

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

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

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究 张小玲, 夏祥鳌, 车慧正, 汤洁, 唐宜西, 孟伟, 董璠 (2439)

北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究 姚波, 周凌晔, 刘钊, 张根, 夏玲君 (2449)

浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征 方双喜, 周凌晔, 栾天, 马千里, 王红阳 (2454)

南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 段卿, 安俊琳, 王红磊, 缪青 (2460)

西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军 (2468)

沙尘天气对兰州市 PM₁₀ 中主要水溶性离子的影响 王芳, 陈强, 张文煜, 郭勇涛, 赵连彪 (2477)

上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究 梁宗敏, 杜睿, 杜鹏瑞, 王亚玲, 李梓铭 (2483)

重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 王定勇 (2490)

宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 李璇, 王雪松, 刘中, 吴梁, 翁燕波, 胡杰 (2497)

包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选 王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 聂磊, 郝郑平 (2503)

氨水混合吸收剂脱除 CO₂ 实验研究 夏芝香, 项群扬, 周旭萍, 方梦祥 (2508)

焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究 孙鹏程, 李晓璐, 成钢, 陆勇, 吴昌敏, 罗锦洪 (2515)

2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源 邢建伟, 钱薇微, 绳秀珍 (2520)

千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异 王明珠, 张运林, 施坤, 高贲, 刘刚, 蒋浩 (2528)

千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析 殷燕, 吴志旭, 刘明亮, 何剑波, 虞左明 (2539)

太湖夏季水体中尿素的来源探析 韩晓霞, 朱广伟, 许海, Steven W. Wilhelm, 秦伯强, 李兆富 (2547)

鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征: 以军山湖为例 刘霞, 钱奎梅, 谭国良, 邢久生, 李梅, 陈宇炜 (2557)

不同营养湖泊沉积物中²¹⁰Pb_{ex} 和营养盐垂向分布特征及相关性分析 王小雷, 杨浩, 顾祝军, 张明礼 (2565)

地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究 姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲 (2572)

预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究 陈雯婧, 丛海兵, 徐亚军, 王巍, 蒋新跃, 刘玉娇 (2579)

类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附 王红宇, 刘艳 (2585)

粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 孙德帅, 郑强强, 张晓东, 方龙 (2590)

SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd²⁺ 的影响 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 杨淑英, 李彬, 马麟莉, 许绍娥 (2596)

老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响 唐伟, 郭悦, 吴景贵, 黄兆琴, 代静玉 (2604)

TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 王莉, 刘晴, 刘钰鑫, 何丽丽 (2612)

荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用 朱江鹏, 梅婷, 彭云, 葛思怡, 李时银, 王国祥 (2620)

改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究 马楠, 田耀金, 杨广平, 谢鑫源 (2627)

催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨 王梦月, 马鲁梅 (2633)

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为反硝化固体碳源的脱氮特性研究 刘佳, 沈志强, 周岳溪, 曹蓉, 李元志 (2639)

某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解 青亮, 黄锦琼, 余小巍, 张素坤, 杨艳艳, 任明忠, 温玉龙 (2645)

嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究 卫丹, 万梅, 刘锐, 王根荣, 张讯达, 文晓刚, 赵远, 陈吕军 (2650)

提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法 李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 朱建平, 王淑莹 (2658)

滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价 郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 王薛平 (2664)

舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征 江敏, Le Huy Tuan, 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊 (2672)

青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强 (2680)

福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估 黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 李绘, 陈文文, 张莉, 胡婷, 石燎 (2691)

不同功能区表层土壤中全氟化合物污染指纹及其来源解析 张鸿, 赵亮, 何龙, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (2698)

桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素 李磊, 任景玲, 刘素美, 蒋增杰, 杜金洲, 方建光 (2705)

引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例 王幼奇, 白一茹, 王建宇 (2714)

三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 赵铮, 张金洋, 马明, 张成 (2721)

广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评估 何秀婷, 王奇, 聂湘平, 杨永涛, 程章 (2728)

青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价 张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 高宗军 (2736)

焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评估研究 伯鑫, 王刚, 温柔, 赵春丽, 吴铁, 李时蓓 (2742)

Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响 王辉, 谢鑫源 (2748)

3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应 李雅洁, 崔益斌, 蒋丽娟, 窦静, 李梅 (2755)

施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究 陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 刘孝利, 叶长城, 罗梅梅, 毛懿德 (2762)

保护性耕作对后茬冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放的影响 潘莹, 胡正华, 吴杨周, 孙银银, 盛露, 陈书涛, 肖启涛 (2771)

渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系 贾曼莉, 郭宏, 李会科 (2777)

蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究 王宁, 彭胜, 陈家军 (2785)

铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究 牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (2791)

连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征 赵晨阳, 魏源送, 葛振, 钟佳, 才兴, 张媛丽, 李洪枚 (2798)

冬季猪粪固体堆放过程中 NH₃、N₂O 和 NO 排放特征研究 丁钢强, 韩圣慧, 袁玉玲, 罗琳, 王立刚, 李虎, 李萍 (2807)

填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 黄友福, 许心雅, 范良鑫, 方艺民 (2816)

渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 王东梅, 刘丹, 刘庆梅, 陶丽霞, 刘颖 (2822)

中国铅流变化的定量分析 马兰, 毛建素 (2829)

半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展 赵志瑞, 侯彦林 (2834)

《环境科学》征稿简则(2679) 《环境科学》征订启事(2735) 信息(2476, 2556, 2713, 2770)

西安冬季非灰霾天与灰霾天 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机氮污染特征比较

程玉婷^{1,2}, 王格慧^{*}, 孙涛^{1,2}, 成春雷^{1,2}, 孟静静^{1,2}, 任艳芹^{1,2}, 李建军¹

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 2012 年 12 月 4 ~ 13 日在西安市运用大流量大气采样器进行每小时 1 次 $PM_{2.5}$ 样品采集, 对其进行有机碳 (OC)、元素碳 (EC)、水溶性有机碳 (WSOC)、水溶性总氮 (WSTN)、水溶性有机氮 (WSON) 以及无机离子分析, 探讨其浓度、组成、时间变化特征和来源。结果表明, 采样期间西安 $PM_{2.5}$ 中 WSON 小时平均浓度为 $(12 \pm 9.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最高达 $31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均占水溶性总氮 (WSTN) 的 $47\% \pm 9.8\%$, 而无机氮 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 则平均分别占 WSTN 的 $29\% \pm 8.5\%$ 和 $23\% \pm 8.1\%$ 。WSON: WSOC (N: C) 质量比值范围为 0.04 ~ 0.65, 平均为 0.31 ± 0.13 。在非灰霾天 (能见度 > 10 km)、轻霾天 ($5 \text{ km} < \text{能见度} < 10 \text{ km}$) 和重霾天 (能见度 < 5 km), WSON 分别为 (1.6 ± 0.9) 、 (6.5 ± 3.9) 和 $(23 \pm 4.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。WSOC/OC 质量比值在整个观测期间无明显变化, 但是 WSON/WSOC (N: C) 质量比值从非灰霾天、轻霾天到重霾天呈逐步增大趋势, 其均值分别为 0.2 ± 0.1 、 0.3 ± 0.1 和 0.4 ± 0.1 , 与颗粒物碱度减弱酸度增强相一致。此外, 整个采样期间 WSON 与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 呈强线性相关 ($R^2 > 0.80$), 阴阳离子当量平衡进一步显示: WSON 与颗粒物中和度呈负相关 ($R^2 = 0.53$)。研究结果表明, 大气中有机胺等气态水溶性含氮有机物可通过酸碱中和与颗粒相酸性物质反应, 由气相转移到颗粒相, 并且重霾天低温、高湿和静风的气象条件有利于这种酸碱中和导致的气固相转化, 促使更多的 WSON 生成。

关键词: $PM_{2.5}$; 灰霾; 水溶性有机氮; 二次有机气溶胶; 来源与形成机制

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2468-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.07.005

Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of $PM_{2.5}$ in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods

CHENG Yu-ting^{1,2}, WANG Ge-hui¹, SUN Tao^{1,2}, CHENG Chun-lei^{1,2}, MENG Jing-jing^{1,2}, REN Yan-qin^{1,2}, LI Jian-jun¹

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High-volume $PM_{2.5}$ samples were collected hourly from 4 December to 13 December 2012 at an urban site in Xi'an and analyzed for organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble organic carbon (WSOC), water-soluble total nitrogen (WSTN), water-soluble organic nitrogen (WSON) and inorganic ions to investigate the sources and formation mechanism of WSON. The results showed that during the sampling period the averaged hourly concentration of WSON was $(12 \pm 9.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and maximized at $31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for $47\% \pm 9.8\%$ of WSTN with $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ being $29\% \pm 8.5\%$ and $23\% \pm 8.1\%$, respectively. WSON: WSOC (N: C) mass ratios ranged from 0.04 to 0.65 with an average of 0.31 ± 0.13 during the observation period. WSON was $(1.6 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $(6.5 \pm 3.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(23 \pm 4.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ in non-haze days (visibility > 10 km), light haze days ($5 \text{ km} < \text{visibility} < 10 \text{ km}$) and heavy haze days (visibility < 5 km), respectively. WSOC/OC mass ratio throughout the observation period showed no significant change, but WSON/WSOC (N: C) mass ratio increased significantly from a lower value of 0.2 ± 0.1 in non-haze days to 0.3 ± 0.1 on light haze days and 0.4 ± 0.1 on heavy haze days, in consistency with the enhanced acidity of the fine particles. In addition, during the whole sampling period, WSON was strongly correlated with NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- ($R^2 > 0.80$), and negatively correlated with cation-anion equivalent ratio ($R^2 = 0.53$). These phenomena can be mainly ascribed to a gas-particle conversion of gaseous water-soluble nitrogen-containing organic compounds like amines via acid-base reactions, which was sharply increased under the favorable meteorological conditions (e. g., low temperature and high humidity) during the heavy haze days.

Key words: $PM_{2.5}$; haze; water-soluble organic nitrogen (WSON); SOA; sources and formation mechanism

大气气溶胶中含氮化合物分为无机类和有机类, 无机氮主要有硝酸盐 (NO_3^-)、铵盐 (NH_4^+) 和亚硝酸盐 (NO_2^-)。有机氮则种类繁多, 可分为 3 类: ①由碳氢化合物与氮氧化物、硝基自由基等反应形成的氧化型有机氮, 如含氮的多环芳烃、硝酸酯类

化合物等^[1]; ②还原型有机氮, 如氨基酸、尿素和

收稿日期: 2013-11-29; 修订日期: 2014-02-18

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金项目 (41325014)

作者简介: 程玉婷 (1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气有机气溶胶, E-mail: chengyuting@ieccas.cn

* 通讯联系人, E-mail: wanggh@ieccas.cn

有机胺类^[2]; ③生物类有机氮: 细菌、花粉等. 有机氮化合物可来自于自然源和人为源的一次排放, 也可通过氮氧化物(NO_x)与碳氢化合物在大气中的光化学反应而形成^[3].

以往对大气氮的研究重点强调了无机氮, 然而, 近年来世界各地的监测数据表明有机氮在雨水^[2]、大气颗粒物中^[2, 4, 5]普遍存在. 尽管有机氮化合物种类繁多, 但能够被定量认识的仅有非常少一部分. 陆地雨水中以有机态形式存在的溶解氮占水溶性总氮(water-soluble total nitrogen, WSTN)的 30% ± 15%^[6]; 海洋上, 有机氮是大气湿沉降中的重要氮组分, 水溶性有机氮(water-soluble organic nitrogen, WSON)平均为雨水中 WSTN 的 63% ± 3.3%^[6]. 气溶胶中 WSON 占 WSTN 的比例随着地点不同有明显差异. 总体来说, 海洋大气气溶胶中 WSON 占 WSTN 的比例较小, 如东中国海 PM_{2.5} 中 WSON 占 WSTN 的 10%^[7], 黄海 TSP 中 WSON 对 WSTN 的贡献为 17%^[8]. 城市气溶胶中 WSON 对 WSTN 的贡献较前者大, 如美国加州 Davis 市 PM_{2.5} 中 WSON 占 WSTN 的 20%^[9], 新加坡 TSP 中 WSON 占 WSTN 的 30%^[10]. 农村和偏远地区大气气溶胶中 WSON 对 WSTN 的贡献最大, 巴西亚马逊地区 PM₁₀ 中 WSON 占 WSTN 的比例于季和雨季分别为 43% 和 45%^[11], 美国东南部森林区域 PM_{2.5} 中 WSON 占 WSTN 的 33%^[12]. 从全球范围来看, 可以粗略认为 WSON 约占 WSTN 的三分之一^[13].

有机氮化合物会影响生态系统的营养收支、大气化学过程以及空气质量, 并且对大气能见度、全球气候变化和人体健康都产生重要影响. WSON 具有生物可利用性^[14, 15], 雨水中超过 30% 的 WSON 可被浮游生物在数小时或数天后利用^[16]. 大气有机氮对海洋的输入不仅可以促进海洋初级生产力的增长, 进而增加二氧化碳的吸收速率并因此可能对全球气候变化产生影响, 还可能影响海洋生态系统的结构和功能^[6]. WSON 可以通过改变颗粒物的缓冲能力和酸碱度而影响气溶胶物理化学特性^[4], 比如 WSON 中胺的存在可能加速颗粒物的核化和生长^[17], 而 WSON 中的氨基酸, 如 L-亮氨酸是有效的冰核成核物质^[18], 因而可以影响云的形成^[4, 19]. WSON 中一些组分如肼(Hydrazine)和二甲胺基肼(1,1-dimethylhydrazine)及其与氮氧化物(NO_x)发生光化学反应生成的亚硝胺化合物均有致癌作用^[20, 21].

霾是一种天气现象, 又称灰霾、阴霾、烟霞、大

气棕色云. 中华人民共和国气象行业标准(QX/T 113-2010)中霾被定义为: “大量极细微的干尘粒子等均匀地浮游在空气中, 使水平能见度小于 10 km 的大气浑浊现象”. 霾天气的本质是细模态气溶胶污染^[22]. 西安是关中地区最大城市, 一方面由于机动车尾气与燃煤大量排放, 另一方面西安所处的盆地结构以及静风少雨等不利气象条件造成西安冬季灰霾频发, 使得包括西安在内的关中盆地成为全球地表 PM_{2.5} 污染最为严重的地区之一^[23]. 本研究通过 1 h 分辨率的强化观测, 分析冬季非灰霾天与灰霾天西安大气 PM_{2.5} 中 WSON 等水溶性物质时间变化趋势, 探讨灰霾期 PM_{2.5} 中 WSON 的污染特征、来源和形成机制.

1 材料与方法

1.1 采样

于 2012 年 12 月 4~13 日在西安市高新区中国科学院地球环境研究所办公楼二楼顶(距离地面约 8 m)进行采样. 采样器为武汉天虹生产的 TH-1000H 型 PM_{2.5} 大流量采样器(1.05 m³·min⁻¹), 每 1 h 采集一个大流量 PM_{2.5} 样品, 共采集 202 个样品. 所有样品均采用石英纤维滤膜(Whatman QM/A, England)收集. 滤膜在使用前经过 450℃ 灼烧 6 h, 以去除有机污染物. 采样前后滤膜均保存在 -4℃ 冰箱中.

1.2 碳气溶胶(OC、EC)分析

样品中有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)的分析采用 DRI Model 2001 热光碳分析仪, 从采样滤膜上截取 0.526 cm² 圆形滤膜片, 采用 IMPROVEA(interagency monitoring of protected visual environments-A)热光反射方法进行分析, 该方法的主要测试原理参考文献[24, 25].

1.3 水溶性碳、氮以及水溶性无机离子分析

样品中的总水溶性碳(water-soluble total carbon, WSTC)、水溶性有机碳(water-soluble organic carbon, WSOC)、水溶性无机碳(water-soluble inorganic carbon, WSIC)以及总水溶性氮(WSTN)采用 TOC-5000 分析仪(Shimadzu)进行测定, 无机离子采用 Dionex-600 型和 Dionex-500 型离子色谱仪分析. 具体操作过程如下: 剪取 25.13 cm² 和 12.57 cm² 滤膜, 分别加入 28 mL 和 6 mL 去离子水(R > 18.2 MΩ)溶解, 超声萃取 4 次, 每次 15 min, 随后经脱色摇床振荡 1 h 后静置. 萃取后水溶液用一次性针管和 0.45 μm 的水系过滤器(德国

MEMBRANA 公司生产)过滤,滤后溶液置于离心管中待测,前者用于水溶性碳、氮分析,后者用于无机离子分析。

水溶性有机氮(WSON)的浓度可以通过总水溶性氮(WSTN)与水溶性无机氮(water-soluble organic nitrogen, WSIN)的差值来获得,即 $WSON = WSTN - WSIN$ ^[26]。其中,WSIN 的浓度用离子色谱测得的硝酸盐(NO_3^-)、铵盐(NH_4^+)二者之和来计算。即:

$$WSON = WSTN - 14 \times \left(\frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[NH_4^+]}{18} \right)$$

1.4 质量控制与质量保证

采样开始前、采样中期以及采样结束后分别采集 1~2 个现场空白样品。空白样品与实际样品同时进行处理分析,所有样品最终各项数据均减去空白样品的平均值。

在分析样品的 OC/EC 时,检测前后均用 CH_4/CO_2 标准气体校准仪器。每 10 个样品中任选 1 个样品进行重复检测,检测出的总碳气溶胶偏差 < 5%,OC 和 EC 的偏差 < 10%。样品处理过程中使用的镊子、剪刀等均用超纯水、甲醇、二氯甲烷润洗 3 次,以除去可能的污染物并防止样品相互污染。

2 结果与讨论

2.1 采样期各主要组分浓度水平

表 1 为西安冬季灰霾期 $PM_{2.5}$ 中各组分浓度水

平。WSON、 NH_4^+ -N 以及 NO_3^- -N 的小时浓度平均分别为 (12 ± 9.4) 、 (9.0 ± 8.3) 和 $(5.4 \pm 4.2) \mu g \cdot m^{-3}$, WSTN 的小时浓度范围为 1.2 ~ 66 $\mu g \cdot m^{-3}$, 平均浓度为 $(26 \pm 21) \mu g \cdot m^{-3}$ 。WSON 对 WSTN 的贡献最大,平均为 $47\% \pm 10\%$; NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 对 WSTN 的贡献次之,分别为 $29\% \pm 8.5\%$ 和 $23\% \pm 8.1\%$ 。表 2 比较了不同城市大气气溶胶中 WSON 的浓度水平及其对 WSTN 的贡献。从中可见,西安冬季 $PM_{2.5}$ 中 WSON 浓度比佛罗里达大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 WSON 浓度高 2 个数量级,为北京市大气 TSP 中 WSON 浓度的 4 倍,表明西安冬季有机氮污染严重。西安冬季 $PM_{2.5}$ 中 WSON 对 WSTN 的贡献仅低于青岛 2008 年 12 月大气 TSP 中 WSON 对 WSTN 的贡献,比佛罗里达大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 WSON 对 WSTN 的贡献高出 3 倍多,是新加坡、北京大气 TSP 中 WSON 对 WSTN 贡献量的 1.5 倍,表明西安冬季大气细粒子中富含水溶性有机氮类污染物。青岛濒临黄海,大气气溶胶中有机氮的浓度受到大陆和海洋的共同影响,研究发现海洋气溶胶含有较多有机氮^[27],这可能是造成青岛 TSP 中 WSON 对 WSTN 的相对贡献高于西安的一个主要原因。

2.2 WSON 和水溶性离子相关性分析

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 是大气气溶胶中主要离子成分,大多源自二次生成,其浓度与相应的气态前体物 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 的浓度及其在大气中生成粒子的

表 1 西安冬季 $PM_{2.5}$ 中各组分浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$

Table 1 Concentrations of the measured species of $PM_{2.5}$ in Xi'an/ $\mu g \cdot m^{-3}$

组分	整个采样期(N=202)	非灰霾天(N=22)	轻霾天(N=109)	重霾天(N=71)
F ⁻	1.1 ± 1.0(0.0 ~ 7.0)	0.2 ± 0.1(0.0 ~ 0.4)	0.8 ± 0.4(0.1 ~ 2.2)	2.0 ± 1.3(0.6 ~ 7.0)
Cl ⁻	12 ± 9.3(0.9 ~ 52)	2.1 ± 1.2(0.9 ~ 5.7)	9.0 ± 6.1(1.6 ~ 33)	21 ± 8.3(9.7 ~ 52)
NO ₃ ⁻	24 ± 18(0.8 ~ 68)	3.2 ± 2.0(0.8 ~ 7.7)	14 ± 9.2(2.0 ~ 43)	46 ± 8.8(28 ~ 68)
SO ₄ ²⁻	29 ± 21(5.0 ~ 89)	7.8 ± 2.6(5.0 ~ 15)	17 ± 6.8(6.8 ~ 37)	55 ± 13(30 ~ 89)
Na ⁺	3.1 ± 1.6(0.1 ~ 8.8)	1.8 ± 1.3(0.1 ~ 4.1)	3.6 ± 1.7(0.5 ~ 8.8)	2.8 ± 1.0(1.2 ~ 5.8)
NH ₄ ⁺	12 ± 11(0.0 ~ 34)	0.7 ± 0.4(0.0 ~ 1.5)	5.1 ± 3.9(0.3 ~ 18)	25 ± 4.0(17 ~ 34)
K ⁺	3.3 ± 2.2(0.2 ~ 8.1)	0.6 ± 0.3(0.3 ~ 1.5)	2.2 ± 1.4(0.2 ~ 7.9)	5.7 ± 1.1(3.4 ~ 8.1)
Mg ²⁺	0.8 ± 0.4(0.2 ~ 2.3)	0.3 ± 0.1(0.2 ~ 0.7)	0.8 ± 0.4(0.2 ~ 2.3)	0.9 ± 0.3(0.4 ~ 1.9)
Ca ²⁺	10.2 ± 3.8(1.3 ~ 23)	7.1 ± 1.8(4.1 ~ 11)	10 ± 3.7(1.3 ~ 23)	11 ± 4.0(2.9 ~ 20)
WSOC	34 ± 20(3.0 ~ 106)	8.7 ± 5.1(3.0 ~ 23)	26 ± 14(6.3 ~ 78)	54 ± 13(34 ~ 106)
WSIC	5.0 ± 2.3(0.1 ~ 12)	4.3 ± 1.1(2.4 ~ 6.2)	6.2 ± 1.9(1.8 ~ 12)	3.3 ± 1.8(0.1 ~ 7.3)
WSTN	26 ± 21(1.2 ~ 66)	2.9 ± 1.4(1.2 ~ 5.7)	14 ± 8.4(1.8 ~ 42)	53 ± 8.4(35 ~ 66)
WSON	12 ± 9.4(0.4 ~ 31)	1.6 ± 0.9(0.5 ~ 3.9)	6.5 ± 3.9(0.4 ~ 19)	23 ± 4.7(13 ~ 31)
WSIN	14 ± 12(0.2 ~ 41)	1.3 ± 0.7(0.2 ~ 2.6)	7.1 ± 4.9(1.0 ~ 23)	30 ± 4.6(21 ~ 41)
NO ₃ ⁻ -N	5.4 ± 4.2(0.2 ~ 15)	0.7 ± 0.5(0.2 ~ 1.8)	3.2 ± 2.1(0.5 ~ 9.8)	10 ± 2.0(6.2 ~ 15)
NH ₄ ⁺ -N	9.0 ± 8.3(0.0 ~ 27)	0.5 ± 0.3(0.0 ~ 1.2)	3.9 ± 3.0(0.2 ~ 14)	19 ± 3.1(14 ~ 27)
TC	97 ± 51(6.1 ~ 245)	26 ± 16(6.1 ~ 60)	83 ± 38(25 ~ 193)	141 ± 35(90 ~ 245)
OC	76 ± 39(4.2 ~ 180)	20 ± 12(4.2 ~ 44)	65 ± 29(19 ~ 149)	110 ± 25(72 ~ 180)
EC	21 ± 12(1.8 ~ 65)	6.3 ± 4.6(1.8 ~ 16)	18 ± 9.2(4.4 ~ 45)	31 ± 11(17 ~ 65)
OC/EC	3.7 ± 0.8(1.8 ~ 7.7)	3.5 ± 1.4(1.8 ~ 7.7)	3.7 ± 0.8(2.3 ~ 7.0)	3.8 ± 0.5(2.8 ~ 5.1)

表 2 不同地区大气气溶胶中水溶性有机氮浓度

Table 2 Comparison of WSON levels in aerosols in the literature

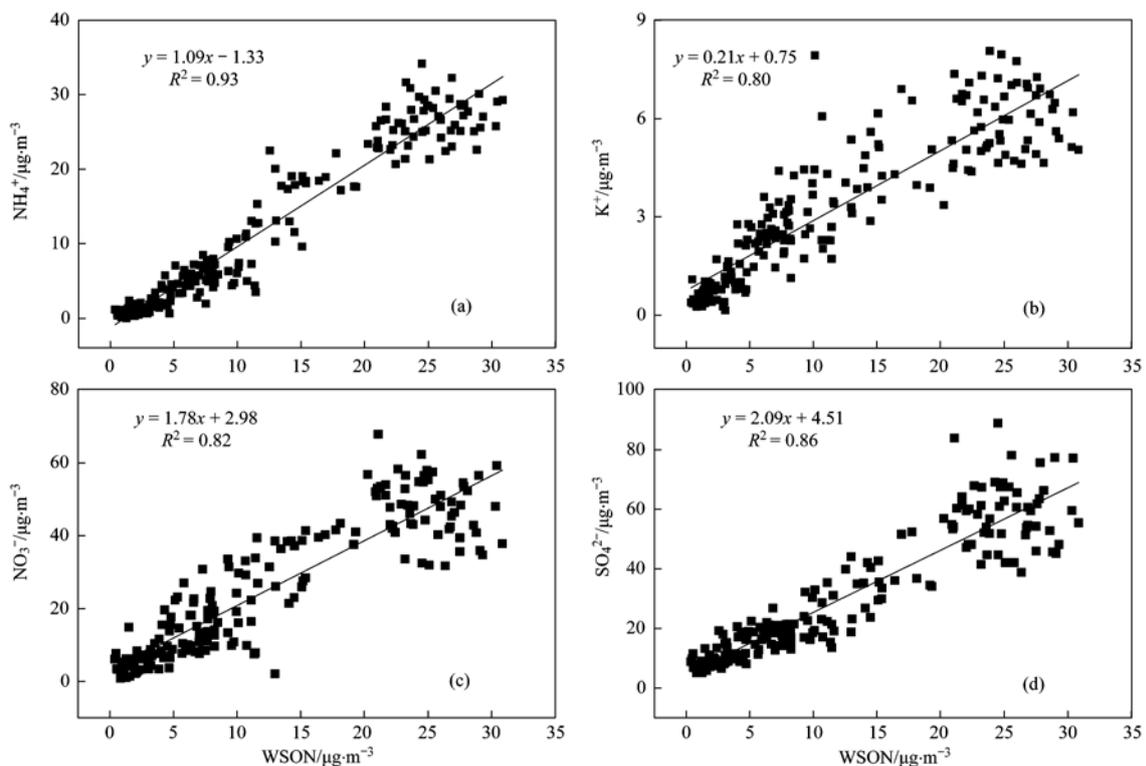
采样地点	样品	采样时间	WSON/ $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$	% WSTN	文献
Davis, 加利福尼亚	$PM_{2.5}$	1997-08 ~ 1998-07	18.9 ± 13.6	20	[9]
Tampa, 佛罗里达	PM_{10}	2004-11 ~ 2005-04	8.3 ± 4.9	10.1 ± 5.7	[28]
Tampa, 佛罗里达	$PM_{2.5}$	2004-11 ~ 2005-04	6.5 ± 4.4	10.9 ± 5.4	[28]
Tampa Bay, 佛罗里达	PM_{10}	2005-07 ~ 2005-09	6.3 ± 2.6	10.3 ± 7.3	[29]
新加坡	TSP	2007-03 ~ 2007-04	42.9 ± 27.1	30	[10]
北京	TSP	1998-11 ~ 1999-02	226.4 ± 144.3	30	[30]
中国台湾	TSP	2006-01 ~ 2006-12	75.9 ± 28.2	36	[31]
青岛	TSP	2006-03 ~ 2006-04	180 ± 126	20	[8]
青岛	TSP	2008-12	758	72.8	[32]
西安	PM_{10}	2009-03 ~ 2009-04	450	35	[33]
西安	$PM_{2.5}$	2012-12	843 ± 669	47.5 ± 10.0	本研究

转化率有关,并受温度和湿度等因素的影响.图1是WSON与水溶性离子 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关性分析.从中可以看出,WSON与这4种离子强线性相关($R^2 > 0.80$).WSON和 NH_4^+ 的相关系数最高($R^2 = 0.93$) [图1(a)].这是因为WSON中主要为小分子量有机胺如甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺等,这些有机胺一方面与 NH_4^+ 具有相似来源,比如畜牧喂养、动物残体分解等^[34],另一方面它们均为挥发性有机碱性气体,与气态氨具有相似理化特征^[35].此外,笔者还发现WSON与 K^+ 有较好的相关性($R^2 = 0.80$) [图1(b)],说明生物质燃

烧对WSON也有贡献.有研究表明:生物质燃烧会释放游离氨基酸(FAA)^[11],同时,生物质燃烧排放的其他物质如富里酸可以通过光解产生新的游离氨基酸^[36, 37].

2.3 非灰霾天、轻霾天与重霾天 WSON 变化比较

图2是采样期间温度、能见度以及相对湿度(RH)的时间变化序列.根据能见度,将采样期分为3个阶段:非灰霾天,12月4日21:00~12月5日18:00,平均能见度为(12 ± 1.9) km;轻霾天,12月5日19:00~12月10日20:00,平均能见度为(6.5 ± 2.0) km;重霾天,12月10日21:00~12月13日

图 1 采样期大气 $PM_{2.5}$ 中 WSON 与 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 相关性Fig. 1 Relationship between WSON and NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-}

20:00, 平均能见度为 (2.9 ± 0.5) km. 采样期 $PM_{2.5}$ 中主要组分在非灰霾天、轻霾天和重霾天的平均小时浓度归纳于表 1. 从中可以看出, 除水溶性无机碳 (WSIC) 外, 其余组分在轻霾天和重霾天浓度都明显增加. WSON 非灰霾天的浓度为 $(1.6 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 轻霾天和重霾天浓度分别增长了 3 倍和 13

倍. WSIN 轻霾天和重霾天的浓度分别是非灰霾天的 5 倍和 23 倍, 其中, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 分别从非灰霾天的 $(0.5 \pm 0.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(0.7 \pm 0.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 增长到轻霾天时的 $(3.9 \pm 3.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(3.2 \pm 2.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以及重霾天的 $(19 \pm 3.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(10 \pm 2.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

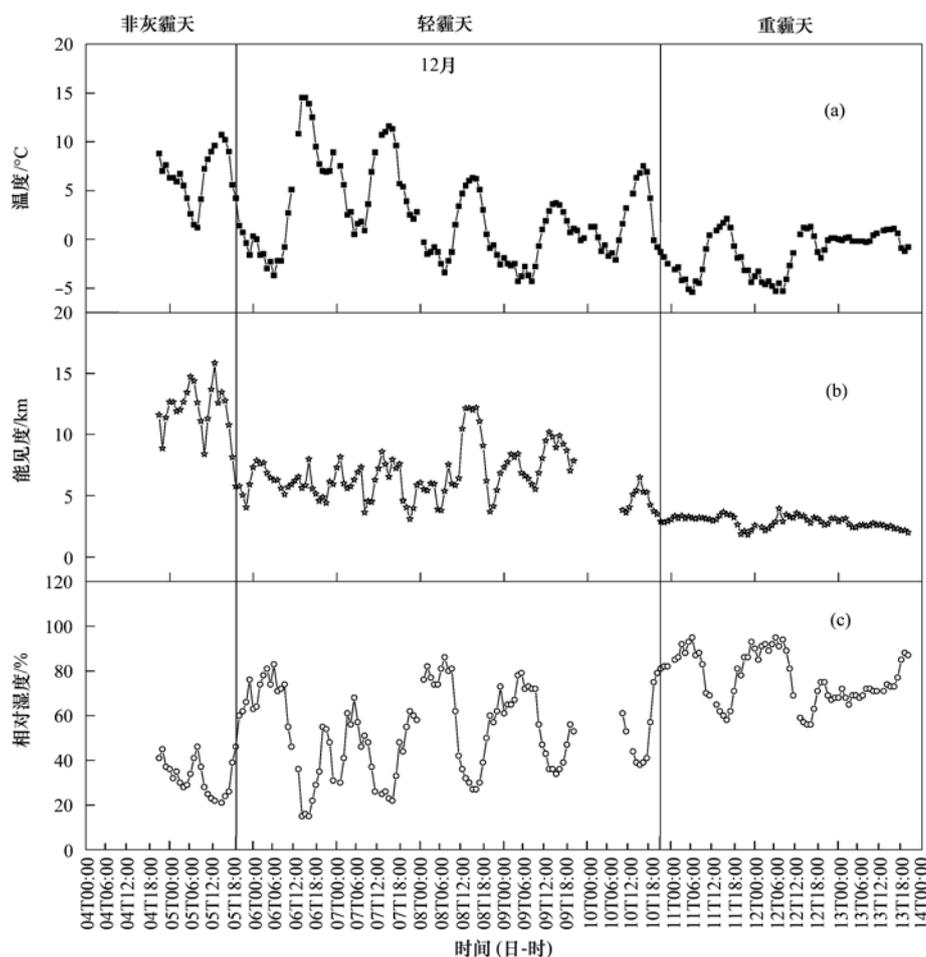


图 2 温度、能见度以及相对湿度时间变化序列

Fig. 2 Temporal variability in Temperature, visibility and RH

图 3 是采样期 $PM_{2.5}$ 中 WSOC/OC、WSON/WSOC、WSON/WSTN 以及 WSON/WSIN 的比值在非灰霾天、轻霾天以及重霾天的分布变化. WSON/WSOC 从非灰霾天到重霾天逐渐增加, 表明 WSON 生成速度快于 WSOC. 诸多研究指出大气 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 主要是经由光化学反应形成的二次有机气溶胶 (SOA)^[38]. 由图 2 可知, 温度与能见度从非灰霾天、轻霾天到重霾天逐步降低, 因而光化学反应逐步减弱, SOA 生成速率逐步降低, 从而导致 WSON/WSOC 比值逐步增加. 图 4 是 $PM_{2.5}$ 中 WSON、WSOC 以及 WSON/WSOC (N:C) 的时间序列变化. 从中可以进一步看出, WSON 和 WSOC 从非灰霾天

到轻霾天再到重霾天均呈现逐步增加趋势, 这主要是非灰霾天风速较大, 空气对流强烈, 而轻霾天和重霾天风速低, 污染物累积所致.

2.4 酸碱平衡

这里使用中和度 (F) 来讨论大气气溶胶粒子的酸碱度. 水溶性离子的总阴阳离子电荷数通过下式进行计算:

$$\text{阴离子} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{96} \times 2 + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{F}^-]}{19}$$

$$\text{阳离子} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{K}^+]}{39} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{24} \times 2 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{40} \times 2$$

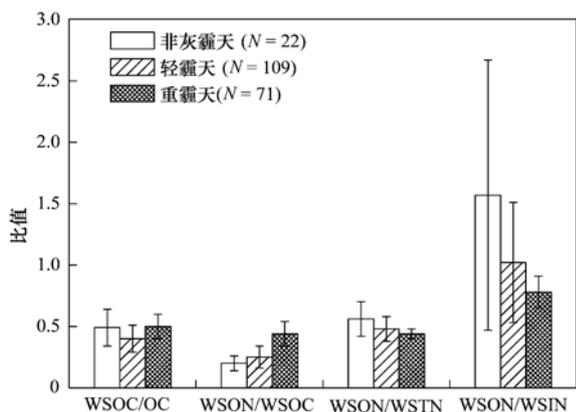


图3 WSOC/OC、WSON/WSOC、WSON/WSTN 以及 WSON/WSIN 在非灰霾天和灰霾天的分布

Fig. 3 Relative abundance of WSOC and WSON in non-haze days and haze days

$F = \text{阳离子}/\text{阴离子}$, 当 $F > 1$ 时, 表示阳离子未被全部中和, 此时颗粒物呈碱性; 当 $F < 1$ 时, 表示阴离子未被全部中和, 此时颗粒物呈酸性。

图 5 是不同污染天气条件下 PM_{2.5} 中阴阳离子的当量平衡, 其中斜率代表中和度 F 。从中可以看出, 非灰霾天 $F = 1.75$, 轻霾天 $F = 1.18$, 重霾天 $F = 0.86$, 中和度逐渐减小, 说明颗粒物的酸性逐渐增强。相关性分析表明 WSON 与中和度 (F) 呈负相关 ($R^2 = 0.53$), 进一步证明 WSON 随着颗粒物酸性增强逐渐增加。研究发现, 气态有机胺由于其强碱性, 在大气酸存在的条件下, 可以发生快速的酸碱中和反应形成有机胺盐, 其反应机理与无机氨类似^[39]:

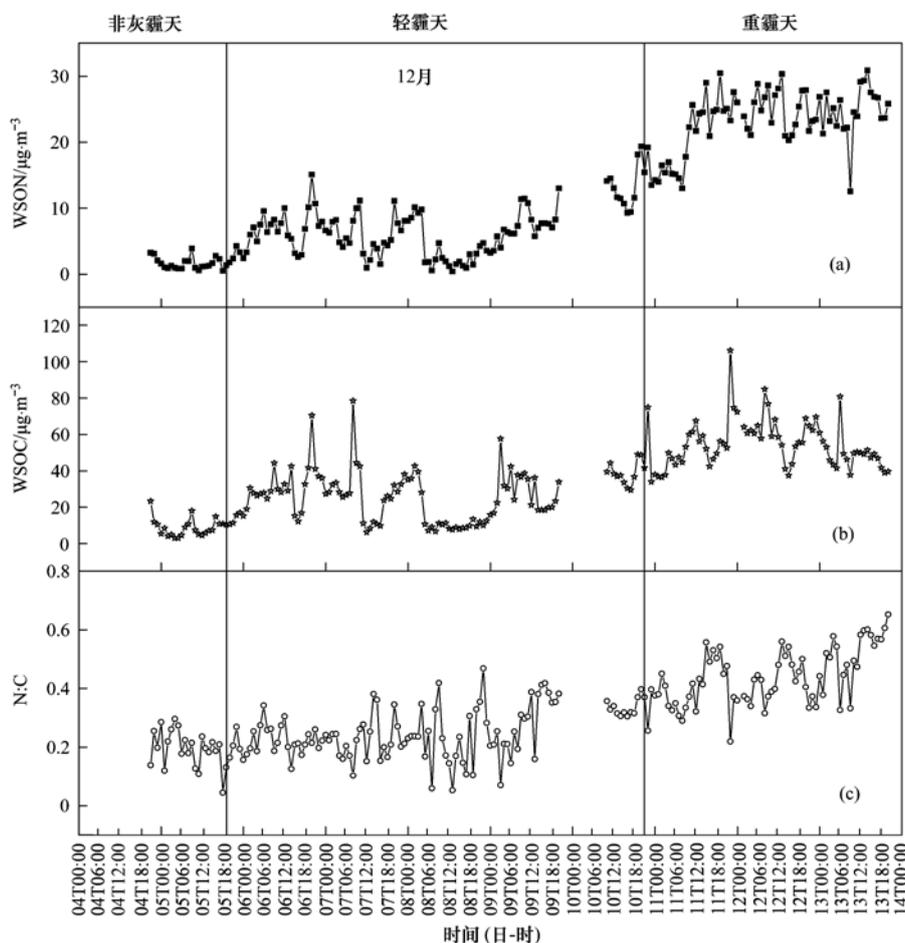
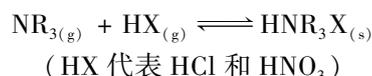
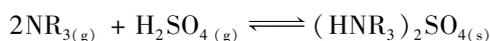


图4 WSON、WSOC 浓度以及 WSON/WSOC (N:C) 时间变化序列

Fig. 4 Temporal variability in WSON, WSOC and WSON/WSOC (N:C) mass ratio



Sorooshian 等^[40] 研究发现硝酸盐与二乙胺有很好的相关性, 并认为墨西哥湾气溶胶中有二乙胺基硝酸盐的存在。随后, Sorooshian 等^[41] 进一步研究

发现有机胺尤其是二乙胺是海洋大气 SOA 的一个来源, 并认为其可能是由气态有机胺与硫酸盐反应生成的。美国加州的研究显示: 由于夏季颗粒酸度更强, 造成有机胺硝酸盐和有机胺硫酸盐占颗粒物

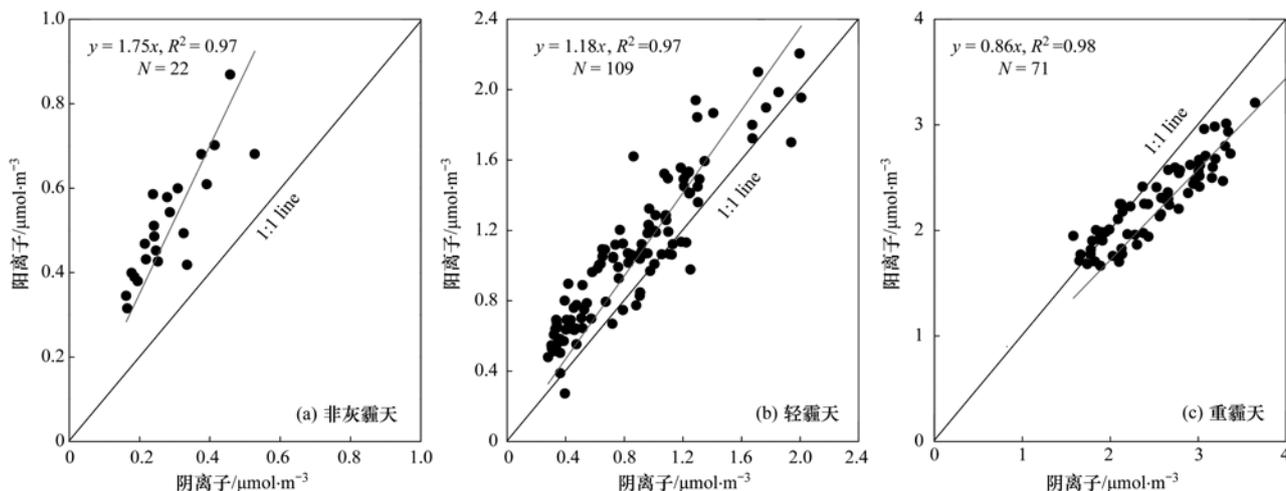


图 5 酸碱平衡

Fig. 5 Correlations between cations and anions

的质量夏季高于秋季,夏季占到 6% ~ 9%,而秋季所占比例少于 1%^[42]. 综上所述,本研究中 WSON 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的线性相关性是由于 WSON 的一些前体物与酸性物质如 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 发生酸碱中和反应而造成的。

3 结论

(1) 采样期间,西安大气 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性有机氮 (WSON) 小时浓度为 $(12 \pm 9.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,高于中国其它城市,比国外一些城市大气气溶胶中 WSON 的浓度高 1 ~ 2 个数量级,水溶性有机氮 (WSON) 对水溶性总氮 (WSTN) 的贡献为 $47\% \pm 9.8\%$,表明西安冬季细粒子中有机氮污染严重。

(2) WSON 和 WSIN 在灰霾天有显著增加,但 WSON/WSIN 有所降低,说明 WSON 增加的速度小于 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 增加的速度。

(3) WSON 和 WSOC 浓度从非灰霾天、轻霾天到重霾天呈逐步增大趋势,并且 WSON/WSOC (N:C) 比值也逐渐增大,这是由于灰霾期 WSON 生成速度快于 WSOC 所致。

(4) 相关性分析表明除畜牧喂养、生物残体分解外,生物质燃烧也可能是 WSON 的一个重要来源,它们所释放出的气态有机胺与气态氨具有类似理化特性,通过与颗粒相硫酸盐、硝酸盐等酸性物质发生酸碱中和反应,由气相转移到颗粒相,从而使得 WSON 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 呈强线性相关。

参考文献:

[1] Munger J W, Fan S M, Bakwin P S, *et al.* Regional budgets for nitrogen oxides from continental sources; Variations of rates for

oxidation and deposition with season and distance from source regions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, **103** (D7): 8355-8368.

- [2] Cornell S, Mace K, Coeppicus S, *et al.* Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2001, **106** (D8): 7973-7983.
- [3] Wangberg I, Barnes I, Becker K H. Product and mechanistic study of the reaction of NO_3 radicals with alpha-pinene [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31** (7): 2130-2135.
- [4] Zhang Q, Anastasio C. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles ($\text{PM}_{2.5}$) and fog waters from Northern California [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37** (16): 2247-2258.
- [5] Weathers K C, Lovett G M, Likens G E, *et al.* Cloudwater inputs of nitrogen to forest ecosystems in southern Chile: Forms, fluxes, and sources [J]. *Ecosystems*, 2000, **3** (6): 590-595.
- [6] 石金辉,高会旺,张经. 大气有机氮沉降及其对海洋生态系统的影响 [J]. *地球科学进展*, 2006, **21** (7): 721-729.
- [7] Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (37): 7259-7264.
- [8] Shi J H, Gao H W, Qi J H, *et al.* Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115** (D17): 303-315.
- [9] Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles ($\text{PM}_{2.5}$) from northern California [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, **107** (D11): AAC 3-1-AAC 3-9.
- [10] Karthikeyan S, He J, Palani S, *et al.* Determination of total nitrogen in atmospheric wet and dry deposition samples [J]. *Talanta*, 2009, **77** (3): 979-984.
- [11] Mace K A, Artaxo P, Duce R A. Water-soluble organic nitrogen

- in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108**(D16): ACH 14-1-ACH 14-10.
- [12] Lin M, Walker J, Geron C, *et al.* Organic nitrogen in PM_{2.5} aerosol at a forest site in the Southeast US [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2145-2157.
- [13] Neff J C, Holland E A, Dentener F J, *et al.* The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? [J]. *Biogeochemistry*, 2002, **57-58**(1): 99-136.
- [14] Lipson D, Nasholm T. The unexpected versatility of plants: organic nitrogen use and availability in terrestrial ecosystems[J]. *Oecologia*, 2001, **128**(3): 305-316.
- [15] Wedyan M A, Fandi K G, Al-Rousan S. Bioavailability of atmospheric dissolved organic nitrogen in the marine aerosol over the Gulf of Aqaba[J]. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2007, **1**(3): 208-212.
- [16] Peierls B L, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(8): 1819-1823.
- [17] Korhonen P, Kulmala M, Laaksonen A, *et al.* Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, **104**(D21): 26349-26353.
- [18] Szymmer W, Zawadzki I. Biogenic and anthropogenic sources of ice-forming nuclei: A review [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1997, **78**(2): 209-228.
- [19] Facchini M C, Mircea M, Fuzzi S, *et al.* Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets [J]. *Nature*, 1999, **401**(6750): 257-259.
- [20] Carlsen L, Kenesova O A, Bатырбекова S E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities[J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(6): 1108-1116.
- [21] Brunnemann K D, Prokopczyk B, Djordjevic M V, *et al.* Formation and analysis of tobacco-specific N-nitrosamines [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1996, **26**(2): 121-137.
- [22] Wu D, Tie X X, Li C C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(35): 6568-6577.
- [23] Wang G, Xie M, Hu S, *et al.* Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China; implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 6087-6096.
- [24] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, *et al.* The IMPROVE-A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, **57**(9): 1014-1023.
- [25] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, *et al.* Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(16): 4414-4422.
- [26] Bronk D A, Lomas M W, Glibert P M, *et al.* Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods [J]. *Marine Chemistry*, 2000, **69**(1-2): 163-178.
- [27] Miyazaki Y, Kawamura K, Sawano M. Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: Evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(6): 803-807.
- [28] Calderón S M, Poor N D, Campbell S W. Investigation of the Ultraviolet Photolysis Method for the Determination of Organic Nitrogen in Aerosol Samples [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, **56**(9): 1278-1286.
- [29] Calderon S M, Poor N D, Campbell S W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(20): 4281-4290.
- [30] Duan F K, Liu X D, He K B, *et al.* Measurements and characteristics of nitrogen-containing compounds in atmospheric particulate matter in Beijing, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(3): 332-337.
- [31] Chen H Y, Chen L D, Chiang Z Y, *et al.* Size fractionation and molecular composition of water-soluble inorganic and organic nitrogen in aerosols of a coastal environment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D22): 307-323.
- [32] 石金辉, 韩静, 范得国, 等. 青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(1): 1-8.
- [33] Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, *et al.* Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **12**(8): 819-835.
- [34] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征 [J]. *环境化学*, 2009, **28**(2): 261-266.
- [35] Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines-Part I. A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(3): 524-546.
- [36] Chan M N, Choi M Y, Ng N L, *et al.* Hygroscopicity of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols: Amino acids and biomass burning derived organic species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(6): 1555-1562.
- [37] Matsumoto K, Uematsu M. Free amino acids in marine aerosols over the western North Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(11): 2163-2170.
- [38] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, **21**(1): 105-110.
- [39] Murphy S M, Sorooshian A, Kroll J H, *et al.* Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines [J].

- Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(9): 2313-2337.
- [40] Sorooshian A, Ng N L, Chan A W H, *et al.* Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D13): 201-216.
- [41] Sorooshian A, Padro L T, Nenes A, *et al.* On the link between ocean biota emissions, aerosol, and maritime clouds: Airborne, ground, and satellite measurements off the coast of California [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2009, 23(4): 7-21.
- [42] Pratt K A, Hatch L E, Prather K A. Seasonal volatility dependence of ambient particle phase amines[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(14): 5276-5281.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjcx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjcx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i>	(2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i>	(2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i>	(2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i>	(2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i>	(2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i>	(2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i>	(2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i>	(2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i>	(2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i>	(2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i>	(2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen	(2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i>	(2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i>	(2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i>	(2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i>	(2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i>	(2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan	(2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i>	(2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i>	(2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i>	(2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i>	(2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i>	(2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming	(2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i>	(2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i>	(2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaying	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i>	(2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-tuan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i>	(2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i>	(2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang	(2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i>	(2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i>	(2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-mei, <i>et al.</i>	(2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu	(2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i>	(2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i>	(2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i>	(2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i>	(2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan	(2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i>	(2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i>	(2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke	(2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun	(2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xin-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i>	(2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i>	(2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i>	(2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i>	(2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i>	(2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su	(2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-ru, HOU Yan-lin	(2834)

《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7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 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