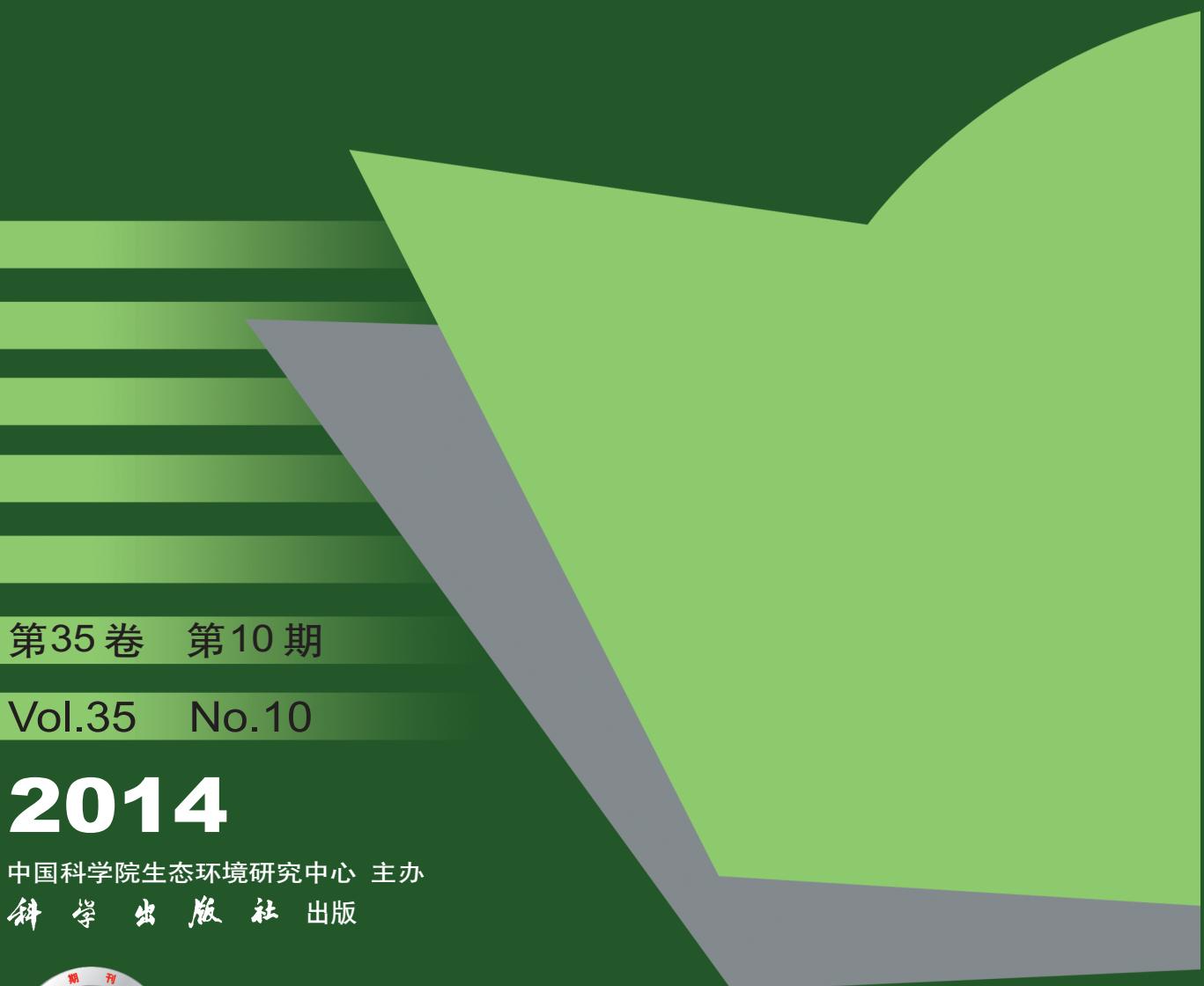


环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE



第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

- 基于虚拟撞击原理的固定源 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 采样器的研制 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素 郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究 陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析 李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO_x 和 SO_2 形成规律及烧结料组成对 NO_x 排放的影响 任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究 宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黄河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响 苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价 郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析 刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王秭炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究 包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下河水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例 王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚(PBDEs)的污染特征与生态风险
..... 陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价 王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素 杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究 邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响 刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究 陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟 白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 $Pb(II)$ 的性能 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨 王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性 彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛(P25)光催化降解二苯砷酸的研究 王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响 谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究 佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估 韦燕莉, 鲍恋君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试 杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕土壤中的氯种态及含量
..... 李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化 李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al^{3+} 胁迫和低钾土壤的响应 张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究 黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳纬莹, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响 李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
 O_3 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响 杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响 李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
 $^{13}CO_2$ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响 陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 *Burkholderia xenovorans* LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解 陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能 信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定 吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析 王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型 王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价 马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究 张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究 李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能 牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
 $CuO(-CeO_2)/Al_2O_3$ 催化剂对萘催化氧化性能研究 查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用 徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析 周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估 范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建 王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架 张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)

青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究

陈晓静,祁建华*,刘宁,张翔宇,申恒青,刘明旭

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室,青岛 266100)

摘要:为探究青岛近海不同天气下气溶胶中金属元素的浓度分布特征,于2012年4~5月,2012年8月~2013年3月在青岛近海采集了总悬浮颗粒物(TSP)样品,利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析了主要微量金属元素。结果表明,Al、Ca、Fe、Na、K和Mg是TSP中主要的金属元素,质量浓度占所测元素总浓度的94.2%。TSP及金属元素浓度月变化明显,Fe、Al、K、Ca、Mg、Zn、Ba、Mn、Ti、Sr和Li均在11月和1月浓度最高,Be、Sc、Co、Ni和Cr在1月最高,Na在8、11和2月较高,12月最低,Pb在1月和2月最高,8月和12月最低。富集因子表明Be、Co、Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Sr和Ti主要受自然源影响,Li、Cr、Ni、Zn、Ba和Na除受自然源外,还受部分人为源影响,Pb主要来自人为源。不同天气状况对TSP及其金属元素浓度影响较大,除Ti外,所测元素浓度均在烟雾天最高。与晴天相比,烟雾天除Ti外,其余元素均升高,增幅为1~4倍,雾天Li、Be、Cr、Ni、Al、Fe、Mg和Mn变化不大,Pb和Na升高较多,Co、Ca和Ti降低较多,霾天Cr、Co和Ti降低,其余元素浓度升高,增幅为1~3倍。大部分元素在晴天富集因子最小,雾天富集因子最大。Ni、Zn、Ba、K、Na、Pb和Sr富集因子为晴<霾<烟雾<雾,Fe和Mn为晴<烟雾<霾<雾,Al和Mg为晴<雾<霾<烟雾,其余金属不同天气下富集因子的变化规律各不相同。

关键词:气溶胶; TSP; 金属; 富集因子; 霾天; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3651-12 DOI: 10.13227/j.hjkx.2014.10.003

Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region

CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, ZHANG Xiang-yu, SHEN Heng-qing, LIU Ming-xu

(Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: To know the influence of different weather conditions on the concentration of metal elements in aerosols in the coastal region, total suspended particles (TSP) samples were collected from April to May 2012, and August 2012 to March 2013 in the Qingdao coastal region, and common trace metals were analyzed by using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The results showed that Al, Ca, Fe, Na, K and Mg were the dominant metal elements in TSP, and the sum of the six elements accounted for 94.2% of the sum of all metals. TSP and metal elements had significant monthly variations, Fe, Al, K, Ca, Mg, Zn, Ba, Mn, Ti, Sr and Li had the highest concentration in November and January, while Be, Sc, Co, Ni and Cr showed the highest value in January. Na had the highest concentration in August, November and February, and the lowest in December. Pb had the highest concentration in January and February, and the lowest in August and December. Enrichment factors indicated that Be, Co, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Sr and Ti were mainly affected by natural sources; Li, Cr, Ni, Zn, Ba and Na were affected by natural sources and part of anthropogenic sources; Pb was mainly from anthropogenic sources. Different weather conditions had great impact on TSP and metal elements concentrations, all the measured metals had the highest concentrations in smog except Ti. Compared with the sunny day, the concentration of atmospheric particulate Ti decreased, while the other elements increased by 1 to 4 times in smog. Li, Be, Cr, Ni, Al, Fe, Mg and Mn had little variation in concentration in foggy day, and the concentration of Pb and Na increased considerably. The concentration of Co, Ca and Ti reduced obviously in fog. Except for Cr, Co and Ti, the other elements increased by 1 to 3 times in haze. Most of the elements had the minimal enrichment factors in sunny day, while the other had the maximal enrichment factor in foggy day. Enrichment factors of Ni, Zn, Ba, K, Na, Pb and Sr varied in the order of sunny day < haze day < smog day < foggy day, Fe and Mn were sunny day < smog day < haze day < foggy day, Al and Mg were sunny day < foggy day < haze day < smog day. The variation of enrichment factors was different under different weathers for Li, Be, Cr, Co, Ca and Ti.

Key words: aerosols; TSP; metal; enrichment factors; haze day; sources

收稿日期: 2014-01-26; 修订日期: 2014-06-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2014CB953700); 国家自然科学基金项目(41375143)

作者简介: 陈晓静(1988~),女,硕士,主要研究方向为环境科学,E-mail:chenxiaojing93@163.com

* 通讯联系人,E-mail:qianhua@ouc.edu.cn

大气颗粒物来源广泛,成分复杂^[1,2],是大气环境中危害最大的污染物之一^[3]。金属元素是大气气溶胶中的重要组成部分,可通过呼吸系统进入肺部组织,对人体健康产生极大的危害^[4,5],导致各种人体机能障碍^[6],如PM₁₀表面的过渡金属能诱导催化多种化学反应,引起人体器官疾病和癌症^[7]。颗粒物中的金属还可作为大气中的反应表面或催化剂,影响环境污染物的转化^[8,9]。此外,金属元素通过大气颗粒物的扩散和传输对环境生态和生物地球化学循环产生重要影响^[10]。因此研究大气气溶胶中金属元素的浓度分布特征,对于了解气溶胶对空气质量、人体健康和生态环境的影响,以及大气环境质量的污染防治等具有十分重要的意义^[1,11]。

国外对大气气溶胶中金属元素的研究已广泛展开,研究发现金属元素存在明显的时空变化。Mmari等^[12]发现达累斯萨拉姆沿海、城市郊区及农村3个地区大气中Al、K、Ca等元素浓度均在干季高于湿季,且随离污染区域距离的增大出现浓度减小的趋势。Song等^[2]发现新泽西高速公路附近大气中Al冬季浓度最大,Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb和Zn等夏季较高;Fe、Sc、Mn、Co富集相对较低,其它元素有不同程度的富集且冬季富集水平较高。Karanasiou等^[13]分析了雅典市区夏季大气中Cd、Pb、V、Ni、Mn、Cr、Cu、Fe和Al等元素,发现Al和Fe浓度较之前有大幅升高,由于无铅汽油的使用,Pb的浓度明显下降。

国内对气溶胶中金属元素的研究表明其具有显著的季节变化特征,万显烈^[14]发现大连市春季地壳元素含量高于冬季。成都工业区大气中Si、Ca、Al、Mg、Na、K、Fe等质量浓度冬季最大,秋季次之,夏季最小^[8]。而杭州^[15]大气中Zn、Pb、Cu、Fe、Cd的月均值变化幅度较大,Mn相对平稳,Cr几乎不随季节变化,所有元素在2月(降水量最大)浓度最低。青岛大气中Al、Fe和Mn呈现相同的季节变化规律:春季>冬季>秋季>夏季,Cu为秋季≈冬季>春季>夏季,Fe和Mn基本不富集,Cu有一定富集,而Pb和Zn富集因子较高^[16]。海洋上空大气中金属元素也存在明显的季节变化,金川等^[17]发现北黄海大气气溶胶中Al、Fe、Cu、Zn和Pb的浓度为春季最高,其次为秋季,冬季次之,夏季最低,V为夏季>春季>冬季>秋季,Cd为冬季>秋季>春季>夏季。

虽然对气溶胶中金属浓度的季节分布特征研究已取得了一定成果,但是近海地区气溶胶的信息相

对缺乏,特别是雾、霾等特殊天气对金属元素浓度的影响甚为缺乏。青岛濒临黄海,大气气溶胶成分受到大陆和海洋的双重影响,而且是亚洲沙尘向西北太平洋输送的一个重要通道。近年来,青岛霾天频发,对空气质量影响很大。因此分析不同天气下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征,对于全面了解近海气溶胶中金属元素对大气环境质量、大气过程及海洋环境的影响具有十分重要的意义。本研究采集了不同天气下的大气气溶胶样品,分析了特殊天气下金属元素的浓度分布特征和富集因子,探讨了天气状况对金属元素浓度的影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2012年4~5月,2012年8月~2013年3月在青岛中国海洋大学八关山气象站(36°6'N,120°19'E,海拔约65 m)采集了总悬浮颗粒物(TSP)样品,采样点周围无人为污染源,位置如图1所示。采样频率为每月分别于上、中、下旬采集3次样品,特殊天气(如雾、霾等)加大采样频率,其中2012年4月、5月、8月、11月和2013年3月连续每天采集样品。采样时间分布及不同天气发生次数见表1。

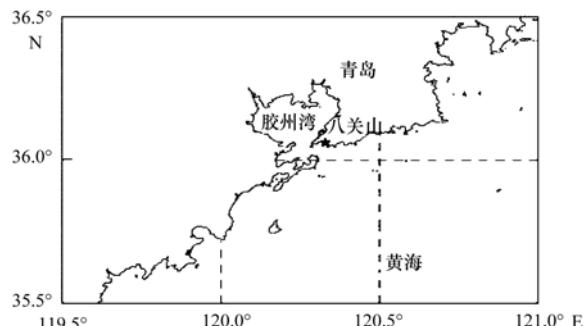


图1 大气气溶胶采样点位置示意

Fig. 1 Location of sampling site

表1 采样时间及不同天气发生次数¹⁾

Table 1 Sampling time and occurrence number of different weather

时间	晴天	雾天	霾天	烟雾天	沙尘天
2012年4月	11	7	5	1	—
2012年5月	10	5	8	—	—
2012年8月	13	10	1	—	—
2012年9月	3	—	—	—	—
2012年10月	1	—	2	—	—
2012年11月	14	—	8	3	—
2012年12月	2	1	—	—	—
2013年1月	—	2	1	1	—
2013年2月	—	2	—	—	—
2013年3月	13	1	7	—	1

1)天气类型根据中国气象局MICAPS资料划分

各种天气如晴、雾、沙尘、霾、烟雾是根据中国气象局 MICAPS 资料进行统计划分的。

TSP 样品使用 KC-1000 型大流量采样器(青岛崂山电子厂)采集, 流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 所用滤膜为石英纤维滤膜(Whatman QM-A), 采样前在恒湿恒温条件(温度 20℃, 相对湿度 80%)下用 AB204-S 型万分之一分析天平(梅特勒-托利多公司)称量至恒重(连续两次称量的质量差值小于 $2\mu\text{g}$ 即认为恒重), 采样时间段为 12:00~16:00。采样结束后, 将采样膜对折后用铝箔(450℃高温灼烧 5h)包好带回实验室冷冻保存, 备用。整个操作过程使用洁净的不锈钢镊子和一次性手套, 以防沾污^[18]。

1.2 样品处理与分析方法

1.2.1 水溶性离子分析

TSP 样品在恒温恒湿后称至恒重, 用不锈钢刀

片截取一定面积滤膜, 置于 10 mL 比色管中, 加入 8 mL 超纯水, 冰水浴超声振荡 40 min 后, 用 0.45 μm 微孔滤器过滤转移至 50 mL 比色管中, 定容待分析^[18]。同时取空白滤膜, 采用上述方法同时测定空白值。

使用 ICS-3000 离子色谱仪(美国戴安公司)测定气溶胶样品中水溶性阳离子 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。测得的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为水可溶态金属离子。各离子组分的检出限、线性范围及精密度如表 2 所示。在本研究中为讨论方便, 将用上述方法测定得到的可溶于水的金属离子称之为“水溶态”金属离子。

1.2.2 金属元素分析

截取一定面积的 TSP 滤膜放入聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5 mL 硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂

表 2 离子色谱的检出限、精密度和线性范围^[19]

Table 2 Detection limits, precision and linear ranges of IC

离子成分	精密度(RSD)/%	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相关系数	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Na^+	0.97	0.01~100	0.999 9	0.001
K^+	1.31	0.005~500	0.999 9	0.001
NH_4^+	1.10	0.05~100	0.997 4	0.001
Mg^{2+}	1.09	0.001~200	1.000 0	0.001
Ca^{2+}	0.79	0.001~500	1.000 0	0.001

有限公司), 置于电热板加热保持微沸消解一段时间后, 加入 2 mL 高氯酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)继续消解, 然后加入 2 mL 氢氟酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 继续加热消解至近干。用水淋洗杯壁并蒸至白烟冒尽, 取下稍冷后加 5 mL 1% 硝酸溶液溶解, 转移至 25 mL 容量瓶中, 冷却至室温并定容(HJ 657-2013)。同时取空白滤膜, 采用上述方法同时测定空白值。

利用 ICP-MS 法^[20,21]测定 Zn、Cr、Ni、Li、Co、Sc、Pb 和 Be, ICP-AES 法^[22~24]测定 Al、Ca、Fe、Ba、Na、K、Mg、Ti、Mn、Sr。测得的金属浓度为金属离子总态, 在本研究讨论中, 称之为“总态”金属离子。各元素选择合适的分辨率, 对空白溶液进行 12 次测定, 以 3 倍标准偏差计算为检出限, 同一样品中加入已知标准溶液, 进行回收试验^[23], 各金属的检出限、精密度及加标回收率见表 3。

1.3 气象数据来源

本研究中涉及到的平均风速、相对湿度、温度等气象数据来源于青岛气象局官网: <http://qdqx.qingdao.gov.cn/>。

表 3 ICP-AES 和 ICP-MS 的检出限、精密度和加标回收率^[20~24]

Table 3 Detection limits, precision and recovery rates of ICP-AES and ICP-MS

金属元素	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	精密度(RSD)/%	加标回收率/%
Zn	0.009	2.5	102
Cr	0.004	3.0	95
Ni	0.003	2.5	99
Li	0.006	3.7	97
Co	0.002	3.8	103
Sc	0.002	2.4	97
Pb	0.008	3.9	104
Be	0.004	2.5	98
Al	7.9	0.6	103
Ca	5.0	1.2	99
Fe	2.6	0.7	104
Ba	4.0	1.2	98
Na	3.0	0.6	99
K	1.5	0.8	99
Mg	0.6	0.6	105
Ti	0.9	4.9	97
Mn	0.5	0.5	98
Sr	0.2	1.1	101

2 结果与讨论

2.1 TSP 质量浓度

2.1.1 TSP 质量浓度的月变化

采样期间青岛近海 TSP 质量浓度的年均值为

167.78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 从图2可知,采样期间TSP质量浓度在冬季(12月~次年2月)较高(219.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 其中1月浓度最高,达308.43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,超出世界卫生组织推荐的TSP浓度标准(150~230 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 春季(3~5月)浓度稍低(171.66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),秋季(9~11月)为139.35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季(8月)最低(86.47 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 与北京^[25]的研究结果类似,TSP浓度均为冬季最高,夏季最低. 北京夏季和冬季TSP平均浓度分别为263 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和462 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,青岛空气中颗粒物浓度明显低于北京.

青岛冬季TSP浓度较高是由于冬季干燥且以西北偏北风为主导风向,陆源污染物增多^[26],且冬季燃煤取暖加大了人为污染物的排放^[18,26,27]. 春季大风天气较多,长距离传输增加较多的矿物盐颗粒,因此春季TSP浓度也较高. 乔佳佳等^[28]发现,青岛冬春季采暖期内晴天一般受来自中高纬西北气流控制,途经蒙古、北京等燃煤采暖区域,气团沿途携带的当地颗粒污染物是颗粒物浓度上升的原因之一. 夏季青岛南风和东南风为主导风,气流主要来自海洋上空^[29],颗粒物浓度降低,且降水较多,对颗粒物有较强的冲刷作用,另外夏季茂盛的植被对颗粒物的吸附作用^[15],降低了大气颗粒物的浓度.

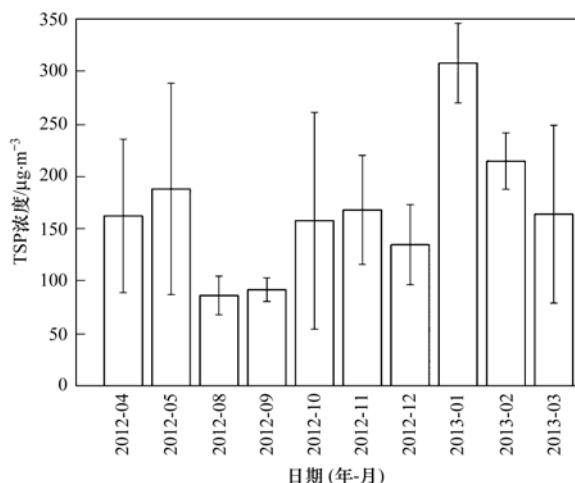


图2 青岛近海TSP质量浓度的月变化

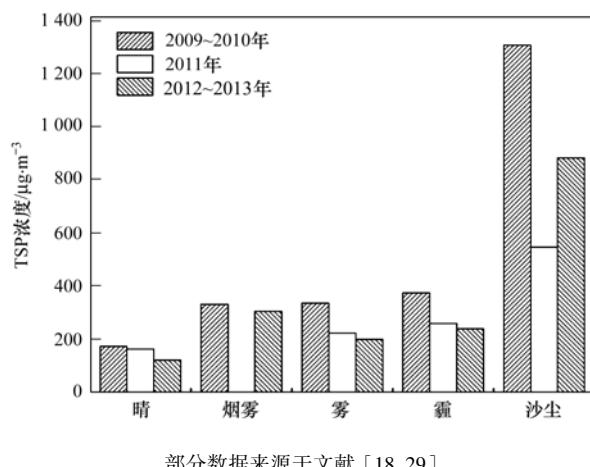
Fig. 2 Monthly variations of TSP concentrations in the Qingdao coastal region

2.1.2 不同天气TSP质量浓度

将采集的TSP样品按照天气状况进行分类,分别计算了晴天、雾天、霾天、烟雾天以及沙尘天TSP的平均质量浓度,结合2009~2010年^[18]和2011年^[29]的数据,绘制了2009~2013年不同天气下TSP平均质量浓度,见图3.

由图3可知,青岛2009~2013年不同天气下

TSP平均质量浓度的总体趋势一致:沙尘>霾天>雾天>晴天,不同的是2012~2013年为烟雾>霾天>雾天,2009~2010年为霾天>雾天>烟雾^[18]. 沙尘天气颗粒物浓度最高(883.24 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),与2009~2010年(1308.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[18]相比有降低,与2011年(546.53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[29]比较有所增大. 其次是烟雾(304.58 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),与2009~2010年(331.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[18]结果相近. 再次是霾天和雾天(分别为238.91 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和198.96 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),2009~2010年分别为374.27 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和335.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[18],2011年分别为258.48 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和222.16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[29]. 浓度最低的是晴天(120.88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),沙尘天气是晴天时浓度的7倍,与前几年的研究结果十分相近. 除沙尘天气以外,其余天气TSP浓度从2009年到2013年略有降低,可能由于近年来环境污染控制使得TSP浓度呈逐年下降的趋势,而沙尘天气TSP浓度由于沙尘发生次数或规模不同而不遵循此规律.



部分数据来源于文献 [18,29]

图3 青岛近海不同天气TSP质量浓度

Fig. 3 TSP mass concentration in different weather in the Qingdao coastal region

2.2 金属元素的组成与浓度变化特征

2.2.1 金属元素的组成与浓度范围

采样期间青岛近海大气中常见的微量元素浓度范围和平均值见表4. 所测金属元素的平均质量浓度大小顺序为:Al>Ca>Fe>Na>K>Mg>Ti>Zn>Pb>Mn>Ba>Sr>Cr>Ni>Li>Co>Sc>Be. 其中Al、Ca、Fe、Na、K和Mg质量浓度占所测元素总浓度的94.2%,为气溶胶中主要的金属元素.

青岛近海大气中Al和Fe的平均质量浓度远高于北黄海^[17]、渤海^[30]和南海^[31]大气中的浓度;与

内陆城市相比,高于北京^[32]大气中的浓度,低于成都工业区^[8]的浓度。世界卫生组织推荐的大气环境中Mn和Pb浓度值分别为150 ng·m⁻³和500 ng·m⁻³,青岛大气中最大浓度超过此标准,而平均值在此标准范围内,表明青岛大气中微量金属浓度较低,基本符合环境推荐标准,但个别情况存在污染严重的问题。2001~2002年^[16]和2008~2011年青

岛沿海^[29]大气中Pb的平均浓度均低于2012~2013年的浓度,可能由于青岛有铅的人为污染源,加上近几年青岛雾霾天气增多,污染物不易扩散,导致大气中Pb的浓度有所升高。各金属元素浓度的变化范围较大,表明不同月份青岛大气中金属元素的含量波动比较大,这与气象条件、地形地貌,污染源排放等因素有关^[15]。

表4 青岛近海大气中金属元素浓度范围

Table 4 Concentration range of metal elements in the Qingdao coastal atmosphere

元素	最大值/ng·m ⁻³	最小值/ng·m ⁻³	平均值/ng·m ⁻³	相对标准偏差/%	占所测金属浓度总和的比例/%
Li	23.17	0.97	7.40	70.91	0.312
Be	1.49	0.00	0.30	71.36	0.001
Sc	6.14	0.34	1.30	48.11	0.005
Cr	92.64	0.00	28.20	63.08	0.119
Co	26.49	0.24	2.62	75.65	0.011
Ni	449.58	0.00	25.28	100.73	0.107
Zn	902.62	0.00	296.81	60.02	1.251
Al	30 103.89	0.00	5 298.44	69.9	22.331
Ba	329.77	0.00	88.58	61.65	0.373
Ca	20 980.38	0.00	4 427.97	68.70	18.662
Fe	21 272.70	571.40	4 382.66	60.74	18.471
K	8 441.30	0.00	2 146.17	64.34	9.045
Mg	9 817.34	0.00	1 803.53	72.56	7.601
Mn	455.47	19.93	116.18	58.31	0.490
Na	43 852.01	0.00	4 129.56	80.81	17.405
Pb	620.85	7.08	135.84	72.36	0.573
Sr	205.38	0.00	41.01	71.61	0.173
Ti	10 899.55	55.65	627.19	108.07	2.643

2.2.2 金属元素的月变化

青岛近海大气中金属元素的月平均浓度变化见图4~6,各月份的气象条件见表5。

Zn、Al、Ca、Fe、K、Mg和Na的月平均浓度变化较大,说明其受季节、气候、人为污染等影响较大,其余元素的月变化相对较小,在大气中的浓度相对稳定。

由图4可知,Al、Ca、Fe、K和Mg在11月和1月浓度较高,其共同来源是土壤扬尘^[8,33],且相关性分析表明Al、Fe和Mg均与风速呈显著的正相关,采样期间11月多大风天气,风速最大(5.3 m·s⁻¹),土壤扬尘较多,因此浓度较高。1月多雾霾天气,大气比较稳定,污染物不易扩散,导致浓度较高。Al、Ca、Fe和K在8月和2月浓度较低,降水对大气颗粒物中各元素有明显的去除作用^[16],8月降水较多,因此浓度较低。Na的月变化与上述几种元素明显不同,8、11和2月浓度较高,12月浓度较低。青岛8月盛行南风和东南风,采样区域主要受海上气流的影响,由于海浪破碎等作用,导致Na浓度增

大。Osada等^[34]研究发现土壤源是钠盐的来源之一,11月风速较大,土壤扬尘较多,导致Na浓度较高。Na在2月富集因子远大于其它月份,表明Na在2月受人为影响相对较大,人为污染可能是2月Na浓度较高的原因。

根据图5,Zn在8~11月和2月浓度变化不大,1月雾霾等污染天气导致污染物不断积累,因此浓度最高。Ba、Mn、Sr和Ti在11月和1月浓度较高,2月浓度较低,原因如前所述。Pb在8月和12月浓度最低,9~11月和2月浓度变化较小,1月浓度最高。Pb是机动车排放和冶金化工的特征元素^[8],但研究表明近十几年来无铅汽油的使用使得汽车尾气的贡献明显下降,燃煤和冶金化工是Pb主要的来源^[35],1月正值燃煤取暖期,且盛行西北偏北风,将工业污染区铅冶金及铅蓄电池等企业排放的铅传输至采样区域,加之多逆温天气导致污染物不断积累,使得Pb的浓度较高。8月降水较多,无严重污染天气,且南风和东南风为主导风向,减少了来自工业区传输来的污染物,因而Pb浓度较低。10月无燃煤

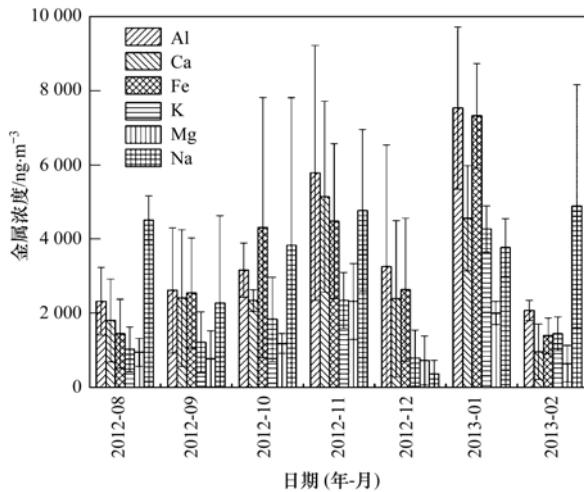


图4 青岛近海大气金属元素浓度的月变化

Fig. 4 Monthly variations of atmospheric metal elements concentrations in the Qingdao coastal region

取暖且采样期间多南风,工业污染区的输入减少,但是10月正值秋收季节,秸秆焚烧较多^[18],植物树叶等燃烧过程也排放Pb^[11],因而Pb浓度高于8月。除12月以外,Pb的浓度随月平均温度升高而降低,这与相关性分析中(表8)Pb与温度呈显著的负相关结果一致。

图6中,Li、Be、Sc、Co和Ni在11月和1月浓度较高,其余月份相对较低。土壤源是青岛大气中Li的主要来源之一^[29],Sc是典型的地壳元素^[2],富集因子结果表明Be和Co主要来源于土壤,11月大风天气导致土壤扬尘增多,相关性分析也表明Li、Be、Sc和Co与风速呈显著的正相关,因此浓度较高,1月污染天气严重,导致其浓度最高。Cr在9、12和1月浓度较高,8、10和11月浓度较低。

表5 采样期间各月份的气象条件

Table 5 Meteorological conditions during sampling months

时间	温度/℃	湿度/%	风速/m·s⁻¹
2012年8月	27.3	72.20	4.0
2012年9月	24.4	51.31	2.8
2012年10月	20.3	58.29	4.3
2012年11月	7.7	47.32	5.3
2012年12月	0.9	53.84	4.5
2013年1月	-1.3	67.06	4.2
2013年2月	1.6	78.92	4.0

2.2.3 不同天气金属元素浓度特征

分别计算了不同天气气溶胶中金属元素的平均浓度,见图7~9。总体看来,晴天元素的平均浓度总和最低($13\ 709.48\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$),雾天稍高($15\ 192.64\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$),霾天和烟雾天较大,分别为 $30\ 332.23\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $30\ 332.23\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,霾天和烟雾天较大,分别为 $30\ 332.23\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $30\ 332.23\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

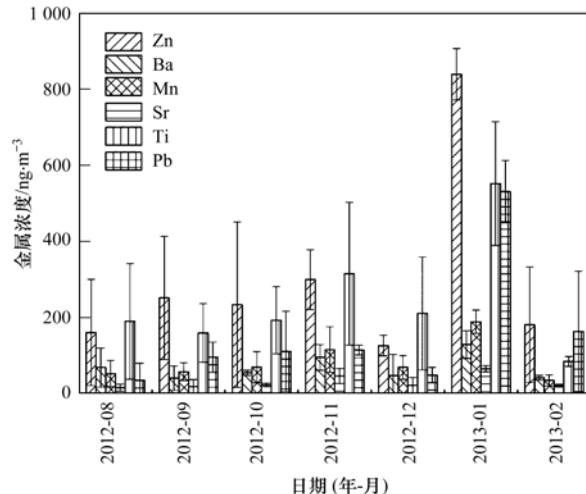


图5 青岛近海大气金属元素浓度的月变化

Fig. 5 Monthly variations of atmospheric metal elements concentrations in the Qingdao coastal region

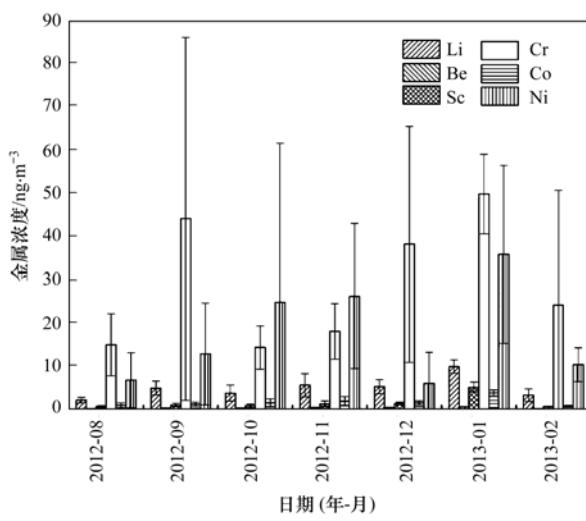


图6 青岛近海大气金属元素浓度的月变化

Fig. 6 Monthly variations of atmospheric metal elements concentrations in the Qingdao coastal region

$\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $44\ 691.00\ \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。元素平均浓度总和与 TSP 质量浓度在不同天气的大小顺序一致。烟雾天空气污染严重,所测元素均在烟雾天浓度最高。Li、Sc、Ba、Ca、Mg、Mn 和 Ti 在不同天气的浓度大小顺序一致:雾天 < 晴天 < 霾天 < 烟雾天, Be、Ni、Zn、Al、Fe、K 和 Sr 浓度大小顺序与 TSP 一致:晴天 < 雾天 < 霾天 < 烟雾天, Na 和 Pb 的浓度顺序相同:晴天 < 霾天 < 雾天 < 烟雾天,Cr 和 Co 的浓度顺序各不相同。

烟雾天大气中的主要金属元素为 Al、Ca、Fe、Na、K、Mg、Ti、Zn 和 Pb,占所测金属元素总浓度的 98.7%,与东京烟雾中的主要元素(Na、Mg、Al、

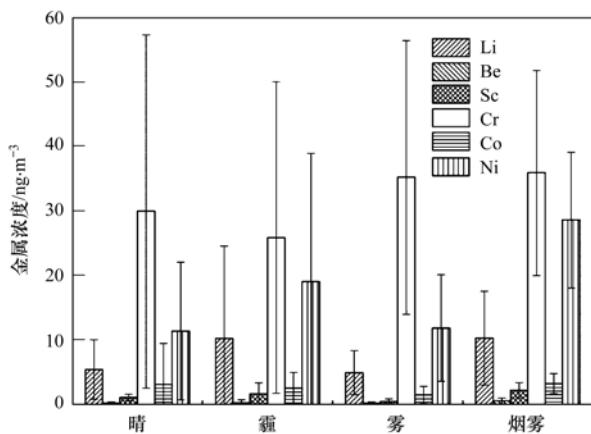


图7 青岛近海不同天气金属元素浓度

Fig. 7 Atmospheric metal elements concentration in different weather in the Qingdao coastal region

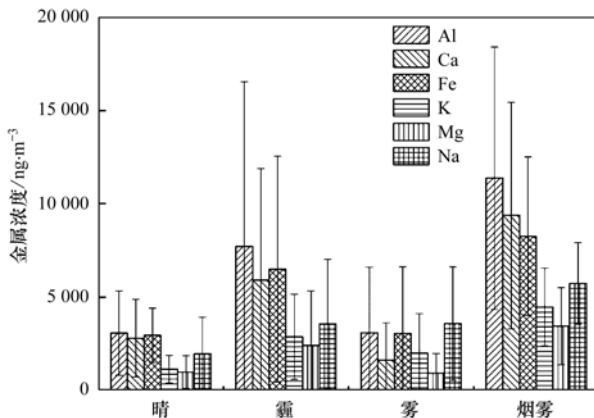


图8 青岛近海不同天气金属元素浓度

Fig. 8 Atmospheric metal elements concentration in different weather in the Qingdao coastal region

K、Ca、Fe、Zn 和 Pb) 类似^[36]。Al 的浓度最高 ($11\,378.32\,\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，占总浓度的 25.5%，Be 的浓度最低 ($0.60\,\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，仅占总浓度的 0.001%。

烟雾天与晴天相比，所测元素浓度均升高，增幅为 1~4 倍。Co 和 Cr 浓度增幅较小，表明 Co 和 Cr 受天气条件影响较小。K、Pb、Al、Sr、Mg 和 Ca 的浓度增幅较大，分别为晴天的 3.97、3.81、3.71、3.64、3.56 和 3.36 倍。本研究烟雾天气出现在冬季，主要来源是煤的大规模燃烧^[37]，采样期间烟雾天集中在 11 月和 1 月，正值冬季燃煤取暖时期，而化石燃料的燃烧是 K 的重要来源^[11]，燃煤尘也是 Pb 的重要来源之一^[11,16]，因此烟雾天 K 和 Pb 的浓度明显升高。Ti 是燃煤尘的标志性元素^[8]，而相关性分析表明 Ti 与风速呈显著的正相关关系，烟雾天风速较低，两方面原因导致 Ti 浓度增幅相对较小。Al、Sr、Mg 和 Ca 浓度升高，可能是由于其在逆温天

气不断积聚导致的。燃油及汽车尾气排放也是烟雾的重要来源^[37]，Ni 和 Ba 分别是燃油和汽车尾气的标志性元素^[8]，因此其浓度增幅也相对较大。烟雾天气的发生主要是燃烧造成的，K 和 Zn 是植物燃烧及垃圾焚烧的标志性元素^[8]，因此其浓度在烟雾天升高。

雾天大气中的主要金属元素与烟雾天相同，占所测金属元素总浓度的 98.5%，其中 Na 的浓度最高 ($3\,573.22\,\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，占总浓度的 23.5%，Be 的浓度最低 ($0.26\,\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，仅占总浓度的 0.002%。

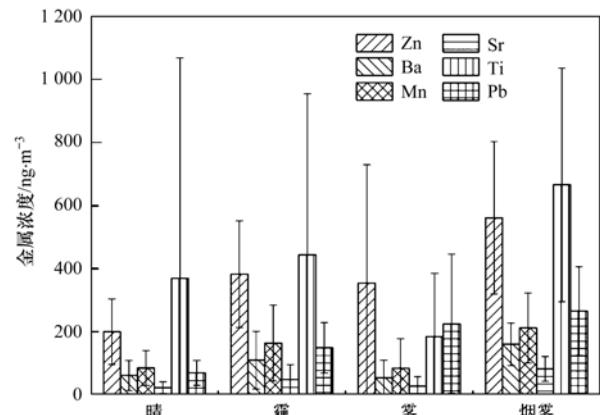


图9 青岛近海不同天气金属元素浓度

Fig. 9 Atmospheric metal elements concentration in different weather in the Qingdao coastal region

与晴天相比，雾天金属元素的浓度有的升高有的降低，其中变化不大的是 Li、Be、Cr、Ni、Al、Fe、Mg 和 Mn。一方面，雾天风速较低，大气层十分稳定且湿度较大，风起扬尘减弱，因此来源于土壤扬尘的 Li、Be、Al、Fe、Mg 和 Mn 等会有所降低，但是另一方面雾发生之前大气中存在的这些元素会在雾天下不断积累增多，且稳定的大气不利于污染物的扩散，受此两方面的影响，可能使得其在雾天与晴天浓度差异不大。人为污染元素 Cr 和 Ni 在雾天和晴天浓度变化不大，表明其来源比较稳定且受天气状况的影响较小。Pb 和 Na 浓度升高较多，分别为晴天的 3.23 和 1.83 倍，雾天受逆温层的影响，污染物不易扩散，大气中的 Pb 和 Na 不断积累导致其浓度较高。Co、Ca 和 Ti 浓度降低较多，分别为晴天时浓度的 0.47、0.58 和 0.50 倍，土壤尘和建筑尘是 Ca 的重要来源^[8]，雾天相对湿度较大，有利于土壤尘和建筑尘的沉降，导致 Ca 在雾天的浓度比晴天要低。相关性分析表明 Co 和 Ti 的相关性系数非常高 (0.975)，且都与风速呈现显著的正相关，雾天风速很低，导致 Co 和 Ti 浓度较低。李梅等^[38]发

现广州气溶胶矿尘颗粒中含 Ti 颗粒占 3.82%, 本研究计算发现晴天 TSP 中矿物气溶胶所占比例为 33.28%, 雾天所占比例降低到 14.99%, 可能雾天稳定的大气条件不利于长距离输送而导致 Ti 浓度降低。

霾天大气中主要的金属元素为 Zn、Al、Ca、Fe、K、Mg、Na 和 Ti, 占所测金属元素总浓度的 98.2%, 其中 Al 的浓度最高 ($7731.73 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 占总浓度的 25.5%, Be 的浓度最低 ($0.32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 仅占总浓度的 0.001%。

与晴天相比, 霾天 Cr 和 Co 浓度降低, 分别为晴天浓度的 0.86 和 0.81 倍; 其余金属浓度都升高, 增幅为 1~3 倍, 浓度升高较多的为 Al、Ca、Fe、Mg、K、Sr 和 Pb。霾的形成因素有: 水平方向静风增多以及垂直方向上的逆温现象, 不利于污染物扩散; 土壤扬尘、汽车尾气、燃煤烟尘以及工业排放等导致的大气中悬浮颗粒物和气态污染物的增加^[39]。Al、Ca、Fe、Mg 和 Sr 主要来源是土壤扬

尘^[8,40], 霾天污染物不易扩散, 导致霾天下 Al、Ca、Fe、Mg 和 Sr 的浓度较高。大气中 Pb 的主要来源有燃煤尘、冶金化工尘及汽车尾气^[11,16], 而这些来源也是霾形成的因素, 因此霾天 Pb 的浓度也较高。燃煤尘也是 K 的重要来源^[11], 因而 K 的浓度也有所升高。

2.3 富集因子分析

2.3.1 不同月份金属元素的富集因子

通常用富集因子法鉴别除土壤源以外的其他来源对大气气溶胶中某元素浓度贡献的程度。其定义为:

$$EF = (X_i/X_r)_{\text{TSP}} / (X_i/X_r)_{\text{crust}}$$

式中, $(X_i/X_r)_{\text{TSP}}$ 是大气颗粒物中元素 i 浓度与参考元素浓度的比值, 在本研究中使用“总态”金属元素浓度; $(X_i/X_r)_{\text{crust}}$ 为地壳中该元素与参考元素浓度的比值。计算富集因子所需的元素地壳丰度值来自文献[41], 选择 Sc 作为参考元素^[29,42], 计算得到青岛近海大气中金属元素的富集因子(表 6)。

表 6 青岛近海大气金属元素的富集因子

Table 6 Enrichment factors of atmospheric metal elements in the Qingdao coastal region

元素	2012 年 8月	2012 年 9月	2012 年 10月	2012 年 11月	2012 年 12月	2013 年 1月	2013 年 2月	平均值
Li	4.0	5.7	5.3	4.1	4.4	5.3	6.2	5.1
Be	1.7	1.9	2.3	1.6	2.0	2.0	1.9	2.0
Cr	5.7	10.2	4.1	2.7	6.4	5.3	9.3	6.4
Co	1.4	1.1	1.7	1.1	1.0	1.6	1.1	1.4
Ni	3.4	4.0	9.4	5.1	1.4	5.1	5.3	5.0
Zn	8.8	8.4	9.5	6.3	3.1	12.9	10.0	8.4
Al	1.1	0.7	1.1	1.0	0.7	1.0	1.0	1.0
Ba	6.2	2.2	3.7	3.3	1.9	3.3	3.9	3.5
Ca	1.7	1.4	1.6	1.8	1.0	1.2	0.9	1.4
Fe	1.0	1.1	2.2	1.2	0.8	1.4	1.0	1.2
K	1.9	1.4	2.5	1.7	0.6	2.2	2.7	1.9
Mg	1.6	0.8	1.5	1.5	0.5	0.9	1.1	1.1
Mn	2.1	1.4	2.1	1.8	1.2	2.1	1.4	1.8
Na	7.3	2.3	4.1	3.0	0.3	1.7	8.0	3.8
Pb	107.8	179.5	253.3	135.3	66.6	455.6	504.5	243.3
Sr	1.7	1.2	1.8	1.8	1.0	1.9	2.2	1.7
Ti	1.3	0.7	1.0	0.8	0.6	1.0	0.6	1.1

元素的富集因子若大于 10, 表明该元素由于污染而明显富集于大气中^[43]。由表 6 可知, 9 月 Cr 及 1 月和 2 月 Zn 富集因子均大于 10, 说明其主要受人为污染源的影响。Pb 在各个月份富集因子均远远大于 10, 在大气中明显富集, 说明其主要来自人为污染源。Pb 是机动车排放和冶金化工尘的特征元素^[8], 由于近十几年来使用无铅汽油, 汽车尾气可能不再是大气中 Pb 的主要来源, 因此冶金化工尘和燃煤可能是青岛大气 Pb 的重要来源。

Be、Co、Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Sr 和 Ti 在各个月份的富集因子都接近 1, 主要来源于地壳或土壤, 月变化较小, 表明其来源稳定。Co、Fe 和 Mn 富集因子的月变化基本一致, 表明其有共同的来源。K 的富集因子在 10 月较高, 可能由于 10 月秋收季节秸秆焚烧较多^[18], 人为污染相对较多。

Li、Cr、Ni、Zn、Ba 和 Na 元素富集因子在 2~12 之间, 表明这些元素除受自然源的影响外, 还有部分来源于人为污染。Li 的富集因子月变化范围较

小,其来源比较稳定。Cr、Ni、Zn、Ba 和 Na 富集因子的月变化相对较大,Ni、Zn、Ba 和 Na 富集因子均在 12 月最小,受人为污染源影响最小。Ba 在 8 月富集因子最大,Ba 是机动车尾气的标志性元素^[33],8 月正处于旅游旺季,车流量较大,Ba 受人为污染源的影响相对较大。

2.3.2 不同天气金属元素的富集因子

以 Sc 作参比元素分别计算了不同天气下金属元素的富集因子,见表 7。

总体看来,大部分所测金属元素在晴天的富集因子最小,在雾天的富集因子最大。富集因子小于 3 的元素有 Be、Co、Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn 和 Sr,并且这些元素在不同天气条件下富集因子变化范围很小,表明这些元素主要受自然源的影响,且受不同天气条件的影响较小。Li、Ni、Ba、Na 和 Ti 的富集因子在 3~9 之间,表明这些元素除受自然源的影响,还受人为源的影响。这些元素在不同天气条件下富集因子变化相对较大,受不同天气条件的影响较大。Cr 在不同天气下的富集因子范围为 3.4~11.2,烟雾和霾天相近,富集因子相对较小,晴天稍大,表明烟雾和霾天 Cr 主要受自然源的影响,还受部分人为源影响,晴天受自然源和人为源的共同影响。雾天富集因子最大,达到 11.2,表明在雾天情况下 Cr 受到人为污染的影响。

Ni、Zn、Ba、K、Na、Pb 和 Sr 在不同天气下富集因子的大小顺序一致,为晴天 < 霾天 < 烟雾 < 雾天,雾霾天与悬浮颗粒物和气态污染物的增加有关^[44],雾霾天人为污染加重,因此富集因子明显高于晴天。Ni 在不同天气富集因子都小于 5.0,雾天最大为 5.0,富集最明显。Zn 在晴天、霾天和烟雾天富集因子在 5.5~7.8,而雾天达到 16.0,表明 Zn 在晴天、霾天和烟雾天除受自然源的影响外,还受人为源的影响,而在雾天主要受人为污染的影响,也可能是污染物积累不易扩散造成的。Ba、K、Na 和 Sr 不同天气下富集因子都小于 5,在雾天比其它天气富集明显。Pb 在不同天气下富集因子都远远大于 10,表明其主要受人为源的影响,雾天富集因子最大,高达 571.1,受人为污染最严重。

不同天气下 Fe 和 Mn 的富集因子都小于 3,其大小顺序一致,为晴天 < 烟雾 < 霾天 < 雾天,表明 Fe 和 Mn 在雾天富集最明显。Al 和 Mg 的富集因子也都小于 3,不同天气下的大小顺序都为晴天 < 雾天 < 霾天 < 烟雾,表明 Al 和 Mg 在烟雾天富集最明显。Li、Be、Cr、Co、Ca 和 Ti 在不同天气下的富集

因子大小顺序各不相同,除雾天 Cr 外其值都较小,低于 10,说明这些元素主要来源于自然源,但来源不尽相同,受到天气条件的影响也不相同,从而富集因子在不同天气下出现明显差异。

总体而言,主要来自地壳源的元素如 Be、Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Sr 和 Ti,特殊天气下富集因子都升高,特别是雾天,但都低于 3。既受自然源又受人为源影响的 Li、Cr、Ni、Zn、Ba 和 Na 的富集因子在雾天、霾天和烟雾天都有显著升高,有些元素的富集因子甚至到了 10 以上。而主要源于人为源的 Pb 在特殊天气下富集因子大幅升高,特别是在雾天和烟雾天。

表 7 不同天气金属元素的富集因子

Table 7 Enrichment factors of metal elements in different weather

元素	晴	烟雾	雾	霾	平均值
Li	5.3	5.0	7.9	6.7	6.2
Be	1.7	2.1	3.0	1.5	2.1
Cr	5.8	3.5	11.2	3.4	6.0
Co	1.3	1.3	1.9	1.4	1.8
Ni	3.0	3.7	5.0	3.3	3.8
Zn	5.5	7.8	16.0	7.2	9.1
Al	0.7	1.3	1.2	1.2	1.1
Ba	2.8	3.7	4.1	3.4	3.5
Ca	1.3	2.2	1.2	1.9	1.7
Fe	1.0	1.4	1.7	1.5	1.4
K	1.0	2.1	3.0	1.8	2.0
Mg	0.8	1.4	1.3	1.4	1.2
Mn	1.7	2.2	2.8	2.3	2.2
Na	1.6	2.4	4.8	2.0	2.7
Pb	108.1	206.0	571.1	156.4	260.4
Sr	1.2	2.1	2.4	1.7	1.8
Ti	1.3	1.1	1.0	1.0	1.1

2.3.3 气象因子与金属元素浓度的相关性分析

相关性分析常用 Pearson 相关系数来度量两个变量之间的线性相关程度,** 表示在 0.01 水平上显著相关,* 表示在 0.05 水平上显著相关^[17]。通过分析大气颗粒物中金属元素与常规气象因子之间相关系数,有助于分析气象条件对金属元素在气溶胶中分布的影响。将气象因子与金属元素进行相关性分析,Pearson 相关系数结果见表 8。

由表 8 可知,所测金属元素中 Li、Be、Sc 和 Pb 与温度呈负相关,各元素与湿度无显著的相关性,Li、Be、Sc、Co、Al、Fe、Mg、Mn 和 Ti 与风速呈显著的正相关。从前面的讨论可以看出 Be、Sc、Co、Al、Fe、Mg、Mn 和 Ti 的富集因子都很小,范围在 1~2 之间,表明这些元素主要来源于土壤扬尘,因而与风速呈现正相关。

表 8 气象因子与金属元素的相关性

Table 8 Correlation between meteorological factors and metal elements

金属	温度	湿度	风速
Li	-0.345 *	-0.187	0.397 **
Be	-0.336 *	-0.222	0.419 **
Sc	-0.366 *	0.143	0.333 *
Cr	-0.132	-0.178	-0.003
Co	-0.197	-0.228	0.446 **
Ni	-0.158	0.054	0.081
Zn	-0.296	0.111	-0.024
Al	-0.241	-0.183	0.375 *
Ba	-0.193	-0.160	0.264
Ca	-0.188	-0.231	0.301
Fe	-0.286	-0.195	0.377 *
K	-0.254	-0.006	0.265
Mg	-0.130	-0.133	0.337 *
Mn	-0.277	-0.179	0.331 *
Na	-0.104	0.103	0.055
Sr	-0.217	-0.096	0.220
Ti	-0.135	-0.231	0.404 **
Pb	-0.402 *	0.271	-0.065

2.4 水可溶态对金属离子总态的贡献

2.4.1 不同月份水可溶态对金属离子总态的贡献

根据 IC 和 ICP-AES 的测定结果, 分别计算了不同月份 4 种金属水溶态与总态的百分比, 结果见表 9.

12 月 K、Na、Ca、Mg 水可溶态占总态的比例最大, 其值在 58% 以上。11 月这 4 种金属水可溶态对总态的贡献最小, 仅为 14% ~ 55%。11 月空气相对湿度最低(47%), 远低于其它月份的平均湿度, 水可溶态的贡献较低, 可能与此相关。12 月空气相对湿度虽然高于 11 月, 但并不是很高, 而 4 种金属却出现了水可溶态比例的最大值, 可能与当时大气环境的酸性有关^[45], 有待于以后深入研究。Na 水可溶态占总态的比例在不同月份的变化范围为 18.63 ~ 67.57%, 12 月最大, 9、11 月和 2 月相对较小。从表 5 和表 6 可以看出, 除 2 月外, 当相对湿度较低时, 水可溶态 Na 的贡献就会较低。K 水可溶态占总态的比例为 25.96 ~ 63.13%, 8 月和 11 月最小, 12

表 9 不同月份 4 种金属水溶态占总态的百分比/%

Table 9 Percentage of water-soluble ions in total ones in sampling months/%

时间	Na^+ 水溶态/ Na^+ 总态	K^+ 水溶态/ K^+ 总态	Mg^{2+} 水溶态/ Mg^{2+} 总态	Ca^{2+} 水溶态/ Ca^{2+} 总态
2012 年 8 月	37.02	25.96	42.01	100.55
2012 年 9 月	18.63	42.55	35.04	94.90
2012 年 10 月	45.31	46.67	39.78	102.84
2012 年 11 月	20.29	28.39	14.31	55.08
2012 年 12 月	67.57	63.13	58.11	113.75
2013 年 1 月	40.65	40.97	30.51	104.38
2013 年 2 月	26.94	54.45	47.69	106.70
平均值	36.63	43.16	38.22	96.89

月比例最大。 Mg 的变化范围为 14.31% ~ 58.11%, 在 11 月最小, 12 月最大。 Ca 的变化范围为 55.08% ~ 113.75%, 在 11 月最小, 其余月份都在 100% 左右, 变化不大, 除 8 月和 12 月外, Ca^{2+} 水可溶态占总态的比例与相对湿度有相同的变化趋势。 Ca 水可溶态占总态的比例最大, 平均值达 96.89%, 表明青岛大气中的 Ca 主要以水可溶态的形式存在, 其次是 K , 水可溶态

占到总态的 43.16%, Mg^{2+} 水溶态/ Mg^{2+} 总态平均为 38.22%, 而水可溶态 Na 的贡献最小, 为 36.63%, 说明气溶胶颗粒中相当一部分 Na 被包裹在硅酸盐、金属氧化物等物质中难以解离成水溶态^[46].

2.4.2 不同天气水可溶态对金属离子总态的贡献

不同天气 4 种金属水溶态占总态的百分比, 结果见表 10.

表 10 不同天气下 4 种金属水溶态占总态的百分比/%

Table 10 Percentage of water-soluble ions in metal ions in different weather/%

天气	Na^+ 水溶态/ Na^+ 总态	K^+ 水溶态/ K^+ 总态	Mg^{2+} 水溶态/ Mg^{2+} 总态	Ca^{2+} 水溶态/ Ca^{2+} 总态	平均相对湿度
晴	43.34	34.73	54.66	101.78	46.89
烟雾	24.10	30.84	14.68	67.01	52.52
雾	37.42	66.37	57.28	116.64	81.33
霾	30.32	32.07	16.99	66.47	49.16

各金属离子水溶态占总态的百分比在烟雾和霾天相近, 都低于晴天的比值, 但是在雾天除 Na 外, 其余离子的水溶态占总态的比例都达到了最大值, 即

便是 Na^+ 水溶态/ Na^+ 总态比值也是雾天高于霾天和烟雾天。可能是因为 4 种天气中晴天、烟雾和霾天平均相对湿度比较接近, 而雾天相对湿度明显增大, 一般在

90%以上,表明水汽对含有水溶性离子的吸湿粒子影响较大,其它环境影响因素有待于以后深入研究。

3 结论

(1)采样期间青岛近海TSP质量浓度的年均值为 $167.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。冬季TSP浓度最高,春季浓度稍低,夏季最低;2009~2013年不同天气下TSP平均质量浓度的总体趋势为沙尘>霾天>雾天>晴天。

(2)TSP中金属元素平均质量浓度为Al>Ca>Fe>Na>K>Mg>Ti>Zn>Pb>Mn>Ba>Sr>Cr>Ni>Li>Co>Sc>Be,其中Al、Ca、Fe、Na、K和Mg质量浓度占所测元素总浓度的94.2%,是大气气溶胶中主要金属元素;Zn、Al、Ca、Fe、K、Mg和Na的月平均浓度值变化较大,其余元素变化相对较小。除Ca和Na外所有元素浓度都在1月有最大月平均值。Fe、Al、K、Ca、Mg、Zn、Ba、Mn、Ti、Sr和Li均在11月和1月浓度最高,Be、Sc、Co、Ni和Cr在1月最高,Na在8、11和2月最高,12月最低,Pb在1月和2月最高,8月和12月最低。

(3)所测金属元素均在烟雾天气下浓度呈现最高值。与晴天相比,烟雾天所有元素浓度均升高,增幅为1~4倍;雾天浓度变化不大的是Li、Be、Cr、Ni、Al、Fe、Mg和Mn,Pb和Na浓度升高较多,Co和Ca浓度降低较多;霾天Cr和Co浓度降低,其余金属浓度均升高,增幅为1~3倍,Al、Ca、Fe、Mg、K、Sr和Pb浓度升高较多。

(4)富集因子显示Pb、9月的Cr以及1月和2月的Zn主要受人为污染源影响;Be、Co、Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Sr和Ti主要来源于地壳或土壤,而Li、Ni、Ba和Na等除受自然源的影响外,还有部分来源于人为污染。大部分元素晴天富集因子最小,雾天富集因子最大。主要来自地壳源的元素特殊天气下富集因子都略有升高;既受自然源又受人为源影响的元素富集因子在雾天、霾天和烟雾天都有显著升高;而主要源于人为源的Pb在特殊天气下富集因子大幅升高。

(5)Ca水可溶态占金属离子总态的比例最大,平均值达到96.89%,表明青岛大气中的Ca主要以水可溶态的形式存在,K、Na、Mg水可溶态占金属离子总态的比例相近,平均值在36.63%~43.16%。

致谢:感谢青岛海洋地质研究所林学辉工程师和中国海洋大学刘汝海老师给予样品分析的技术支持!

参考文献:

- [1] 吉玉碧, 谭红, 何锦林, 等. 贵阳市大气气溶胶中微量元素特征[J]. 贵州科学, 2006, 24(2): 28-33.
- [2] Song F, Gao Y. Size distributions of trace elements associated with ambient particulate matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(37): 6714-6723.
- [3] 葛杨, 梁淑轩, 孙汉文. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 9-14.
- [4] 胡星明, 王丽平, 毕建洪. 城市大气重金属污染分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 302-303.
- [5] 王平利, 戴春雷, 张成江. 城市大气中颗粒物的研究现状及健康效应[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 84-88.
- [6] 刘艳秋, 韩成哲, 金丽灿, 等. 图们市大气颗粒物中重金属含量及分布特征[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 63-66.
- [7] 刘齐, 熊莎莎, 刘文军. 柳州市空气可吸入颗粒物中重金属污染特征分析[J]. 环境科学导论, 2012, 31(1): 76-79.
- [8] 刘菁, 张建强, 张玉玉. 成都工业区大气气溶胶特征及来源[J]. 西南交通大学学报, 2006, 41(6): 783-787.
- [9] Iwasaka Y, Yamato M, Imasu R, et al. Transport of Asian dust 'Kosa' particles: importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles[J]. Tellus, 1998, 50B: 494-503.
- [10] 王云龙. 青岛地区大气气溶胶中重金属分布特征及沉降通量的比较研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- [11] 刘晓琳, 王雪梅, 张仁健, 等. 太原市冬季气溶胶污染特征及来源分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2006, 23(4): 494-499.
- [12] Mmari A G, Potgieter-Vermaak S S, Bencs L, et al. Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dares Salaam, Tanzania [J]. Atmospheric Environment, 2013, 77: 51-61.
- [13] Karanasiou A A, Sitaras I E, Siskos P A, et al. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(11): 2368-2381.
- [14] 万显烈. 大连市区大气气溶胶的无机化学特征分析[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 21-23.
- [15] 顾爱军, 陈静峰. 杭州地区大气气溶胶中重金属含量特征研究[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(3): 46-49.
- [16] 陈兴茂, 冯丽娟, 李先国, 等. 青岛地区大气气溶胶中微量金属的时空分布[J]. 环境化学, 2004, 23(3): 334-340.
- [17] 金川, 祁建华, 刘苗苗, 等. 北黄海大气气溶胶中金属元素的季节分布[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39: 151-158.
- [18] 刘臻. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子分布特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [19] 祁建华, 乔佳佳, 徐文兵, 等. 北黄海大气颗粒态营养元素的季节分布特征[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39(4): 579-586.
- [20] 辛文彩, 林学辉, 徐磊. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中34种痕量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48

- (4) : 459-461.
- [21] 廖可兵, 刘爱群, 聂西度, 等. 大气颗粒物中微量元素的质谱分析[J]. 武汉理工大学学报, 2006, **28**(12) : 52-55.
- [22] 林学辉, 刘昌岭, 张红, 等. 等离子体发射光谱法同时测定大气气溶胶中多种金属元素[J]. 岩矿测试, 1998, **17**(2) : 143-146.
- [23] 林学辉, 刘昌岭. 单道扫描电感耦合等离子体发射光谱法测定珊瑚礁中主量和微量元素[J]. 矿岩测试, 2003, **22**(3) : 225-227.
- [24] 邹本东, 徐子优, 华蕾. 密闭微波消解电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法同时测定大气颗粒物 PM₁₀ 中的 18 种无机元素[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(1) : 6-10.
- [25] Schleicher N J, Norra S, Chai F H, et al. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing-A contribution to health impact assessments of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(39) : 7248-7265.
- [26] 王珉, 胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中无机组分在粗、细粒子上的分布[J]. 环境科学, 2001, **22**(5) : 35-37.
- [27] 于丽敏. 青岛及中国近海大气沉降中无机氮组分的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [28] 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 等. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1) : 29-35.
- [29] 王琳. 青岛近海大气气溶胶中水溶性无机离子分布特征及来源解析[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [30] 盛立芳, 郭志刚, 高会旺, 等. 渤海大气气溶胶元素组成及物源分析[J]. 中国环境监测, 2005, **21**(1) : 16-20.
- [31] Zhang X Y, Zhuang G S, Guo J H, et al. Characterization of aerosol over the Northern South China Sea during two cruises in 2003 [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(36) : 7821-7836.
- [32] 王开燕, 张仁健, 王雪梅, 等. 北京市冬季气溶胶的污染特征及来源分析[J]. 环境化学, 2006, **25**(6) : 776-780.
- [33] 赵锦慧, 王丹, 舒进兵, 等. 武汉市科教区冬春季气溶胶的元素组成特征及来源分析[J]. 气候变化研究进展, 2008, **4**(2) : 117-121.
- [34] Osada K, Kido M, Nishita C, et al. Changes in ionic constituents of free tropospheric aerosol particles obtained at Mt. Norikura, central Japan, during the Shurin period in 2000 [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(35) : 5469-5477.
- [35] 张桂林, 谈明光, 李晓林, 等. 上海市大气气溶胶中铅污染的综合研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(5) : 831-836.
- [36] Saitoh K, Sera K, Hirano K, et al. Chemical characterization of particles in winter-night smog in Tokyo [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(3) : 435-440.
- [37] 邹启生. 烟雾与烟雾污染事件[J]. 环境与健康杂志, 1984, (1) : 48-50.
- [38] 李梅, 李磊, 黄正旭, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染[J]. 环境科学研究, 2011, **24**(6) : 632-636.
- [39] 杜欢欢. 上海大气气溶胶化学特征及其对灰霾形成影响[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [40] 刘昌岭, 张经, 于志刚. 黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究[J]. 海洋环境科学, 1998, **17**(4) : 1-6.
- [41] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, **28**(8) : 1273-1285.
- [42] 张秀芝, 鲍征宇, 唐俊红. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用[J]. 地质科技情报, 2006, **25**(1) : 65-72.
- [43] 赵德山, 王明星. 煤烟型城市污染大气气溶胶[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [44] 林云, 李美玲, 宋党育. 焦作市城区雾霾天气成因与对策分析[J]. 河南科技学院学报, 2013, **41**(5) : 27-31.
- [45] 周杨. 华北地区气溶胶理化特性、来源解析及实验室模拟[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [46] Li X G, Feng L J, Qi J H, et al. Concentrations and distribution of trace metals of PM₁₀ and TSP particles collected in the Qingdao Area [J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 2003, **2**(2) : 189-194.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, et al. (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, et al. (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, et al. (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, et al. (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, et al. (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, et al. (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIAO Zuo-bing, YU Zheng-liang, et al. (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, et al. (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, et al. (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, et al. (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, et al. (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, et al. (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, et al. (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, et al. (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, et al. (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, et al. (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, et al. (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, et al. (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, et al. (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshaping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, et al. (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, et al. (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, et al. (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, et al. (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, et al. (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, et al. (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, et al. (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, et al. (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, et al. (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, et al. (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, et al. (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, et al. (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, et al. (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, et al. (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, et al. (3947)
Macrozoobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, et al. (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, et al. (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, et al. (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, et al. (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, et al. (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, et al. (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, et al. (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, et al. (4015)

《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



(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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)	Co-Sponsored by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection
	北京市环境保护科学研究院		School of Environment, Tsinghua University
	清华大学环境学院		
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief	OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会	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	Published by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717 , China
	北京东黄城根北街16号		
	邮政编码:100717		
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	Distributed by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail : journal@mail.sciencep.com
	电话:010-64017032		
	E-mail : journal@mail.sciencep.com		
订 购 处	全国各地邮局	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