

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期

Vol.36 No.4

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示	高庆先,刘俊蓉,李文涛,高文康(1141)
2013年1月北京市PM _{2.5} 区域来源解析	李璇,聂滕,齐珺,周震,孙雪松(1148)
2013年1月北京市一次空气重污染成因分析	程念亮,李云婷,张大伟,聂滕,邱启鸿,徐文帅(1154)
上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征	常燕,冯冲,瞿建国,张经(1164)
厦门春季PM ₁₀ 中PAHs成分谱特征及其与气象要素相关性分析	张健,樊曙先,孙玉,张悦,魏锦成(1173)
硫氧同位素示踪南京北郊大气PM _{2.5} 中硫酸盐来源	魏英,郭照冰,葛鑫,祝胜男,姜文娟,石磊,陈姝(1182)
结合激光雷达分析2014年春季南京地区一次大气污染过程	包青,贺军亮,查勇,程峰,李倩楠(1187)
春季华东高山背景区域PM _{2.5} 和PM _{2.5-10} 中水溶性无机离子特征	苏彬彬,张智胜,陶俊,许梹洋,纪贤鑫,刘心东,张若宇(1195)
落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究	杨伟宗,刘刚,李久海,徐慧,吴丹(1202)
四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征	何敏,王幸锐,韩丽,冯小琼,毛雪(1208)
深圳市船舶排放清单与时空特征研究	杨静,尹佩玲,叶斯琪,王水胜,郑君瑜,区家敏(1217)
超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性	孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)
空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征	张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)
基于氢氧稳定同位素的黄土高原下二次蒸发效应	靳晓刚,张明军,王圣杰,朱小凡,董蕾,任正果,陈粉丽(1241)
黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响	张永领,王明仕,董玉龙(1249)
调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响	王苗苗,孙志高,卢晓宁,王伟,王传远(1256)
春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响	于正良,杨平恒,赵瑞一,李林立,张琳,童小容,罗刚(1263)
降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析	任坤,杨平恒,江泽利,王尊波,师阳,王凤康,李晓春(1270)
北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价	钟惠舟,韦朝海(1277)
丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析	李昆,王玲,李兆华,王祥荣,陈红兵,吴忠,朱鹏(1285)
三峡库区典型干-支流相互作用过程中的营养盐交换:以梅溪河为例	操满,傅家楠,周子然,邓兵,王雨春,汪福顺(1293)
营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响	王睿喆,王沛芳,任凌霄,王超,王颖雪(1301)
一小型藻华池塘浮游植物群落动态及其影响因子研究	杨文,朱津永,张克鑫,万莉,陆开宏(1309)
昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析	梁晓林,杨阳,王玉良,张月明,赵志楠,韩晓庆,张鉴达,高伟明(1317)
河道曝气提升河流水质的WASP模型研究	朱文博,王洪秀,柳翠,张建,梁爽(1326)
γ辐射降解水中的盐酸丙沙星的研究	祝胜男,郭照冰,赵永富,葛鑫,魏英,陈姝,王静(1332)
电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收	陈京晶,张国平,李海霞,付志平,欧阳小雪,吴琼(1338)
Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水	孙文静,王亚旻,卫皇墨,王森,李旭宁,李敬美,孙承林,安路阳(1345)
生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素	孔德勇,梁斌,云慧,王爱杰,任南琪(1352)
308 nm光作用下α-Fe ₂ O ₃ 表面HNO ₃ 的光解	陆军,孙云东,谢晶晶,赵军,邹家骥,朱承强(1359)
L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚	何家洪,徐强,丁武泉,李强(1365)
酞基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究	许晴,侯正浩,田秀蕾,牛春梅,郭延凯,廉静,郭建博(1374)
枯草芽孢杆菌对土臭素和2-甲基异冰片的降解动力学特性	马念念,罗国芝,谭洪新,姚妙兰,王晓用(1379)
喹啉降解菌筛选及其对焦化废水强化处理	李静,李文英(1385)
Fe ³⁺ 对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N ₂ O释放的影响	李浩,闫玉洁,谢慧君,贾文林,胡振,张建(1392)
内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究	赵志瑞,焦海华,崔丙健,黄迪,曹世超,王云,刘上千,马斌,白志辉(1399)
利用处理含4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻	王璐,陈秀荣,闫龙,何怡萱,施震东(1406)
进水渗滤液总氮和BOD ₅ /TN对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响	杨盈盈,陈奕,李明杰,谢冰(1412)
重庆金佛山土壤中PAHs含量的海拔梯度分布及来源解析	师阳,孙玉川,梁作兵,任坤,袁道先(1417)
湖南攸县典型煤矿和工矿区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析	张敏,王美娥,陈卫平,牛俊杰(1425)
沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响	苏文辉,于晓菲,王国平,栾金花,邹元春(1431)
施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响	王秀丽,梁成华,马子惠,韩月(1437)
不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复	邓红侠,杨亚莉,李珍,许岩,李荣华,孟昭福,杨亚提(1445)
陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价	齐雁冰,楚万林,蒲洁,刘梦云,常庆瑞(1453)
有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响	王菲,袁婷,谷守宽,王正银(1461)
玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究	程海宽,张彪,景鑫鑫,杨素勤,赵鹏,孙晓雪,周志云(1468)
硼锑交互作用对水稻吸收积累锑和硼的影响	向猛,黄益宗,蔡立群,保琼莉,黄永春,王小玲,乔敏,胡莹,金姝兰,李季,王斐(1474)
丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响	郭江源,郭伟,毕娜,付瑞英,赵文静,赵仁鑫,王立新(1481)
滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究	陈友媛,孙萍,陈广琳,王宁宁(1489)
不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系	吴静,陈书涛,胡正华,张旭(1497)
工业VOCs经济手段和工程技术减排对比性分析	王宇飞,刘昌新,程杰,郝郑平,王铮(1507)
《环境科学》征订启事(1216)	
《环境科学》征稿简则(1248)	
信息(1163,1194,1248,1424)	

上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征

常燕¹, 冯冲², 瞿建国², 张经²

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海 200062; 2. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 大气颗粒物中金属的可溶性对于评估金属的生物可利用性和环境迁移性具有重要意义。采集上海大气总悬浮颗粒物 (TSP) 样品, 利用高分辨率电感耦合等离子体质谱, 测定经微循环淋溶提取的金属水、酸 (pH = 2) 可溶含量, 并计算水、酸溶解度。结果表明, 大气 TSP 中金属的溶出是一个快速过程, 仅需几分钟就达到溶解度最大值。Co、Cr 和 Cd 的可溶含量较低, V、Ni、Cu 处于中间, Fe、Al、Zn、Mn 和 Mg 较高。结合大气后向轨迹分析, 金属可溶含量受到气团来源的显著影响。多种金属的水、酸溶解度差异性较大, Fe 水溶解度最小仅为 2.0%, 其次为 Al、Cr、V、Pb、Co、Ni、Cu、Cd、Mn、Mg 和 Zn。金属溶解度随溶剂 pH 值的减小而增大。元素本身性质是影响金属溶解度的内在原因, 且金属的离子势与水溶解度呈一定的负相关性。

关键词: TSP; 微循环淋溶技术; 水、酸可溶金属含量; 金属溶解度; 高分辨率电感耦合等离子体质谱

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1164-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.04.004

Soluble of Metals within TSP in Shanghai

CHANG Yan¹, FENG Chong², QU Jian-guo², ZHANG Jing²

(1. School of Ecological and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The dissolution of metals within aerosol particles is meaningful to evaluate the bioavailability and mobility of metals. Total suspended particles (TSP) samples were collected in Shanghai. We extracted the water soluble and acid soluble (pH = 2) metals by the mini-recirculation-leach-system and measured their concentrations by the high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. The dissolution kinetics were rapid, the maximum solubility of metals could be reached in a few minutes. Overall, the average water-soluble concentrations were low for Co, Cr, Cd, V and Ni, median for Cu, Pb and Mn and high for Fe, Al, Zn and Mg. Combine the soluble metal concentrations with the back trajectory, the original air mass had significant impacts on water soluble metal concentrations. The water solubility and acid solubility were different for various metals, the water solubility of Fe was the lowest (2.0%), others followed an order: Al, Cr, V, Pb, Co, Ni, Cu, Cd, Mn, Mg, Zn. The metals' solubility was increased with the decrease of the solvent pH value. While the chemical speciation of metals was the internal cause of metals' solubility, the metals' ionic potential and the water solubility was negatively correlated.

Key words: TSP; mini-recirculation-leach-system; water soluble and acid soluble metal concentration; the solubility of metals; high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

大气总悬浮颗粒物 (TSP) 中金属污染是环境研究的热点之一, 其吸附的金属元素以多种化学形态存在, 不同形态的环境行为和毒性差异较大, 而且水溶性离子容易被人体吸收, 对人体健康有着重要的影响^[1~3]。因此, 研究大气悬浮颗粒物中金属的可溶性具有重要的意义。

目前, 国内大气颗粒物中金属研究还偏向于城市颗粒物中的总量测定^[4~7], 水溶性研究也多局限于 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等常量离子^[8~11], 对多种金属的可溶性研究较少^[12~14]。而国外已经系统性地研究了城市^[1, 2, 15~18]、沙漠^[1, 19] 和海洋^[20, 21] 等不同类型大气颗粒物中多种金属的可溶性。

迄今已发展了多种关于大气颗粒物中金属形态的分析方法, 早期直接照搬沉积物和土壤研究时常用的 Tessier 五步连续提取法^[22] 和 BCR 连续提取法^[23], 随后又有学者在此基础上做了修正和改

进^[2, 15]。Chester 等^[1] 针对大气颗粒物设计了三步顺序淋溶法, 使分析更为简易方便快捷。Eyckmans 等^[24] 设计的微循环淋溶技术更有利于研究金属溶出的动力学过程。

本研究利用改进的微循环淋溶技术^[24], 分析了上海大气 TSP 中多种金属的水、稀 HCl (pH = 2) 可溶性含量, 模拟了金属溶出的动力学过程, 并讨论了金属溶解度的变化。上海作为中国千万级人口城市之一, 工业经济相对发达, 交通运输频繁, 具有典型的城市大气颗粒物特征; 同时上海处于海、陆交汇的特殊位置, 受到陆地及海洋大气颗粒物的双重影响。因此研究其 TSP 中金属的可溶程度, 有助于了

收稿日期: 2014-08-13; 修订日期: 2014-11-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2011CB409801)

作者简介: 常燕 (1988 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为生物地球化学, E-mail: cyyc2010@126.com

解金属在大气环境中的迁移性和对人体健康的影响,而且对于认识大气颗粒物的来源、化学组成和沉降都具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设置在上海市普陀区华东师范大学自然地理楼楼顶(120.398 8°E, 31.227 5°N, 24 m),周围 150 m 内没有阻挡物. 利用流量为 1.00 m³·min⁻¹的 KC-1000 型 TSP 大气采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司),在 2007 年 6 月到 2009 年 3 月期间,每月采集 TSP 样品 5~8 个,共计 103 个. 采样膜为孔径 0.40 μm 的聚碳酸酯膜,使用前先在 pH≈2 的盐酸中浸泡 24 h,之后用 MQ 水洗至中性,45℃烘干称重. 其有效采样面积 S 为 406.8 cm²,采样时间约为 20 h,记录采样体积 V ,结束后将膜在烘箱内(45℃)烘干至恒重,计算可得大气 TSP 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

1.2 样品分析

1.2.1 TSP 中金属的总含量

裁取 1/4 样品膜于聚四氟乙烯(PTFE)消化罐,加入 4 mL HNO₃(国药集团,两次亚沸重蒸)+2 mL HF(国药集团)+1 mL HClO₄(国药集团),静置过夜后,在加热板上 120℃加热 5~8 h,然后用 1 mL HNO₃和 1 mL HF 将样品转移到 PTFE 密闭消化罐中,于烘箱中 180℃进一步消化 48 h;冷却后将溶液转移回原敞口消化罐,在加热板上蒸干,再加入 1 mL HNO₃驱赶 HF;最后用 3% HNO₃溶解定容至 50.0 mL,混合均匀后测定溶液中金属浓度,计算可得 TSP 中金属总含量 C_T ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

1.2.2 TSP 中金属的水、酸可溶含量

根据测得 TSP 中金属总含量 C_T 及大气后向轨

迹,选取 25 个能够代表月份气团来源的样品,利用改进后的微循环淋溶装置^[24],进一步提取 TSP 中金属的水、酸可溶组分. 用不锈钢切膜器在样品膜上裁下直径为 47 mm 的小膜,放置于淋溶槽中(图 1),5.00 mL 去离子水 MQ(pH=5.6)、稀 HCl(pH=2)相继通过蠕动泵(溶剂流速范围 0.7~1.8 mL·min⁻¹)作用,以 1.6 mL·min⁻¹的流速在管路中循环 30 min 后,用洁净的 PP 试管从出水口承接淋溶液,测定淋溶液中金属质量浓度(c_x),通过公式(1)计算得 TSP 中金属水(C_W)、酸(C_A)可溶含量($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$C_x = \frac{c_x \times v}{m_2 - m_1} \times \frac{S}{S'} \times 10^3 \tag{1}$$

式中, C_x 分别为 C_W 和 C_A , c_x 分别为水(c_W)、酸(c_A)淋溶液中金属的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), v 为淋溶液实际体积(mL), m_1 和 m_2 分别为采样前后样品膜的质量(μg), S 为样品膜的有效采样面积, S' 为淋溶所用小膜的面积.

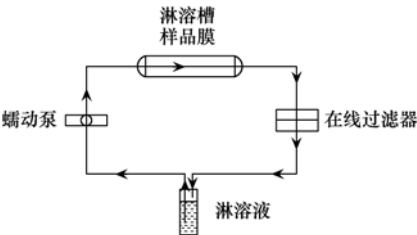


图 1 由文献[24]改进的微循环淋溶装置
Fig. 1 Mini-recirculation-leach system
(adopted and improved from [24])

监测淋溶的全流程空白,结果见表 1. 空白较低,均远低于样品浓度. 此外,同一张大膜裁下五张小膜,其颗粒物质量相对标准偏差为 1.6%. 在同一条件下做平行性实验,结果见表 1,平行性良好.

表 1 HR-ICP-MS 的检出限,淋溶全流程空白值和并行性¹⁾

Table 1 DLs of metals in HR-ICP-MS and the leaching procedural blanks and precision					
元素	仪器检出限 $\times 10^{-3}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	淋溶全流程空白值($n=6$)/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		淋溶实验平行性 RSD($n=5$)/%	
		MQ	HCl	MQ	HCl
Al	0.70	0.11	0.57	5	10
Fe	1.1	0.05	0.71	6	7
Mn	0.57	0.27	0.30	1	3
Mg	0.36	2.9	2.1	3	4
V	0.19	0.002 2	0.010	3	5
Co	0.21	0.004 1	0.011	3	2
Ni	0.60	0.27	0.46	3	9
Cu	0.55	0.15	0.22	1	3
Cr	0.19	0.031	0.091	6	9
Cd	0.18	0.043	0.053	5	5
Pb	0.42	0.001 1	0.11	7	3
Zn	0.35	1.8	2.2	4	6

1) 仪器检出限为 10 次测定空白值的 3 倍标准偏差

1.2.3 TSP 中金属溶出的动力学过程

将样品小膜置于淋溶槽内, MQ 和稀 HCl (pH = 2) 分别通过蠕动泵作用溶剂以 $1.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速不断进入管路, 从出水口处按一定时间间隔 (3 min 或 5 min) 承接淋溶液. 调节蠕动泵至溶剂流速 $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 对比不同流速下金属的溶出情况. 测定各时间段内淋溶液的金属浓度 C_i , 累积后与总量 C_T 相比, 可得金属累积溶解度 S_i (%) [公式 (2)].

$$S_i(\%) = \sum_{i=0}^{i=t} C_i / C_T \times 100 \quad (2)$$

1.2.4 高分辨率电感耦合等离子体质谱测定金属浓度

利用高分辨率电感耦合等离子体质谱仪 (HR-ICP-MS) (Element 2, 美国热电公司), 测定经前处理后样品溶液中金属 Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的浓度, 检出限见表 1, 仪器的工作参数见表 2.

表 2 HR-ICP-MS 仪器工作参数

Table 2 Operating conditions for HR-ICP-MS

工作参数	设定值
中分辨率 ≈ 4000	^{24}Mg , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn
低分辨率 ≈ 300	^{27}Al , ^{111}Cd , ^{208}Pb
冷却气流量	$16.00 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
样品气流量	$1.05 \sim 1.10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
辅助气流量	$0.80 \sim 0.90 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
射频功率	1085 W
进样速率	$50 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

2 结果与分析

2.1 TSP 中金属的水、酸可溶性含量

TSP 中金属的水、酸可溶含量见图 2, Co、Cd 和 Cr 可溶含量基本低于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, Ni、V 和 Cu 处于 $10 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, Fe、Mn、Pb、Zn、Al 和 Mg 均高于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 Mg 水可溶含量甚至高达 $3700 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2 TSP 中金属的溶解度

TSP 中金属的溶解度 (S) 是一种操作定义, 即可溶组分 (C_X) 占到总量 (C_T) 的相对比例^[25], 通过公式 (3) 可分别得到水溶解度 (S_W) 和酸溶解度 (S_A):

$$S_X(\%) = C_X / C_T \times 100 \quad (3)$$

式中, C_X 分别为 TSP 中金属的水 (C_W)、酸 (C_A) 可溶含量.

结果见图 3, TSP 中金属的平均水、酸溶解度范

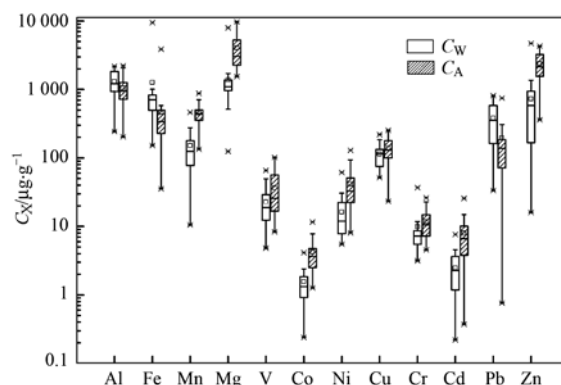


图 2 TSP 中金属的水 C_W 、酸 C_A 可溶含量

Fig. 2 Water (C_W) and acid (C_A) soluble concentrations of metals in the TSP

围分别是 2% ~ 66% 和 5% ~ 50%, 平均水溶解度大小顺序为 Fe (2.1%) < Al (3.8%) < Cr (6.1%) < V (23%) < Pb (27%) < Co (29%) < Ni (33%) < Cu (37%) < Cd (42%) < Mn (49%) < Mg (50%) < Zn (65%). 平均酸溶解度与水溶解度的趋势基本相近, 略有差异, 酸溶解度大小具体顺序为 Al (5.1%) < Cr (5.2%) < Fe (5.3%) < Co (11%) < Ni (14%) < Cd (15%) < V (16%) < Mn (17%) < Zn (18%) < Mg (19%) < Cu (32%) < Pb (50%).

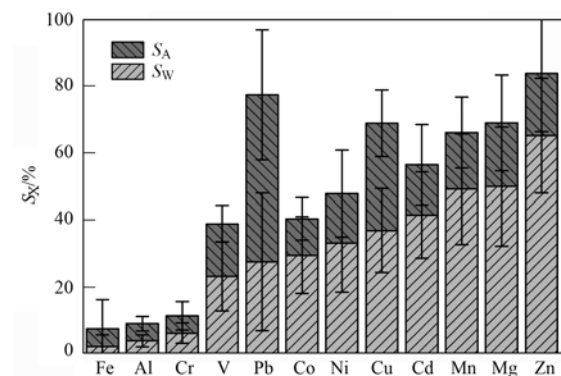
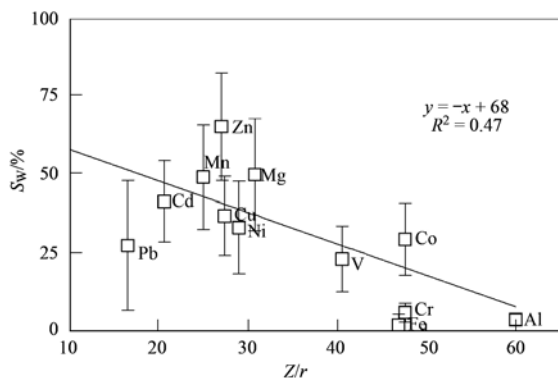


图 3 TSP 中金属的溶解度 S_X

Fig. 3 Solubility (S_X) of metals in the TSP

TSP 中 Fe 水溶解度最小仅为 2.1%, 而 Zn 水溶解度高达 65%, 是前者的 30 多倍. 多种金属的溶解度差异性大, 其内在原因是元素本身的性质. 大气颗粒中水溶出的金属主要是以自由离子形式存在, 而氯化物、硫酸盐、碳酸盐或部分氧化物在酸相溶剂中溶出^[14, 26, 27]. 对比发现, 金属的离子势 Z/r 与水溶解度有一定的负相关性 (图 4). 金属的离子势越大, 其极化能力越强, 形成的化合物共价成分比例也就越大, 因此水溶解度越小. 此外溶解度与化合物晶体结构有关, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[28~30] 等比非晶形氢氧化

物难溶,其溶解能力仅有后者的十万分之一^[31],Al也多以硅铝酸盐形式存在,因此地壳元素Fe、Al溶解度都非常低,90%以上都难溶。Mn主要来自于地壳,其化合物不易溶于水,但城市中SO₂含量高,通过光照和云雾过程的作用,SO₂可以将锰化合物转化为易溶于水的Mn(II)^[32, 33],而且上海濒临东海,受到海洋影响,空气中Cl⁻含量高,锰化合物也易在配位基Cl⁻作用下转化^[32],这样大气TSP中可溶性Mn(II)含量增加,因此其水溶解度增高。Pb的“水+酸”溶解度接近80%,难溶部分仅占到20%,主要为PbO^[34],这与Tan等^[35]利用XAFS测出上海大气TSP中PbO占到22%^[35]相吻合。同时PbO也易在SO₂、Cl⁻作用下转化为PbCl₂、PbSO₄^[34, 35],部分PbCl₂能溶于水^[36]。因此大气过程可以改变金属的存在形态,从而影响金属的溶解度^[37, 38]。



图中 Z/r 数据来自文献[39]

图4 TSP中金属水溶解度与离子势(Z/r)

Fig. 4 Water solubility in the TSP and ionic potential (Z/r)

2.3 TSP中金属溶解的动力学过程

累积溶解度 S_t 与淋溶时间和溶剂流速(1.6 mL·min⁻¹、0.9 mL·min⁻¹)的关系如图5,横坐标为淋溶时间 t ,前35 min溶剂为MQ,后35 min改为稀HCl;纵坐标为 S_t ,斜率可表示溶出速率。调节蠕动泵,溶剂流速为1.6 mL·min⁻¹时,溶剂MQ即水相中,金属溶出速率初始很高,随时间变化而逐渐降低,到几乎为0;而 S_t 逐渐增大,累积15 min(0~15 min)后基本不再增高,说明此时达到了溶出的动态平衡。继续改用稀HCl即酸相中,金属溶解变化趋势与水相基本一致,但需累积25 min(35~60 min)才能达到动态平衡。水相比酸相达到动态平衡所需的时间少,这与金属性质有关,附着在颗粒物表面的金属易溶解,在水相中能够快速溶出,而与颗粒物晶体结构结合的部分较难溶,需要质子的不断作用,才能使金属溶解释放^[40~42]。

若调节蠕动泵,溶剂流速为0.9 mL·min⁻¹,金属的溶出趋势与1.6 mL·min⁻¹时相似,前者水相金属累积溶解度较后者小,达到动态平衡时间略长,但两者“水相+酸相”的最终累积溶解度除Fe外基本接近。金属溶解度与化合物的晶体结构有关,颗粒物表面的自由离子仅需要几分钟即能在水相中快速溶解,而包裹于“松散”结构中的离子则需要与溶剂剧烈作用才能溶出^[26, 31, 37, 43]。因此流速较快时,溶剂与颗粒物上的金属作用强烈,因此使得溶解更加快速充分。但溶剂pH值降低后,需要质子作用瓦解颗粒物结构,从而快速释放金属,因此蠕动泵流速的快慢并不能影响最终的累积溶解度大小,只能影响达到动力学平衡所需的时间。上海大气颗粒物中铁的主要形式为 α -Fe₂O₃^[28~30],较难溶^[31],即使在强酸条件下,也需要溶剂的剧烈作用才能溶解,因此蠕动泵流速较慢时Fe的累积溶解度也较小。总之,大气TSP中金属溶出是一个快速的过程,仅需几分钟就达到溶解度最大值或溶解平衡,这与前人的研究结果一致^[24, 26, 44]。

水溶解度值(pH=5.6)可表征大气TSP中金属可溶程度的下限,这部分金属易被生物利用,环境迁移性强;“水+酸”溶解度(pH=2)为可溶金属的上限,这部分金属具有潜在生物利用性和环境迁移性。天然水体pH一般变动范围是4~9,少数情况pH可低至2^[45],所以本文采用的溶剂pH值范围(2~5.6),可以大致模拟自然界中大气TSP中金属的溶解情况,能为金属的生物利用性和环境迁移性提供一个范围值。用MQ和稀HCl连续分步提取TSP中金属的水、酸可溶组分,如图5溶剂pH值从5.6降低到2,Pb、Al和Fe溶解度分别迅速增大34、3和4.5倍;Cr、Cu和V溶解度增大约2倍;Zn、Co、Mn、Cd、Mg和Ni溶解度仅增大1倍左右。金属溶解度随溶剂pH值的减小而增大,其影响程度不同,结合前人研究成果^[37, 46, 47],Pb、Al和Fe溶解度取决于pH值的大小,pH值减小而溶解度增大;Cr、Cu和V溶解度受pH值影响程度较前者小,而Zn、Co、Mn、Cd、Mg和Ni溶解度受pH值影响较小。结合金属的水、酸溶解度值,可以看出Al和Fe水溶解度较低,其生物利用性及环境迁移性也都比较弱,当外界条件变化时,特别是大气酸化,Al和Fe酸溶解度会迅速增加,但其“水+酸”溶解度不超过10%,因此Al和Fe在环境中潜在迁移性也较小。Mg、Mn、Cd、Cu、Ni、Co和V水溶解度处于20%~50%,具有一定的生物利用性及环境迁移性,而

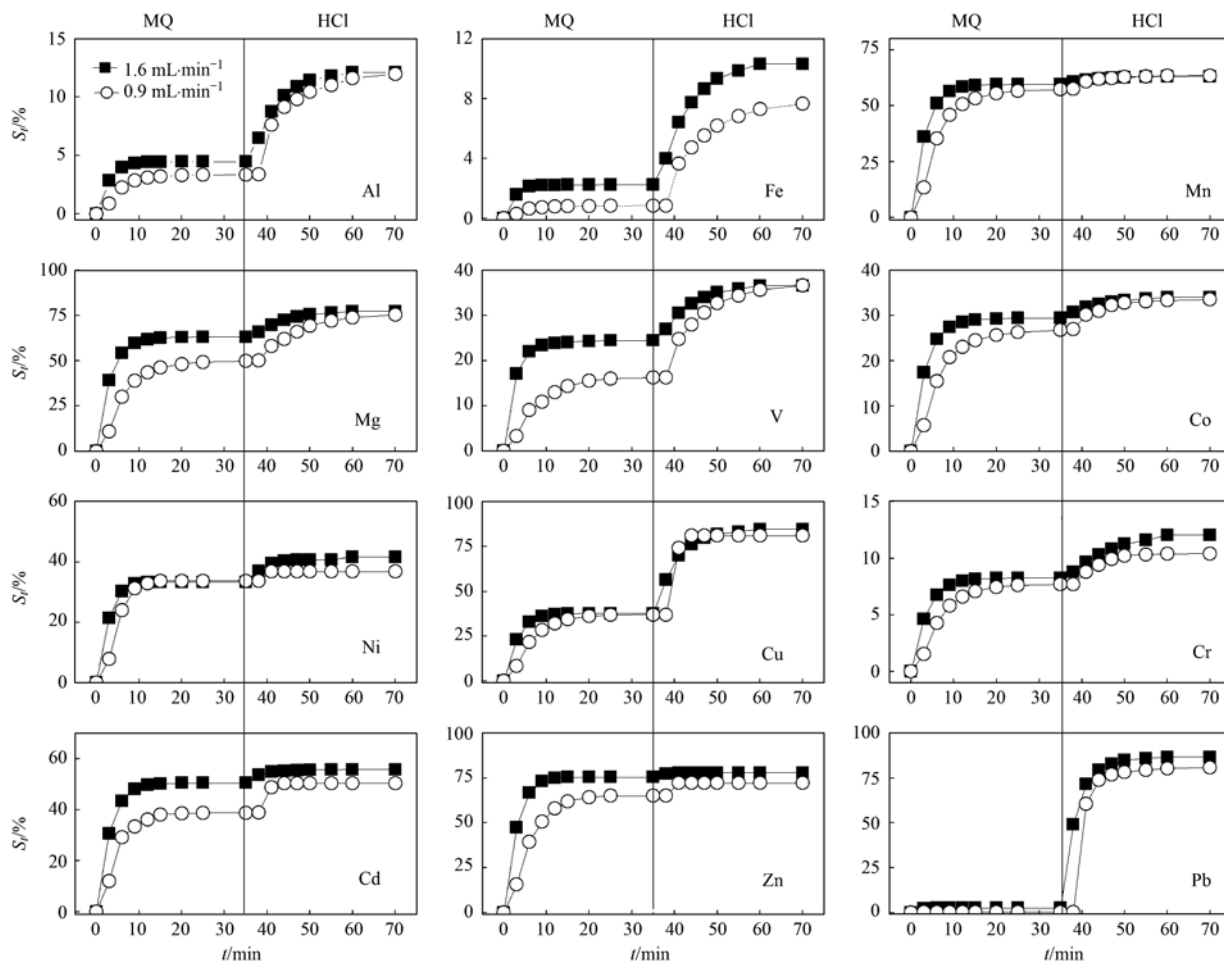


图5 不同淋溶速率下,一定时间段内金属累积溶解度(S_t)的变化

Fig. 5 Accumulated solubility (S_t) of metals at a certain period under different leaching rates

Zn 水溶解度高达 65%, 其生物利用性及环境迁移性都非常强. Pb 水溶解度为 27%, “水+酸”溶解度接近 80%, 增加近 3 倍, 也就是说当大气环境发生变化时, 特别是酸雨, 其环境迁移性会迅速增强.

3 讨论

3.1 不同大气气团来源 TSP 中金属水可溶含量的差异

利用 NOAAHYSPLIT_4 (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) 软件模拟出 48 h 500 m 高度的大气后向轨迹, 协助判断大气气团的来源及运动路径. 从大气后向轨迹(图 6)看, 上海大气气团来源主要有四类: 海源(HY)起源于黄东海; 陆源(LY)来自于西北内陆, 该地区有 8 大沙漠、4 大沙地, 主要是沙尘气团; 海-陆源(H-LY)起源于南海经过我国南方省市, 该区域经济发达, 污染也较严重, 主要是城市污染气团; 陆-海源(L-HY)起源于陆地经过黄渤海, 是陆地和海洋的混合气团.

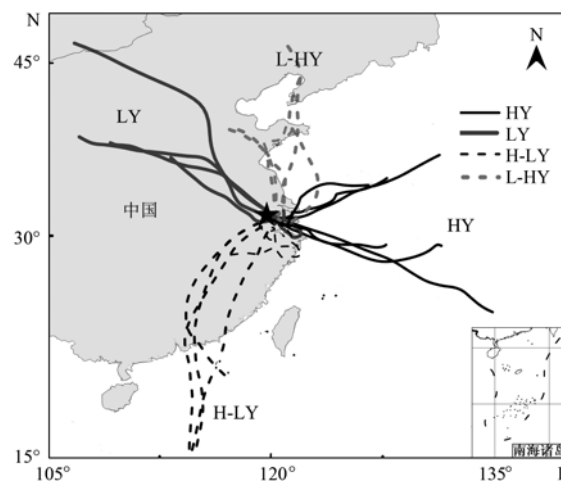


图6 上海大气 TSP 样品 48 h 后向轨迹图

Fig. 6 Backward trajectory of Shanghai TSP samples

按照 HY、LY、L-HY 和 H-LY 这 4 个气团来比较 TSP 中金属水可溶含量的差异, 结果见图 7. Al、Fe 和 Mn 水可溶含量 HY 较小, 而 LY 较大, 这是由于 Al、Fe 和 Mn 主要来自地壳土壤, 而 HY 为海洋

气团,地壳元素含量低。然而样品 070705(H-LY)的 Fe 水可溶含量明显高于其它样品,其后向轨迹经过我国南方省市,污染较严重,可能当时空气中 SO_2 含量高,并且在阳光云雾等作用下,转化形成的可溶性铁盐含量大大增多^[28~30]。Mg 水可溶含量 HY 最大,这是由于 HY 为海洋气团,海盐颗粒中的 Mg 更容易溶解。

Zn、Pb、Cd 和 Cr 水可溶含量 HY 远小于其他 3 个气团。这类金属主要受车辆尾气排放、垃圾焚烧等人为影响,容易溶解^[37, 48]。L-HY、H-LY 和 LY 受人为影响程度接近, HY 相对洁净,受人为影响小,因此其水可溶性含量 HY 较小。

V、Ni 和 Cu 水可溶含量则刚好相反, HY 最高, LS 和 L 较小。V、Ni 和 Cu 的一个重要来源是

燃油^[49], HY 中金属含量相对较低^[50], 对上海大气有一定的稀释作用,但上海本地重油燃烧排放的 V、Ni 和 Cu 占主导地位^[49], 体现出的主要是上海本地金属的特征,所以这类金属 HY 的含量高。H-LY 主要经过我国南方地区,燃油也是该地区主要的能源来源。而与上海及南方地区相比, L-HY 和 LY 经过我国北方地区燃煤较多,因此其含量较低。Co 水可溶含量 L-HY 最小,可能由于 L-HY 起源于东北陆地,经过黄渤海,这一过程中有部分沉降。

总之,上海大气 TSP 中金属的来源复杂,受到地壳土壤源、大陆沙尘、海洋和污染空气的共同影响,使得 4 个方向气团来源的 TSP 中金属的可溶含量不同。

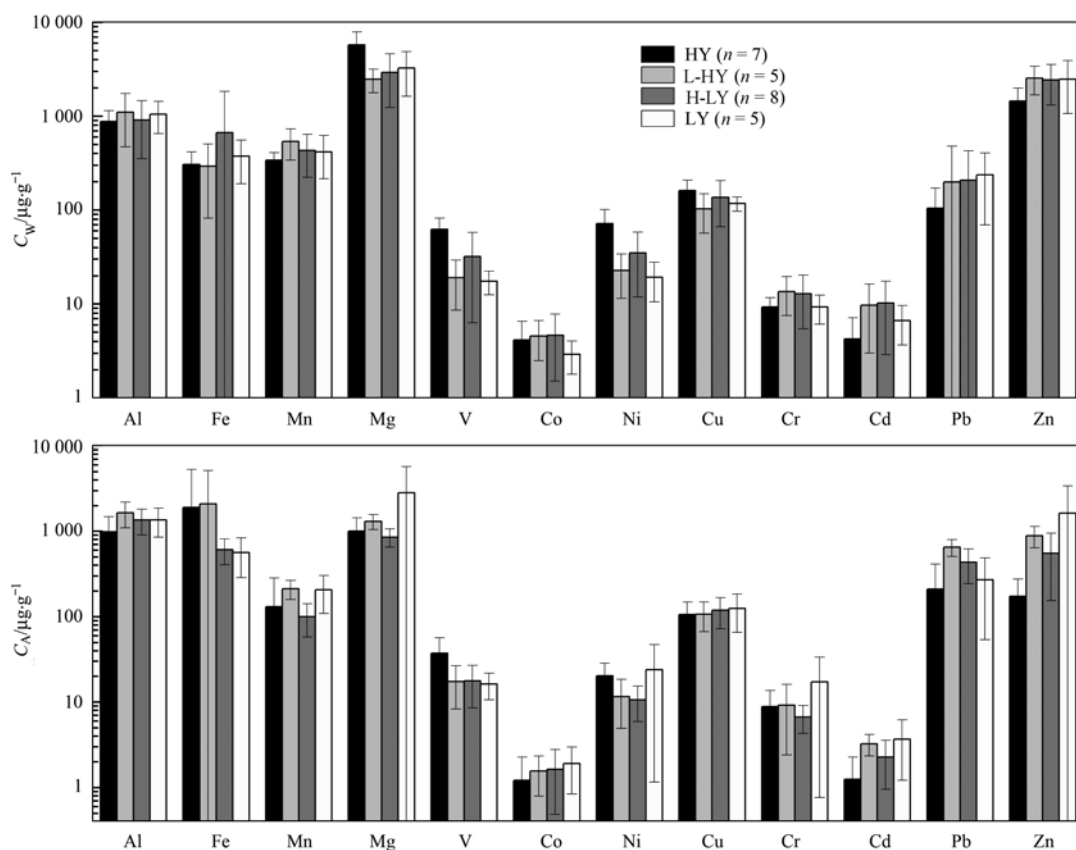


图 7 TSP 中水可溶金属含量的气团变化

Fig. 7 Water soluble concentration of metals in the TSP between different air masses

3.2 不同地区大气中金属水溶解度比较

将上海城市大气 TSP 中金属水溶解度与其它地区对比(表 3),发现上海 TSP 中金属溶解度远大于沙漠地区^[1],而几乎所有金属的溶解度都小于东海^[50]及地中海^[47]地区。这是由于沙漠大气颗粒物的主要组成为硅铝酸矿物,其金属溶解能力小于由

生物化石燃料燃烧产生的大气颗粒物^[20, 26]。上海 TSP 中金属水溶解度与其他大城市相接近,地壳元素 Al 和 Fe 溶解度偏低,这是受到中国黄土^[19]的影响较难溶解。新加坡^[18]和拉斯帕尔马斯市^[17]的 Pb 和 Cd 水溶解度较低,这同这两座城市空气相对洁净,以地壳源为主要贡献的 Pb、Cd 较难溶解有关。

撒丁岛^[48]是地中海的第二大岛,受海洋影响大,因此其 Mg 溶解度远高于其它区域.

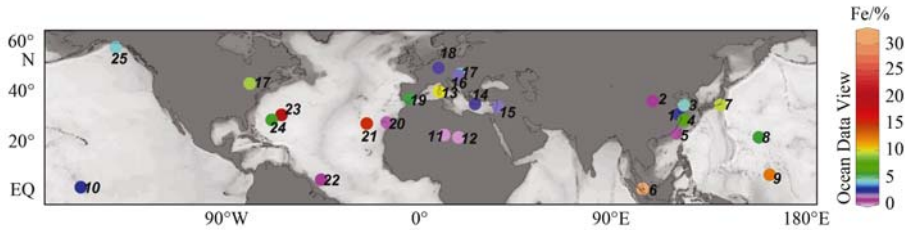
进一步考虑全球范围内大气颗粒物中金属的溶解度情况,以研究较多的 Fe 为例,并将使用 NH₄OAc^[1, 52, 53]、NaCl^[2]和海水^[50, 54]溶剂的也暂定义为“水溶解度”.对比(如图 8)发现沙漠大气颗粒物中的溶解度最低,仅有万分之几^[1],中国黄土也仅有千分之几^[19],远远低于其他区域.城市颗粒物中 Fe 溶解度高于沙漠地区,一般小于 5%,而新加坡大气颗粒物中 Fe 水溶解度高达 30%^[18],约为上

海的 15 倍,这是由于新加坡云雨多、阳光充足,难溶性矿物来源的 Fe 易在空气云雾作用下转化形成可溶性 Fe^[28~30].多伦多采集的是 PM_{2.5} 颗粒物,附着于细颗粒上的金属,一般多来自于高温高压的人为过程,更容易溶解^[37],因此其 Fe 溶解度较高.海洋颗粒物中 Fe 的溶解度较高,一般范围为 5%~20%.近岸岛屿受到陆地和海洋的双重影响,一般处于两者中间,如西班牙拉斯帕尔马斯岛大气颗粒物中 Fe 水溶解度仅有 0.3%,处于撒哈拉大沙漠(0.03%)^[1]和大西洋(15%)^[25]两者中间.

表 3 不同地区大气颗粒物中金属的水溶解度/%

Table 3 Water solubility of metals in TSP of different areas /%														
类型	地点	Al	Fe	Mn	Mg	V	Co	Ni	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	文献
陆地-城市	上海(中国)	3.8	2.1	49	50	23	30	33	37	6.1	42	28	65	本研究
	达姆施塔特(德国)	—	2	20	20	—	—	—	20	—	—	—	73	[33]
	多伦多(加拿大) ¹⁾	—	9.1	72	—	—	—	—	54	—	—	—	66	[51]
陆地-岛屿	新加坡	—	30	18	—	25	11	18	55	7.9	8.3	4.5	22	[18]
	拉斯帕尔马斯(西班牙)	—	0.3	14	36	—	—	10	3.8	5.3	1.6	15	4.1	[17]
	撒丁岛(意大利)	6	10	—	95	—	—	—	—	52	88	20	—	[48]
沙漠	撒哈拉沙漠	0.05	0.03	23	—	—	—	—	3.7	—	—	5.7	0.2	[1]
海洋	东海	5.1	7.7	49	—	55	36	26	51	7.8	87	45	84	[50]
	地中海	—	2	56	—	12	—	—	52	19	57	14	48	[47]

1) 多伦多采集的 PM_{2.5} 颗粒物,其余均为 TSP



图中灰色区域代表陆地,白色区域代表海洋

1. 上海(H₂O)(本文),2. 中国黄土^[19](H₂O),3. 黄海^[55](H₂O),4. 东海^[50](H₂O),5. 台湾海峡^[44](海水),6. 新加坡^[18](H₂O),7、8、10. 西北太平洋沿岸、北太平洋、赤道太平洋^[43](H₂O),9. 北太平洋^[54](海水),11. 撒哈拉沙漠^[1](NH₄OAc),12. 非洲沙尘(H₂O)^[19],13. 意大利撒丁岛^[48](H₂O),14. 地中海^[47](H₂O),15. 地中海沿岸^[53](NH₄OAc),16、17. 匈牙利 Kabhegy、蒂豪尼^[52](NH₄OAc),18. 德国达姆施塔特^[33](H₂O),19. 西班牙塞维利亚^[2](NaCl),20. 西班牙拉斯帕尔马斯岛^[17](H₂O),21. 西大西洋^[21](H₂O),22. 赤道大西洋^[56](H₂O),24. 北大西洋^[43](H₂O),25. 加拿大多伦多^[51](H₂O)

图 8 全球大气颗粒物中 Fe 的水溶解度

Fig. 8 Iron water solubility in the aerosol of the world

4 结论

(1)利用微循环淋溶技术提取并测定了上海市大气 TSP 中多种金属的水、酸可溶含量. TSP 中金属的水可溶含量受到海源、陆源、海-陆源和陆-海源这 4 个气团的影响,多种金属受影响程度有差异,呈现出不同的气团差异. 地壳元素 Al、Fe 和 Mn 水可溶含量海源最小,污染元素 Zn、Pb、Cd 和 Cr 水可溶含量海源也最小,而 Mg 水可溶含量海源最大.

(2)上海 TSP 中金属的水溶解度关系为 Fe < Al < Cr < V < Pb < Co < Ni < Cu < Cd < Mn < Mg < Zn. 酸溶解度顺序为 Al < Cr < Fe < Co < Ni < Cd < V < Mn < Zn < Mg < Cu < Pb. 金属的离子势与水溶解度有一定的负相关性. 微循环淋溶过程中,水相比酸相达到溶解平衡所需的时间少,溶剂速率快时更容易达到溶解平衡.

(3)上海大气 TSP 中多种金属的水溶解度,处于沙漠地区和海洋地区之间. 与其他城市接近,仅

Fe 和 Al 水溶解度偏低, 这可能受到中国黄土难溶的影响。

参考文献:

- [1] Chester R, Lin F J, Murphy K J T. A three stage sequential leaching scheme for the characterisation of the sources and environmental mobility of trace metals in the marine aerosol [J]. *Environmental Technology Letters*, 1989, **10**(10): 887-900.
- [2] Fernández A J, Ternero M, Barragán F J, *et al.* An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(2): 123-136.
- [3] Schwartz J, Dockery D W, Neas L M. Is daily mortality associated specifically with fine particles? [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1996, **46**(10): 927-939.
- [4] 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.
- [5] 余涛, 程新彬, 杨忠芳, 等. 辽宁省典型地区大气颗粒物重金属元素分布特征及对土地质量影响研究 [J]. *地学前缘*, 2008, **15**(5): 146-154.
- [6] Pan Y P, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in northern china; Importance of regional transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 761-771.
- [7] 孙颖, 潘月鹏, 李杏茹, 等. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2732-2740.
- [8] 吴兑. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征 [J]. *大气科学*, 1995, **19**(5): 615-622.
- [9] 刘臻, 祁建华, 王琳, 等. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子的粒径分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(8): 1422-1432.
- [10] 苗红妍, 温天雪, 王丽, 等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1225-1231.
- [11] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [12] 余群, 陈立奇, 高鹏飞. 水和稀酸浸提直接石墨炉原子吸收法测定海洋气溶胶中的微量重金属 [J]. *海洋学报*, 1991, **13**(4): 581-587.
- [13] 常辉, 杨绍晋, 董金泉, 等. 大气气溶胶中元素种态研究 [J]. *环境化学*, 2000, **19**(6): 485-500.
- [14] 陈立奇, 余群, 杨绪林. 环球海洋大气气溶胶化学研究Ⅲ: 金属形态和入海通量 [J]. *大气科学*, 1994, **18**(2): 215-223.
- [15] Obiols J, Devesa R, Sol A. Speciation of heavy metals in suspended particulates in urban air [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1986, **13**(1-2): 121-128.
- [16] Dabek-Zlotorzynska E, Kelly M, Chen H, *et al.* Evaluation of capillary electrophoresis combined with a bcr sequential extraction for determining distribution of fe, zn, cu, mn, and cd in airborne particulate matter [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **498**(1-2): 175-187.
- [17] Cancio J L, Castellano A V, Hernandez M C, *et al.* Metallic species in atmospheric particulate matter in las palmas de gran canaria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(2-3): 521-528.
- [18] Karthikeyan S, Joshi U M, Balasubramanian R. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter; Evaluation of bioavailability [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2006, **576**(1): 23-30.
- [19] Schroth A W, Crusius J, Sholkovitz E R, *et al.* Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2009, **2**(5): 337-340.
- [20] Baker A R, Jickells T D, Witt M, *et al.* Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the atlantic ocean [J]. *Marine Chemistry*, 2006, **98**(1): 43-58.
- [21] Buck C S, Landing W M, Resing J A. Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of atlantic aerosols [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 14-24.
- [22] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [23] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the european communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**(1-4): 135-151.
- [24] Eyckmans K, Zhang J, De Hoog J, *et al.* Leaching of nutrients and trace metals from aerosol samples; a comparison between a re-circulation and an ultrasound system [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2001, **80**(3): 227-243.
- [25] Buck C S, Landing W M, Resing J A, *et al.* The solubility and deposition of aerosol fe and other trace elements in the north atlantic ocean; Observations from the a16n clivar/CO₂ repeat hydrography section [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 57-70.
- [26] Desboeufs K V, Sofikitis A, Losno R, *et al.* Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(2): 195-203.
- [27] Huggins F E, Shah N, Huffman G P, *et al.* XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65-66**: 203-218.
- [28] 李爱国, 张桂林, 童永彭, 等. 上海市大气气溶胶中铁的来源和化学种态研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(2): 148-154.
- [29] Wang Y S, Li A G, Zhang Y X, *et al.* Speciation of iron in atmospheric particulate matter by exafs [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, **51**(18): 2275-2280.
- [30] Tong Y P, Li A G, Cai Y W, *et al.* Mössbauer study of

- atmospheric aerosols of Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(7): 1432-1436.
- [31] Zhu X R, Prospero J M, Millero F J, *et al.* The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities [J]. *Marine Chemistry*, 1992, **38**(1-2): 91-107.
- [32] Deutsch F, Hoffmann P, Ortner H M. Analytical characterization of manganese in rainwater and snow samples [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, **357**(1): 105-111.
- [33] Hoffmann P, Dedik A N, Deutsch F, *et al.* Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(17): 2777-2785.
- [34] Sammut M L, Noack Y, Rose J, *et al.* Speciation of cd and pb in dust emitted from sinter plant [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(4): 445-450.
- [35] Tan M G, Zhang G L, Li X L, *et al.* Comprehensive study of lead pollution in shanghai by multiple techniques [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(23): 8044-8050.
- [36] Funasaka K, Tojo T, Katahira K, *et al.* Detection of Pb-liii edge xanes spectra of urban atmospheric particles combined with simple acid extraction [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **403**(1-3): 230-234.
- [37] Deguillaume L, Leriche M, Desboeufs K, *et al.* Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters [J]. *Chemical Reviews*, 2005, **105**(9): 3388-3431.
- [38] Desboeufs K V, Losno R, Colin J L. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(20): 3529-3537.
- [39] 北京师范大学无机化学教研室, 华中师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 612-613.
- [40] Stumm W. Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, **120**(1-3): 143-166.
- [41] Chester R, Nimmo M, Corcoran P A. Rain water-aerosol trace metal relationships at cap ferrat: A coastal site in the western mediterranean [J]. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(3-4): 293-312.
- [42] Deutsch F, Hoffmann P, Ortner H M. Field experimental investigations on the Fe(II)-and Fe(III)-content in cloudwater samples [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, **40**(1): 87-105.
- [43] Wu J F, Rember R, Cahill C. Dissolution of aerosol iron in the surface waters of the north pacific and north atlantic oceans as determined by a semicontinuous flow-through reactor method [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, **21**(4), doi: 10.1029/2006GB002851.
- [44] Hsu S C, Lin F J, Jeng W L. Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from taiwan coastal sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(22): 3989-4001.
- [45] 王麟生, 乐美卿, 张太森. 环境化学导论 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2001. 130-131.
- [46] Chester R, Nimmo M, Fones G R, *et al.* The solubility of Pb in coastal marine rainwaters: Ph-dependent relationships [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(23): 3875-3887.
- [47] Theodosi C, Markaki Z, Tselepidis A, *et al.* The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern mediterranean seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 154-163.
- [48] Guerzoni S, Molinaroli E, Rossini P, *et al.* Role of desert aerosol in metal fluxes in the mediterranean area [J]. *Chemosphere*, 1999, **39**(2): 229-246.
- [49] 张雅萍, 杨帆, 汪明明, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术研究上海大气重金属 (Zn, Cu) 污染 [J]. *复旦学报 (自然科学版)*, 2010, **49**(1): 51-59, 65.
- [50] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, *et al.* Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 116-127.
- [51] Dabek-Zlotorzynska E, Kelly M, Chen H D, *et al.* Application of capillary electrophoresis combined with a modified ber sequential extraction for estimating of distribution of selected trace metals in PM_{2.5} fractions of urban airborne particulate matter [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(10): 1365-1376.
- [52] Hlavay J, Polyák K, Bódog I, *et al.* Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, **354**(2): 227-232.
- [53] Koçak M, Kubilay N, Herut B, *et al.* Trace metal solid state speciation in aerosols of the northern levantine basin, east mediterranean [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **56**(3): 239-257.
- [54] Aguilar-Islas A M, Wu J F, Rember R, *et al.* Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 25-33.
- [55] Zhang T R, Shi J H, Gao H W, *et al.* Impact of source and atmospheric processing on Fe solubility in aerosols over the Yellow Sea, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **75**: 249-256.
- [56] Sedwick P N, Sholkovitz E R, Church T M. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, **8**(10), doi: 10.1029/2007GC001586.

CONTENTS

Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, LI Wen-tao, <i>et al.</i>	(1141)
Regional Source Apportionment of PM _{2.5} in Beijing in January 2013	LI Xuan, NIE Teng, QI Jun, <i>et al.</i>	(1148)
Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i>	(1154)
Soluble of Metals within TSP in Shanghai	CHANG Yan, FENG Chong, QU Jian-guo, <i>et al.</i>	(1164)
Analysis of Component Spectral Characteristics of PM ₁₀ -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xiamen	ZHANG Jian, FAN Shu-xian, SUN Yu, <i>et al.</i>	(1173)
Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes	WEI Ying, GUO Zhao-bing, GE Xin, <i>et al.</i>	(1182)
Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014	BAO Qing, HE Jun-liang, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(1187)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM _{2.5-10} in Mountain Background Region of East China in Spring	SU Bin-bin, ZHANG Zhi-sheng, TAO Jun, <i>et al.</i>	(1195)
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves	YANG Wei-zong, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i>	(1202)
Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province	HE Min, WANG Xing-rui, HAN Li, <i>et al.</i>	(1208)
Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen	YANG Jing, YIN Pei-ling, YE Si-qi, <i>et al.</i>	(1217)
Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes	SUN Zai, CHEN Qiu-fang, CAI Zhi-liang, <i>et al.</i>	(1227)
Airborne Fungal Aerosol Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards	ZHANG Hua-ling, FENG He-hua, FANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1234)
Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen	JIN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i>	(1241)
Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport	ZHANG Yong-ling, WANG Ming-shi, DONG Yu-long	(1249)
Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments in the Yellow River Estuary	WANG Miao-miao, SUN Zhi-guo, LU Xiao-ning, <i>et al.</i>	(1256)
Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics: An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, ZHAO Rui-yi, <i>et al.</i>	(1263)
Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event	REN Kun, YANG Ping-heng, JIANG Ze-li, <i>et al.</i>	(1270)
Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources	ZHONG Hui-zhou, WEI Chao-hai	(1277)
Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period	LI Kun, WANG Ling, LI Zhao-hua, <i>et al.</i>	(1285)
Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and Its Tributary	CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, <i>et al.</i>	(1293)
Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake	WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, <i>et al.</i>	(1301)
Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond	YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, <i>et al.</i>	(1309)
Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer	LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, <i>et al.</i>	(1317)
Improvement of River Water Quality by Aeration: WASP Model Study	ZHU Wen-bo, WANG Hong-xiu, LIU Cui, <i>et al.</i>	(1326)
Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using γ Irradiation	ZHU Sheng-nan, GUO Zhao-bing, ZHAO Yong-fu, <i>et al.</i>	(1332)
Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony	CHEN Jing-jing, ZHANG Guo-ping, LI Hai-xia, <i>et al.</i>	(1338)
Degradation of <i>m</i> -Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation	SUN Wen-jing, WANG Ya-min, WEI Huang-zhao, <i>et al.</i>	(1345)
Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol	KONG De-yong, LIANG Bin, YUN Hui, <i>et al.</i>	(1352)
Photolysis of Gaseous HNO ₃ on the α -Fe ₂ O ₃ Films Under 308 nm UV Light	LU Jun, SUN Yun-dong, XIE Jing-jing, <i>et al.</i>	(1359)
Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode	HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i>	(1365)
Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Bionitrification Catalysis	XU Qing, HOU Zheng-hao, TIAN Xiu-lei, <i>et al.</i>	(1374)
Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by <i>Bacillus subtilis</i>	MA Nian-nian, LUO Guo-zhi, TAN Hong-xin, <i>et al.</i>	(1379)
Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water	LI Jing, LI Wen-ying	(1385)
Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Denitrification Process	LI Hao, YAN Yu-jie, XIE Hui-jun, <i>et al.</i>	(1392)
Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, <i>et al.</i>	(1399)
Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Lu, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i>	(1406)
Effects of Total Nitrogen and BOD ₅ /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill Leachate in Aged Refuse Bioreactor	YANG Ying-ying, CHEN Yi, LI Ming-jie, <i>et al.</i>	(1412)
Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinpo Mountain, Chongqing	SHI Yang, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i>	(1417)
Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Province	ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1425)
Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain	SU Wen-hui, YU Xiao-fei, WANG Guo-ping, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil	WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, <i>et al.</i>	(1437)
Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions	DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, <i>et al.</i>	(1445)
Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chemical Factory in Shenmu County	QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, <i>et al.</i>	(1453)
Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure	WANG Fei, YUAN Ting, GU Shou-kuan, <i>et al.</i>	(1461)
Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead	CHENG Hai-kuan, ZHANG Biao, JING Xin-xin, <i>et al.</i>	(1468)
Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling	XIANG Meng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, <i>et al.</i>	(1474)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content	GUO Jiang-yuan, GUO Wei, BI Na, <i>et al.</i>	(1481)
A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by <i>Phragmites australis</i> and <i>Typha angustifolia</i> in Coastal Estuary Area	CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i>	(1489)
Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Invertase	WU Jing, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i>	(1497)
Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs	WANG Yu-fei, LIU Chang-xin, CHENG Jie, <i>et al.</i>	(1507)

《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)

2015年4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行