

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序 陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展 陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究 潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析 潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟 王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究 王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估 张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究 陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染来源研究 王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估 张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素 刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性 胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应 隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征 杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响 刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异 孔祥胜, 祁士华, 孙寿, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究 马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 刘吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源 周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估 武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究 裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征 刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市市灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析 廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究 张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征 朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 孔建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究 周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究 沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为 肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究 孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究 李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究 陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究 王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究 郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究 谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测 季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究 王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氨水处理 庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究 钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究 季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中的降解的影响 宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究 陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为 王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究 江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨 毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析 傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录 (4434)
《环境科学》征订启事(4099) 《环境科学》征稿简则(4166) 信息(4180, 4219, 4225, 4275) 专辑征稿通知(4172)

贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究

张军科, 王跃思*, 吴方堃, 孙杰

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 为研究中国西南地区大气中挥发性有机物(VOCs)区域性本底浓度和变化特征, 利用不锈钢瓶采样、三步冷冻浓缩进样-气相色谱/质谱联用技术(GC/MS), 测定了贡嘎山大气本底站大气中的 VOCs 组成、浓度及季节变化, 并利用 PCA (principal component analysis) 受体模型对大气中 VOCs 来源进行了初步分析. 结果表明, 贡嘎山地区 TVOCs 和 NMHCs 的年平均浓度(体积分数)分别为 $9.40 \times 10^{-9} \pm 4.55 \times 10^{-9}$ 和 $7.73 \times 10^{-9} \pm 4.43 \times 10^{-9}$, 且两者的最高和最低浓度都出现在同一次采样. 在 TVOCs 中, 芳香烃所占比例最大, 为 37.3%, 烷烃(30.0%)和卤代烃(19.8%)次之, 烯烃的比例最低, 为 12.9%. 通过 PCA 受体模型分析发现, 贡嘎山地区大气中 VOCs 的主要来源可以归结为交通源、生物源和燃烧源. 贡嘎山地区大气中 TVOCs 呈现明显的季节变化, 变化特征为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季, 秋季和冬季大气中的 TVOCs 浓度分别极显著 ($P < 0.01$) 和显著地高于夏季 ($P < 0.05$), 由于光化学性质的差异, 4 种类型的 VOCs 季节变化也呈现出不同的特征. 异戊二烯是生物源的重要排放物, 其排放速率与大气温度呈指数相关, 在 20℃ 以上随着温度的升高排放速率明显增强, 其最高和最低值分别出现在夏季的下午和冬季的上午. 与其他地区的研究结果相比, 贡嘎山地区 TVOCs 的排放处于中等水平, 有着明显的本底站排放特征.

关键词: 挥发性有机物; 季节变化; PCA 受体模型; 异戊二烯; 贡嘎山本底站

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4159-08

Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station

ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, SUN Jie

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) play important roles in the atmosphere as precursors of secondary air pollutants. The regional background concentrations and variation characteristics of VOCs in the atmosphere of southwestern China were studied. Meanwhile, a receptor model based on principal component analysis (PCA) was used to identify the major sources of VOCs. Weekly samples were collected in 2007 in the Gongga Mountain base station and analyzed with a three-stage preconcentration method coupled with GC-MS. The annual mean concentration of TVOCs and NMHCs were $9.40 \times 10^{-9} \pm 4.55 \times 10^{-9}$ and $7.73 \times 10^{-9} \pm 4.43 \times 10^{-9}$, respectively. Aromatic hydrocarbons provided the largest contribution to TVOCs (37.3%), follow by alkanes (30.0%) and halogenated hydrocarbons (19.8%), the smallest contribution was from alkenes (12.9%). Three major sources were resolved by the receptor model, traffic sources, biogenic sources and combustion sources. The seasonal variation of TVOCs in this area was obviously, and the order was autumn > winter > spring > summer. TVOCs concentration in autumn was very significantly higher than that in summer ($P < 0.01$). The seasonal variation of the four types of VOCs showed different characteristics due to the differences in photochemical properties. Isoprene emissions were from biogenic sources. Regression analysis revealed a good exponential relationship between the isoprene concentration and temperature. High temperatures increased the isoprene concentrations. However, the isoprene concentration remained constant when the ambient air temperature was below 20°C. The TVOCs in Gongga Mountain were at a medium level comparing with the results of other regions, and there was a clear background station emission characteristic.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); seasonal variation; PCA receptor model; isoprene; Gongga Mountain base station

挥发性有机物(VOCs)是近地层大气的重要组成部分,它主要通过人为源(化石燃料和生物燃料的燃烧、汽车尾气、溶剂利用、石油冶炼等)和自然源(植被和海水等)进入大气,在对流层大范围的化学过程中起着重要作用^[1]. NMHCs 是臭氧形成的主要前体物,在臭氧的光化学形成中作用重大,其中的一些物质还具有致毒和致癌的特性^[2]. 因此,对 VOCs 的研究很早就引起了诸多学者的关注,尤其是近年来城市大气污染的加重,在很大程度上促进

了对大气中 VOCs 更加广泛和深入的研究. 然而,目前的多数研究主要是针对于大城市,如我国的相关研究主要集中在京津冀^[3,4]、珠江三角洲^[5,6]等存在超大城市的区域,而对于背景地区或本底站的

收稿日期: 2012-02-27; 修订日期: 2012-04-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05100100); 北京市科技计划公益应用项目(D09040903670902); 环境保护公益性行业科研专项(201009001)

作者简介: 张军科(1987~),男,博士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: zhangjunke@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

研究还不多。然而,对这些地区大气中 VOCs 的研究却有着重要意义。首先,通过对这些区域的研究可以有效评价人类社会对环境的影响程度;其次,生物源排放是全球大气中 VOCs 的主要来源,其排放量是人为源的 10 倍还多^[7],因此对这些地区的研究还能为人类研究生物源 VOCs 的排放提供丰富资料。

贡嘎山地处于我国西南地区,是 5 个重要的大气本底站之一。截至目前,对该地区大气中的 VOCs 的研究还非常少。本研究以贡嘎山本底站为对象,对该地区大气中 TVOCs 的组成、季节变化和主要来源进行了分析,并对异戊二烯进行了针对性分析,最后与其他背景地区或本底站以及城市的研究结果进行了对比。

1 材料与方法

1.1 采样点、采样时间及方法

本实验采样设在中国生态系统研究网络(CERN)贡嘎山森林生态系统定位站的标准气象场(102°00'E,29°33'N,海拔 1640.0 m)。该站位于海螺沟风景区,是 2002 年中国科学院建立的 5 个大气本底观测站之一(另有东北长白山、华南鼎湖山、华北兴隆和西北的阜康站),气候属于温带高原气候,年平均气温为 12.9℃,年降雨量为 1 113.7 mm,从河谷到山顶发育了从亚热带到寒带的完整的气候和植被垂直带谱,既是青藏高原东部高山深谷地区自然垂直带的优势带,也是该地区森林资源最集中、丰富的地区,是中国第二大林区的主要组成部分,主要的植被类型为针叶、阔叶林。

人工操作真空采样泵,通过 0.635 cm 泰氟龙采样管将气体样品抽入特制 1 L 采样钢瓶,待压力达到 413.9 kPa 后,关闭钢瓶,再关闭泵。用专用包装箱送至大气分中心分析,从采样到分析存贮时间不超过 1 个月,同时记录气象参数,如风向、风速、温度、相对湿度和天气条件。采样从 2007 年 1 月 9 日开始,至 2008 年 1 月 1 日结束,每隔 7 d 取样,每采样日分别于 08:00、14:00 采样,每次采集样品 2 瓶(包括 1 个平行样品)。

1.2 分析方法

本实验样品分析采用预浓缩仪(Entech 7100A)和气相色谱/质谱联用技术,具体过程为:用 1 L 玻璃钢注射器抽取 500 mL 样品,然后使用 Entech 7100A 三步预浓缩进样系统进样。第一步,样品首先进入 Module1 冷阱,Module1 冷阱冷冻温度为

-165℃,解吸温度 20℃,此步浓缩过程可去除空气的主要成分氮气、氧气和少量的氩气。第二步,由 Module1 解吸出的气体物质在 -50℃ 下再次富集浓缩于 Module2 中,解吸温度 200℃,去除微量水分和二氧化碳。第三步,样品被冷冻在聚焦冷阱(Module3)中,温度为 -150℃。聚焦冷冻完毕后,Module3 快速升温至 60℃ 以上,使冷冻在毛细柱头的 VOCs 迅速气化,在氦载气的推动下,解吸进入色谱仪(GC)的毛细柱得到分离,随后进入质谱检测器(MSD)检测。

色谱条件:色谱柱采用 HP-5MS 非极性毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),初始温度为 -35℃,停留 5 min,以 8℃·min⁻¹的速率升到 100℃ 停留 1 min,然后以 15℃·min⁻¹的速率升到 250℃,全程运行 32 min;高纯氦气(99.999%)作为载气,经过滤脱氧进一步净化;恒压模式,柱前压 137 kPa;传输线温度为 200℃。

质谱条件:质谱检测器的离子源类型为电子轰击电离(EI),电离能量为 70 eV,离子源温度 200℃,全扫描方式,扫描范围为 20~200 u。

数据定性:定性分析根据质谱特征离子及相对保留时间来进行样品的定性,并且与工作站中的 NIST 库相比较,其吻合度要达到 85% 以上。

定量分析:利用外标法定量,标线是利用静态配气法将浓度为 100 × 10⁻⁹的 TO-14 制成 2 × 10⁻⁹、4 × 10⁻⁹、6 × 10⁻⁹、8 × 10⁻⁹、10 × 10⁻⁹、20 × 10⁻⁹、40 × 10⁻⁹等 7 个不同的浓度,每个浓度进样 3 次,每个浓度的 RSD < 20%,取平均保留时间和平均响应值建立标准曲线。

1.3 统计分析

采用 Excel 2003 软件作图。实验数据统计分析及主成分分析(PCA)采用 SPSS 16.0 软件,用 ANOVA(analysis of variance, LSD 检验法)进行方差分析,比较差异的显著性。

2 结果与讨论

2.1 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的浓度特征

在贡嘎山本底站共检测出 45 种痕量挥发性有机污染物。其中包括 14 种烷烃、7 种烯烃、13 种芳香烃和 11 种卤代烃。由于本实验方法所限,C₁~C₃ 类物质未能检出;一些极性较强的羰基化合物由于检测用的色谱为弱极性也未能检出,检出的物质主要分布在 C₄~C₁₂。因此,本研究中的 VOCs 是指 C₄~C₁₂ 的烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃,TVOCs 是指

4 类 VOCs 物质浓度的总和, NMHCs 是指 TVOCs 中不包括卤代烃时其他物质的总量, 即烷烃、烯烃和芳香烃的总浓度。

贡嘎山地区大气中检出物质浓度的平均值及标准偏差见表 1。观测期间, 该地区大气中 45 种目标化合物的平均浓度为 $0.01 \times 10^{-9} \pm 0.03 \times 10^{-9} \sim 0.98 \times 10^{-9} \pm 0.53 \times 10^{-9}$ 。TVOCs 年平均浓度为 $9.40 \times 10^{-9} \pm 4.55 \times 10^{-9}$, 最高值为 31.94×10^{-9} , 最低值为 3.47×10^{-9} 。与 Mao 等^[8]对泰山的研究相比(年平均浓度为 $6.95 \times 10^{-9} \pm 5.71 \times 10^{-9}$), 贡嘎山地区 TVOCs 平均浓度较高。贡嘎山地区 NMHCs 的年平均浓度为 $7.73 \times 10^{-9} \pm 4.43 \times 10^{-9}$, 最高值和最低值分别为 30.42×10^{-9} 和 2.90×10^{-9} , 此值远低于 Tang 等^[9]对鼎湖山 NMHCs 的研究结果, 该学者通过测定 2001 年大气中 NMHCs 的含量, 发现鼎湖山地区年平均浓度为 21.69×10^{-9} , 而所测的另一城市地区——广州市区大气 NMHCs 含量为 77.69×10^{-9} , 出现这种差异主要是因为: ① Tang 等^[9]所测 NMHCs 物质种类多于本研究的 34 种, 达到了 47 种, 包括了 C₂ 和 C₃ 的烷烃、烯烃以及本研究未检测出的一些物质; ② 鼎湖山比贡嘎山更靠近城市地区, 受到人为污染影响较大。

表 1 贡嘎山本底站 VOCs 平均浓度

Table 1 Average concentrations of VOCs samples in the air of Gongga Mountain

名称	浓度 $\times 10^{-9}$	名称	浓度 $\times 10^{-9}$
1-丁烯	0.75 \pm 0.93	庚烷	0.08 \pm 0.09
丁烷	0.64 \pm 0.87	甲苯	0.53 \pm 0.34
反-2-丁烯	0.09 \pm 0.18	3-甲基庚烷	0.07 \pm 0.05
顺-2-丁烯	0.06 \pm 0.09	1,1,2-三氯乙烷	0.03 \pm 0.04
2-甲基-1-丁烯	0.02 \pm 0.02	辛烷	0.08 \pm 0.07
异戊烷	0.58 \pm 0.70	四氯乙烷	0.02 \pm 0.04
F11	0.29 \pm 0.06	氯苯	0.02 \pm 0.04
正戊烷	0.34 \pm 0.72	乙苯	0.28 \pm 0.57
异戊二烯	0.19 \pm 0.23	间、对二甲苯	0.24 \pm 0.42
F113	0.10 \pm 0.03	苯乙烯	0.12 \pm 0.10
二氯甲烷	0.25 \pm 0.19	邻二甲苯	0.42 \pm 1.22
2,3-二甲基丁烷	0.07 \pm 0.07	壬烷	0.12 \pm 0.08
2-甲基戊烷	0.23 \pm 0.19	异丙苯	0.01 \pm 0.03
3-甲基戊烷	0.27 \pm 0.29	正丙苯	0.01 \pm 0.03
正己烷	0.14 \pm 0.14	1-乙基-3-甲基苯	0.04 \pm 0.09
氯仿	0.45 \pm 0.58	1,3,5-三甲苯	0.01 \pm 0.03
1,1,1-三氯乙烷	0.02 \pm 0.03	1,2,4-三甲苯	0.06 \pm 0.16
1,2-二氯乙烷	0.08 \pm 0.06	1-乙基-2-甲基苯	0.03 \pm 0.08
苯	0.98 \pm 0.53	蒽烯	0.05 \pm 0.03
2-甲基己烷	0.18 \pm 0.13	邻二氯苯	0.40 \pm 0.36
2,3-二甲基戊烷	0.05 \pm 0.06	柠檬烯	0.03 \pm 0.07
3-甲基己烷	0.10 \pm 0.08	萘	0.84 \pm 0.59
三氯乙烯	0.01 \pm 0.03	TVOCs	9.40 \pm 4.55

通过对比 TVOCs 与 NMHCs 可以发现, 两者的最高值都出现在同一次采样的 08:00, 最低值都出现在同一次采样的 14:00。这主要是因为早晨太阳辐射较弱, 不利于大气中 VOCs 物质的光化学分解, 而且, 夜晚逆温层低, 不利于这些物质的扩散, 从而在早晨有着大量的积累; 而下午太阳辐射和温度都达到最高, OH 的浓度和边界层的高度达到最大, 非常有利于 VOCs 的光解和扩散。

2.2 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的组成和源分析

图 1 是贡嘎山地区的各类挥发性组分对 TVOCs 的贡献分布。可以看出, 贡嘎山地区主要挥发性有机物是芳香烃, 占到 TVOCs 浓度的 37.3%, 其次是烷烃和卤代烃, 所占比例分别为 30.0% 和 19.8%, 而含量最低的是烯烃, 其比例为 12.9%。

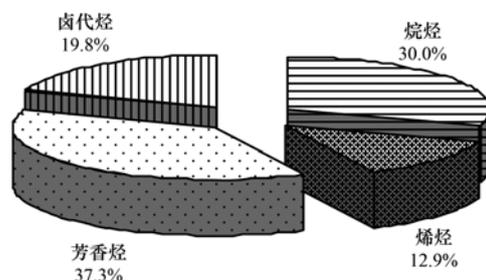


图 1 贡嘎山地区的各类挥发性组分对 TVOCs 的贡献

Fig. 1 Contributions of four main hydrocarbon classes to TVOCs concentrations in the air of Gongga Mountain

贡嘎山大气中所有烷烃类物质中, 含量较高的 3 种物质分别为丁烷、异戊烷和正戊烷, 所占比例分别为 21.7%、19.7% 和 11.5%。这 3 种物质是汽油^[2,10]与 LPG 挥发^[2,11]的主要排放物种; 而排在第 4 和第 5 的 3-甲基戊烷和 2-甲基戊烷在汽车尾气中占有一定的比例^[12]。可见贡嘎山地区大气中的烷烃主要来源于交通源。

贡嘎山地区浓度最大的烯烃是 1-丁烯, 占到总烯烃浓度的 62.5%, 依次为异戊二烯(15.9%)、反-2-丁烯(7.9%)。陈清美^[13]的研究表明, 1-丁烯来源广泛, 主要有燃料燃烧和垃圾焚烧等。Kurtenbach 等^[14]在研究交通源排放对德国 NMHCs 贡献时也表明, 交通隧道气体样品中反-2-丁烯和顺-2-丁烯含量丰富。因此, 1-丁烯和反-2-丁烯主要来源于当地的燃料燃烧和交通源排放。此外, 异戊二烯, 年平均含量为 $0.19 \times 10^{-9} \pm 0.23 \times 10^{-9}$, 主要来源于植被的排放。因此贡嘎山地区的烯烃主要来源于交通源、燃烧源和生物源三者的共同排放。

芳香烃是贡嘎山空气中含量最为丰富的物质,

浓度排在前 5 位的芳香烃类物质为苯、萘、甲苯、邻二甲苯和乙苯,所占比例分别为 27.4%、23.6%、14.8%、11.7% 和 7.7%。研究表明,无烟煤和秸秆燃烧烟气中会含有较高含量的萘^[15]。Olsson 等^[16]在研究软木块燃烧产物成分时也发现,萘的含量极高,仅次于苯。因此贡嘎山地区大气中高含量的萘有可能来源于煤或生物质的燃烧,而这两种燃料正是该地区居民日常生活利用的主要燃料类型。含量丰富的苯系物来源较广,甲苯、乙苯和二甲苯主要来自于溶剂、涂料的利用^[17],而苯主要来自于燃烧源^[10,18],4 种物质的共同排放源主要是汽车尾气^[10,19]。本研究中苯和甲苯都是含量较为丰富的物质,可以作为污染源的初步探究,一般将 B/T 的值为 0.5 作为判断污染物是否来自于机动车尾气排放^[20],而本研究中 B/T 的值为 1.86,此值高于汽车尾气排放的特征值,因此汽车尾气对这些物质的贡献有限。付琳琳^[15]研究中发现的燃煤源 B/T 范围为 1.6~2.6。因此,可以得知,贡嘎山地区的大气中苯和甲苯主要与该地区的燃煤源排放关系较大,汽车尾气的排放贡献较为有限。

在贡嘎山地区大气中,浓度排前两位的卤代烃类物质为氯仿和邻二氯苯,所占比例分别为 26.9% 和 24.0%。有研究表明,森林土壤中的生物作用可以产生大量氯仿^[21]。同时,生物质的燃烧也能产生挥发性卤代烃,如天然成因的森林大火能产生氯甲烷和二氯甲烷等^[22]。除此之外,城市中排放的卤代烃经过长距离输送可以到达本底站区域。因此贡嘎山地区大气中的卤代烃还可能受到城市氯氟烃工业和燃料燃烧,尤其是燃煤等源的影响。

利用 PCA 模型对贡嘎山地区大气中 VOCs 源进行进一步的解析与归纳。当 $n \geq m + 50$ (n 表示样本数, m 表示待分析的污染物的数量),可以得到稳定的 PCA 结果^[23]。本研究进行主成分分析的样本数据共有 104 个,选取了 15 种主要物质进行源解析,因此,满足主成分分析方法要求。这些物种的选择标准为:①在该地区大气中的含量较高且不易分解;②是一些污染源的特征排放物,如异戊二烯是生物源的主要排放物。按照特征值 > 1 的提取原则(Kaiser 标准),得到 5 个因子(表 2)。5 个因子的累计解释方差为 72.28%,表明主成分分析结果提取出了 VOCs 的主要信息。

在因子 1 中,异戊烷、2-甲基戊烷和 BTEX 的载荷较高,其中异戊烷是汽油挥发的主要成分^[2,10],而苯系物和 2-甲基戊烷等都是汽车尾气排放的主要

表 2 VOCs 的 PCA 分析¹⁾

VOCs 种类	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
1-丁烯					0.631
丁烷		0.396			0.389
异戊烷	0.552	0.586	0.400		
戊烷	0.425	0.524	0.349		
异戊二烯			0.523		
2-甲基戊烷	0.748	0.300			
3-甲基戊烷	0.332			0.393	
氯仿					
苯	0.471	0.301		0.520	
甲苯	0.772				
乙苯	0.783				
间、对二甲苯	0.794				
邻二甲苯	0.735				
邻二氯苯			0.361	0.547	
萘				0.526	
初始特征值	4.197	2.534	1.666	1.239	1.205
初始方差百分比/%	27.98	16.90	11.11	8.26	8.03
累积方差百分比/%	27.98	44.88	55.99	64.25	72.28
主要来源		交通源	生物源	燃烧源	

1)表中仅显示载荷 > 0.3 的值

产物^[10,19];因子 2 中同样含有戊烷和异戊烷,这两种物质是汽油挥发的主要成分^[2,10],因此前两种因子可以合称为交通源。因子 3 中的主要物质是异戊二烯,该物质是生物源的主要排放物,本研究在 2.4 节将进行详细的研究和分析。同时该因子中还包括了一定量的异戊烷和戊烷,这可能是因为这两种物质的挥发与异戊二烯一样对温度有很强的依赖性,尤其在夏季,高温在促进异戊二烯产生的同时也促进了这两种物质的挥发。因子 4 主要物质是萘和邻二氯苯,萘是煤或生物质燃烧的主要产物^[15];因子 5 主要含有 1-丁烯,此物质来源广泛,主要产生于燃烧过程,如燃料燃烧和垃圾焚烧等^[13],该因子可以认为是综合燃烧源,可以与因子 4 合称为燃烧源。

2.3 贡嘎山地区大气中 VOCs 浓度的季节变化

贡嘎山地区大气中 TVOCs 季节变化特征为秋季 $>$ 冬季 $>$ 春季 $>$ 夏季,秋季和冬季大气中的 TVOC 浓度分别极显著($P < 0.01$)和显著地高于夏季($P < 0.05$),如图 2 所示,这与其他学者的研究结果一致^[1,24]。如 So 等^[24]研究了 2000 年 11 月~2001 年 10 月香港 4 个地区 NMHCs 的季节变化情况,结果发现,所有地区 NMHCs 的最低值都出现在夏季,而最高值则出现在秋冬季节。光化学去除(主要是与 OH 反应)和大气混合层状态是决定 VOCs 季节变化的主要因子。在夏季,光照的增加,使大气中 OH 的浓度远高于冬季,而高含量的 OH 会加速 VOCs 的光化学去除;其次,夏季的混合层高度远高

于冬季,相对于冬季,此时地面所产生污染物能够在大气中得到更好的稀释,降低其在大气中的含量。

由于化学性质和源汇的差异,各类 VOCs 季节变化形式仍存在一定差异。通过分析可知,TVOCs 的最高值出现在冬季,主要由芳香烃决定 ($R^2 = 0.75, P < 0.01$),而最低值出现在夏季,则是烷烃和芳香烃的共同作用 ($R^2 = 0.84, P < 0.01$)。

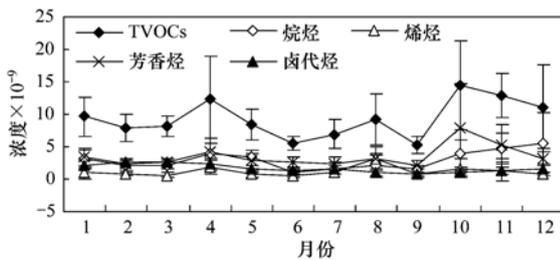


图2 TVOCs 与各类 VOCs 物质的季节变化

Fig. 2 Seasonal change of TVOCs and the four main hydrocarbon classes

烷烃和芳香烃是影响 TVOCs 季节变化的两类主要组成,因此其季节变化特征和引起的原因也与 TVOCs 相似,在此不再赘述。烷烃和芳香烃的最高值分别出现在冬季和秋季,平均浓度分别为 $3.61 \times 10^{-9} \pm 3.07 \times 10^{-9}$ 、 $5.34 \times 10^{-9} \pm 5.01 \times 10^{-9}$ 。而最低值都出现在夏季,分别为 $1.61 \times 10^{-9} \pm 1.17 \times 10^{-9}$ 、 $2.69 \times 10^{-9} \pm 0.86 \times 10^{-9}$ 。最高值极显著高于最低值 ($P < 0.01$)。

烯烃的季节变化特征为夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季,夏季显著高于冬季 ($P < 0.05$),几乎为冬季的 2 倍。这与 TVOCs 的变化特征差异较大,主要是因为,虽然夏季的天气条件有利于发生光化学反应,消耗更多的烯烃使其浓度降低,但同样夏季较高的气温使得污染源,如蒸发源的排放大大增强;同时,相对于城市地区,贡嘎山地区烯烃的排放总量中,植物所排放的烯烃,如异戊二烯,所占比例不能忽视,而这些物质的排放对温度和光照强度有着很强的依赖性^[1],在夏季充足的光照和较高的气温条件下,这些 VOCs 组分会大量释放,从而使大气中烯烃总量得以提高。这种双重作用,尤其是异戊二烯的大量释放使得夏季贡嘎山地区烯烃排放呈升高趋势。而在冬季,光照不足、气温也达到全年的最低,因此植物排放和其他途径排放烯烃的速率都大大降低,即使此时的气候条件不利于烯烃的光化学反应,但由于排放量低,其在大气中的含量仍然较低。

卤代烃的季节变化特征为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季,冬春季的排放极显著高于夏秋季节 ($P <$

0.01)。这是因为在这两个季节,周边地区居民对煤炭等燃料的使用量增大,从而产生大量的卤代烃,而此时的气象条件不利于这些污染物的扩散与稀释,从而造成在大气中的积累。

2.4 异戊二烯的排放研究

陆地植被贡献了全球超过 90% 的 VOCs^[7]。陆地植物释放的 VOCs 主要是异戊二烯和它的衍生物,如单萜和倍半萜。异戊二烯在每年全球所有人为和自然释放源中所占的比例达到了三分之一^[25],每年全球的碳释放量为 440 ~ 660 Tg^[26]。异戊二烯及其衍生物所产生的 SOA 是大气的重要组成部分,能够为大气中的异质反应提供反应界面,对大气辐射产生影响,这种影响主要通过直接的光散射和间接地影响云凝结核来产生^[27]。截止目前,异戊二烯的 SOA 产量仍不清楚,Goldstein 等^[28]的估计结果为 223 ~ 615 Tg·a⁻¹。可见,对大气中异戊二烯的含量变化情况以及对其影响因子的探究对大气环境变化趋势的研究极为重要。

异戊二烯在贡嘎山地区年均含量为 $0.19 \times 10^{-9} \pm 0.23 \times 10^{-9}$ 。由于该物种主要来源于生物源的排放,与其他 VOCs 物质相比,它在大气中的含量对温度的变化更为敏感,因此该物种会随着温度的升高或降低呈现出较强的变化趋势。在贡嘎山地区,异戊二烯在大气中的最低值 (0.01×10^{-9}) 和最高值 (1.02×10^{-9}) 分别出现在冬季 (2 月 13) 的上午和夏季 (7 月 17) 的下午。这与 Lau 等^[29]的研究一致,该学者研究的异戊二烯出现的最高值也是出现在当地温度较高的时间,排放强度达到了 4.3×10^{-9} 。通过方差分析可以得知,整个研究时段内,下午的排放极显著高于上午 ($P < 0.01$); 同样,在夏季,大气中的含量要极显著高于冬季 ($P < 0.01$)。尽管下午和夏季的光照强度和温度都较高,有利于异戊二烯的光化学反应消耗,但贡嘎山大气本底站分布有广泛的森林,其中异戊二烯在这种高温条件下的释放受到了更强的刺激,因此,其产生速度要远高于消耗速度,从而引起异戊二烯总量的累积,这与 Guo 等^[10]的研究一致。

异戊二烯浓度和温度呈现出明显的指数相关 (图 3),高温促进了异戊二烯的释放,当温度高于 20℃ 时,随着温度的升高异戊二烯的含量显著升高,尤其是 25℃ 以上;而当温度低于 20℃ 时,异戊二烯的浓度随温度升高而增加的趋势相对较弱,这与 Zhang 等^[30]的研究相似,他们研究的 R^2 为 0.65。Guenther 等^[31]的研究发现异戊二烯的释放随光合

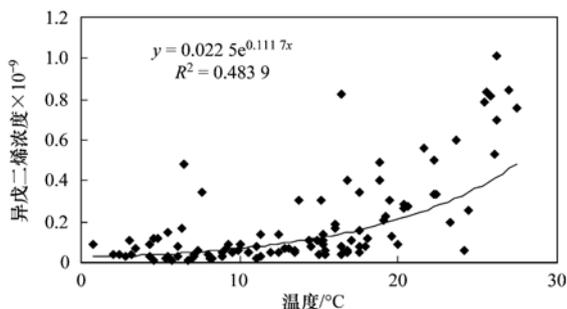


图3 大气中异戊二烯浓度和温度的拟合图

Fig. 3 Relationship between isoprene concentrations and temperature

有效辐射的增加呈线性增加,直到光合有效辐射为较高值时达到饱和;同时,异戊二烯的释放与叶面温度呈指数相关,直到35℃以后才会由于异戊二烯形成酶的失活而降低。

2.5 与其他站点研究结果的对比

为了正确评价贡嘎山地区大气中 VOCs 的含量状况,本研究以塔门、尖峰山、Tardière 和鼎湖山这4个背景地区以及我国的一个城市地区——长沙为研究对象,对本研究中10种主要的 VOCs 物质含量进行了比较(由于萘在其他研究中没有得到关注,故没有作为比较物质),结果见表3。

表3 贡嘎山地区和其他类似地区特定 VOCs 研究结果对比 $\times 10^{-9}$ Table 3 Comparison of selected hydrocarbons measured in Gongga Mountain and in other studies $\times 10^{-9}$

类型	长沙 ^[30]	塔门 ^[10]	尖峰山 ^[32]	Tardière ^[33]	鼎湖山 ^[9]	贡嘎山
1-丁烯	0.32	0.05		0.03	0.11	0.75
丁烷	0.27	0.59	0.10	0.29	0.88	0.64
异戊烷	0.94	0.37	0.08	0.21	0.50	0.58
戊烷	0.37	0.17	0.04	0.18	0.27	0.34
异戊二烯	0.07	0.33	0.48	0.15	0.41	0.19
苯	1.65	0.40	0.21	0.15	0.85	0.98
甲苯	1.80	1.03	0.09	0.27	3.36	0.53
乙苯	0.53	0.12	0.02	0.04	0.56	0.28
邻二甲苯	0.45	0.06	0.02	0.05	0.64	0.42
间、对二甲苯	0.54	0.16	0.04	0.13	1.23	0.24

贡嘎山地区1-丁烯含量为 0.75×10^{-9} , 远高于其他背景地区和城市的观测结果,是含量最低的Tardière背景站的25倍。1-丁烯的来源广泛,在不同燃料燃烧和垃圾焚烧中含量丰富^[13]。而与其他地区相比,贡嘎山地区年均温度较低,燃料使用更为广泛,由此产生的1-丁烯占有很大比重,从而,总的排放量也超过了城市地区的排放。与4个背景地区相比,贡嘎山的异戊二烯含量处于较低水平,除了稍高于Tardière的排放外,比其他3个地区的排放都低,这主要是因为塔门(浙江)、尖峰山(浙江)和鼎湖山(广东)都处于我国东南沿海地区,年平均温度较高,而贡嘎山地区的年平均温度低于这些地区,因此在这些地区温度对异戊二烯排放的促进作用要强于贡嘎山地区;然而贡嘎山地区的异戊二烯排放却远高于长沙市的含量,这也体现了植被丰富的背景地区和城市地区排放特征的差异。总体而言,在所比较的背景地区中,贡嘎山地区VOCs的排放处于中等水平。

与长沙相比,贡嘎山地区的苯系物排放都较低,尤其是甲苯的排放不到前者的三分之一,这是因为苯系物主要产生于城市化发展过程中如工厂、汽车

尾气等的排放,尽管在贡嘎山地区也有着一定的排放,但与城市地区相比,仍处于较低水平。

3 结论

(1) 贡嘎山地区TVOC和NMHCs年平均浓度分别为 $9.40 \times 10^{-9} \pm 4.55 \times 10^{-9}$, $7.73 \times 10^{-9} \pm 4.43 \times 10^{-9}$, 两者的最高值都出现在同一次采样的08:00,最低值都出现在同一次采样的14:00。

(2) 将贡嘎山地区的TVOCs分为4类,其所占比例依次为芳香烃 > 烷烃 > 卤代烃 > 烯烃。TVOC季节变化趋势为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季,其季节变化主要由所占比例较高的芳香烃和烷烃决定。

(3) 通过PCA受体模型分析和归纳可以发现,贡嘎山地区大气中的VOCs主要有3个来源,分别是交通源、生物源和燃烧源。

(4) 异戊二烯是贡嘎山本底站大气中VOCs的重要物质之一,其主要来源于植物的排放,排放量与气温呈指数相关,在20℃以上时,随着温度的升高,排放速率大幅增加。

(5) 贡嘎山大气本底站的VOCs有独特的排放特征,在所比较的背景地区中处于中等排放水平;

而与城市观测站相比,有着明显的本底排放特征。

参考文献:

- [1] Liakakou E, Bonsang B, Williams J, *et al.* C₂-C₈ NMHCs over the eastern Mediterranean: seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(35): 5611-5621.
- [2] Chang C C, Wang L L, Lung S C C, *et al.* Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(10): 1771-1778.
- [3] Butler T M, Lawrence M G, Taraborrelli D, *et al.* Multi-day ozone production potential of volatile organic compounds calculated with a tagging approach [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(24): 4082-4090.
- [4] Su J H, Shao M, Lu S H, *et al.* Non-methane volatile organic compound emission inventories in Beijing during Olympic Games 2008 [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(39): 7046-7052.
- [5] Zhang Y N, Xiang Y R, Chan L Y, *et al.* Procuring the regional urbanization and industrialization effect on ozone pollution in Pearl River Delta of Guangdong, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(28): 4898-4906.
- [6] Guo H, Zou S C, Tsai W Y, *et al.* Emission characteristics of non-methane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2711-2721.
- [7] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [8] Mao T, Wang Y S, Xu H H, *et al.* A study of the atmospheric VOCs of Mount Tai in June 2006 [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(15): 2503-2508.
- [9] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Implications of changing urban and rural emissions on non-methane hydrocarbons in the Pearl River Delta region of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(16): 3780-3794.
- [10] Guo H, So K L, Simpson I J, *et al.* C₁-C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(7): 1456-1472.
- [11] Yuan Z B, Lau A K H, Shao M, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2009, **114**: D00G15.
- [12] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [13] 陈清美. 北京地区大气痕量有机污染物烯烃的观测分析和研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2002.
- [14] Kurtenbach R, Ackermann R, Becher K H, *et al.* Verification of the contribution of vehicular traffic to the total NMVOC emissions in Germany and the importance of the NO₃ chemistry in the city air [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2002, **42**(1): 395-411.
- [15] 付琳琳. 大气挥发性有机物 (VOCs) 人为源排放特征研究 [D]. 北京: 北京大学, 2005.
- [16] Olsson M, Kjällstrand J, Pertersson G. Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, **24**(1): 51-57.
- [17] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(3): 489-498.
- [18] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27): 4551-4560.
- [19] Guo H, Wang T, Blake D R, *et al.* Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(13): 2345-2359.
- [20] Srivastava A, Joseph A E, Patil S, *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(1): 59-71.
- [21] Haselmann K F, Ketola R A, Laturmus F, *et al.* Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **4**(2): 187-193.
- [22] 向武, 邓南圣, 吴峰. 挥发性卤代烃的天然来源及其生成机制 [J]. *上海环境科学*, 2003, **22**(9): 623-627.
- [23] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston [J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(1): 9-25.
- [24] So K L, Wang T. C₃-C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **328**(1-3): 161-174.
- [25] Kiendler-Scharr A, Wildt J, Dal Maso M, *et al.* New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions [J]. *Nature*, 2009, **461**(17): 381-384.
- [26] Arneth A, Monson R K, Schurgers G, *et al.* Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(16): 4605-4620.
- [27] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **4**(5): 5855-6024.
- [28] Goldstein A H, Galbally I E. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere [J]. *Environmental Science Technology*, 2007, **41**(5): 1515-1521.
- [29] Lau A K H, Yuan Z B, Yu J Z, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong [J]. *Science of*

- the Total Environment, 2010, **408**(19): 4138-4149.
- [30] Zhang J G, Wang Y S, Wu F K, *et al.* Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China[J]. Science of the Total Environment, 2009, **408**(2): 312-317.
- [31] Guenther A, Zimmerman P R, Harley P C, *et al.* Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, **98**(D7): 12609-12617.
- [32] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [33] Sauvage S, Plaisance H, Locoge N, *et al.* Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(15): 2430-2441.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjxx@rcees.ac.cn;网址:www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musks in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region; A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruo-yu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《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12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 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