

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

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

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全长克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析

刘庆阳¹, 刘艳菊^{1,2*}, 赵强⁴, 张婷婷¹, 张美根³, 王存美⁵

(1. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089; 2. 北京麋鹿生态实验中心, 北京 100076; 3. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 4. 张家口市环境保护局, 张家口 075000; 5. 张家口市环境监测站, 张家口 075000)

摘要: 本研究表征了 2012 年春季一次沙尘暴天气过程中京津冀地区大气可吸入颗粒物(PM_{10})的污染特征。借助 PM_{10} 的水溶性元素、有机碳和元素碳的浓度, 分析推断沙尘暴天气过程中矿物气溶胶对城市气溶胶污染的交汇叠加作用。使用中流量大气颗粒物采样器, 于 2012 年 4 月 1 日~5 月 24 日, 在北京市西三环、天津空港经济区和张家口火车南站附近同时采集可吸入颗粒物(PM_{10}), 采用离子色谱和元素碳/有机碳分析仪分析获取其水溶性离子、元素碳和有机碳浓度。结果表明, 采样期间北京、天津和张家口这 3 个采样点 PM_{10} 质量浓度的日均值分别为 233.82、279.64 和 238.13 $\mu g \cdot m^{-3}$ 。4 月 27~29 日, 3 个地区发生了沙尘暴天气, PM_{10} 质量浓度的最大日均值分别达 755.54、831.32、582.82 $\mu g \cdot m^{-3}$ 。沙尘暴期 PM_{10} 的有机碳(OC)浓度、二次有机碳(SOC)/OC 的比值、硝酸根(NO_3^-)和硫酸根(SO_4^{2-})浓度均高于非沙尘暴期间。采用电荷平衡计算证明沙尘暴期间大气颗粒物表明呈碱性, 说明外来沙尘暴与本地污染相互叠加, 矿物元素改变了颗粒物表面的酸碱性, 沙尘暴和有机物发生耦合, 促进了二次有机物的转化。

关键词: 沙尘暴; 春季; 可吸入颗粒物 PM_{10} ; 污染特征; 京津冀地区

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-2843-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.08.001

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM_{10}) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China

LIU Qing-yang¹, LIU Yan-ju^{1,2}, ZHAO Qiang⁴, ZHANG Ting-ting¹, ZHANG Mei-gen³, WANG Cun-mei⁵

(1. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China; 2. Beijing Milu Ecological Research Center, Beijing 100076, China; 3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Zhangjiakou Environmental Protection Bureau, Zhangjiakou 075000, China; 5. Zhangjiakou Environmental Monitor Station, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: Atmospheric particulate matter(PM_{10}) was collected at sampling locations of Beijing, Tianjin and Zhangjiakou from April 1st to May 24th, 2012. The mass concentration of PM_{10} and concentrations of ions, elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in PM_{10} were determined. The results showed that average mass concentration of PM_{10} were 233.82 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Beijing, 279.64 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Tianjin and 238.13 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Zhangjiakou, respectively. Backward trajectories results confirmed dust storm events occurred from 27th to 29th April. The maximum daily mass concentrations of PM_{10} were 755.54 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Beijing, 831.32 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Tianjin and 582.82 $\mu g \cdot m^{-3}$ for Zhangjiakou during the dust storm episodes, respectively. Water-soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were major aerosol components during the dust storm episodes, and their concentrations were higher than non-dust storm days. In addition, dust storm caused increases in NO_3^- , SO_4^{2-} and enrichment of secondary organic carbon (SOC) concentration relative to OC, suggesting that chemical reaction processes involving gas-particle conversion occurred during the long-distance transport of aerosol particles.

Key words: dust storm; spring; atmospheric particulate PM_{10} ; pollution characteristics; Beijing-Tianjin-Hebei region

沙尘暴天气是我国北方春季主要的气象灾害之一^[1~3]。沙尘暴天气发生时, 由于外来沙尘暴源输

收稿日期: 2014-01-13; 修订日期: 2014-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41175104, 41305110); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB05030103); 北京市自然科学基金项目(8142017, 8144044); 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室开放基金项目(LAPC-KF-2013-01); 北京市科学技术研究院青年骨干人才计划项目(201301)

作者简介: 刘庆阳(1982~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为颗粒物源解析, E-mail: liuqingyang1982@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liuyanju@hotmail.com

送的影响,空气中不同粒径的颗粒物(TSP、PM₁₀、PM_{2.5}和PM_{1.0})的浓度会显著增加,其中TSP和PM₁₀的浓度升幅最大^[4~6]。此外,沙尘暴输送过程中也会增加空气中持久性有机物和可挥发性有机物等污染物的浓度^[7]。流行病学调查表明:沙尘暴天气发生会增加儿童呼吸系统病症发生率,沙尘暴天气过境4d后,儿童呼吸道症状发生率才会降低到正常水平;成人则会出现眼睛发干、流泪、咳嗽和咽部干痒等症状,且沙尘暴期间成人皮肤过敏和感染的发病率都增加^[8]。长期暴露于沙尘暴天气引发的人体慢性不良健康效应是沙尘暴肺^[9]。

以往对于沙尘暴来源地的研究表明,华北地区沙尘暴主要来源于内蒙古、哈萨克斯坦和我国北方荒漠和半荒漠地区^[10~12]。近年来的研究发现,我国内蒙古地区目前是北京市沙尘暴的主要来源地,模型定量估算该地区每年输出尘暴贡献达31%^[13]。数值模拟研究认为沙尘暴源地还包括河北北部、山西东北部、甘肃和青海北部等地区,38例沙尘暴过程的卫星图像配合天气流场分析将尘暴源的土地和地貌类型确定为内蒙古中西部地区、河西走廊、农牧交错带大面积的开垦地及荒漠化地区等^[14]。

20世纪90年代以来,我国华北地区沙尘暴灾害事件频繁发生,对环境生态和人体健康带来严重危害而受到广泛关注^[2]。2000年发生了一次特大沙尘暴,总颗粒物浓度高达6000 μg·m⁻³,周秀骥等^[15]研究了这次沙尘暴的动力学特征,而庄国顺等^[16,17]、张仁健等^[18]、王玮等^[19]报道了此次沙尘暴的理化特性,发现沙尘暴气溶胶的污染水平极高,且粗离子占绝大部分。Zhang等^[20]报道了发生在2001年亚洲沙尘暴总悬浮颗粒物和细颗粒物中大量元素和离子分析数据,论证了沙尘暴各组分的来源,阐述了沙尘暴细粒子的重大作用。此外,亚洲沙尘暴同时携带大量污染物和营养物质到大洋领域,显著影响全球生物地球化学循环^[16,17]。研究还表明,长距离传输的沙尘暴可以促进大气二次有机物转化,从而促进大气颗粒物中二次有机气溶胶的形成^[16,18]。而有机气溶胶是组成大气颗粒物的主要三大组分,约占颗粒物质量浓度的30%~40%。大气中高浓度的有机气溶胶会显著影响人体健康、促进云凝结核的形成从而对气候产生影响^[3,7,8]。目前,关于沙尘暴灾害事件对区域环境的影响的报道不多,而沙尘暴在长距离传输过程中,沙尘暴中的矿物气溶胶与沿途城市的污染气溶胶会交汇叠加,改变彼此的物理化学特征,因此有效了解沙尘暴在传输

过程中对城市气溶胶的化学组分的时空变化影响,可以更深刻了解沙尘气溶胶在长距离传输过程中的化学变化的微观机制。

本研究采集了2012年春季一次沙尘暴天气时,京津冀地区(北京、天津和张家口)的颗粒物样品(PM₁₀),分析其样品的水溶性离子、有机碳、元素碳等化学组分浓度,通过比较了不同城市在沙尘暴天气影响下颗粒物的污染特征,从而确认了沙尘暴长距离传输过程中矿物气溶胶对城市污染气溶胶交汇叠加作用。

1 材料与方法

1.1 采样地点与方法

采样地点分别设在北京市西三环北京市理化分析测试中心(116°18'108"E、39°56'50.7"N)、天津市中科院天津工业生物技术研究所(117°40'88.3"E、40°75'1.8"N)、张家口市张家口环境监测站(114°88'30.0"E、40°75'14"N)。北京地区采样点离西三环主干道30 m,位于居住和交通密集区;天津地区采样点位于天津空港经济区,人烟稀少,属于城市背景点,受人类活动的影响较小;张家口地区采样点位于张家口火车站南站旁,属于居住人口密集地带。

2012年4月1日~5月24日,采用青岛崂山应用技术研究所生产的崂应2030型中流量大气颗粒物采样器采集PM₁₀样品,每天在北京时间10:00采集样品,采集时间为24 h,采样流量100 L·min⁻¹,使用的滤膜为直径90 mm的石英膜(Whatman, USA)。滤膜在采样前后用550℃高温灼烧3 h,冷却后称量,完成称量后样品放入冰箱冷冻柜中-20℃保存以备化学分析。

1.2 样品分析

为了测定在石英膜上采集到的样品的质量浓度,先将石英采样膜放在恒温(20.0℃±0.4℃)恒湿(相对湿度为38.5%±4.6%)的超净实验室内平衡48 h,以使之恒重,使用十万分之一天平分别称量采样前和采样后石英膜的重量,然后根据采集前后的质量变化和实际采样体积计算大气PM₁₀的质量浓度。

将称重后的直径90 mm的石英膜平均分成4等份,取其中1份浸在15 mL去离子水中,超声提取60 min,用一次性针筒和0.45 μm PTFE过滤头过滤提取液以除去不溶颗粒物。水溶性离子采用ICS 2000离子色谱仪(Dionex公司,美国)分析。水

溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 采用 Ionpac AS19 型阴离子分析柱 (250 mm × 4 mm), EGC 淋洗液自动发生器在线自动产生 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 淋洗液, 以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速等浓度淋洗, 进样量 25 μL . 抑制器采用外接水模式, 59 mA 抑制. 水溶性阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+}) 采用 Ionpac CS12A 阳离子分析柱 (250 mm × 4 mm), 淋洗液为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲烷磺酸, $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 等浓度淋洗, 进样量 25 μL . 抑制器采用外接水模式, 60 mA 抑制. 实验在选定的色谱条件下考察了方法的检出限、精密度和线性范围. 配制 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液, 连续进样 7 针, 按峰面积计算, 标准偏差小于 6%. 按照信噪比 ($S/N = 3$) 计算, 方法检出限为 $1.3 \sim 4.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 在 $0.01 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内线性良好, 线性系数大于 0.999 0. 为了考察提取方法的可靠性, 对样品进行加标回收实验, 加标回收率在 92.3% ~ 99.8% 之间.

采用美国沙漠所研制的 DRI Model 2001A 元素碳/有机碳分析仪分析全部样品中的 OC 和 EC. 该方法采用 IMPROVE 热光法反射实验^[21], 其主要测试原理为: 在无氧的纯 He 环境中, 分别在 140°C (释放 OC1)、 280°C (释放 OC2)、 480°C (释放 OC3) 和 580°C (释放 OC4), 对 0.562 cm^2 的滤膜片加热, 依次将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO_2 ; 然后在 2% 氧气的氦气环境下, 分别在 580°C (EC1)、 740°C (EC2) 和 840°C (EC3) 逐步加热. 上述各个温度梯度下产生的 CO_2 , 经 MnO_2 催化还原为 CH_4 , 可通过火焰离子检测器 (FID) 检测, 获得测定结果. 样品在加热过程中, 部分有机碳碳化形成黑碳, 使滤膜变黑, 造成 OC 测定结果偏低, EC 测定结果偏高. 为了校正碳化物形成引起的测量误差, 测量过程中采用 633 nm 的激光监测滤纸的反射光光强的变化, 标示出元素碳氧化的起始点. 有机碳变化过程中形成的碳化物被称为光学检测裂解碳 (OP). IMPROVE 协议将有机碳定义为 $\text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OP}$, 元素碳定义为 $\text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OP}$.

1.3 后向轨迹分析

为了研究沙尘暴期间不同地区的大气可吸入颗粒物的污染特征, 利用美国 NOAA 研制的轨迹模型 HSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated) 计算沙尘暴发生期间到达采样点的气团 24h 后向轨迹. 考虑到边界层的扩散和混合, 气团后向轨迹的起始点分别设在海拔 500 m 和 1 500 m, 对应于该地区的大气中-高层和低层.

2 结果与分析

2.1 质量浓度时空分布特征

2012 年春季 (4 月 1 日 ~ 5 月 24 日) 位于北京、天津和张家口的 3 个采样点的 PM_{10} 质量浓度变化表明 (图 1): 北京、天津和张家口这 3 个采样点的 PM_{10} 日均质量浓度最大值分别为 755.54、831.32 和 582.82 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 日均质量浓度平均值分别为 233.82、279.64 和 238.13 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 国家环保部 2012 年新颁布的环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 中规定的 PM_{10} 年均和日均二级浓度限值分别为 70 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 150 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 采样期间, 3 个采样点的 PM_{10} 月均质量浓度都高于 150 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 提醒政府采取更严厉的大气污染控制措施, 保障居民生活的空气质量安全. 从 3 个样点采样期间 PM_{10} 质量浓度值日均值中, 选取大于 450 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 PM_{10} 在不同样点的出现日期. 结果发现: 北京地区 PM_{10} 质量浓度日均值大于 450 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的出现日期为 4 月 27 ~ 29 日、天津地区为 4 月 27 ~ 28 日、张家口地区为 4 月 27 日 ~ 5 月 1 日, 5 月 12 日和 5 月 22 日. 综合比较 3 个城市 PM_{10} 质量浓度变化特征, 发现 4 月 27 ~ 28 日是 3 个城市共同污染时期, 推断为由沙尘暴引发的区域污染. 故采用反向轨迹综合分析和证明.

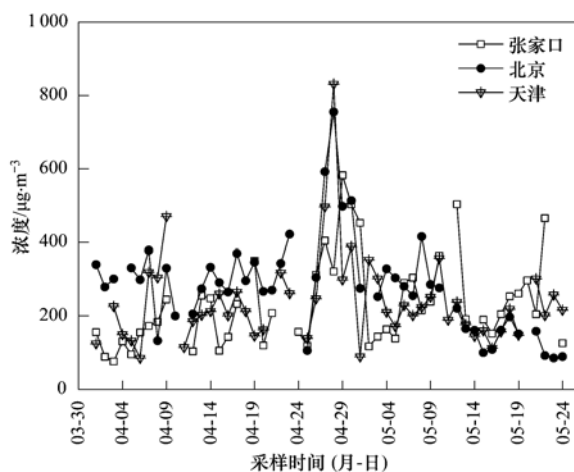


图 1 3 个采样期间大气颗粒物 PM_{10} 的质量浓度变化特征

Fig. 1 Trends in PM_{10} mass concentration variation for the three sampling sites during the sampling period

图 2 是 2012 年 4 月 26 ~ 30 日 3 个采样点发生高浓度可吸入颗粒物污染期间, 在海拔 500 m 和 1 500 m 低中空高度条件下 24 h 的后向轨迹图. 4 月 27 日, 北京和天津样点位于 500 m、1 500 m 中空低空的 24 h 后向气团自北部俄罗斯西南穿越蒙古中西部、我国内蒙地区, 经河北张家口一带而来. 4 月

28 日,北京和天津样点的低空 500 m 和 3 个样点的 1 500 m 中空 24 h 后向气团则来自内蒙古中部,经河北北部承德、秦皇岛、唐山、天津、廊坊地区;而张家口采样点的 500 m 低空 24 h 后向气团,则由张家口周边气团向西南回旋返抵张家口,造成张家口样点 4 月 28 日的 PM_{10} 质量浓度下降. 4 月 29 日,北京和天津样点在 500 m、1 000 m 低中空 的 24 h 后向气团来自东部海域,经河北唐山、天津、廊坊一带;同期张家口样点在 500 m、1 000 m 低中空 的 24 h 后向气团来自山西、宁夏一带. 这可以间接解释 29 日天津和北京气团的 PM_{10} 质量浓度稍有回落、而张家口

地区的 PM_{10} 质量浓度由小幅上升的现象. 4 月 30 日 500 m 低空 24 h 后向气团来自天津、廊坊一带,3 个地区颗粒物浓度 PM_{10} 迅速下降(图 1).

根据北京市环保局公开的大气污染数据,在 2000 ~ 2010 年期间,北京市春季发生的由沙尘引发的大气重污染过程共 50 次. 2000 ~ 2002 年北京市大气重污染过程主要以沙尘型为主,2003 ~ 2005 年沙尘型重污染明显减少,2006 ~ 2009 年北京市大气重污染以局地源排放的静稳积累型为主. 2005 ~ 2010 年北京沙尘重污染天气时 PM_{10} 的平均浓度为 $440 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 2000 ~ 2010 年连续 3 d 出现沙尘重污

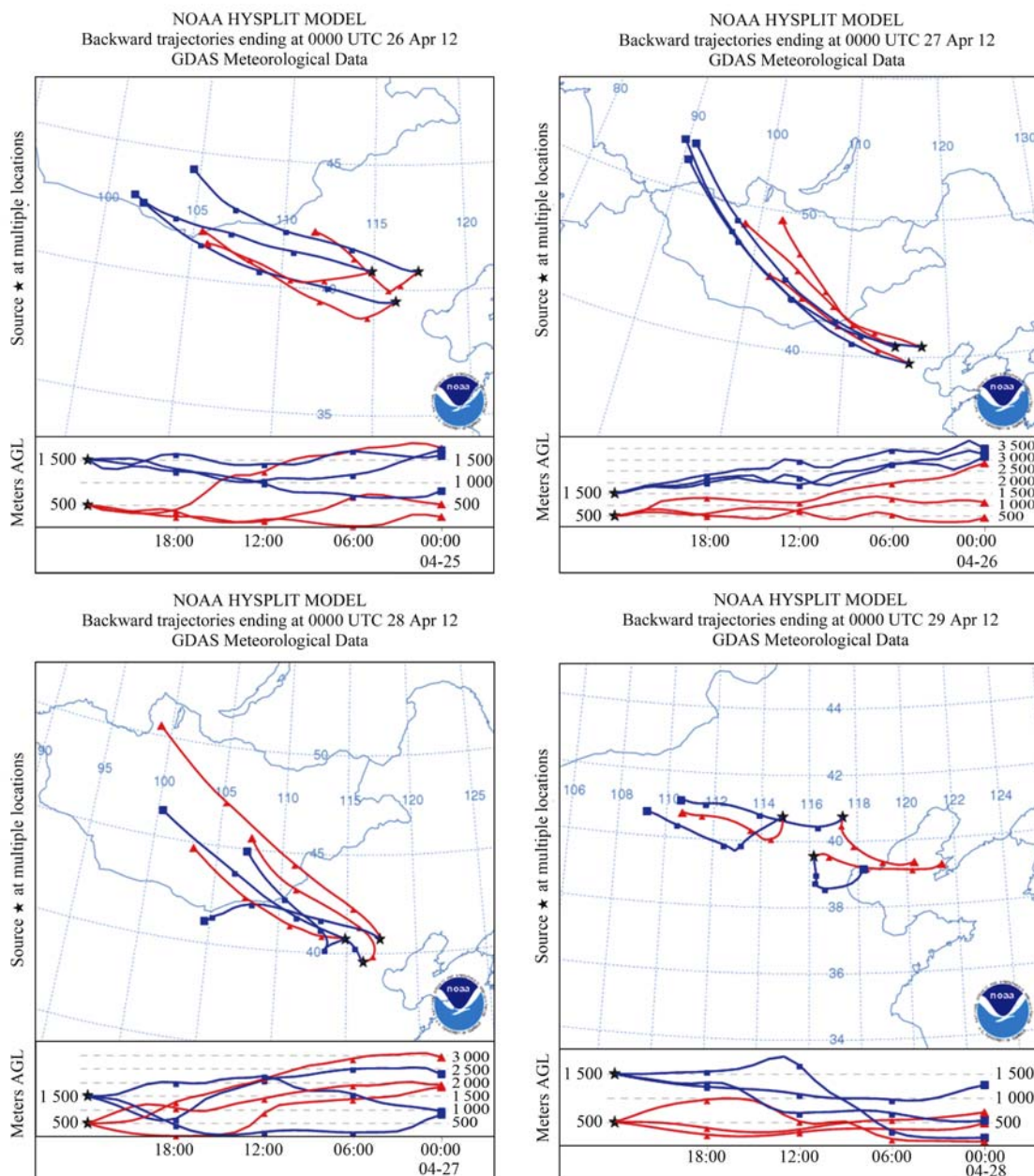


图 2 3 个采样点在 4 月 26 ~ 29 日的 24 h 后向轨迹图

Fig. 2 Twenty-four hours' backward trajectories commencing from April 26th to 29th, 2012

染的时间段分别为:2001 年 3 月 22 ~ 24 日、2001 年 5 月 1 ~ 5 日、2002 年 4 月 7 ~ 9 日、2008 年 5 月 27 ~ 29 日^[22]. 与上述历史数据相比,本次观测期间,由沙尘天气引发的大气重污染过程持续 3 d,且北京市 PM₁₀ 的质量浓度高达 755.54 μg·m⁻³,是近年来少见报道的持续性重污染沙尘天气.

2.2 水溶性离子变化特征

大气可吸入颗粒物的化学组成与其来源密切相关. 通常,由土壤和扬尘直接排入大气中的可吸入颗粒物含有大量的 Fe、Al、Si 和 Ca 等地壳元素;来自海水溅沫的可吸入颗粒物富含 Na、Mg 和 Cl 等元素;二次源气溶胶粒子含有大量的 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 SOC;生物质燃烧气溶胶粒子含有 K、EC 和 OC 较高等. 总体来说,大气可吸入颗粒物的化学成分主要包括水溶性无机盐、含碳化合物和矿物元素. 表 1 列出了采样期间(4 月 25 日 ~ 5 月 4 日)3 个采样点 PM₁₀ 的化学成分的变化趋势. 沙尘暴期间,张家口采样点的 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的平均浓度分别为(3.11 ± 1.51)、(19.99 ± 5.49)、(0.74 ± 0.54)、(21.77 ± 2.35)、(6.25 ± 4.66)、(54.01 ± 6.18)和(54.94 ± 7.98) μg·m⁻³;北京采样点这些离子的平均浓度分别为(3.65 ± 0.55)、(14.41 ± 3.78)、(3.51 ± 0.89)、(25.81 ± 5.81)、(7.17 ± 0.69)、(58.07 ± 4.33)和(59.18 ± 4.08) μg·m⁻³;天津采样点分别为(3.97 ± 1.81)、(6.61 ± 5.05)、(0.48 ± 0.18)、(25.81 ± 5.81)、(6.09 ± 2.12)、(42.55 ± 3.45)和(43.98 ± 9.98) μg·m⁻³. 非沙尘暴期间,张家口采样点的 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的平均浓度分别为(2.45 ± 1.14)、(7.31 ± 1.41)、(0.57 ± 0.41)、(6.41 ± 3.94)、(5.14 ± 2.68)、

(32.61 ± 11.17)和(31.87 ± 10.84) μg·m⁻³;北京采样点 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的平均浓度分别为(2.47 ± 0.82)、(7.19 ± 4.82)、(2.48 ± 0.86)、(16.35 ± 5.72)、(4.90 ± 1.49)、(38.73 ± 9.34)和(36.28 ± 10.33) μg·m⁻³;天津采样点 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的平均浓度分别为(2.00 ± 1.39)、(4.02 ± 2.34)、(0.34 ± 0.16)、(15.46 ± 8.01)、(6.09 ± 2.12)、(6.09 ± 2.12)和(43.98 ± 9.98) μg·m⁻³. 两个采样点在沙尘暴期间水溶性粒子均出现峰值,呈现沙尘暴期间污染物的普遍特征. 在了解颗粒物水溶性元素浓度的基础上,进一步分析颗粒物的污染特征发现,沙尘暴期间的 Ca²⁺ 浓度大于与非沙尘暴期间 Ca²⁺ 浓度,主要是由于沙尘暴期间外来土壤源输入的影响. Wang 等^[23]将沙尘暴天气分成强沙尘暴、一般沙尘暴、弱沙尘暴和非沙尘暴,并发现沙尘暴天气条件下, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度高于非沙尘暴天气,说明沙尘暴天气条件下,土壤源输入明显. 此外,沙尘暴期间的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 浓度高于非沙尘暴期间浓度,说明外来气团增加了二次离子的转化. 刘咸德^[24]在研究北京市 2002 年 3 月 28 日 ~ 4 月 9 日沙尘暴天气前期和发生期的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度变化时发现,沙尘暴期的浓度高于非沙尘暴期间的浓度,认为沙尘暴事件中高浓度的风沙尘暴在长距离传输过程与遇到的气态和颗粒态的污染物有机会充分混合、交汇、相互作用,特别是沙尘暴的前锋形成了高浓度的风沙尘暴,与高浓度的人为源排放的典型含硫含氮污染物的重合迭加. 比较 3 个采样点的水溶性化学成分发现,SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度顺序是北京 > 天津 > 张家口; Na⁺ 的浓度顺序是天津 > 北京 > 张家口; Ca²⁺ 的浓度顺序是张家口 > 北

表 1 张家口、北京和天津沙尘暴期间 PM₁₀ 的主要化学组分和质量浓度¹⁾/μg·m⁻³

项目	张家口		北京		天津	
	D	N	D	N	D	N
PM	453.09 ± 114.04	218.19 ± 135.83	589.76 ± 118.02	253.79 ± 87.43	503.76 ± 232.83	223.60 ± 98.78
Na ⁺	3.11 ± 1.51	2.45 ± 1.14	3.65 ± 0.55	2.47 ± 0.82	3.97 ± 1.81	2.00 ± 1.39
NH ₄ ⁺	19.99 ± 5.49	7.31 ± 1.41	14.41 ± 3.78	7.19 ± 4.82	6.61 ± 5.05	4.02 ± 2.34
K ⁺	0.74 ± 0.54	0.57 ± 0.41	3.51 ± 0.89	2.48 ± 0.86	0.48 ± 0.18	0.34 ± 0.16
Ca ²⁺	21.77 ± 2.35	6.41 ± 3.94	25.81 ± 5.81	16.35 ± 5.72	43.28 ± 10.81	15.46 ± 8.01
F ⁻	0.28 ± 0.18	0.49 ± 0.31	0.27 ± 0.14	0.29 ± 0.10	0.18 ± 0.06	0.29 ± 0.14
Cl ⁻	6.25 ± 4.66	5.14 ± 2.68	7.17 ± 0.69	4.90 ± 1.49	6.09 ± 2.12	1.74 ± 1.45
NO ₃ ⁻	54.01 ± 6.18	32.61 ± 11.17	58.07 ± 4.33	38.73 ± 9.34	42.55 ± 3.45	30.72 ± 9.93
SO ₄ ²⁻	54.94 ± 7.98	31.87 ± 10.84	59.18 ± 4.08	36.28 ± 10.33	43.98 ± 9.98	32.21 ± 11.19
OC	98.31 ± 47.02	44.46 ± 35.99	69.58 ± 16.10	40.31 ± 16.30	67.84 ± 38.53	39.15 ± 18.95
EC	15.63 ± 7.39	9.64 ± 7.14	20.06 ± 8.74	12.55 ± 3.97	23.28 ± 11.58	10.52 ± 4.51

1) N 表示非沙尘暴天气, D 表示沙尘暴天气

京 > 天津. 这主要与 3 个采样点所处的地理位置有关. 北京市采样点地处三环主路附近, 汽车尾气排放源对大气可吸入颗粒物的贡献较大, 因此 PM_{10} 中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度较高; 天津采样点处在天津空港, 离渤海海湾较近, PM_{10} 受到的海盐影响较大, 因此 Na^+ 的浓度较高; 张家口采样点处于张家口火车站, 周边有很多未开垦的荒地和正在建设的工地, 因此 PM_{10} 中扬尘粒子的示踪物 Ca^{2+} 浓度较高.

离子电荷平衡通常被用于讨论大气气溶胶中离子的酸碱平衡情况, 阳离子与阴离子电荷比值是通过检测到的阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+}) 和阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 摩尔电荷浓度与相应离子电荷的乘积来计算^[24]. 图 3 计算了采样期间 3 个采样点 PM_{10} 水溶性离子的电荷平衡情况. 从中可以看出, 沙尘暴期间, 样品中阳离子/阴离子大于 1, 说明沙尘暴期间样品中存在阳离子过剩现象, 这主要是因为强沙尘暴过程沙尘暴会给城市气溶胶带来大量的地壳元素, 从而引发颗粒物的表面电荷不平衡. Shen 等^[25]通过分析沙尘暴期间颗粒物的水溶性离子的浓度, 并且比较分析水溶性离子电荷平衡结果, 发现沙尘暴期间, 颗粒物表面呈现碱性结果, 可以在一定程度上中和缓冲空气中的酸性物质, 制约酸性降水的形成. 非沙尘暴期间, 样品中 $\sum(\text{阳离子})/\sum(\text{阴离子})$ 小于 1, 说明颗粒物表面存在阴离子缺损, 主要原因在于本研究采用的离子分析方法没有检测到样品中的 CO_3^{2-} 和有机酸造成的.

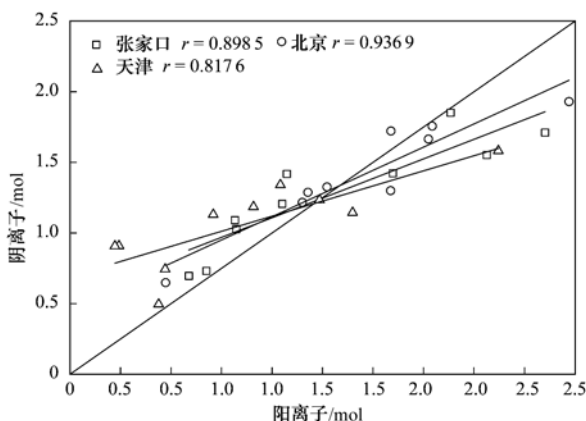


图 3 阳离子电荷与阴离子电荷相关性分析

Fig. 3 Relationship between cationic charge and anionic charge

2.3 含碳气溶胶变化趋势

为了研究本次沙尘暴对北京市含碳气溶胶变化趋势的影响, 本研究利用 EC-tracer 方法^[26]对细颗

颗粒物二次有机物浓度进行估算, 公式如下:

$$[\text{OC}]_p = [\text{OC}/\text{EC}]_p \times [\text{EC}] \quad (1)$$

$$[\text{OC}]_s = [\text{OC}] - [\text{OC}]_p \quad (2)$$

$$[\text{OC}] = [\text{OC}/\text{EC}]_p \times [\text{EC}] + [\text{OC}]_s \quad (3)$$

式中, $[\text{OC}]_p$ 为一次排放的 OC, $[\text{OC}/\text{EC}]_p$ 为一次排放的 OC/EC 比值, $[\text{OC}]_s$ 为二次反应产生的 OC, $[\text{OC}]$ 、 $[\text{EC}]$ 分别为样品中 OC、EC 的测量值. 由于直接估算 $[\text{OC}/\text{EC}]_p$ 存在较大困难, 而采用观测期间 $[\text{OC}/\text{EC}]_{\min}$ 代替 $[\text{OC}/\text{EC}]_p$, 会导致 $[\text{OC}/\text{EC}]_p$ 偏低, 并会高估 SOC 浓度. 为了客观地估算采样期间 3 个样点的 SOC 值, 本研究选取国内外比较通用的城市和城郊的 $[\text{OC}/\text{EC}]_{\min}$ ($[\text{OC}/\text{EC}]_{\min} = 1.6$)^[27]. 图 4 是 3 个采样点的有机碳和二次有机碳/有机碳的变化趋势图.

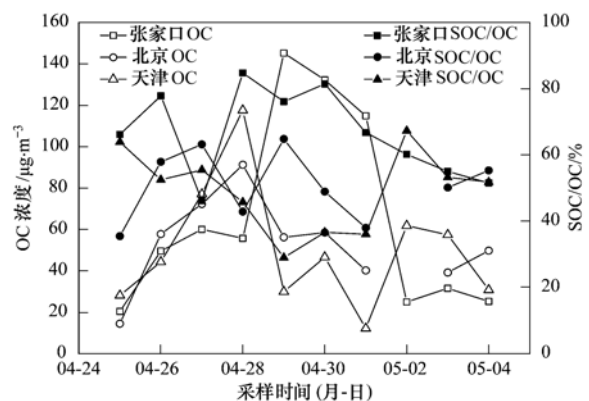


图 4 3 个采样点在 4 月 25 日 ~ 5 月 4 日采样期间有机碳、二次有机碳/有机碳的变化趋势

Fig. 4 Trends in organic carbon and secondary organic carbon/organic carbon variation for the three sampling sites during the sampling period

沙尘暴期间, 张家口采样点 OC 和 EC 的浓度分别为 $(98.31 \pm 47.02) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(15.63 \pm 7.39) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 北京采样点 OC 和 EC 的浓度分别为 $(69.58 \pm 16.10) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(20.06 \pm 8.74) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 天津采样点 OC 和 EC 的浓度分别为 $(67.84 \pm 38.53) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(23.28 \pm 11.58) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分别高于非沙尘暴期间 3 个采样点 OC 和 EC 的浓度 [张家口采样点: $(44.46 \pm 35.99) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(9.64 \pm 7.14) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 北京采样点: $(40.31 \pm 16.30) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(12.55 \pm 3.97) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 天津采样点: $(39.15 \pm 18.95) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(10.52 \pm 4.51) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. 比较 3 个采样点的 PM_{10} 的有机碳和元素碳浓度发现, 有机碳和元素碳的浓度顺序都是北京 > 天津 > 张家口, 这可能与采样点的地理位置和当地碳排放总量有关. 同时, 如图 4

所示,沙尘暴发生期间,OC 和 SOC/OC 都呈现先增加后减小的趋势,主要是因为外来沙尘暴与本地污染叠加,沙尘暴增加了颗粒反应的表面积,而沙尘暴的碱性特征有利于酸性气体的吸附和异相反应,发生了沙尘暴和有机物耦合反应,促进了二次有机物的转化. Dan 等^[28]研究发现沙尘暴期间污染物大量增加的两个主要原因分别是沙尘暴席卷途经地区的二次扬尘因而大量增加的细粒子,以及二次形成的硫酸盐气溶胶和有机气溶胶及其表面发生的复相反应. Aymoz 等^[29]对 2000 年夏季 Saharan 沙尘暴期间法国 Alps 山脉地区大气颗粒物 PM₁₀ 研究发现,沙尘暴期间 OC、甲酸和乙酸浓度都增加,而且这些组分浓度的增加幅度与颗粒物的表面积均呈现明显的正相关关系,证实了沙尘暴对有机物二次转化的促进作用.

3 结论

(1) 观测期间 2012 年 4 月 1 日~5 月 24 日,北京、天津和张家口这 3 个采样点 PM₁₀ 日均质量浓度平均值为 233.82、279.64 和 238.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 反向轨迹证明,3 个地区在 4 月 27~29 日均发生沙尘暴天气,日均最大值分别为 755.54、831.32 和 582.82 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

(2) 通过研究 PM₁₀ 上的水溶性成分发现:3 个采样点沙尘暴天气期间颗粒物的 Ca^{2+} 浓度均高于非沙尘暴天气,说明 3 个采样点外来土壤源输入明显.

(3) 离子电荷平衡结果表明,沙尘暴天气给城市气溶胶带来大量的地壳元素,从而造成气溶胶表面呈现碱性;SOC/OC 的比值、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度高于非沙尘暴期间浓度,说明是沙尘暴气团携带的地壳元素增加了二次离子的转化.

参考文献:

- [1] Cao Z Z, Yang Y Y, Lu J L, *et al.* Atmospheric particle characterization, distribution, and deposition in Xi'an, Shaanxi Province, Central China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 577-584.
- [2] Chen B, Kitagawa H, Jie D, *et al.* Dust transport from northeastern China inferred from carbon isotopes of atmospheric dust carbonate[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(19): 4790-4796.
- [3] Gallon C, Ranville M A, Conaway C H, *et al.* Asian industrial lead inputs to the North Pacific evidenced by lead concentrations and isotopic compositions in surface waters and aerosols[J]. *Environment Science & Technology*, 2011, **45**(23): 9874-9882.
- [4] Xie S D, Yu T, Zhang Y H, *et al.* Characteristics of PM₁₀, SO₂, NO_x and O₃ in ambient air during the dust storm period in Beijing[J]. *The Science of Total Environment*, 2005, **345**(1-3): 153-164.
- [5] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, *et al.* Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(18): 2911-2918.
- [6] Zhang W J, Zhuang G S, Huang K, *et al.* Mixing and transformation of Asian dust with pollution in the two dust storms over the northern China in 2006[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(28): 3394-3403.
- [7] Hou X M, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(18): 3251-3262.
- [8] Lee H, Kim H, Honda Y, *et al.* Effect of Asian dust storms on daily mortality in seven metropolitan cities of Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 510-517.
- [9] Knaapen A M, Borm P J, Albrecht C, *et al.* Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms[J]. *International Journal of Cancer* 2004, **109**(6): 799-809.
- [10] Erel Y, Dayan U, Rabi R, *et al.* Trans boundary transport of pollutants by atmospheric mineral dust[J]. *Environment Science & Technology*, 2006, **40**(9): 2996-3005.
- [11] Hoffmann C, Funk R, Sommer M, *et al.* Temporal variations in PM₁₀ and particle size distribution during Asian dust storms in Inner Mongolia[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(36): 8422-8431.
- [12] Kim W, Doh S J, Yu Y, *et al.* Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **153**(2): 333-341.
- [13] Tan S C, Shi G Y, Wang H. Long-range transport of spring dust storms in Inner Mongolia and impact on the China seas[J]. *Atmospheric Environment* 2012, **46**: 299-308.
- [14] Onishi K, Kurosaki Y, Otani S, *et al.* Atmospheric transport route determines components of Asian dust and health effects in Japan[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 94-102.
- [15] 周秀骥, 徐祥德, 颜鹏, 等. 2000 年春季沙尘暴动力学特征[J]. *中国科学 D 辑*, 2002, **32**(4): 327-334.
- [16] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J]. *科学通报*, 2001, **46**(3): 191-196.
- [17] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制[J]. *科学通报*, 2003, **48**(4): 313-319.
- [18] 张仁健, 王明星, 浦一芬, 等. 2000 年春季北京特大沙尘暴物理化学特性的分析[J]. *气候与环境研究*, 2000, **5**(3): 259-266.
- [19] 王玮, 岳欣, 刘红杰, 等. 北京市春季沙尘暴天气大气气溶胶污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(4): 494-498.
- [20] Zhang X Y, Gong S L, Shen Z X, *et al.* Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during

- 2001 ACE-Asia; 1. Network observations [J]. Journal of Geophysical Research, Atmospheres, 2003, **108** (D9): doi: 10.1029/2002JD002632.
- [21] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* Size-resolved aerosol chemical concentrations at rural and urban sites in central California, USA[J]. Atmospheric Research, 2008, **90** (2-4): 243-252.
- [22] 李令军, 王英, 李金香, 等. 2000~2010 北京大气重污染研究[J]. 中国环境科学, 2012, **32** (1): 23-30.
- [23] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39** (37): 7020-7029.
- [24] 刘咸德, 蕈树屏, 李冰, 等. 沙尘暴事件中大气颗粒物化学组分的浓度变化和硫酸盐的形成[J]. 环境科学研究, 2005, **18** (6): 12-17.
- [25] Shen Z X, Wang X, Zhang R J, *et al.* Chemical Composition of Water-soluble Ions and Carbonate Estimation in Spring Aerosol at a Semi-arid Site of Tongyu, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2011, **11** (4): 360-368.
- [26] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33** (17): 2771-2781.
- [27] 吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35** (2): 451-457.
- [28] Dan M, Zhuang G S, Li X X, *et al.* The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38** (21): 3443-3452.
- [29] Aymoz G, Jaffrezo J L, Jacob V, *et al.* Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004, **4**: 2499-2512.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《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8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 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