

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM_{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM_{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 尹雪,陈家军,吕策 (733)

Pseudomonas sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫磺排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 产生的关键微生物过程及减排措施 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征

吴梦龙^{1,2}, 郭照冰^{1,2*}, 刘凤玲^{1,2}, 刘杰^{1,2}, 卢霞^{1,2}, 姜琳嫻^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 采用 Model 2001A 热/光碳分析仪测定了南京市区和工业区不同粒径颗粒物中 OC、EC 的含量, 分析了 OC、EC 粒径分布特征. 结果表明, 市区和工业区四季 OC、EC 在 < 0.43 μm 粒径段中平均质量浓度最高, 市区四季 OC 所占比例分别为 20.9%、21.9%、29.6%、27.9%, EC 比例分别为 24.0%、23.5%、31.4%、22.6%; 工业区四季 OC 比例分别为 18.6%、45.8%、26.6%、25.9%, EC 比例分别为 16.7%、60.9%、26.3%、24.3%; 两地 OC、EC 主要存在于细粒子中且市区细粒子中 OC、EC 在夏季所占比例最高, 而工业区无明显季节变化规律. 市区和工业区细粒子中 SOC 污染严重且在夏季达到高值, 粗粒子 SOC 季节变化规律不明显, 可能与各污染源贡献率及气象因素有关. 相关性和 OC/EC 分析表明, 南京地区细粒子中 OC、EC 主要来自尾气排放和燃煤, 粗粒子中 OC、EC 还与生物质燃烧及烹调排放关联.

关键词: 有机碳; 元素碳; 粒径分布; 二次有机碳; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0451-07

Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles

WU Meng-long^{1,2}, GUO Zhao-bing^{1,2}, LIU Feng-ling^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, LU Xia^{1,2}, JIANG Lin-xian^{1,2}

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

Abstract: The concentrations and size distributions of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in particles collected in Nanjing Normal University representing urban area and in Nanjing College of Chemical Technology standing for industrial area were analyzed using Model 2001A Thermal Optical Carbon Analyzer. The mass concentrations were the highest with the size below 0.43 μm in urban and industrial area. OC accounted for 20.9%, 21.9%, 29.6%, 27.9% respectively and those were 24.0%, 23.5%, 31.4%, 22.6% respectively for EC in the four seasons in urban area. In the industrial area, OC accounted for 18.6%, 45.8%, 26.6%, 25.9% respectively and the proportions of EC were 16.7%, 60.9%, 26.3%, 24.3% respectively. Overall, OC and EC were enriched in fine particles below 2.1 μm and they accounted for the highest proportion in summer in urban area while it did not show significant seasonal variation for industrial area. SOC in fine particles achieved high values in summer while the unobvious seasonal variation in coarse particles might be attributed to the contribution of different pollution sources and meteorological factors. Correlations and OC/EC ratio method implied that OC and EC mainly came from vehicles exhaust and coal combustion in fine particles while they were also related to biomass combustion and cooking in coarse particles.

Key words: organic carbon; elemental carbon; size distribution; second organic carbon; source apportionment

碳质气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分^[1,2], 气溶胶中碳质主要包括有机碳(OC)、元素碳(EC)和碳酸盐碳(CC), OC 主要包括污染源直接排放的一次有机碳(POC)和 POC 经光化学反应生成的二次有机碳(SOC), OC 包含脂肪族、芳香族、有机酸等多种有机化合物, 如多环芳烃、正构烷烃等, 可以对人体健康产生巨大危害^[3-5], EC 是黑色、高聚合、难氧化物^[6], 它可以散射和吸收太阳辐射、降低大气能见度及导致地球变暖^[7,8], 而 CC 在沙尘气溶胶中含量较高, 在城市气溶胶中含量一般较低^[9]. 许多研究表明, 颗粒物粒径越小, 越易到达人体支气管中, 对人体健康产生巨大威胁, 而 OC、EC 主要存在于细粒子中且粒径越小, 碳组分含量越

高^[10-13], 所以对气溶胶中的碳组分粒径分布研究具有重要意义.

近年来, 南京地区灰霾天气污染愈发严重, 碳组分对灰霾天气的形成有重要贡献^[14-16], 而对于南京地区 OC、EC 的粒径分布特征却鲜有研究, 本研究通过对南京市 2011 年四季大气气溶胶可吸入颗粒

收稿日期: 2013-06-11; 修订日期: 2013-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41240025, 41373023); 教育部留学回国人员启动基金项目(2012S001); 江苏省环境保护科研课题项目(201017); 江苏省“333 高层次人才培养”项目; 江苏省“六大人才高峰”项目; 江苏省高校产业化推进项目; 南京信息工程大学科研启动费项目(S8111031001); 江苏省大学生实践创新计划项目(2012JSSPITP0787)

作者简介: 吴梦龙(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境监测, E-mail: ayis8088@163.com

* 通讯联系人, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

物中 OC、EC 进行测定,分析 OC、EC 粒径分布特征,探讨碳质气溶胶的主要来源,以期南京市大气环境控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

FA-3 型气溶胶粒度分布采样器(辽阳市康洁仪器研究所); Model 2001A 热/光碳分析仪(DRI, 美国); 马弗炉; 十万分之一电子天平; 恒温恒湿箱。

1.2 样品采集

采样点设在南京师范大学随园校区(南师, NS)和南京江北化工职业技术学院(南化, NH)教学楼楼顶(距地约 20 m), 南师地处鼓楼区(E117°10', N34°17'), 经济发达、交通繁忙、人口密集, 代表典型的集居住、商业、交通、餐饮以及办公于一体的混合区; 南化地处浦口区(E118°37', N32°3'), 地处国道附近且化工企业较多, 代表着交通和工业区。采样时间为 2011 年 1 月、4 月、7 月、10 月, 分别代表冬、春、夏、秋四个季节, 每月连续采样 15 d, 每天 08:00 ~ 20:00 持续采样。FA-3 型气溶胶采样器是 9 级多孔联级式撞击器, 0 ~ 9 级粒径范围分别为 9.0 ~ 10.0 μm 、5.8 ~ 9.0 μm 、4.7 ~ 5.8 μm 、3.3 ~ 4.7 μm 、2.1 ~ 3.3 μm 、1.1 ~ 2.1 μm 、0.65 ~ 1.1 μm 、0.43 ~ 0.65 μm 和 < 0.43 μm , 流速为 28.3 L·min⁻¹。

采样前对仪器进行流量校正, 将玻璃纤维滤膜预先置于马弗炉 500℃ 焙烧 5 h, 冷却后恒温恒湿平衡 24 h(温度 25℃, 湿度 50%), 用十万分之一电子天平称重后放入铝箔, 采样结束后将滤膜放回铝箔, 平衡 24 h 后称重, 然后置于冰箱密封保存至分析。

1.3 样品分析

使用 Model 2001A 热/光碳分析仪测定样品中 OC、EC。采用 Improve A-glass 协议程序升温, 第一阶段为纯氮环境下进行, 温度梯度分别为 140、280、480、580℃, 第二阶段在含 2% 氧气的氮气环境下进行, 温度维持在 580℃, 分别测出 OC₁、OC₂、OC₃、OC₄、EC₁、EC₂、EC₃, 全程采用 633 nm 激光照射样品, 准确界定 OC 碳化形成的裂解碳(OCP), 最终 OC 定义为 OC₁ + OC₂ + OC₃ + OC₄ + OCP, EC 定义为 EC₁ + EC₂ + EC₃ - OCP。

1.4 质量保证

每天对仪器进行检漏, 样品分析前, 高温烘烤样品炉 10 min 除尽残留气体, 用 He/CH₄ 进行校准, 确保初始和最终 FID 信号漂移在 ±3 以内、校准峰

面积相对标准偏差在 5% 以内, 每 2 周进行流量平衡校准。每个样品进行 3 次平行样分析, 每 10 个样品抽取 1 个进行分析, 确保前后两次测量误差在 10% 以内再进行后续样品分析。同时做样品空白, 空白膜 OC 为 0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 过程中并未检测到 EC。

2 结果与讨论

2.1 OC 和 EC 在各粒径段上的污染特征

南师和南化 OC、EC 在各粒径段上的浓度特征见图 1。南师和南化冬、春季 OC、EC 浓度要明显高于夏秋两季, 可能与冬春季燃煤量增加及易出现逆温现象有关^[17]。同时夏秋季雨水较多, 对污染物起到了冲刷清除作用。

南师四季 OC 和 EC 均在 < 0.43 μm 的粒径段达到了最大值, 四季 OC 占 PM₁₀ 中 OC 总量的比例分别为 20.9%、21.9%、29.6% 和 27.9%, EC 所占比例分别为 24.0%、23.5%、31.4% 和 22.6%。冬、春、夏三季, OC、EC 在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段中也达到了较高的污染水平, OC 所占比例分别为 16.4%、17.5%、16.6%, EC 所占比例分别为 18.3%、22.7%、22.4%, 秋季与其它三季略有区别, 但主要还是富集于 0.43 ~ 0.65 μm 的细粒径段。本研究以 2.1 μm 作为粗细粒子的界线粒径, 南师冬、春、夏、秋四季 PM_{2.1} 中 OC 占 OC 总量的比例分别为 60.9%、67.3%、74.5%、71.3%, EC 占 EC 总量比例分别为 69.4%、75.5%、88.9%、67.6%, OC、EC 年平均比例分别高达 67.8% 和 73.6%, 表明市区气溶胶中碳质主要集中在细粒子中, 这与唐小玲等^[10]研究的 OC、EC 在粒径 < 2.1 μm 颗粒物中所占比例分别高达 55% 和 73% 结果吻合。同时, PM_{2.1} 中 OC、EC 所占比例均在夏季达到了最大值, 说明了夏季 PM_{2.1-10} 中有更多的 OC、EC 发生了转化和清除, 致使细粒子中 OC、EC 比例相对其它三季较高。

南化冬季 OC、EC 主要集中于 1.1 ~ 2.1 μm 和 < 0.43 μm 粒径段, OC 所占比例分别为 16.9% 和 18.6%, EC 所占比例分别为 16.5% 和 16.7%; 春季 OC、EC 主要集中于 < 0.43 μm 粒径段, 所占比例分别为 45.8% 和 60.9%; 夏秋季 OC、EC 主要集中于 0.65 ~ 1.1 μm 和 < 0.43 μm 粒径段, 在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段两季 OC 所占比例分别为 12.8% 和 15.4%, EC 分别为 17.6% 和 17.3%, 在 < 0.43 μm 粒径段, OC 所占比例分别为 26.6% 和 25.9%, EC 分别为 26.3% 和 24.3%。相比南师, 南化不同

粒径 OC、EC 浓度变化较大,说明工业区相比市区碳质来源更复杂。南化四季 PM_{2.1} 中 OC 所占比例分别为 60.6%、66.4%、51.8%、63.4%,EC 所占比例分别为 59.2%、83.1%、69.4%、65.8%,细粒子中 OC、EC 季节变化与市区不同,证实了工业区碳质来源的复杂性且受影响条件更多。但与市区相似的是,OC、EC 在 PM_{2.1} 中的年平均比例分别高达 61.2% 和 69.3%,所以南京地区气溶胶中碳质均主要存在于大气细粒子中。

2.2 粒径分布

图 2 为南师和南化四季 OC、EC 粒径分布对数模型图。Duan 等^[18] 研究发现,OC₁ 和 OC₂ 通常为挥发性和半挥发性组分靠吸附作用吸附在颗粒物表面,主要呈单模态分布,而 OC₃ 和 OC₄ 通常为非挥发性有机组分,主要呈双模态分布,但有时粗模态峰值会低于积聚模态。本研究中,南师四季 OC 单峰分布较明显,峰值主要出现在 0.43 ~ 1.1 μm 的积聚模态,同时春、夏、秋三季粗模态峰值(2.1 ~ 5.8

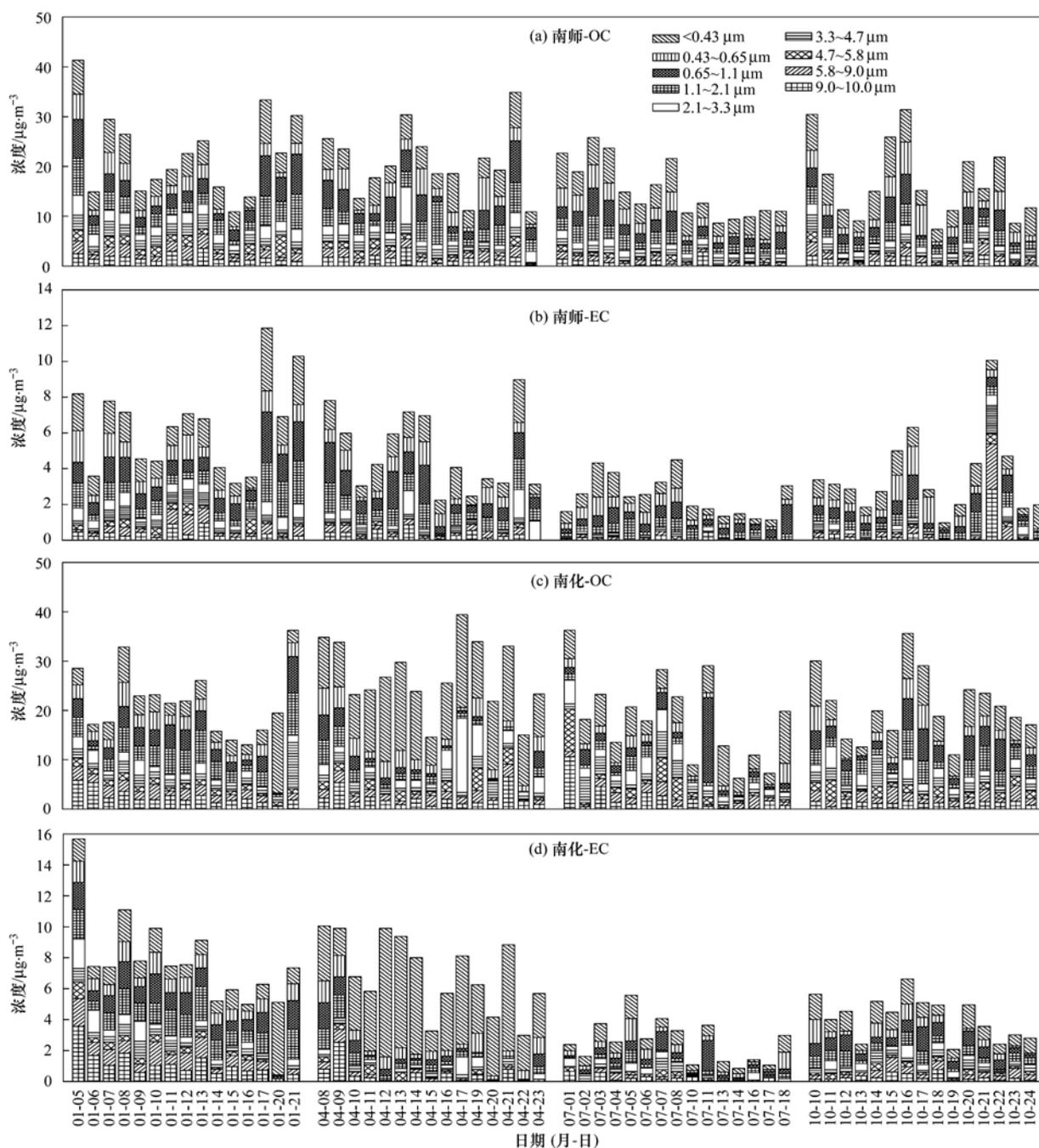


图 1 南师和南化不同粒径颗粒物中 OC、EC 浓度

Fig. 1 Concentrations of OC and EC in different size particles in NS and NH

μm) 低于积聚模态, 说明 OC_1 、 OC_2 起到了主要贡献作用, OC_3 和 OC_4 也起到重要贡献作用, 所以南师四季 OC 主要来源于挥发性及半挥发性有机组分排放(如植物排放等)和非挥发性有机组分排放(如燃烧源、尾气源及二次有机组分)。而四季 EC 与

OC 分布规律相似, 峰值主要出现在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 的积聚模态。表明市区四季气溶胶中 OC、EC 来源较一致, 主要来自于自然源和人为源。

南化四季 OC 则呈现明显的双峰分布, 这与 Chen 等^[13]的研究结果相似, 峰值分别位于 $0.43 \sim$

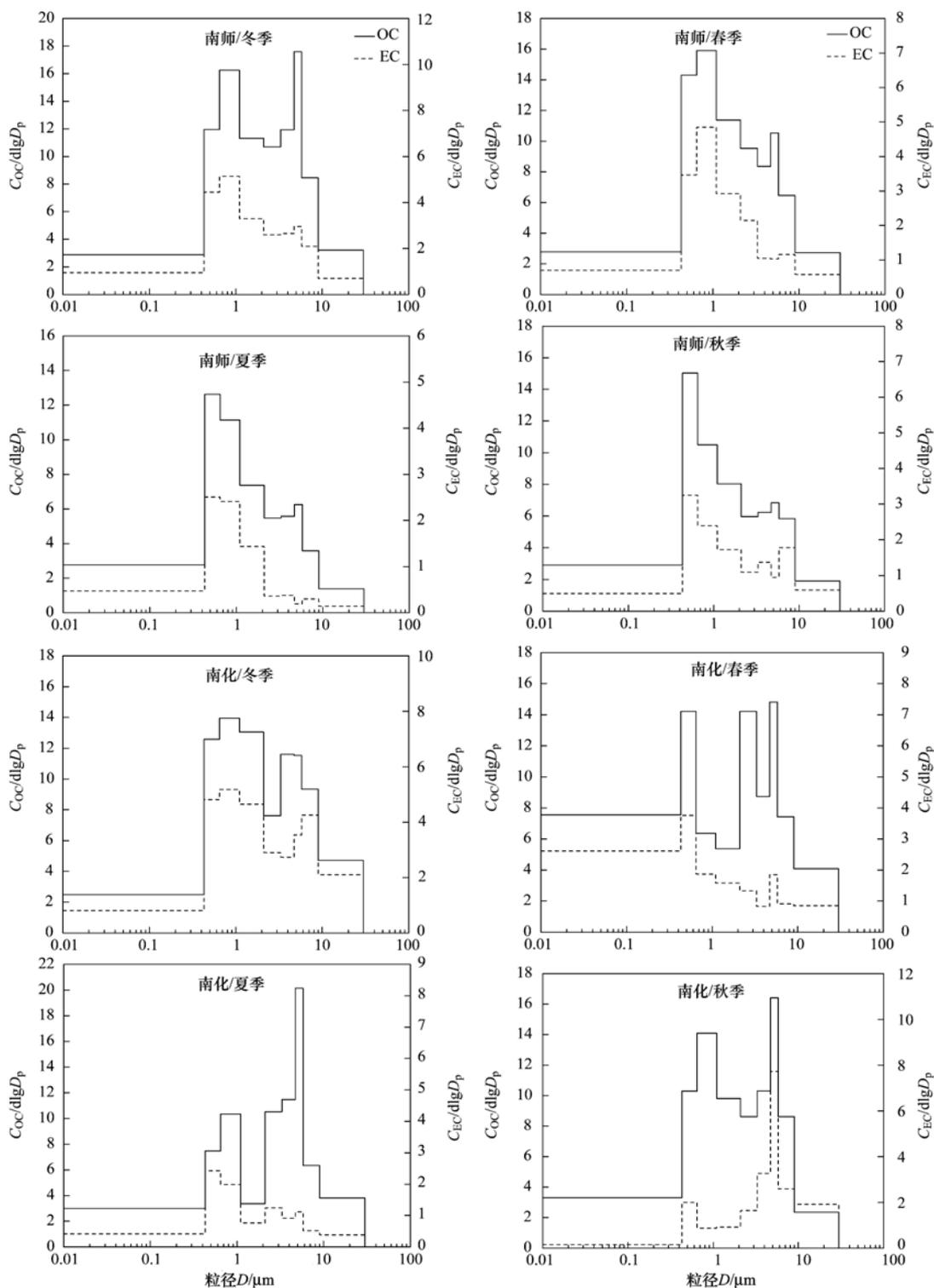


图2 南师和南化 OC、EC 粒径分布

Fig. 2 Size distribution of OC and EC in NS and NH

1.1 μm 的积聚模态和 2.1 ~ 5.8 μm 的粗粒子模态, 四季 EC 峰值主要集中在 0.43 ~ 1.1 μm 的积聚模态和 2.1 ~ 5.8 μm 的粗粒子模态, 与 OC 分布规律相似, 通常细粒子中的 OC、EC 来源于人为活动, 而粗粒子模态中碳质主要源于各不同污染源排放的细粒子聚合凝结和细粒子中碳质的吸湿性增长^[19], 相比于市区, 工业区气溶胶中碳质在粗细粒子模态中分布明显, 这表明城郊工业区 OC、EC 来源更加复杂且受影响因素更多。

2.3 二次有机碳估算及 OC/EC 特征

碳质气溶胶来源复杂, 通常包括一次来源 (POC 和 EC) 和光化学反应生成的二次有机碳 (SOC), OC/EC 值可以估算 SOC 含量, 并在一定程度上区分不同污染源^[20, 21]. 通常, $\text{OC}/\text{EC} > 2$ 即认为有 SOC 生成^[18], 本研究两地四季不同粒径颗粒物中 OC/EC 均大于 2 (表 1), 说明南京 PM_{10} 气溶胶中存在 SOC. SOC 对 OC 的贡献可由 Turpin 等^[22] 提出的经验公式描述:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min}$$

式中, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为所观测的 OC/EC 的最小值。

由此估算出南京地区四季 SOC 浓度粒径分布

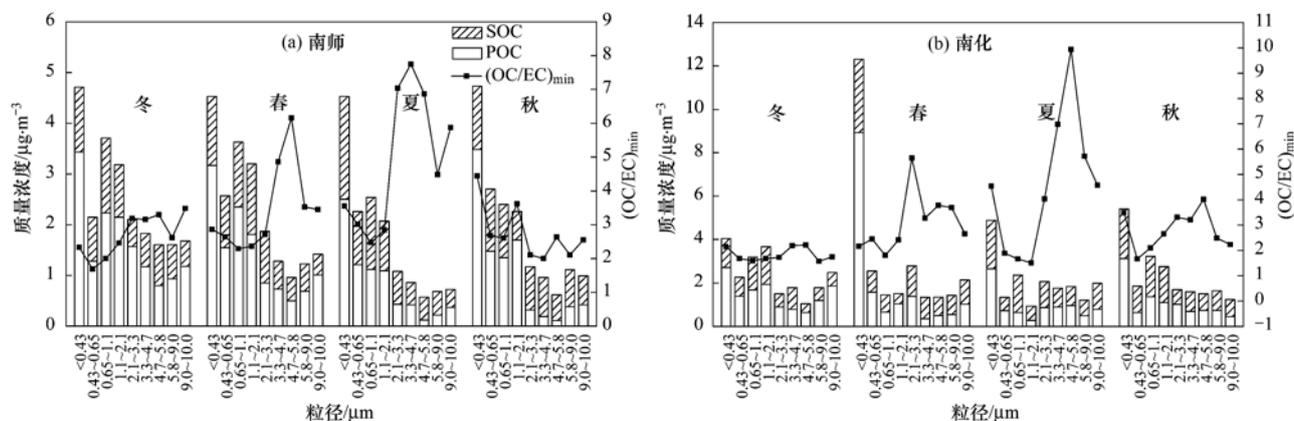


图3 南师和南化四季 POC、SOC 及 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 粒径分布

Fig. 3 Size distributions of POC, SOC and $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ in NS and NH

考虑到南师和南化各粒径段中 OC、EC 相关性较差, 本研究分别做出粗细粒子的相关性 (图 4). 南师和南化细粒子中 OC、EC 在 0.01 水平上相关性显著, 说明两地细粒子中 OC、EC 来源相对单一, 而粗粒子中 OC、EC 相关性较差, 也证实了粗粒子中 OC、EC 具有复杂的污染源. 为进一步探讨两地粗细粒子中 OC、EC 的来源, 本研究分析了 OC/EC 特征, 见表 1. 南师和南化 $\text{PM}_{2.1}$ 中 OC/EC 冬春季略低于夏秋季, 但均处于 1 ~ 10 之间, 研究表明尾气排放 OC/EC 为 1.0 ~ 4.2^[25], 燃煤排放该值为

情况, 如图 3 所示. 两地 SOC 主要集中在粒径 $< 2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子中且大多集中于 $< 0.43 \mu\text{m}$ 粒径段, 两地细粒子中 SOC 浓度占总 SOC 浓度比例分别为 55.2% 和 57.2%, 说明细粒子中 SOC 污染严重. 市区 $\text{PM}_{2.1}$ 和 $\text{PM}_{2.1-10}$ 中 SOC 浓度分别占相应粒径段 OC 浓度的 26.5%、45.2%, 工业区 SOC 年平均比例分别为 33.9%、40.0%, 可见粗粒子中 OC 转化为 SOC 比例较高, 这与王广华等^[23] 研究结果相似. 市区冬、春、夏、秋四季细粒子中 SOC 占 OC 比例分别为 19.4%、30.5%、33.5%、23.3%, 粗粒子中相应比例分别为 30.9%、43.8%、54.0%、66.3%, 工业区四季细粒子中 SOC 相应比例分别为 29.2%、25.4%、38.9%、29.9%, 粗粒子为 27.1%、51.7%、37.3%、43.5%, 两地细粒子中 SOC 比例均在夏季达到最高值, 通常人为源排放产生的多为细粒子^[24]. 而夏季温度较高, 有利于人为源排放的 OC 及植被排放的 VOCs 通过光化学反应转化为 SOC; 相比细粒子, 粗粒子中 SOC 没有明显的季节规律, 说明粗粒子中 OC 组成更加复杂且可能与气象因素影响有关。

2.5 ~ 10.5^[26], 说明南京地区细粒子中 OC、EC 主要来自尾气排放和燃煤. $\text{PM}_{2.1-10}$ 中 OC/EC 变化较大, 市区冬春季 OC/EC 与尾气排放和燃煤接近, 夏秋季 OC/EC 很高, 通常烹调排放具有较高的 OC/EC 值^[27], 与市区不同, 市郊工业区秋冬季 OC/EC 与尾气排放和燃煤接近, 春夏两季 OC/EC 较高, 但低于市区 OC/EC 高值, 而生物质燃烧 OC/EC 低于烹调排放^[28], 结合市郊工业区的地理位置, 说明工业区粗粒子中 OC/EC 高值受生物质燃烧和烹调排放的共同影响. 综上所述, 南京地区大气粗粒子中 OC、

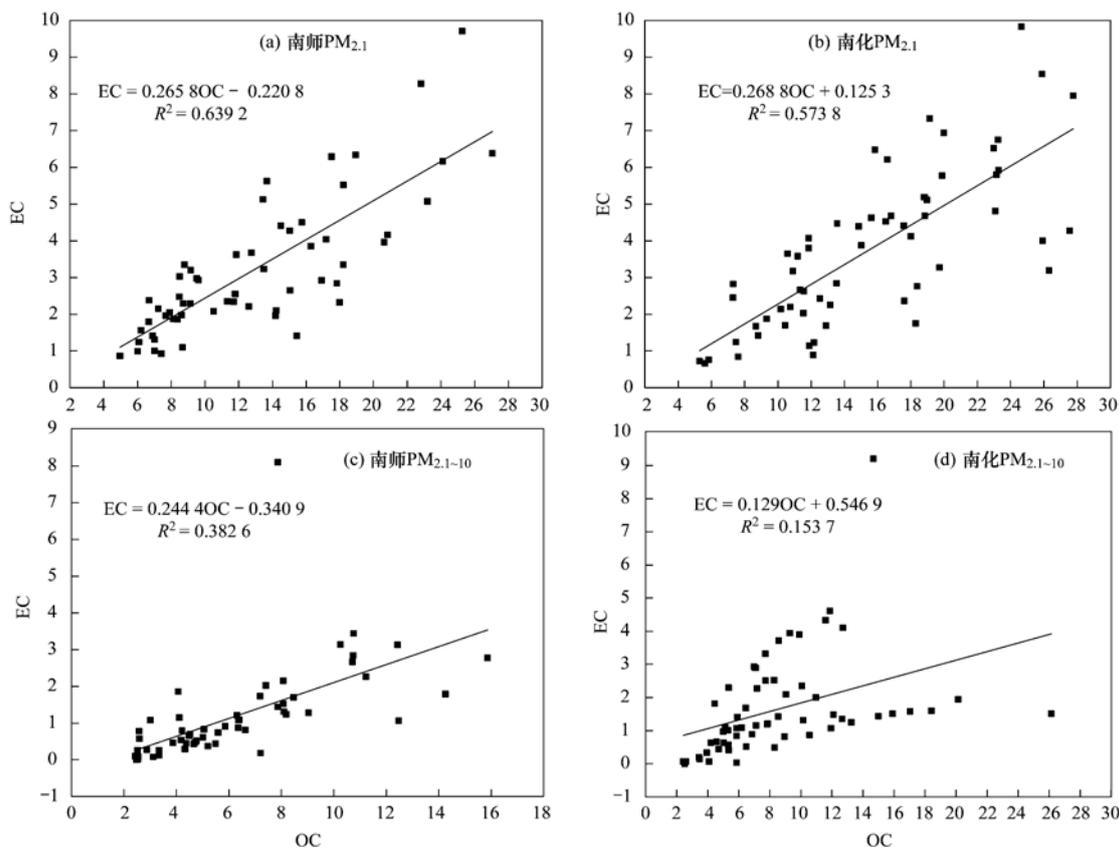


图4 南师和南化细粒子和粗粒子 OC、EC 相关性

Fig. 4 Correlations between OC and EC in fine particles and coarse particles in NS and NH

表1 南师和南化四季粗细粒子 OC/EC

采样点	季节	PM _{2.1}		PM _{2.1-10}	
		OC/EC	(OC/EC) _{min}	OC/EC	(OC/EC) _{min}
南师	冬	3.16	2.55	4.92	3.36
	春	4.14	2.80	6.71	3.38
	夏	5.74	3.68	39.62	7.90
	秋	5.06	3.90	30.52	2.15
南化	冬	2.77	2.06	3.12	2.08
	春	3.21	2.41	24.67	4.23
	夏	5.86	3.53	15.01	7.50
	秋	5.03	3.43	5.98	3.43

EC 除受尾气和燃煤贡献外,生物质燃烧及烹调排放也是重要污染源。

3 结论

(1)南京市区和工业区四季 OC、EC 在 $<0.43 \mu\text{m}$ 粒径段中平均质量浓度最高;两地 OC、EC 主要富集于粒径 $<2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子中,市区细粒子中 OC、EC 夏季所占比例最高,而工业区则没有明显季节规律,这与工业区碳质来源复杂及受影响因素更多有关。

(2)南京市区和工业区 SOC 在 $<0.43 \mu\text{m}$ 粒径段中含量最高且主要集中在 PM_{2.1} 中;两地 PM_{2.1} 中 SOC 均在夏季达到最高值,由于夏季温度较高,有利于细粒子中 OC 转化为 SOC,而粗粒子中 SOC 季节变化规律不明显,说明粗粒子中 OC 组分更复杂且可能受其他因素影响。

(3)基于 OC 与 EC 对数分布、OC/EC 及相关性分析表明南京地区大气细粒子中 OC、EC 主要来自尾气排放和燃煤,而粗粒子中 OC、EC 除与尾气排放及燃煤源有关外,还与生物质燃烧及烹调排放关联。

参考文献:

- [1] Schauer J J, Mader B T, Deminter J T, *et al.* ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (5): 993-1001.
- [2] Kleefeld S, Hoffer A, Krivacsy Z, *et al.* Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at mace head, on the West Coast of Ireland [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (28): 4479-4490.
- [3] Zhang Y L, Liu D, Shen C D, *et al.* Development of a

- preparation system for the radiocarbon analysis of organic carbon in carbonaceous aerosols in China [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, **268** (17-18): 2831-2834.
- [4] 尚倩, 李子华, 杨军, 等. 南京冬季大气气溶胶粒子谱分布及其对能见度的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2750-2760.
- [5] Matsumoto H, Inoue K. Mutagenicity of a polar portion in neutral fraction separated from organic extracts of airborne particulates [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1987, **16**(4): 409-416.
- [6] 黄虹, 曹军骥, 曾宝强, 等. 广州大气细粒子中有机碳、元素碳和水溶性有机碳的分布特征[J]. *分析科学学报*, 2010, **26**(3): 255-260.
- [7] Reddy M S, Venkataraman C. Atmospheric optical and radiative effects of anthropogenic aerosol constituents from India [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(26): 4511-4523.
- [8] 王杨君, 董亚萍, 冯加良, 等. 上海市PM_{2.5}中含碳物质的特征和影响因素分析[J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1756-1761.
- [9] Huang L, Brook J R, Zhang W, *et al.* Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(15): 2690-2705.
- [10] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(1): 104-108.
- [11] 李杏茹, 王英峰, 郭雪清, 等. 2008年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 313-318.
- [12] Offenberg J H, Baker J E. Aerosol size distribution of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(10): 1509-1517.
- [13] Chen S J, Liao S H, Jian W J, *et al.* Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air [J]. *Environment International*, 1997, **23**(4): 475-488.
- [14] 陈魁, 银燕, 魏玉香, 等. 南京大气PM_{2.5}中碳组分观测分析[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(8): 1015-1020.
- [15] 谢鸣捷, 王格慧, 胡淑圆, 等. 南京夏秋季大气颗粒物和PAHs组成的粒径分布特征[J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(10): 867-871.
- [16] 杨军, 牛忠清, 石春娥, 等. 南京冬季雾霾过程中气溶胶粒子的微物理特征[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1425-1431.
- [17] 包春晓. 南京地区大气气溶胶化学成分与硫同位素组成特征研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012. 45-57.
- [18] Duan J C, Tan J H, Wang S L, *et al.* Roadside, urban, and rural comparison of size distribution characteristics of PAHs and carbonaceous components of Beijing, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2012, **69**(4): 337-349.
- [19] Hansen A D A, Novakov T. Real-time measurements of the size fractionation of ambient black carbon aerosols at elevated humidities [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1989, **10**(1): 106-110.
- [20] 霍宗权, 沈振兴, 田晶, 等. 西安市大气PM₁₀中水溶性有机碳的季节变化及来源解析[J]. *西安交通大学学报*, 2010, **44**(9): 128-132.
- [21] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, *et al.* Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(2): 185-208.
- [22] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [23] 王广华, 位楠楠, 刘卫, 等. 上海市大气颗粒物中有机碳(OC)与元素碳(EC)的粒径分布[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 1993-2001.
- [24] 汤莉莉, 牛生杰, 樊曙先, 等. 瓦里关及西宁PM₁₀和多环芳烃谱分布的观测研究[J]. *高原气象*, 2010, **29**(1): 236-243.
- [25] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [26] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(20): L20815. doi: 10.1029/2006GL026966.
- [27] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [28] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(38): 6557-6564.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of Pleurotus Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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