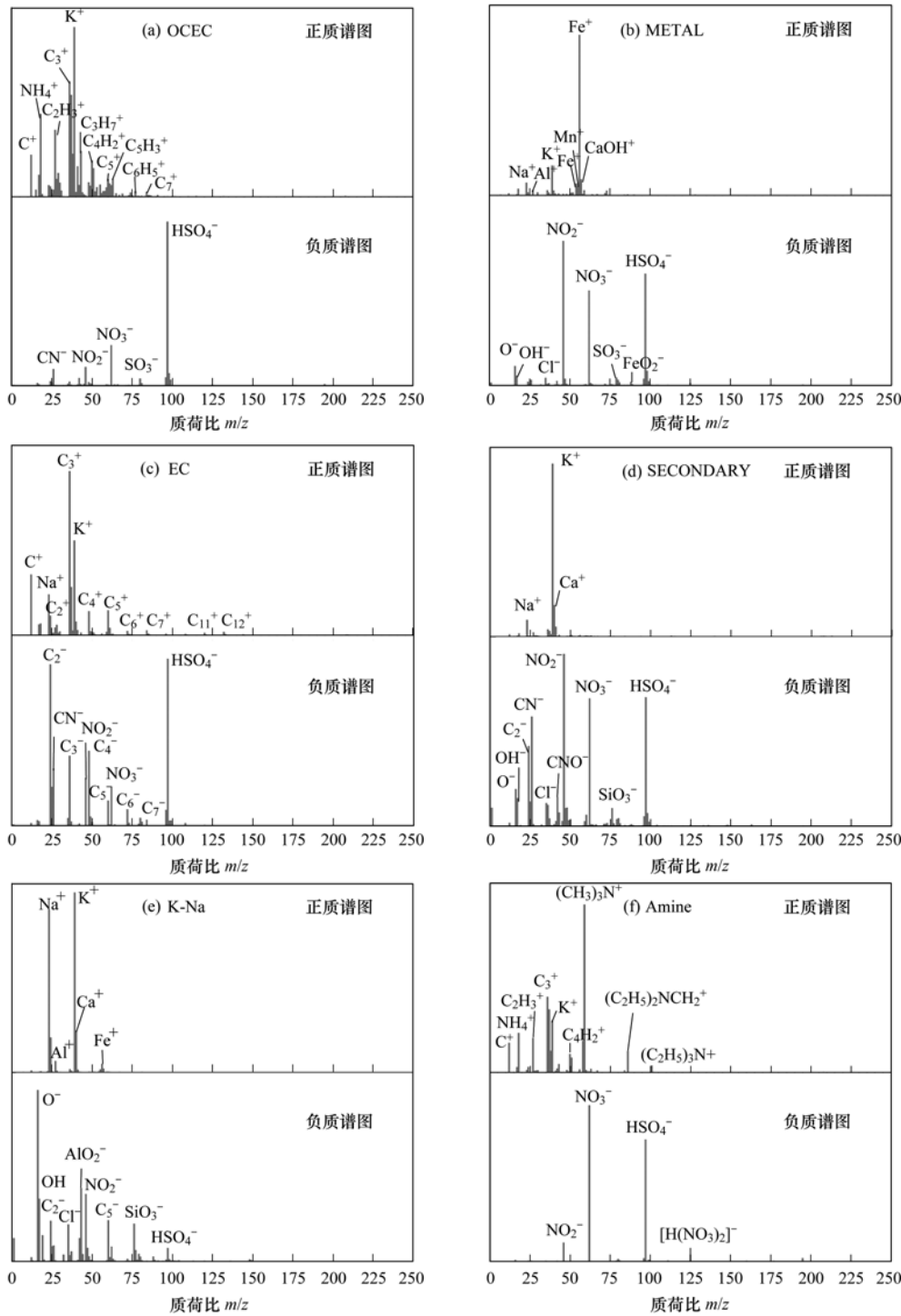


图3 清洁天6种气溶胶类型的平均质谱图

Fig. 3 Average spectra of six particle types observed in clean days

的比例达到峰值,占该粒径段粒子总数(9753)的41.6%。

在 $D_p > 400\text{ nm}$ 的粒径段中,OCEC粒子数的百分比在 $400\text{ nm} < D_p < 800\text{ nm}$ 之间呈下降趋势,粒子数所占的比例由峰值的41.6%降低至800 nm的27.0%,之后基本保持在25%左右。METAL粒子数

所占的比例随着气溶胶粒径的增加而增加,最大可以达到7%~8%,显然METAL粒子的粒径相对较大。EC粒子在 $400\text{ nm} < D_p < 1.60\text{ }\mu\text{m}$ 粒径段之间,其粒子数的百分比基本保持在6.0%左右。SECONDARY气溶胶粒子数的百分比在 $650\text{ nm} < D_p < 1.60\text{ }\mu\text{m}$ 之间基本保持在52%左右。K-Na

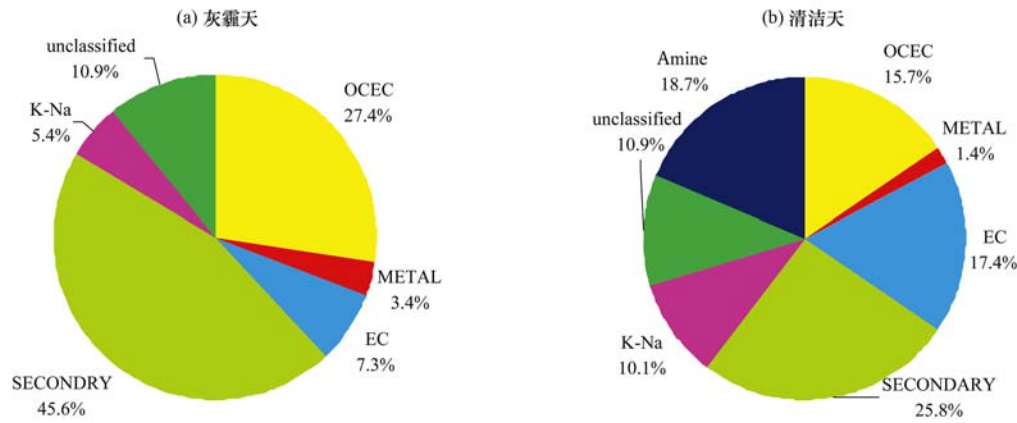


图 4 灰霾天和清洁天期间各类气溶胶粒子数的百分含量
Fig. 4 Fraction of different particles in haze day and clean day periods

与 METAL 粒子有相同的分布.

深入分析可以发现,当新鲜的 EC 气溶胶粒子排入大气和逐步老化的过程中,其表面不断附着¹⁸NH₄⁺、⁸⁰SO₃⁻、⁹⁶SO₄⁻、⁹⁷HSO₄⁻、⁴⁶NO₂⁻、⁶²NO₃⁻、¹²⁵H(NO₃)₂⁻等二次组分,气溶胶粒径在逐步长大的

过程中,EC 粒子数相对浓度逐渐变小,颗粒的类型逐步由 EC 演变成 SECONDARY 气溶胶类型. Yang 等^[21]和 Moffet 等^[22]在上海和墨西哥城北部所作的研究中也得到了类似的结果,Dall'Osto 等^[19]在伦敦的观测实验也支持了这一结论.

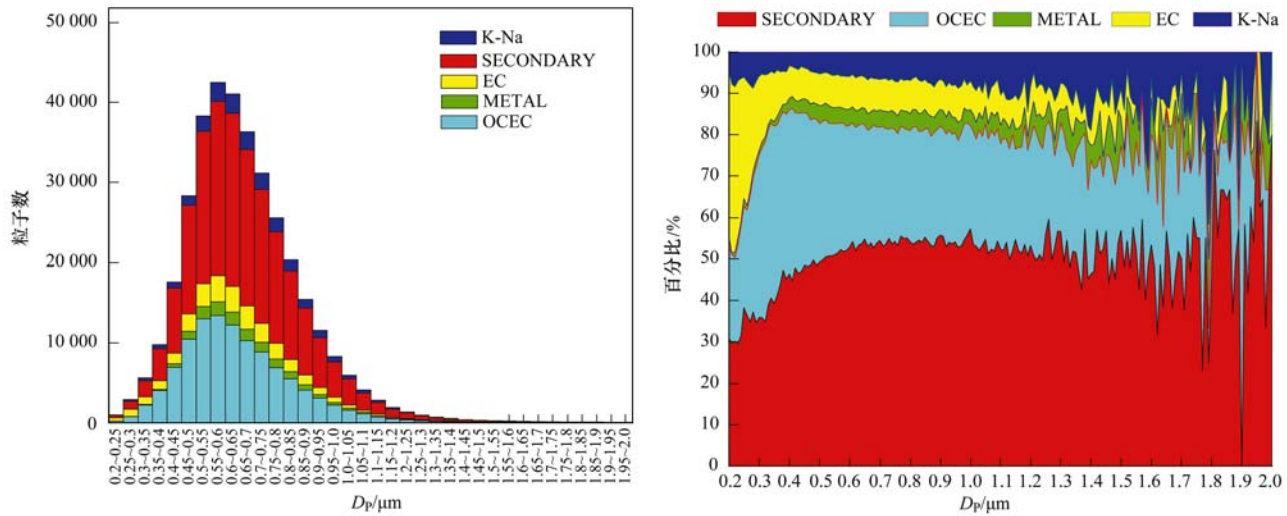


图 5 灰霾天期间各类颗粒物颗粒数的粒径分布
Fig. 5 Size distributions for all types particles observed in haze days

2.5 灰霾期间气溶胶类型的时间演变

图 6 是 11 月 11 日 22:00~18 日 12:00 灰霾生成、发展和消亡过程中气溶胶类型的时间变化. 从中可见,在灰霾的生成与发展阶段(11 月 11 日 22:00~14 日 00:00),SECONDARY 气溶胶粒子的信号迅速增强,14 日 01:00 达到峰值,其信号强度百分比由之前的 40% 迅速升高至 70% 以上;而 OCEC 粒子在 20%~40% 之间波动,且信号强度与灰霾发展的过程并不吻合;METAL 和 EC 则基本稳定在 3.3% 和 7.5% 左右.

16 日之后因降水,SECONDARY 气溶胶粒子的百分比开始逐渐降低,18 日降低至 10% 左右;期间,OCEC 气溶胶粒子百分比也有较显著的下降,18 日 04:00 降低至 10% 以下;METAL 粒子和 K-NA 粒子的变化较小;而 EC 的百分比显著增大. 这说明降水对二次气溶胶粒子(SECONDARY)和 OCEC 颗粒的冲刷作用较为显著,而对其他颗粒的去除效应不明显. 在雨水冲刷和空气净化过程中,相对湿度较高的环境下还有新的颗粒物物种(Amine 粒子)生成,其粒子个数所占比例达 18.7%.

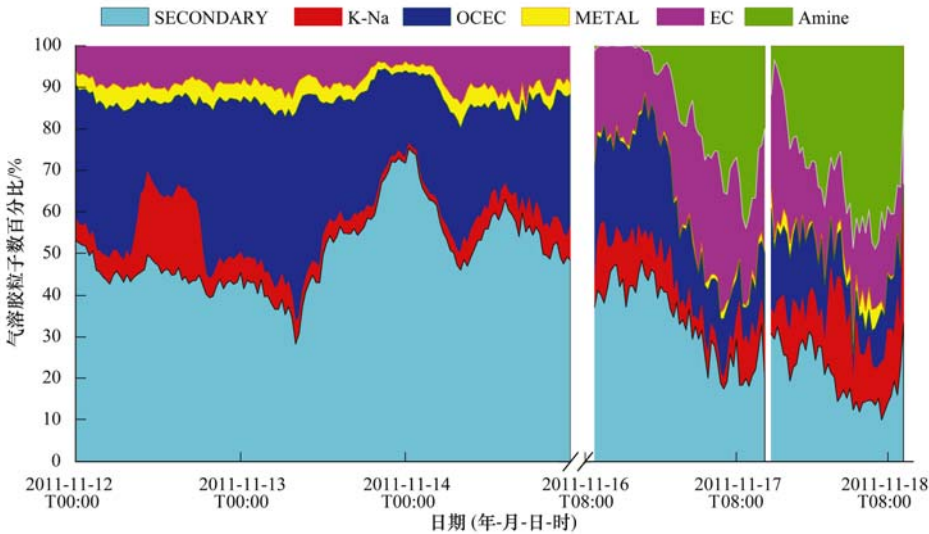
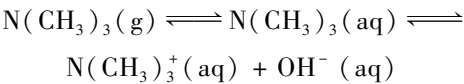


图 6 各类颗粒百分比的时间变化

Fig. 6 Time series of the percentage of main types particles observed

目前,越来越多的研究表明,有机胺(Amine)对颗粒物的形成和增长可能存在促进作用^[23];Kurten等^[24]的实验和量子化学计算结果表明,硝酸和有机胺参与的成核过程比氨更有效.以有机胺中的三甲基胺(TMA)为例,Rehbein等^[25]的研究发现,含有三甲基胺的气溶胶粒子只出现在高湿度和发生雾的气象条件下,他们的实验结果表明:环境空气中浓度范围在 $2 \times 10^{12} \sim 20\,000 \times 10^{12}$ 的气态三甲基胺更喜好与酸性颗粒物结合.当颗粒物上表面挂有水层,同时颗粒物显酸性,气态三甲基胺更容易转移到颗粒物中.其主要反应机制如下:



海洋是有机胺的主要来源之一^[26].图7是11月13日和11月16日48 h反向轨迹图.由图可见,11月12~13日期间,上海地区呈西北风且风速较小,48 h反向轨迹线较短,天气呈静稳状态.灰霾后期16~18日上海地区发生降水,结合图1可以发现,期间相对湿度(RH)由灰霾天的(67.8 ± 11.1)%提高到清洁天的(79.3 ± 11.5)%,为有机胺气溶胶粒子的生成创造了有利的条件;此外,清洁天期间上海地区多为东风,海风将海洋有机胺

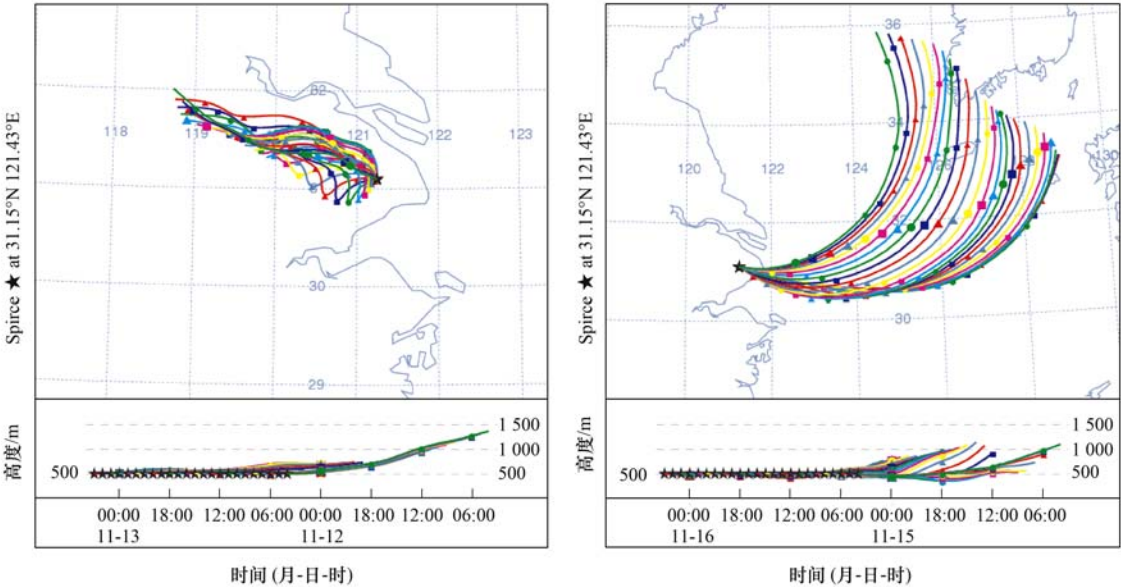


图 7 11 月 13 日和 11 月 16 日 48 h 反向轨迹图

Fig. 7 The 48-hour backward air trajectories of 13th and 16th, November

(Amine) 带入内陆可能也是清洁天期间有机胺 (Amine) 气溶胶粒子含量较多的原因^[27]。这就解释了在清洁天期间发现较高浓度的 Amine 气溶胶粒子生成的主要原因。这与 Zhang 等^[26]在广州监测到的结果基本一致。但是, 需要指出的是: 灰霾天期间亦存在 Amine 气溶胶粒子, 但是由于数量较少被淹没在未被区分 (unclassified) 的气溶胶类型之中。

3 结论

(1) 2011 年 11 月中旬上海地区大气呈静稳状态, 地面出现严重的气溶胶污染。期间, PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 小时最高浓度分别超过 $500 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $400 \mu g \cdot m^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 比值达 70% ~ 85%, 二次污染严重。

(2) 单颗粒气溶胶飞行时间质谱 (SPAMS) 的测量结果发现, 灰霾天期间主要有 OCEC、METAL、EC、SECONDARY 和 K-Na 等 5 种气溶胶粒子, 其粒子数分别占被击中颗粒总数的 27.4%、3.4%、7.3%、45.6% 和 5.4%。这 5 类颗粒中均含有铵根、硫酸根、硝酸根等二次组分, 说明这些颗粒均经历了不同的二次过程或与二次组分进行了不同程度的混合。

(3) OCEC 粒子中 $^{97}HSO_4^-$ 的信号较强, 说明 SO_2 可能在气溶胶表面发生多相反应, 同时因有机物的存在对气态硫酸参与气溶胶成核和增长起了重要作用。特别是在严重污染的条件下, 气态硫酸和有机蒸气相互作用可能加速了硫酸-有机颗粒物的形成。

(4) 新鲜的 EC 气溶胶粒子排入大气后, 其表面不断附着铵根、硫酸根、硝酸根等二次组分, 气溶胶颗粒在老化的过程中其类型逐步由 EC 粒子演变成 SECONDARY 气溶胶粒子。

(5) 来自海洋的暖湿气流除了形成降水对气溶胶形成冲刷作用以及带来清新空气之外, 还将有机胺 (Amine) 带入内陆, 从而在清洁天气气溶胶粒子中形成 Amine 粒子。

参考文献:

- [1] IPCC. Climate Change 2011: the scientific basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [2] Chapman R S, Watkinson W P, Dreher K L, *et al.* Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 1997, **4** (3-4): 331-338.
- [3] Johnson K S, Zuberi B, Molina L T, *et al.* Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5** (11): 3033-3043.
- [4] Sullivan R C, Prather K A. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, **77** (12): 3861-3886.
- [5] Gard E E, Kleeman M J, Gross D S, *et al.* Direct observation of heterogeneous chemistry in the atmosphere [J]. *Science*, 1998, **279** (5354): 1184-1186.
- [6] Sodeman D A, Toner S M, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions [J]. *Environmental Science Technology*, 2005, **39** (12): 4569-4580.
- [7] Shields L G, Suess D T, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for $PM_{2.5}$ source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41** (18): 3841-3852.
- [8] Silva P J, Liu D Y, Noble C A, *et al.* Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local Southern California Species [J]. *Environmental Science Technology*, 1999, **33** (18): 3068-3076.
- [9] Yang F, Yang X, Wang X N, *et al.* Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43** (25): 3876-3882.
- [10] Whiteaker J R, Suess D T, Prather K A. Effects of meteorological conditions on aerosol composition and mixing state in bakersfield, CA [J]. *Environmental Science Technology*, 2002, **36** (11): 2345-2353.
- [11] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32** (1): 81-92.
- [12] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33** (1): 181-188.
- [13] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34** (2): 424-433.
- [14] Li L, Huang Z X, Dong J G, *et al.* Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, **303** (2-3): 118-124.
- [15] Xie Y, Hopke P K, Wienke D. Airborne particle classification with a combination of chemical-composition and shape index utilizing an adaptive resonance artificial neural-network [J]. *Environmental Science Technology*, 1994, **28** (11): 1921-1928.
- [16] Song X H, Fergenson D P, Prather K A, *et al.* Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural network, ART-2A [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, **71** (4): 660-865.
- [17] Mofft R, Shields L, Berntsen J, *et al.* Characterization of an ambient coarse particle concentrator used for human exposure studies: aerosol size distributions, chemical composition, and

- concentration enrichment[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2004, **38**: 1123-1137.
- [18] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. New York: Wiley, 2006. 489-536.
- [19] Dall'Osto M, Harrison R M, Coe H, *et al.* Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(7): 2459-2469.
- [20] Bi X H, Zhang G H, Li L, *et al.* Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(20): 3447-3453.
- [21] Yang F, Yang X, Chen H, *et al.* Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104-105**: 193-201.
- [22] Moffet R C, Foy B, Molina M J, *et al.* Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(16): 4499-4516.
- [23] Kulmala M, Petäjä T. Soil nitrites influence atmospheric chemistry[J]. *Science*, **333**: 1586-1587.
- [24] Kurten T, Loukonen V, Kulmala M, *et al.* Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(14): 4095-4103.
- [25] Rehbein P J G, Jeong C H R, McGuire M L. Cloud and fog processing enhanced gas-to-particle partitioning of Trimethylamine[J]. *Environmental Science Technology*, 2011, **45**(10): 4346-4352.
- [26] Zhang G H, Bi X H, Li L, *et al.* Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **55**: 121-126.
- [27] Facchini M C, Decesari S, Rinaldi M, *et al.* Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines [J]. *Environmental Science Technology*, 2008, **42**(24): 9116-9121.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行