ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第33卷 第4期
2012年4月15日

目 次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO_2 的来源 …… 刘卫,位楠楠,王广华,姚剑,曾友石,范雪波,耿彦红,李燕(1041)
广州大气降水中稳定同位素对2008年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映…… 廖聪云,钟巍,马巧红,薛积彬,尹焕玲,龙昆(1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 …… 于兴娜,李新妹,登增然登,德庆央宗,袁帅(1057)
白马泉风景区夏季大气 $PM_{2.5}$ 中二次有机物的初步研究 …… 代东决,李黎,刘子芳,赵敏,冯加良,赖玮,曾燕梅,周宇,刘露云,邓仕槐(1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 …… 乔月珍,王红丽,黄成,陈长虹,苏雷燕,周敏,徐骅,张钢锋,陈宜然,李莉,陈明华,黄海英(1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 …… 王燕丽,肖化云,肖红伟(1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 …… 薛超,刘春颖,杨桂朋,祝陈坚,张洪海(1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 …… 郭广慧,吴丰昌,何宏平,冯承莲,张瑞卿,李会仙(1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析 …… 黄金良,黄亚玲,李青生,周增荣,冯媛,张祯宇(1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 …… 崔经国,单保庆,王帅(1108)
春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 …… 张千千,王效科,郝丽岭,逯非,欧阳志云,侯培强(1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 …… 肖琼,沈立成,杨雷,伍坤宇,陈展图(1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 …… 郭劲松,谢丹,李哲,陈园,孙志禹,陈永柏,龙曼(1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 …… 徐春燕,杨洁,马明睿,胡雪芹,由文辉(1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 …… 王建超,朱波,汪涛,易礼军(1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 …… 李振炜,于兴修,刘前进,井光花(1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 …… 李如忠,周爱佳,童芳,李峰,钱家忠(1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 …… 张华俊,陈修康,韩博平,罗勇,杨浩文,曾艳,陈敬安(1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 …… 敖亮,单保庆,张洪,唐文忠(1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 …… 刘志杰,李培英,张晓龙,李萍,朱龙海(1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 …… 姜霞,王雯雯,王书航,金相灿(1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 …… 赵利容,孙省利,柯盛(1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 …… 潘苏红,张干,孙亚莉,解启来(1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 …… 邹元春,于晓菲,霍莉莉,吕宪国,姜明(1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 …… 田一梅,刘扬,赵鹏,单金林,杨所印,刘伟(1216)
新生态铁的混凝作用探索 …… 杨雪,张景成,关小红(1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 …… 岳婵媛,缪恒锋,任洪艳,阮文权(1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 …… 王懿萱,张娣,牛红云,孟昭福,蔡亚岐(1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 …… 秦姝,邵嘉慧,何义亮,李雯玺(1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 …… 张钰,顾彦,杨慧,何燕,李瑞萍,黄应平,张爱清(1247)
掺氮 Ta_2O_5 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 …… 赵璐,邓一荣,杜瑛珣,傅翔(1252)
O_3/H_2O_2 降解水中扑灭通效能研究 …… 李绍峰,孙楚(1260)
Pr-N 共掺杂 TiO_2 光电催化降解孔雀石绿动力学 …… 沙爽,周少奇,张小娜,周晓(1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 …… 张楠,陈天虎,周跃飞,黎少杰,金杰,王延明(1272)
聚合铝铁对 A^2/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 …… 温沁雪,刘爱翠,陈志强,施汉昌,吕炳南(1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 …… 张婷婷,张建,杨芳,谢慧君,胡振,李一冉(1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 …… 李祥,黄勇,郑宇慧,袁怡,李大鹏,潘杨,张春蕾(1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 …… 王硕,于水利,时文歆,暴瑞玲,衣雪松,李建政(1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 …… 李志华,张玉蓉,杨帆,李胜,姬晓琴(1299)
利用氧化亚氮还原酶基因(*nosZ*)评价人工湿地系统中的反硝化菌 …… 王晓君,陈少华,张兆基,肖俊超(1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 …… 于佳佳,陈浚,杨宣,陈建孟(1313)
1株异养硝化菌胞外聚合物的研究 …… 陈哲,张斌,谌志强,邱志刚,郭迎庆,李君文,王景峰(1318)
氨氮对稀有鮈鲃胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 …… 王志坚,鲁增辉,石萍(1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 …… 孟德龙,杨扬,伍延正,吴敏娜,秦红灵,朱亦君,魏文学(1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 …… 王廷廷,余向阳,沈燕,张超兰,刘贤进(1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:^{14}C连续标记法 …… 聂三安,周萍,葛体达,童成立,肖和艾,吴金水,张杨珠(1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析 …… 王坚,张旭,李广贺(1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 …… 孟凡勇,刘锐,小林刚,万梅,余素林,陈吕军(1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 …… 黄锦孙,韦东普,郭雪雁,马义兵(1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 …… 马敦超,胡山鹰,陈定江,李有润(1376)
基于3MRA模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 …… 袁英,席北斗,何小松,魏自民,李鸣晓,姜永海,苏婧,安达(1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 …… 兰吉武,詹良通,李育超,陈云敏(1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 …… 方程冉,龙於洋,沈东升(1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 …… 杨奇勇,蒋忠诚,马祖陆,曹建华,罗为群,李文军,段晓芳(1404)
《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135,1215,1396)

白马泉风景区夏季大气 $PM_{2.5}$ 中二次有机物的初步研究

代东决[1], 李黎[1*], 刘子芳[2], 赵敏[1], 冯加良[3], 赖玮[1], 曾燕梅[1], 周宇[1], 刘露云[1], 邓仕槐[1]
(1. 四川农业大学资源环境学院,成都 611130; 2. 雅安市环境监测站,雅安 625014; 3. 上海大学环境污染与健康研究所,上海 200444)

摘要: 实验选择 2010 年 7 月于雅安市白马泉风景区常绿阔叶林内采集 $PM_{2.5}$ 样本,并对样本进行甲醇提取、三甲硅醚衍生化及 GC/MS 分析,探讨研究区域内气溶胶中异戊二烯氧化产物、α-/β-蒎烯氧化产物、小分子羧酸(苹果酸、2-羟基戊二酸)的浓度与昼夜变化趋势,并结合大气污染气体(SO_2、NO_x、O_3)和环境气候条件(风速、温度、湿度等)对其浓度的影响进行讨论. 结果表明,24 h $PM_{2.5}$ 样本中,2-甲基丁四醇、异丁烯三醇、2-甲基甘油酸的浓度分别为 63.3、45.0、4.4 ng·m^{-3}; 降蒎酸、3-羟基戊二酸、3-羟基-1,2,3-丁三酸的浓度分别为 4.1、5.0、5.3 ng·m^{-3}. 除降蒎酸外,此次研究的其他二次有机气溶胶组分均呈现昼高夜低. 白马泉风景区聚集了较高浓度的天然源二次有机物与当地亚热带繁茂的植被、湿热气候、沟谷型地貌及大气污染状况等诸多环境因素有关.

关键词: $PM_{2.5}$; 二次有机气溶胶; 异戊二烯氧化产物; α-/β-蒎烯氧化产物; 白马泉
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)04-1063-08

Secondary Organic Tracers in Summer $PM_{2.5}$ Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province

DAI Dong-jue[1], LI Li[1], LIU Zi-fang[2], ZHAO Min[1], FENG Jia-liang[3], LAI Wei[1], ZENG Yan-mei[1], ZHOU Yu[1], LIU Lu-yun[1], DENG Shi-huai[1]
(1. College of Resources and Environmental Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2. Environmental Monitor Station of Yaan City, Yaan 625014, China; 3. Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Integrated $PM_{2.5}$ aerosol samples were collected at Baima Spring Scenic Area, a forest site of Yaan, Sichuan Province, during the summer of 2010. Organic speciation including isoprene oxidation products (2-methyltetrols, C_5-alkene trols, 2-methylyceric acid), α-/β-pinene oxidation products (norpinic acid, 3-hydroxyglutaric acid, 3-methy-1,2,3-butanetricarboxylic acid), and small molecular carboxylic acid (malic acid, 2-hydroxyglutaric acid) were analyzed. The generation mechanisms of SOA as well as their influencing factors were particularly discussed. Results show that average concentrations of 2-methyltetrols, C_5-alkene triols, 2-methyglyceric acid, norpinic acid, 3-hydroxyglutaric acid and 3-methy-1,2,3-butanetricarboxylic acid are 63.3, 45.0, 4.4, 4.1, 5.0, 5.3 ng·m^{-3} respectively, of 24-hour lapse samples. SOA compounds are consistent with higher concentrations in the day than during the night only except for norpinic acid. Relatively high level of biogenic SOA at the study area is concerned with many environmental factors, i.e. local abundant vegetations, warm and humid climate, sunken valley topography, the atmospheric pollution state, etc.

Key words: $PM_{2.5}$; secondary organic aerosols (SOA); isoprene oxidation products; α-/β-pinene oxidation products; Baima Spring Scenic Area

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气对流层重要的痕量组分,其排放量巨大,种类繁多,可与对流层中的氧化性物质(如·OH、NO_3·、O_3 等)发生反应,生成醇、醛、酮、酸、酯等低挥发性的氧化产物[1]. 这些产物的极性和水溶性较强,它们易通过成核、水合或吸附反应生成二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)[2]. SOA 能降低能见度、影响气候变化、危害人类健康. 由于 SOA 来源和形成机制的复杂性以及 SOA 形成以后所具有的危害性,SOA 一直是大气化学研究的热点[3].

SOA 的前体物有天然源 VOCs 和人为源 VOCs,天然源 VOCs 包括异戊二烯、单萜、倍半萜等,全球范围内天然源 VOCs 排放量远大于人为源 VOCs[1]; 相比人为源 SOA,天然源 SOA(biogenic SOA, BSOA)更为重要[4]. 2006 ~ 2007 年,Wang 等[5]研究了中国东部处于不同纬度带上的 4 个森林地区(即

收稿日期: 2011-06-20; **修订日期**: 2011-09-11
基金项目: 国家自然科学基金项目(41073101); 四川省教育厅青年基金项目(11ZB065)
作者简介: 代东决(1986 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境学,E-mail:380083187@qq.com
* 通讯联系人,E-mail:lili@sicau.edu.cn

吉林长白山、上海崇明岛、广东鼎湖山与海南尖峰岭)$PM_{2.5}$中 BSOA 的组成,研究发现,温带针阔混交林为主的长白山森林,其气溶胶中异戊二烯氧化产物的浓度与海南尖峰岭热带雨林地区相当. 2006 年初夏,Fu 等[6]探究了山东泰山地区气溶胶中异戊二烯与 α-/β-蒎烯氧化产物的浓度,结果显示,泰山日间、夜间异戊二烯氧化产物的浓度水平分别为 α-/β-蒎烯氧化产物浓度的 4.9 和 6.7 倍,和更为远离人为影响的长白山原始森林相比,泰山大气中 BSOA 浓度较为显著. 2007 年秋冬季,Ding 等[7]探讨了广州市 $PM_{2.5}$中异戊二烯与 α-/β-蒎烯氧化产物的浓度水平及影响因素,研究表明,主要的异戊二烯氧化产物——2-甲基丁四醇浓度水平与温度和颗粒物酸性呈显著正相关; 人为排放物有可能增加天然源 VOCs 的氧化. BSOA 的形成不仅与其前体物的排放量有关,而且和 VOCs 向 SOA 转化的潜势有关[8]. 当前,国内有关天然源 SOA 的研究仅限于东部部分森林地区[5,6]及亚热带城市——广州[7]、香港[9]. 西南林区作为我国第二大林区,虽有着广袤的森林面积,有着与东部不尽相同的气候特征和大气氧化条件,但其气溶胶天然源组分的研究目前仍是空白.

白马泉风景区地处雅安市上里镇东北的一条沟谷之中,属亚热带湿润季风气候,气候温和、雨量充沛、植被茂密,森林覆盖率 90% 以上(如图 1). 本研究选择于 2010 年夏季在白马泉风景区腹地采集大气颗粒物样本,同时监测环境气象条件与大气污染气体浓度,通过实验室样品提取及气相色谱/质谱(GC/MS)分析检测气溶胶中极性化合物的浓度水平,着重探讨异戊二烯与 α-/β-蒎烯光氧化产物在此区域的形成机制及影响二次有机气溶胶形成的环境因子.

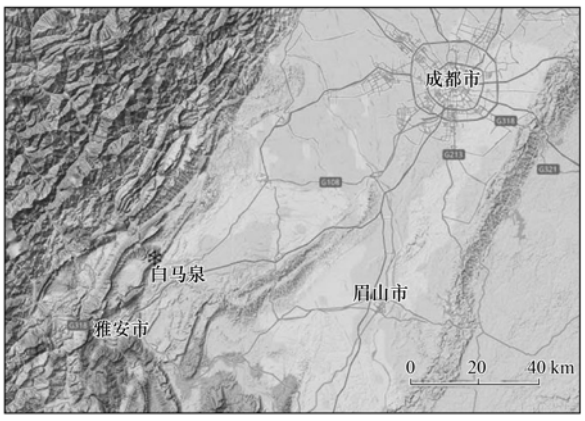


图 1 白马泉地理位置和地形示意

Fig. 1 Location and topographical map of Baima Spring Scenic Area

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集地点为白马泉风景区内白马村一栋普通民宅的楼顶(高 9 m,周围没有遮挡物). 采样仪器为配有一 $PM_{2.5}$ 切割头的大气综合采样器(KC-6120,青岛崂山电子有限公司),流速为 100 $L \cdot min^{-1}$. 采样时间从 2010 年 7 月 18 ~ 30 日,期间因 7 月 25 日白天大雨,中断了一次颗粒物的采集.

1.1.1 颗粒物样品的采集

采样滤膜为石英纤维滤膜(90 mm, 0.45 μm, Poll, USA),采样前滤膜置于马弗炉中 550℃ 焙烧 4 h,每天采集 1 个 $PM_{2.5}$ 24 h 的样品(采集时间为 20:00 ~ 次日 20:00)和 2 个 $PM_{2.5}$ 12 h 样品[采集时间分别为 20:00 ~ 次日 08:00(夜间样品)及 08:00 ~ 20:00(日间样品)]. 空白滤膜的采样方法与上述相同,只是采样时间为 15 s.

1.1.2 气体样品的采集

在颗粒物样品采集的同时,使用大气综合采样器(KC-6120,青岛崂山电子有限公司)同时采集气体样本,包括 SO_2、NO_x 和 O_3. 吸收液分别采用的是 0.04 $mol \cdot L^{-1}$ 四氯汞钾溶液、4 $g \cdot L^{-1}$ 对氨基苯磺酸-0.04 $g \cdot L^{-1}$ *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸混合溶液、0.06 $mol \cdot L^{-1}$ 碘化钾-0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 硼酸混合溶液; 采样流量分别为 0.5、0.3、0.3 $L \cdot min^{-1}$. 每种气体的采样持续时间为 12 h,即每天采集一个白天样品(08:00 ~ 20:00)和一个夜晚样品(20:00 ~ 次日 08:00).

样品采集的同时使用 Kestrel 4500 手持式风速风向仪测量并记录环境温度、气压、相对湿度、风速和风向等各种气象数据. 每天测定 3 次,测量时间分别为当天的 08:00、14:00 和 20:00.

1.2 样品的预处理

分别切取 3 ~ 9 cm^2 石英膜于 50 mL 锥形瓶中,加入 750 ng β-甲基-D-木糖吡喃糖(MXP, methyl-β-D-xylanopyranoside, Sigma)和 800 ng D_3-苹果酸(DMA, deuterated D_3-malic acid, CDN isotopes, Canada)作为内标; 接着,计入 20 mL 甲醇超声提取 30 min,重复 3 次. 提取液放置澄清后,取上清液转移至鸡心瓶,在旋转蒸发仪(RE 52-99,上海)上旋转浓缩至 1 ~ 2 mL; 浓缩液经 PTFE 0.22 μm 针头过滤,过滤后的样品转移到衍生化反应瓶中,用柔和的高纯氮气吹干. 紧接着,加入 40 μL BSTFA + 1% TMCS 和无水吡啶(2∶1),于恒温加热器中 70℃ 反

应 30 min.

1.3　样品分析

1.3.1　GC-MS 测定

气相色谱质谱仪(型号为 Agilent GC6890 和 MS5973)的进样口温度 250℃,不分流进样,起始炉温 100℃,保留 2 min,以 3 ℃·min^{-1}的速度升温到 200℃,保留 5 min,而后以 30 ℃·min^{-1}的速度升温到 250℃,保留 5 min. 色谱柱使用的是 HP-5(30 m ×0.25 mm i.d., 0.25 μm). 采用选择离子扫描方式进行定量,其中,MXP 的定量碎片离子为 *m/z* 217 和 *m/z* 204; 2-甲基丁四醇、2-甲基甘油酸的定量碎片离子为 *m/z* 219 和 *m/z* 277; 异丁烯三醇的定量碎片离子为 *m/z* 231; 苹果酸和 D_3-苹果酸的定量碎片离子分别为 *m/z* 233,307 和 *m/z* 236,310; 2-羟基戊二酸和 3-羟基戊二酸的定量碎片离子分别为 *m/z* 247 和 *m/z* 259; 3-甲基-1,2,3-丁基三羧酸的定量碎片离子为 *m/z* 405.

对于没有购买到完全一致标准品的化合物,采用结构接近的其他标准品作标准曲线进行定量,如 2-甲基丁四醇、异丁烯三醇、2-甲基甘油酸使用赤藻糖醇标曲定量; 3-甲基-1,2,3-丁三酸使用 1,4-环己二羧酸标曲定量; 3-羟基戊二酸使用苹果酸标曲定量; 降蒎酸使用蒎酸定量. 2-甲基苏阿醇、苹果酸、3-甲基-1,2,3-丁三酸的检测限分别为:0.3、0.4、0.7 ng·m^{-3}. 实际样品浓度均减去空白样品浓度,平行相对标准偏差 <10%.

1.3.2　OC、EC 测定

样品中 OC 和 EC 质量浓度采用美国的热/光碳分析仪(DRI Model 2001A)和激光透射检测方法(thermo-optical transmission, TOT)进行测定. 截取 0.518 cm^2 滤膜放入样品舟并送进加热炉,整个升温过程采用 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)升温程序,总运行时间为 13 min. OC、EC 的检测限分别为 1.1 和 0.25 μg·m^{-3}; 平行样本 OC、EC 相对标准偏差小于 5% 和 10%.

1.3.3　大气污染气体测定

采集了 SO_2、NO_x 和 O_3 的吸收液分别依照中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 479-2009, F-HZ-HJ-DQ-0129 和 HJ 483-2009 进行显色测定.

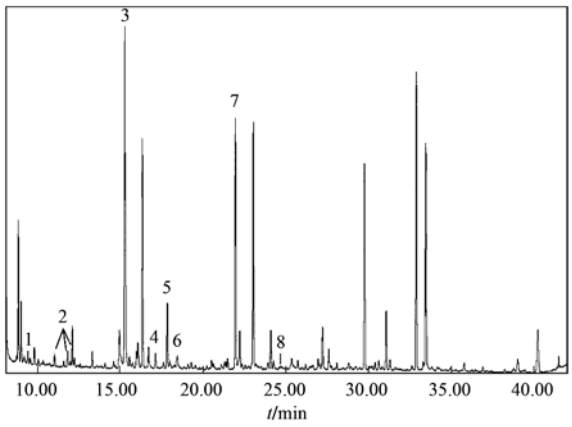
1.4　标准品

BSTFA + 1% TMCS[Regis, BSTFA, *N*,*O*-双(三甲基硅)三氟乙酰胺,TMCS,三甲基氯硅烷]; 无水吡啶(Acros,99%); 甲醇(HPLC 级,Merck); 甲基-β-D-木聚吡喃糖(MXP, Sigma, 99%); D_3-苹果酸(CDN Isotopes,加拿大,98.6%); D(+)苹果酸(Fluka,99%); 赤藻糖醇(山东,99.8%),1,4-环己二羧酸(Aldrich,99%).

2　结果与讨论

2.1　色谱图

白马泉风景区大气气溶胶样品中定量检测到了异戊二烯光氧化产物、α-蒎烯光氧化产物和小分子羧酸如苹果酸、2-羟基戊二酸,它们的 GC-MS 总离子流如图 2 所示.



1. 2-甲基甘油酸; 2. 异丁烯三醇(顺式-2-甲基-1,3,4-三羟基-1-丁烯、3-甲基-2,3,4-三羟基-1-丁烯和反式-2-甲基-1,3,4-三羟基-1-丁烯); 3. 苹果酸/D_3-苹果酸(IS); 4. 2-甲基苏阿醇; 5. 2-甲基赤藻醇; 6. 2-羟基戊二酸/3-羟基戊二酸; 7. 甲基-β-D-木聚吡喃糖(IS); 8. 3-甲基-1,2,3-丁三酸

图 2　白马泉风景区大气气溶胶硅醚衍生化产物的总离子流

Fig. 2　Total ion chromatogram for trimethylsilyl ester derivatives of extracts from aerosol samples collected at Baima Spring Scenic Area

2.2　雅安白马泉气溶胶中天然源标志物分析

采样期间样品的 OC、EC 质量浓度、有机物浓度水平的测定结果见表 1.

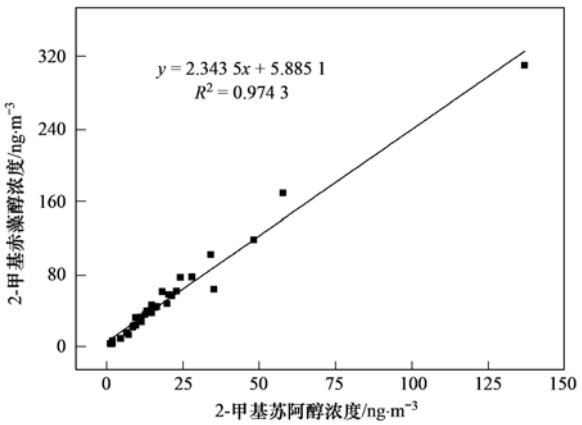
2.2.1　异戊二烯光氧化产物

白马泉样品中一共检测出 6 种异戊二烯的光氧化产物,它们分别是:2-甲基丁四醇(2-甲基苏阿醇和 2-甲基赤藻醇)、异丁烯三醇(顺式-2-甲基-1, 3, 4-三羟基-1-丁烯、3-甲基-2, 3, 4-三羟基-1-丁烯和反式-2-甲基-1, 3, 4-三羟基-1-丁烯)、2-甲基甘油酸. 2 种光学异构体 2-甲基苏阿醇和 2-甲基赤藻醇之间有着良好的线性关系(见图 3). 异戊二烯可通过光氧化反应生成 C_5-羟基过氧自由基[10]、C_5-不饱和二醇[11]、C_5-环氧二醇[12]等诸多中间体产物,并进一步通过气相光化学氧化生成 2-甲基丁四醇,或经非均相传输途径,在颗粒相中于酸性条件下与 H_2O_2

表 1 白马泉风景区大气细颗粒物中 OC/EC、有机物平均浓度与浓度范围

Table 1 Average concentrations and concentration ranges of OC/EC and organic compounds in $PM_{2.5}$ aerosol samples collected at Baima Spring Scenic Area

化合物/ng·m^{-3}	24 h(n=10)		日间 12 h(n=11)		夜间 12 h(n=13)	
	平均值	浓度范围	平均值	浓度范围	平均值	浓度范围
2-甲基苏阿醇	16.2	6.6~34.2	30.1	1.6~136.8	15.5	1.2~57.7
2-甲基赤藻醇	47.1	16.2~102.6	73.9	3.8~311.2	41.5	3.8~170.1
2-甲基丁四醇	63.3	22.8~136.8	104.0	5.4~448.0	57.0	5.1~227.9
2-甲基甘油酸	4.4	0.7~8.9	7.9	0.7~28.5	2.9	0.5~6.8
异丁烯三醇	45.0	21.2~106.7	97.0	3.7~487.2	36.6	n.d.~199.6
异戊二烯氧化产物总和	111.3	44.0~205.4	196.6	9.1~949.2	95.9	5.1~434.3
3-羟基戊二酸	5.0	0.5~9.4	6.3	1.0~11.2	4.8	1.2~10.3
降蒎酸	4.1	n.d.~28.7	1.7	n.d.~13.0	5.6	n.d.~55.0
3-甲基-1,2,3-丁三酸	5.3	0.8~13.0	5.9	1.5~10.8	5.0	1.2~18.7
α-/β-蒎烯氧化产物总和	14.4	1.6~43.6	10.6	n.d.~26.0	14.8	3.1~73.7
苹果酸	54.6	19.3~134.1	112.2	20.4~637.7	84.0	5.5~468.6
2-羟基戊二酸	11.4	1.3~20.9	18.9	3.5~37.8	14.1	4.6~29.1
OC/μg·m^{-3}	15.8	9.2~31.7	16.7	10.6~25.5	11.5	5.9~20.5
EC/μg·m^{-3}	1.6	0.8~3.6	1.9	0.8~5.0	1.4	0.6~3.2



包括 24 h、日间、夜间样品

图 3 白马泉风景区大气细粒子中 2-甲基赤藻糖醇与 2-甲基苏阿糖醇相关性分析

Fig. 3 Correlation between 2-methylerythritol and 2-methylthreitol in $PM_{2.5}$ aerosol samples collected at Baima Spring Scenic Area

反应,生成 2-甲基丁四醇[13]. 此外,Wang 等[12]推测在酸催化的情况下,C_5-环氧二醇还可开环重排,生成异丁烯三醇. 由于以上反应的同时存在,笔者发现 2-甲基丁四醇与异丁烯三醇在日间样品和夜间样品均呈现良好的相关性(见图 4).

样品测定结果显示,不同异戊二烯光氧化产物在日间的浓度均高于其在夜间的浓度,显示出一致的昼夜变化规律(见表 1). 原因是夏季植物生理活动旺盛,释放大量的异戊二烯,同时,日间的气温与光照条件也更有利于二次光化学氧化产物的生成. 此次检出的异戊二烯光氧化产物的浓度明显高于欧洲一些森林地区的报道,如芬兰的 Hyytiälä[14](2004 年夏季,PM_1 中异戊二烯氧化产物平均浓度为 50.9 ng·m^{-3}),德国的 Jülich[15](2003 年夏季,$PM_{2.5}$ 中异戊二烯氧化产物平均浓度为 20.5 ng·m^{-3});接近于 Fu 等[6]2006 年初夏在泰山顶监测的水平(2006-05-28~2006-06-28,异戊二烯氧化产物日间与夜间平均浓度分别为 161 和 180 ng·m^{-3});此外,低于 Claeys 等[16]在巴西 Rondônia 的测定结果(2002-09-09~2002-10-08,$PM_{2.5}$ 中,2-甲基丁四醇与异丁烯三醇的浓度和平均值为 238 ng·m^{-3}). 白马泉茂密的阔叶林,适宜的气候下当地植物排放异戊二烯量显著,并容易反应生成二次氧化产物,天然排放与人为排放物之间的反应也会加剧二次有机气溶胶在区域范围内浓度的抬升[7].

2.2.2 α-/β-蒎烯光氧化产物

α-/β-蒎烯是自然界中排放量最大的单萜. 本研究中检测出了 α-/β-蒎烯的三种氧化产物,即 3-羟基戊二酸、降蒎酸和 3-甲基-1,2,3-丁三酸. α-/β-蒎烯氧化产物在 24 h、日间和夜间的样品中的平均浓度分别为:14.4、10.6 和 14.8 ng·m^{-3}.

白马泉风景区以常绿阔叶林为主,随着海拔高度的抬高,依次出现阔叶落叶混交林与阔叶落叶针叶混交林. 以阔叶林为主的森林主体,其气溶胶中异戊二烯氧化产物的质量浓度远高于 α-/β-蒎烯氧化产物. 本研究检测到的 α-/β-蒎烯氧化产物低于芬兰南部森林 Hyytiälä 24 h PM_1 中 α-/β-蒎烯氧化产物的平均浓度 65 ng·m^{-3}[17],也低于 Fu 等[6]于 2006

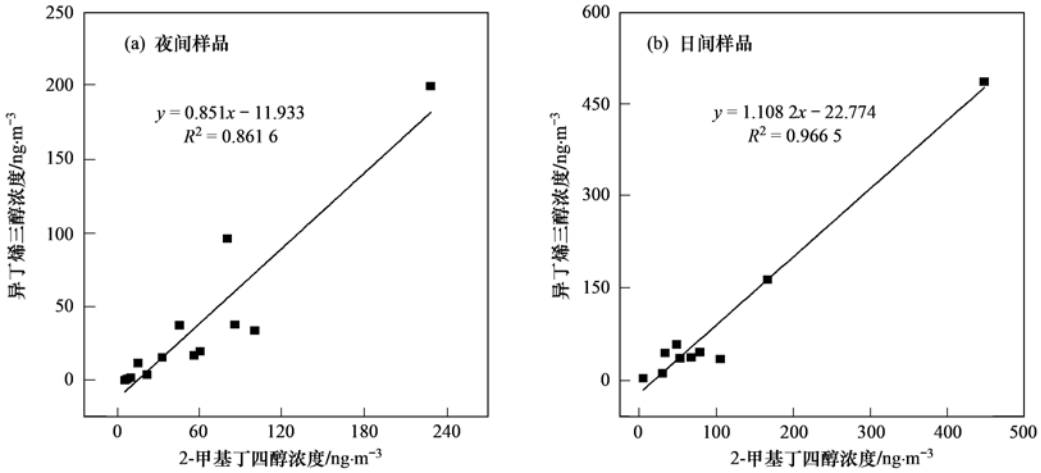


图 4　白马泉风景区日间与夜间细颗粒物样品中 2-甲基丁四醇与异丁烯三醇相关性分析

Fig. 4　Correlation between 2-methyltetrols and C_5-alkene triols in daytime and nighttime fine particle aerosol samples

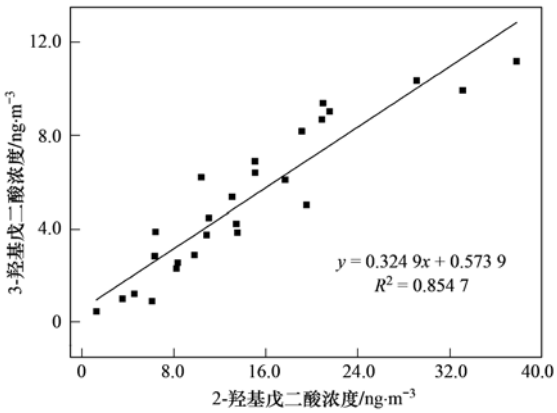
年夏季在泰山顶的监测结果较为接近(日间和夜间平均浓度分别为 33 和 27 ng·m^{-3}). 有研究表明,降蒎酸、蒎酸、蒎诺酸、降蒎诺酸等为 α-/β-蒎烯降解的初级产物,在距离排放树种越近的区域新鲜的二次有机气溶胶中含量更高; 而 3-羟基戊二酸、3-甲基-1,2,3 - 丁三酸则代表的是更为老化的气溶胶中 α-/β-蒎烯光氧化产物[7]; 本研究的 24 h $PM_{2.5}$ 样品中,降蒎酸/(3-羟基戊二酸 + 3-甲基-1,2,3-丁三酸)的浓度比值为 0.40. 这说明研究区域距离集中排放 α-/β-蒎烯的树种有一定的距离. 此外,降蒎酸呈现出夜高昼低的变化趋势,而 3-羟基戊二酸、3-甲基-1,2,3-丁三酸均呈现昼高夜低. 原因推测为前者在夜间温度较低时更容易进入颗粒相,而后者的生成需多步的光氧化反应,而更多地在白天完成.

2.2.3　小分子羧酸

苹果酸是天然环境下常见的小分子羧酸. 苹果酸被认为是众多天然源和人为源二次有机组分在气溶胶中的多步降解产物[13]. 本研究中苹果酸在 24 h 和日间及夜间样品中的平均浓度分别为:54.6、112.2 和 84.0 ng·m^{-3}. 2-羟基戊二酸通常被认作不饱和脂肪酸的光降解产物[16]. 烟雾箱实验证明3-羟基戊二酸是 α-/β-蒎烯光氧化产物蒎酸等进一步光化学反应,开环断链多步反应产物之一[18]. 本研究中发现,2-羟基戊二酸与 3-羟基戊二酸有着较好的相关性(如图 5). 两者良好的相关性可能显示着 2-羟基戊二酸与 3-羟基戊二酸两者在大气中的来源或生成反应条件有很多共同之处.

2.3　气溶胶天然源二次组分的影响因素

在大气环境中,SOA 是在开放的自然环境背景



包括 24 h、日间、夜间样品

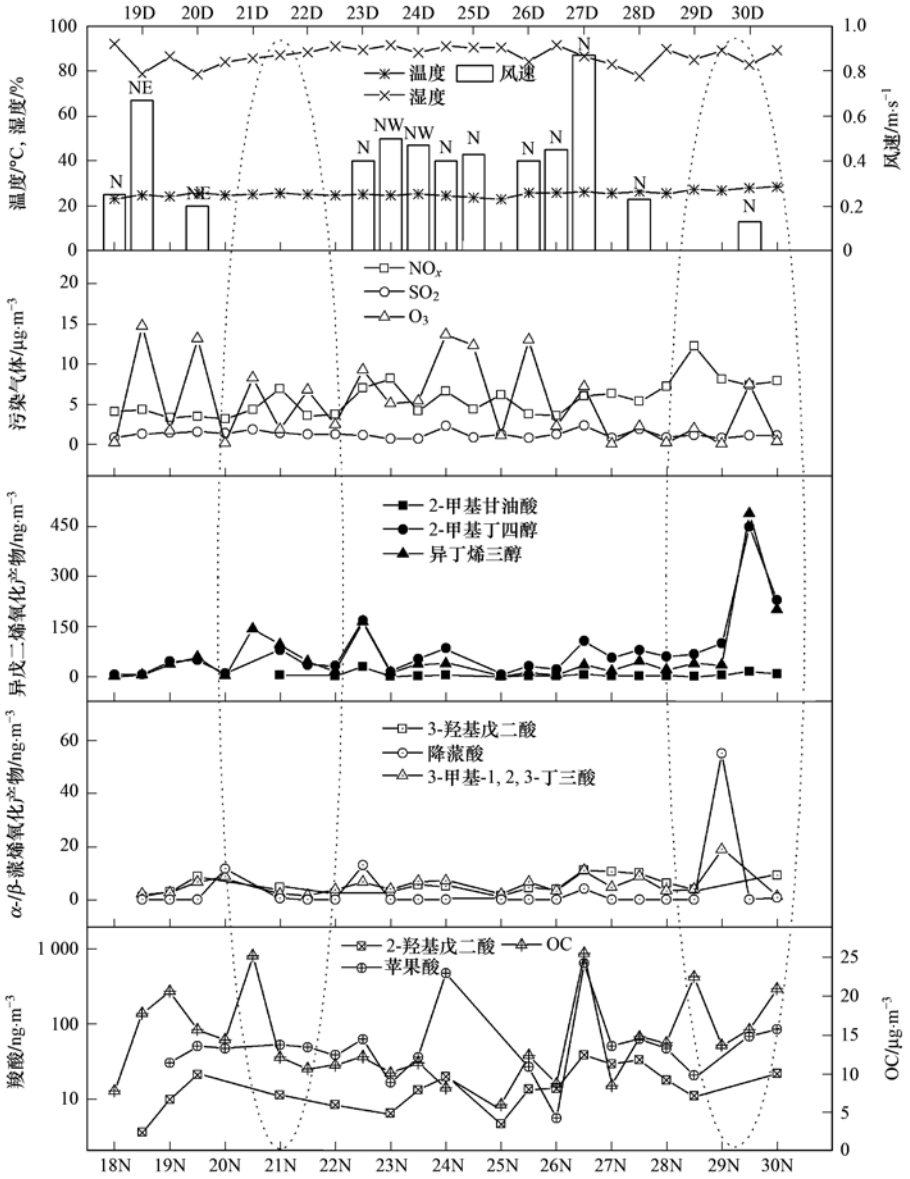
图 5　白马泉风景区大气细粒子中 2-羟基戊二酸与 3-羟基戊二酸相关性分析

Fig. 5　Correlation between 2-hydroxyglutaric acid and 3-hydroxyglutaric acid in fine particle aerosol samples

下生成的. 因此温度、相对湿度、风速、风向以及气溶胶组分和水都可能影响到 VOCs 的光氧化过程和 SVOCs(半挥发性有机物)气-粒分配的过程,从而影响 SOA 的产量[19]; 不同的环境因子在采样过程的变化趋势以及检测的二次有机气溶胶组分在采样期间的昼夜浓度变化见图 6.

2.3.1　大气污染气体的影响

采样期间环境中 SO_2、NO_x 和 O_3 的浓度变化范围分别为: 0.7 ~ 2.3、3.2 ~ 12.2、n.d. ~ 14.6 μg·m^{-3},三种气体的平均浓度分别为:1.2, 5.6 和 5.2 μg·m^{-3},其中 O_3 的浓度日间明显高于夜间(见图 6). 同时,当地同期检测的氨气的浓度非常高,采样期间氨气的浓度变化范围为 n.d. ~ 549.4



D-日间样品,N-夜间样品; 采样时间:2010 年 7 月 18 ~ 30 日

图 6 采样期间二次有机气溶胶组分的昼夜变化趋势及与环境气象因子(温度、相对湿度、风速、风向)的关联

Fig. 6 Diel trend of secondary organic tracers during sampling periods and their relationship with meteorological data (temperature, relative humidity, wind direction and wind speed)

$\mu g \cdot m^{-3}$,平均浓度为 163.7 $\mu g \cdot m^{-3}$[20],大气处于一种弱氧化气体氛围中. 此次研究获取的 24 h $PM_{2.5}$ 样品中异丁烯三醇的平均浓度为 45.0 $ng \cdot m^{-3}$. Claeys 等[16]在巴西 Rondônia 监测旱季、过渡季与雨季气溶胶中异丁烯三醇的浓度分别为 42、29 和 6.3 $ng \cdot m^{-3}$; Fu 等[6]于 2006 年夏季监测泰山顶大气气溶胶中异丁烯三醇的日间与夜间平均浓度均为 18 $ng \cdot m^{-3}$. 本研究监测的数据接近于巴西 Rondônia 旱季监测的浓度. 异丁烯三醇是在低 NO_x 条件下异戊二烯反应生成的氧化产物,采样期间大气中较低的 NO_x 浓度与弱氧化性能的环境氛围可能是在当地检测到较高浓度异丁烯三醇的重要原因.

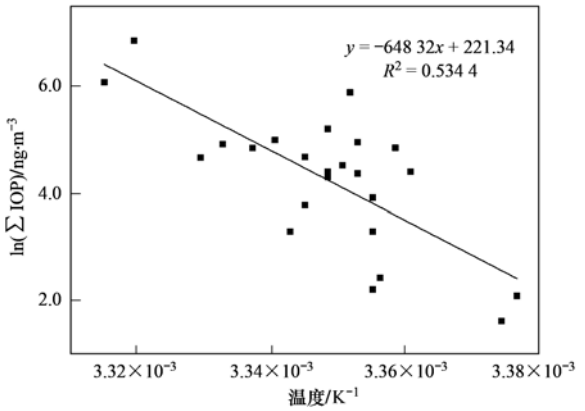
Surratt 等[21]通过烟雾箱实验推断,2-甲基甘油酸为异戊二烯在高 NO_x 浓度下通过反应生成羟基 2-甲基丙烯过氧硝酸酯(methacryloylperoxynitrate, MPAN)而后降解生成的氧化产物. 2-甲基甘油酸是大气异戊二烯在较高的 NO_x 浓度下反应生成的主要氧化产物. 本研究中监测到的 NO_x 浓度较低,日间与夜间气溶胶中 2-甲基甘油酸的平均浓度分别为 7.9 和 2.9 $ng \cdot m^{-3}$,在同期监测的总异戊二烯氧化产物中所占的份额较低,体现了大气污染气体对 SOA 成分分布的影响.

2.3.2　温度、湿度的影响

温度的变化将带来 SOA 产量的变化，通过对数据的分析，我们发现异戊二烯光氧化产物质量浓度的对数值与温度的倒数呈负相关性（如图 7，$P < 0.01$），形式类似于阿累尼乌斯方程式化学反应速率与温度的关系，即：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中，k 为反应速率常数，A 为反应的频率因子，对一确定的化学反应是一常数；E_a 为反应活化能. 上述的关联说明植物排放异戊二烯及其在大气中的光化学反应直接受到温度的影响，温度是控制这一反应过程的重要的影响因子.



包括日间、夜间样品；∑IOP：总异戊二烯氧化产物

图 7　日间样品与夜间样品中异戊二烯光氧化物浓度与温度的关联

Fig. 7　Correlation between total isoprene oxidation products and temperature in daytime and nighttime aerosol samples

湿度对 SOA 生成过程的影响主要表现在大气化学反应中，由于水分子作为反应物的直接参与，改变了气相化学反应机制；同时，由于气溶胶的吸湿特性，颗粒相中水的存在会改变参与分配的物种在颗粒相中的活度，从而影响后续反应中生成的 SVOCs（semi volatile organic compounds，半挥发性有机物）的气-粒分配的过程，进而改变颗粒相中有机物的浓度. 最近，Surratt 等[21]报道在烟雾箱实验中，异戊二烯光氧化产物异丁烯三醇/2-甲基丁四醇的质量比值受反应环境湿度的显著影响，在相对湿度较高的条件下，产物中异丁烯三醇的产率甚至可以高于同一反应下 2-甲基丁四醇的产率. 白马泉风景区长时间的较高的环境相对湿度，更有利于异丁烯三醇的生成. 较高的相对湿度同时也利于很多其他的气溶胶有机物组分的生成，可能导致区域内气溶胶中有机物（有机碳）的浓度偏高.

2.3.3　风速、风向的影响

采样期间的主要风向是顺着河谷的北风，且风速较小（$<1.2\ m\cdot s^{-1}$）. 从图 6 中可以清晰地看到，在异戊二烯与 α-/β-蒎烯氧化产物浓度较高的 2 个时间段，风速基本为零；相反，在风速较大时，BSOA 浓度有明显减小的趋势. 采样期间，采样点附近风速较小或者无风不利于颗粒物的扩散，出现了气溶胶中有机组分的积累，特殊的沟谷地形不利于当地 SOA 的扩散，也是当地 SOA 监测含量较高的原因之一.

3　结论

（1）选择于 2010 年夏季在雅安白马泉风景区采集颗粒物样本，研究其大气中二次有机气溶胶组成，24 h $PM_{2.5}$ 样本中，监测得到的总的异戊二烯光氧化产物（2-甲基丁四醇、异丁烯三醇和 2-甲基甘油酸）的浓度与总的 α-/β-蒎烯氧化产物（降蒎酸、3-羟基戊二酸和 3-甲基-1，2，3-丁三酸）的浓度分别为 111.3 和 14.4 $ng\cdot m^{-3}$. 除降蒎酸呈现夜高昼低之外，所研究的其他天然源二次有机气溶胶组分均呈现昼高夜低的规律.

（2）白马泉风景区聚集了较高浓度的天然源二次有机物，其原因可能与当地植被、气候、地形及大气污染状况有关. 温度是影响异戊二烯光氧化产物生成的重要影响因子；污染气体的种类和浓度水平影响着异戊二烯光氧化反应的进行途径与产物种类的分布；相对湿度较高促进了一些二次有机气溶胶组成的形成，采样期间较低的风速与白马泉沟谷型的地貌加剧了这一区域气溶胶有机物的聚集.

参考文献：

[1] 汪午，王省良，李黎，等. 天然源二次有机气溶胶的研究进展[J]. 地球化学，2008，**37**(1)：77-86.

[2] 赵燕. 挥发性有机化合物大气反应机理的理论研究[D]. 济南：山东大学，2008.

[3] 白志鹏，李伟芳. 二次有机气溶胶的特征和形成机制[J]. 过程工程学报，2008，**8**(1)：202-208.

[4] 谢绍东，田晓雪. 挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制[J]. 化学进展，2010，**22**(4)：727-733.

[5] Wang W，Wu MH，Li L，*et al*. Polar organic tracers in $PM_{2.5}$ aerosols from forests in eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2008，**8**(24)：12435-12460.

[6] Fu P Q，Kawamura K，Kanaya Y，*et al*. Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai，Central East China [J].

Atmospheric Environment, 2010, **44**(38): 4817-4826.

[7] Ding X, Wang X M, Zheng M. The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(6): 1303-1311.

[8] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 969-975.

[9] Wan E C H, Yu J Z. Analysis of sugars and sugar polyols in atmospheric aerosols by chloride attachment in liquid chromatography/negative ion electrospray mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(7): 2459-2466.

[10] Claeys M, Graham B, Vas G, *et al*. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. Science, 2004, **303**(5661): 1173-1176.

[11] Ruppert L, Becker K H. A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C_5-unsaturated diols [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(10): 1529-1542.

[12] Wang W, Kourtchev I, Graham B, *et al*. Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2-methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, **19**(10): 1343-1351.

[13] Claeys M, Wang W, Ion A C, *et al*. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(25): 4093-4098.

[14] Kourtchev I, Ruuskanen T, Maenhaut W, *et al*. Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, **5**(10): 2761-2770.

[15] Kourtchev I, Warnke J, Maenhaut W, *et al*. Polar organic marker compounds in $PM_{2.5}$ aerosol from a mixed forest site in western Germany [J]. Chemosphere, 2008, **73**(8): 1308-1314.

[16] Claeys M, Kourtchev I, Pashynska V, *et al*. Polar organic marker compounds in atmospheric aerosols during the LBA-SMOCC 2002 biomass burning experiment in Rondônia, Brazil: sources and source processes, time series, diel variations and size distributions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(19): 9319-9331.

[17] Kourtchev I, Ruuskanen T M, Keronen P, *et al*. Determination of isoprene and α-/β-pinene oxidation products in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland: diel variations and possible link with particle formation events [J]. Plant Biology, 2008, **10**(1): 138-149.

[18] Claeys M, Szmigielski R, Kourtchev I, *et al*. Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α-pinene [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(5): 1628-1634.

[19] 赵喆. α-蒎烯氧化生成二次有机气溶胶的实验研究 [D]. 北京: 清华大学, 2008.

[20] Li L, Dai D J, Zhao M, *et al*. Level and transformation characterization of atmospheric Ammonia [A]. In: International communication science association, international conference on energy and environment[C]. Shenzhen: IEEE, 2011. 278-281.

[21] Surratt J D, Chan A W H, Eddingsaas N C, *et al*. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2010, **107**(15): 6640-6645.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 4

Apr. 15, 2012

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO_2 by Carbon Isotope Composition ····· LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, *et al.* (1041)

Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation ····· LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, *et al.* (1050)

Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing ····· YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, *et al.* (1057)

Secondary Organic Tracers in Summer $PM_{2.5}$ Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province ····· DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, *et al.* (1063)

Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust ····· QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, *et al.* (1071)

Platanus orientalis Foliar N% and $\delta^{15}N$ Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area ····· WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)

Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters ····· XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, *et al.* (1086)

Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake ····· GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, *et al.* (1091)

Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed ····· HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, *et al.* (1098)

Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River ····· CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)

Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring ····· ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, *et al.* (1114)

Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China ····· XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, *et al.* (1122)

Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period ····· GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, *et al.* (1129)

Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms ····· XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, *et al.* (1136)

Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservior Area ····· WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, *et al.* (1144)

Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall ····· LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, *et al.* (1152)

Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City ····· LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, *et al.* (1159)

Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir ····· ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, *et al.* (1167)

Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir ····· AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, *et al.* (1176)

Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta ····· LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, *et al.* (1182)

Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake ····· JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, *et al.* (1189)

Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay ····· ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India ····· PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, *et al.* (1204)

Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain ····· ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, *et al.* (1209)

Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System ····· TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, *et al.* (1216)

Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant ····· YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)

Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation ····· YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, *et al.* (1227)

Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment ····· WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, *et al.* (1234)

Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process ····· QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, *et al.* (1241)

Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite ····· ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, *et al.* (1247)

Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta_2O_5 ····· ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, *et al.* (1252)

Degradation of Prometon by O_3/H_2O_2 ····· LI Shao-feng, SUN Chu (1260)

Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO_2 Photocatalyst ····· SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, *et al.* (1267)

Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China ····· ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, *et al.* (1272)

Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A^2/O System ····· WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, *et al.* (1278)

Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System ····· ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, *et al.* (1283)

Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor ····· LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, *et al.* (1288)

Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment ····· WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, *et al.* (1293)

Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal ····· LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, *et al.* (1299)

Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (*nosZ*) ····· WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, *et al.* (1306)

Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifer by Ultraviolet Mutagenesis ····· YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, *et al.* (1313)

Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain ····· CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, *et al.* (1318)

Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow ····· WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)

Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure ····· MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, *et al.* (1331)

Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils ····· WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, *et al.* (1339)

Quantifying Rice (*Oryza sativa* L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ^{14}C Labeling ····· NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, *et al.* (1346)

Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields ····· WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)

Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils ····· MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, *et al.* (1361)

Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils ····· HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, *et al.* (1369)

Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads ····· MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, *et al.* (1376)

Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste ····· YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, *et al.* (1383)

Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation ····· LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, *et al.* (1389)

Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill ····· FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)

Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area ····· YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, *et al.* (1404)

《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）

2012 年 4 月 15 日　33 卷　第 4 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 4　Apr. 15, 2012

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：70.00 元　　国外发行代号：M 205

国 内 外 公 开 发 行