

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化磷酸盐的影响 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH₄、CO₂ 排放的短期影响 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO₂ 通量变化及其影响因素 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 严俊霞, 郝忠, 荆雪雷, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289, 3321, 3422)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析

吴方堃^{1,2,3}, 孙杰², 余晔¹, 唐贵谦², 王跃思^{2*}

(1. 中国科学院寒区旱区工程环境研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 挥发性有机物 (VOCs) 是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物. 为研究中国东北背景地区大气中 VOCs 浓度和变化特征, 应用苏码罐采样技术、三步冷冻浓缩和 GC/MS 联用技术测定了长白山大气本底站中的 VOCs 组成、浓度及季节变化, 并利用 PCA (principal component analysis) 受体模型初步解析了白山大气中 VOCs 来源. 结果表明, 长白山地区 TVOCs 年平均浓度 (体积分数) 为 $10.7 \times 10^{-9} \pm 6.2 \times 10^{-9}$, 其中卤代烃所占比例最高, 占 VOCs 总浓度的 37%, 其次是烷烃 33%、芳香烃 15%、烯烃 15%. 长白山地区 TVOCs 呈现明显的季节变化, 变化特征为春季 > 秋季 > 夏季 > 冬季, 春季大气中的 TVOCs 浓度显著 ($P < 0.05$) 高于其他季节. 利用主成分分析 VOCs 物种, 提取出 5 个因子, 分别归纳为交通源、液化石油气 (LPG)、生物源、燃烧源和区域工业输送. 结合 HYSPLIT-4.0 后向轨迹模型, 分析周边区域传输对 VOCs 物种浓度的影响, 发现来自西南向气团传输是长白山 VOCs 物种浓度增加的主要原因.

关键词: 背景地区; 挥发性有机物; 季节变化; 主成分分析; 后向轨迹分析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3308-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.008

Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station

WU Fang-kun^{1,2,3}, SUN Jie², YU Ye¹, TANG Gui-qian², WANG Yue-si^{2*}

(1. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) play very important roles in the formation of ozone and secondary organic aerosols. The concentrations, compositions, and seasonal variation of VOCs were measured in 2012 at Changbai Mountain Forest Ecosystem Research Station, a remote station in Northeast China. Weekly samples were collected in the Changbai Mountain area and analyzed via gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the annual mean concentration of total VOCs (TVOCs) was $10.7 \times 10^{-9} \pm 6.2 \times 10^{-9}$. Halohydrocarbon was the most abundant component, accounting for 37% of the total VOCs, followed by alkanes and aromatics, accounting for 33% and 15% respectively, and alkenes accounted for 15%. The seasonal variation of TVOCs in this area was obvious, and the order was spring > autumn > summer > winter. TVOCs concentration in spring was very significantly higher than those in any other season ($P < 0.05$). The principal component analysis (PCA) was used to identify the sources of the VOCs. Five sources were resolved by the PCA, including traffic sources, LPG, biogenic sources, combustion sources, industrial sources and regional transportation. The HYSPLIT-4.0 model was used to analyze the effect of pollutant transport, and the results indicated that the transport of pollutants from southwest had a significant effect on the increase of VOCs concentration.

Key words: remote area; volatile organic compounds; seasonal variation; PCA; HYSPLIT model

大气中挥发性有机物 (VOCs) 在对流层光化学反应中起着重要作用, 在光照条件下, VOCs 能与大气中的氧化性物质如氮氧化物、羟基自由基等经过一系列反应生成二次污染物如臭氧、过氧乙酰硝酸酯和二次有机气溶胶等^[1-3]. 此外, VOCs 中的苯以及某些多环芳烃已经被确认对人体有致癌性^[4,5].

由于其重要性, VOCs 在国内得到广泛关注和研究. Barletta 等^[6]通过对国内 43 个城市的非甲烷烃 (NMHCs) 研究发现, 交通是其主要来源之一. 张俊刚等^[7]的研究得出, 北京和天津大气中 NMHCs 平均浓度分别为 $266.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $188.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 这

个两个城市大气中烯烃占总 NMHCs 的比例较低, 芳香烃和烷烃浓度之和均超过 NMHCs 浓度的 90%. 此外, 对珠江三角洲地区的研究表明, 珠江三角洲地区大气中 VOCs 的浓度为 $164.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中烯烃浓度占 50%^[8]. 关于我国大气 VOCs 的研究主要集中在京津冀、珠江三角洲、长江三角洲、成

收稿日期: 2016-02-05; 修订日期: 2016-04-08

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA05100100, XDB05020000)

作者简介: 吴方堃 (1983 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: wfk@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

渝等发达地区^[9-11],而对于背景地区或本底区域的研究相当缺乏,大部分关于背景区域大气中 VOCs 的研究也集中在该地区^[12,13]. Zhang 等^[14]通过对背景地区贡嘎山大气 VOCs 的研究发现,机动车排放、溶剂挥发和燃料燃烧是其主要来源. 此外 Tang 等^[15]发现来自南亚地区的气团输送是背景站点尖峰山大气 VOCs 的重要来源. 上述结果表明,背景地区大气中的 VOCs 已经直接或间接地受到周边人为活动的影响,因此开展背景地区大气中 VOCs 的研究却有着非常重要的意义. 背景地区的 VOCs 反映了这个区域的大气污染情况和趋势,通过对这些区域的研究可以有效评价人类社会活动对环境的影响程度. 长白山地处于我国东北地区,而东北三省是我国最重要的经济区和重工业基地之一. 截至目前,对该地区大气中 VOCs 的研究还非常少,少数相关 VOCs 的研究主要集中在沈阳、长春等城市地区^[6,16].

为了解背景地区长白山大气中 VOCs 的特征及其人为活动对其的影响,对该地区大气中 VOCs 进行长期观测,分析该地区 VOCs 的组成、季节变化和主要来源,同时利用 HYSPLIT-4.0 模型分析了区域输送对长白山背景观测站点 VOCs 的影响.

1 材料与方法

1.1 采样点、采样时间及方法

长白山属于温带大陆性山地气候,冬季漫长寒冷,夏季短暂凉爽且天气变化无常,春季多风,秋季多雾. 年平均气温在 $-7 \sim 3^{\circ}\text{C}$ 之间. 年降水量在 700 ~ 1400 mm 之间,6 ~ 9 月降水占全年降水量的 60% ~ 70%. 站点周围分布林带以针阔混合林为主. 采样地点设在中国生态系统研究网络 (CERN) 长白山森林生态系统定位站的标准气象场 ($128^{\circ}28'\text{E}$, $42^{\circ}24'\text{N}$), 海拔 763 m. 具体站点位置如图 1 所示.

采样时间为每周二下午 14:00,从 2011 年 11 月 1 日开始,至 2012 年 12 月 25 日结束. 每隔 7 d 采样,每次采集样品 2 瓶(包括 1 个平行样品). 采样方法为人工操作机械泵采样,通过 0.64 cm 泰氟龙采气管将气体样品抽入 1 L 的苏码罐中,采样流量 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 待压力达到 410 kPa 后,关闭钢瓶,再关闭泵. 采样期间不规避极端天气情况,如果周边有较强的人为源干扰,则需要对样品上记录. 采样完毕后将样品密封保存,用专用包装箱送至大气分中心分析,从采样到分析存贮时间不超过 1 个月. 在采样前,这些钢瓶先被抽成真空,冲入纯的 N_2 保存,然后用气质联用仪 (GC-MS) 分析钢瓶内气体,确保其钢瓶

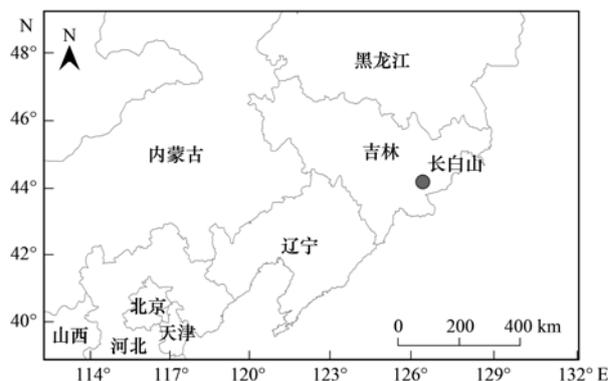


图 1 长白山站点位置示意

Fig. 1 Location of the Changbai Mountain site

内没有所观测的 VOCs 物种或其浓度低于检测限.

1.2 分析方法

首先将钢瓶中的样品冷冻浓缩在预浓缩仪(美国 Entech 公司, Entech7100A)中,再将样品加热气化,在氮载气的推动下,样品进入色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司, DSQ II)的毛细柱得到分离,随后进入质谱检测器(MSD)检测. 色谱条件:色谱柱采用 HP-5MS 非极性毛细管柱($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),初始温度为 -35°C ,停留 5 min,以 $8^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 100°C 停留 1 min,然后以 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 250°C ,全程运行 32 min;以高纯氦气(99.999%)作为载气,恒压模式,柱前压 137 kPa;传输线温度为 200°C . 质谱条件:质谱检测器的离子源类型为电子轰击电离(EI),电离能量为 70 eV,离子源温度 200°C ,电子倍增器电压为 1480 V,全扫描方式,扫描范围为 20 ~ 200 u. 具体操作在之前的研究中已经有过详细的描述^[17].

1.3 定性和定量

目标物质是通过保留时间和标准曲线来定性和定量的,标气为美国 Spectra 公司的 TO-14 和 PAMS 标气,标准曲线则是利用静态配气法将浓度(体积分数,下同)为 100×10^{-9} 的 TO-14 和 PAMS 标气制成 2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 6×10^{-9} 、 8×10^{-9} 、 10×10^{-9} 、 20×10^{-9} 等 6 个不同的浓度,每个浓度进样 3 次,每个浓度的 RSD < 15%,取平均保留时间和平均响应值建立标准曲线,所测物质的最低检测限在 $7 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$ 之间.

2 结果与讨论

2.1 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的浓度特征

在长白山本底站共检测出 78 种痕量挥发性有机污染物. 其中包括 25 种烷烃、15 种烯烃、10 种

芳香烃和 28 种卤代烃. 检出物质的浓度均值及标准偏差(STDV)见表 1.

表 1 长白山本底站 VOCs 平均浓度

Table 1 Average concentrations of VOCs at Changbai Mountain site

物种	浓度 $\times 10^{-9}$	STDV	物种	浓度 $\times 10^{-9}$	STDV	物种	浓度 $\times 10^{-9}$	STDV	物种	浓度 $\times 10^{-9}$	STDV
丙烷	0.66	0.49	2,3,4-三甲基戊烷	0.00	0.01	甲苯	0.28	0.29	1,2-二氯丙烷	0.06	0.14
异丁烷	0.43	0.47	3-甲基庚烷	0.03	0.06	乙苯	0.19	0.16	顺-1,3-二氯丙烯	0.03	0.12
正丁烷	0.65	0.71	辛烷	0.10	0.16	苯乙烯	0.13	0.20	反-1,3-二氯丙烯	0.18	0.51
异戊烷	0.46	0.30	壬烷	0.11	0.15	邻二甲苯	0.14	0.13	四氯乙烷	0.05	0.18
戊烷	0.24	0.34	丙烯	0.34	0.36	异丙基苯	0.02	0.05	氯苯	0.23	0.24
2,2-二甲基丁烷	0.06	0.12	1-丁烯	0.21	0.27	丙基苯	0.02	0.02	四氯乙烷	0.04	0.17
环戊烷	0.05	0.10	1,3-丁二烯	0.55	0.66	1,3,5-三甲基苯	0.07	0.10	间二氯苯	0.07	0.19
2,3-二甲基丁烷	0.05	0.08	顺-2-丁烯	0.07	0.09	1,2,4-三甲基苯	0.12	0.13	对二氯苯	0.13	0.42
2-甲基戊烷	0.07	0.08	反-2-丁烯	0.04	0.05	氯甲烷	0.58	0.34	邻二氯苯	0.19	0.94
3-甲基戊烷	0.17	0.31	2-甲基-2-丁烯	0.04	0.18	氯乙烷	0.03	0.09	氟利昂-12	0.43	0.22
己烷	0.08	0.07	1-戊烯	0.04	0.07	氯乙烷	0.03	0.09	氟利昂-114	0.03	0.11
甲基环戊烷	0.03	0.04	异戊二烯	0.23	0.43	1,1-二氯乙烷	0.02	0.09	氟利昂-11	0.25	0.26
2,4-二甲基戊烷	0.01	0.01	顺-2-戊烯	0.05	0.07	二氯甲烷	0.36	0.36	氟利昂-113	0.07	0.11
环己烷	0.02	0.02	反-2-戊烯	0.02	0.03	1,1-二氯乙烷	0.03	0.08	溴甲烷	0.03	0.08
2-甲基己烷	0.04	0.08	3-甲基-戊烯	0.02	0.03	顺-1,2-二氯乙烷	0.03	0.09	1,2-二溴乙烷	0.04	0.14
2,3-二甲基戊烷	0.01	0.03	环戊烯	0.00	0.00	氯仿	0.35	0.36	烷烃	3.46	3.01
3-甲基己烷	0.05	0.10	4-甲基-戊烯	0.03	0.03	1,1,1-三氯乙烷	0.07	0.12	烯烃	1.66	2.34
2,2,4-三甲基戊烷	0.00	0.01	顺-2-己烯	0.01	0.01	1,2-二氯己烷	0.23	0.27	芳香烃	1.60	1.24
庚烷	0.07	0.07	反-2-己烯	0.01	0.06	四氯化碳	0.10	0.12	卤代烃	3.99	2.57
甲基环己烷	0.02	0.01	苯	0.38	0.34	三氯乙烯	0.05	0.14	TVOCs	10.71	7.24

由于本实验方法所限, C1、C2 类物质未能检出; 一些极性较强的羰基化合物由于检测用的色谱为弱极性也未能检出, 检出的物质主要分布在 C3 ~ C12. 因此, 本研究中的 VOCs 是指 C3 ~ C12 的烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃, TVOCs 是指 4 类 VOCs 物质浓度的总和. 表 1 中是长白山地区 VOCs 主要物质浓度的平均值以及标准偏差. 观测期间, 该站点 TVOCs 年平均浓度为 $10.7 \times 10^{-9} \pm 6.2 \times 10^{-9}$, 最高值为 44.2×10^{-9} , 最低值为 2.1×10^{-9} , 各组分中卤代烃所占比例最高, 占 VOCs 总浓度的 37%, 其次是烷烃 33%, 这二者之和达到 TVOCs 的 70%. 烯烃和芳香烃在 TVOCs 中所占比例相同为 15%. 对比贡嘎山组分所占比例, 贡嘎山^[17]烷烃(30%)所占比例低于长白山, 芳香烃(37.3%)则远高于长白山. 图 2 中的这 10 种物质浓度之和占到 TVOCs 浓度的 72%, 从中可见丙烷、正丁烷和氯甲烷为浓度最高的前 3 种物质, 分别为 $0.66 \times 10^{-9} \pm 0.49 \times 10^{-9}$ 、 $0.65 \times 10^{-9} \pm 0.42 \times 10^{-9}$ 和 $0.58 \times 10^{-9} \pm 0.38 \times 10^{-9}$.

丙烷和正丁烷是液化石油气(LPG)主要组分^[18]; 氯甲烷, 二氯甲烷和氟利昂-12 则是浓度最高的卤代烃物质, 生物质的燃烧也能产生挥发性卤

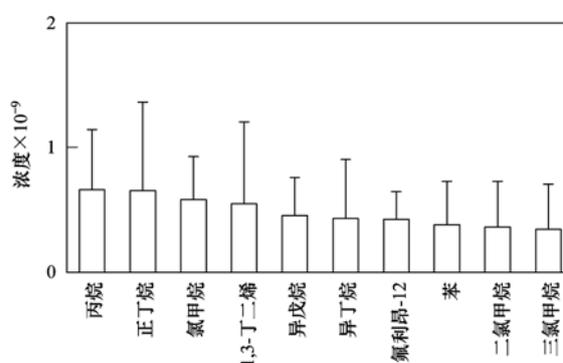


图 2 长白山地区大气 VOCs 中浓度占前 10 位的物质浓度

Fig. 2 Concentrations of top 10 species of VOCs in atmosphere at Changbai Mountain

代烃, 如氯甲烷为生物质燃烧的特征物质^[19], 除此之外, 城市中排放的卤代烃经过长距离输送可以到达本底站区域^[20]. 因此长白山地区大气中的卤代烃还可能受到城市氯氟烃工业和燃料燃烧, 尤其是燃煤等源的影响. 异戊二烯主要来自于本底植物排放^[21], 长白山异戊二烯浓度为 $0.23 \times 10^{-9} \pm 0.43 \times 10^{-9}$, 仅占到 TVOCs 的 2% 左右, 对比其他站点的异戊二烯, 长白山的异戊二烯的浓度是非常低的, 这可能是由于植物的异戊二烯的排放是与温度有关的, 而长白山地区的年均温度较低, 所以该地区的异戊

二烯浓度较低。

2.2 长白山地区大气中 VOCs 浓度的季节变化

VOCs 的季节变化由排放源的强度, 光化学反应和气象条件等因素综合决定。在本研究中, 冬季定义为 12 月~次年 2 月, 春季定义为 3~5 月, 夏季定义为 6~8 月, 秋季则定义为 9~11 月。长白山的 VOCs 总浓度及其组分的月变化如图 3 所示。长白山地区大气中 TVOCs 季节变化特征为春季 > 秋季 > 夏季 > 冬季, 春季大气中的 TVOC 浓度显著 ($P < 0.05$) 高于其他季节, 这与王珊等^[22]的研究相似。由于化学性质和源汇的差异, 各类 VOCs 季节变化形式仍存在一定的差异。

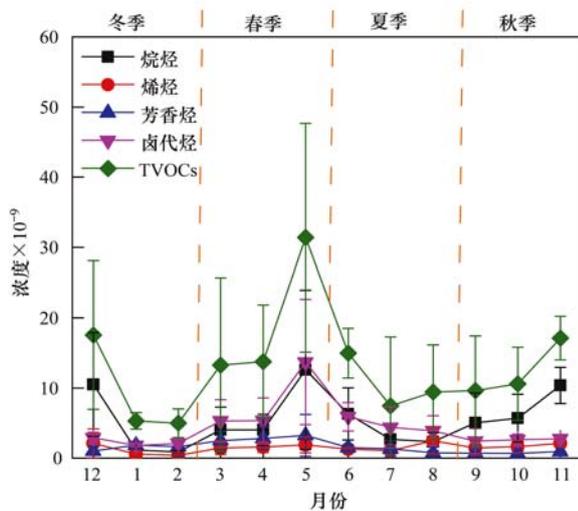


图 3 TVOCs 与各类 VOCs 物质的季节变化

Fig. 3 Seasonal variation of TVOCs and the four main hydrocarbon classes

由图 3 可以得出, 烷烃浓度最高值出现在 5 月, 最低浓度出现在 2 月, 季节变化特征为秋季 > 春季 > 冬季 > 夏季。由于长白山是个著名的旅游景点, 大气中烷烃可能来源于交通排放和周边传输, 夏季, 气温较高, 光照的增强, 使大气中的羟基自由基浓度远高于其他季节, 而高浓度的羟基自由基会加速 VOCs 的光化学反应; 其次, 夏季的混合层高度远高于其他季节, 所以夏季烷烃浓度较低。烯烃浓度最高值出现在 8 月, 最低浓度出现在 1 月, 季节变化特征为夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季。由于烯烃以植物排放和工业排放为主, 夏、秋季节光照充足、气温高, 植物排放烯烃的速率较高^[23], 所以此季节大气中的烯烃浓度较高。芳香烃浓度最大值出现在 5 月, 最小值出现在 10 月。春、夏季维持一个较高的浓度水平, 秋、冬季递减, 芳香烃的来源比较广泛, 但是主要的苯系物与机动车排放、燃烧、工业以及涂料密

切相关。一般情况下, 苯与甲苯的特征比值 (0.7, 体积分数) 能够代表燃油型或机动车尾气型排放特征^[24]。本研究中苯与甲苯的特征比值为 1.3, 远高于机动车特征排放值, 接近燃煤的特征值, 因此燃煤可能是长白山本底站芳香烃的一个重要来源。卤代烃的最大值也出现在 5 月, 最小值出现在 1 月。季节变化特征为春季 > 夏季 > 秋季 > 冬季。卤代烃中浓度最高的物质为氯甲烷、二氯甲烷和氟利昂-12 这 3 种物质占到卤代烃总浓度的 45%。据报道, 生物质的燃烧能产生大量挥发性卤代烃, 如氯甲烷和二氯甲烷等^[25]。此外, 氯氟烃 (CFC) 工业及燃煤也是卤代烃的重要来源, 因此春季长白山区域卤代烃浓度出现峰值可能是由城市工业源、生物质燃烧共同作用所致。

2.3 长白山本底站大气中 VOCs 的来源分析

利用 PCA 模型对长白山地区大气中 VOCs 的来源进行解析。本研究进行主成分分析的样本数 53 个, 选取了 22 种主要物质进行源解析, 这些物种的选择标准为: ①在该地区大气中的含量较高并且在大气中的寿命较长; ②是一些污染源的特征排放物, 如异戊二烯是生物源的主要排放物。按照特征值 > 1 的提取原则 (Kaiser 标准), 得到 5 个因子 (表 2)。

5 个因子的累计解释方差为 78.3%, 表明主成分分析结果提取出了 VOCs 的主要信息。在因子 1 中, 异戊烷、戊烷、3-甲基戊烷、乙苯、二甲苯和一氧化氮的载荷较高, 其中戊烷、异戊烷和 3-甲基戊烷是汽油挥发的主要成分, 而 NO 和苯系物则是汽车尾气排放的主要成分^[26]。因此, 因子 1 定义为交通源。因子 2 中丙烯、丙烷、正丁烷和异丁烷的载荷较高, 这些物质是 LPG 的主要成分, 因此因子 2 定义为 LPG^[26]。因子 3 中氯甲烷、1-丁烯、苯和甲苯的载荷最高, 氯甲烷是生物质燃烧的典型示踪物, 研究表明 1-丁烯和苯主要来源于燃料燃烧^[27], 因此因子 3 定义为燃烧源。因子 4 中氟利昂-11、氟利昂-12、氯苯和辛烷的载荷最高, 氟利昂-11、氟利昂-12、氯苯主要来自于工业排放传输^[28], 因此因子 4 定义为区域工业输送。因子 5 中异戊二烯和三氯甲烷的载荷最高, 而在自然界中异戊二烯主要来自于植物排放, 相关研究表明在城市中机动车排放是异戊二烯的一个重要来源, 但是本研究中异戊二烯与异戊烷和 3-甲基戊烷的相关性较差 (R^2 分别为 0.09 和 0.14), 说明长白山的异戊二烯主要还是来自于植物排放。三氯甲烷除了来自于工业排放, 也来自于森林生物排放, 相关研究表明^[29], 生物作用

是产生三氯甲烷的主要原因之一,因此因子 5 定义为生物源.

表 2 长白山 VOCs 主成分分析¹⁾

Table 2 PCA analysis of VOCs at Changbai Mountain

项目	F1	F2	F3	F4	F5
丙烯		0.87			
丙烷		0.86			
氟利昂-12				0.59	
氯甲烷			0.61		
异丁烷		0.85			
1-丁烯			0.53		
正丁烷		0.50			
异戊烷	0.66				
氟利昂-11				0.69	
戊烷	0.80				
异戊二烯					0.61
3-甲基-戊烷	0.68				
三氯甲烷					0.58
苯			0.62		
甲苯			0.90		
辛烷				0.91	
氯苯				0.92	
乙苯	0.93				
间,对-二甲苯	0.87				
邻二甲苯	0.97				
一氧化氮	0.75				
初始特征值	5.58	4.69	2.75	1.76	1.66
初始方差百分比/%	26.58	22.34	13.11	8.38	7.88
累积方差百分比/%	26.58	48.92	62.03	70.41	78.29
主要来源	交通源	LPG	燃烧	输送	生物源

1) 抽取方法:主成分分析;旋转方法:方差最大正交旋转;迭代次数:11次;仅列出因子负载 > 0.5 的因子

2.4 周边区域传输对长白山 VOCs 的影响

影响长白山地区 VOCs 的主要因素分为 3 个方面:一是当地排放源的贡献和影响;二是气象条件的限制和影响;三是周边地区传输的影响. 利用美国海洋与大气管理局 (NOAA) 空气资源实验室 (ARL) 提供的混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式 (HYSPLIT-4.0) 进行后向轨迹分析实验,分析长白山地区周边源输送对于长白山 VOCs 的影响. 进行气流轨迹计算所用到的气象场数据来自于 NCEP GDAS 数据(2011~2012年),考虑到长白山地区的地形情况以及参考相关的计算结果^[24],后向轨迹分析运行的起始高度设置为距离采样点地面 500 m,后向轨迹分析时间段与采样时段一致. 具体的分析步骤如下:首先,每个采样日每隔 6 h 计算 1 条后向轨迹,后推时间为 72 h,在每个采样日的 4 条轨迹中挑选一条气流轨迹代表该日的平均气流轨迹方向进行后续的聚类分析(一般选择 06:00);随后将第一步计算得到的后项轨迹进行聚类分析(K-Means)判

断气团的主要来源和途径区域,之后将对应不同轨迹的 VOCs 浓度挑出进行后续分析.

如图 4 根据气团路径后向轨迹被分为 4 类,轨迹 1 速度较慢,主要起源于盘锦途经沈阳、铁岭等地区,占到总气团的 57%. 轨迹 2 和轨迹 4 都起源于俄罗斯途经呼伦贝尔、长春等地区,轨迹 2 和轨迹 4 的区别是气团的高度和速度不一样,轨迹 4 的气团高度更高,速度更快,轨迹 2 和轨迹 4 分别占到总气团的 30% 和 6%. 轨迹 3 则是途经哈尔滨、吉林等地区,占到总气团 7%.

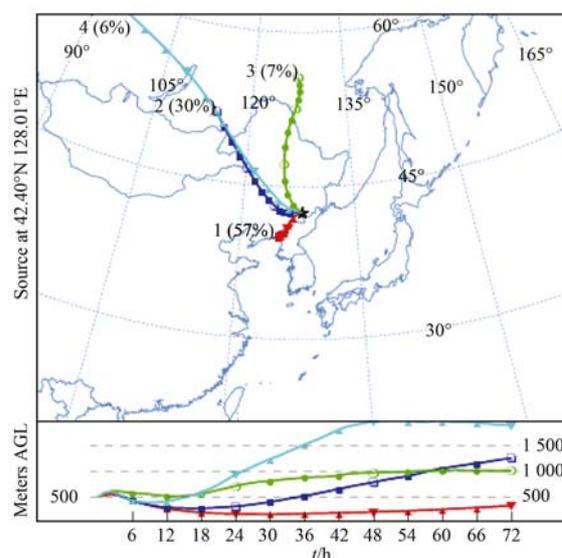


图 4 长白山 2012 年后向轨迹聚类结果

Fig. 4 Main air masses at Changbai Mountain in 2012

表 3 中是代表不同轨迹中 VOCs 的浓度. 轨迹气团的 VOCs 的总浓度由高到低的排列是轨迹 1 > 轨迹 3 > 轨迹 2 > 轨迹 4. 值得注意的是轨迹 1 中

表 3 不同气团中 VOCs 浓度 $\times 10^{-9}$

Table 3 Concentrations of VOCs in different air mass $\times 10^{-9}$

项目	轨迹 1	轨迹 2	轨迹 3	轨迹 4
苯	0.49	0.34	0.33	0.37
甲苯	0.38	0.27	0.30	0.15
乙苯	0.26	0.15	0.22	0.12
间对-二甲苯	0.30	0.17	0.38	0.18
邻二甲苯	0.20	0.12	0.15	0.09
异戊二烯	0.14	0.36	0.39	0.03
丙烷	0.97	0.95	0.48	0.24
异戊烷	0.36	0.95	0.38	0.14
氯甲烷	0.69	0.56	0.55	0.54
烷烃	4.00	3.24	3.02	3.58
烯烃	1.75	1.34	1.75	1.80
芳香烃	2.24	1.23	1.68	1.25
卤代烃	5.38	4.05	3.97	2.57
总浓度	12.48	10.10	10.52	9.74

的芳香烃和卤代烃浓度是所有轨迹中最高的, 远超过其他轨迹中的芳香烃和卤代烃浓度, 这可能是由于沈阳是我国东北重工业城市, 其工业排放的芳香烃和卤代烃经过大气传输传到长白山, 此外其它轨迹由于传输距离较远, 部分芳香烃物质在传输过程中被老化或者反应。

2.5 与其它背景站点研究结果比较

为了更加明确了解长白山地区大气中 VOCs 的含量状况, 将本研究结果与泰山、尖峰山、瓦里关、贡嘎山和鼎湖山这 5 个背景地区的 VOCs 浓度进行比较, 选取本研究中 12 种主要的 VOCs 物质含量进行了比较, 结果如表 4 所示。

表 4 长白山地区和其他背景地区 VOCs 研究结果对比 $\times 10^{-9}$

Table 4 Comparison of selected hydrocarbons measured in Changbai Mountain and in other remote sites $\times 10^{-9}$

项目	长白山 (2012 年)	泰山 ^[30] (2006 年)	瓦里关 ^[31] (2003 年)	贡嘎山 ^[17] (2007 年)	鼎湖山 ^[32] (2005 年)	尖峰山 ^[32] (2005 年)
丙烷	0.66(0.49) ¹⁾	0.62(0.33)	0.28(0.11)	— ²⁾	2.03(0.94)	0.32(0.19)
异丁烷	0.43(0.47)	0.16(0.08)	0.06(0.05)	—	0.78(0.41)	0.07(0.05)
丁烷	0.65(0.71)	0.21(0.14)	0.07(0.04)	0.64(0.87)	1.17(0.64)	0.10(0.09)
异戊烷	0.46(0.30)	0.17(0.09)	0.06(0.06)	0.58(0.70)	0.90(0.46)	0.08(0.04)
戊烷	0.24(0.31)	0.09(0.05)	0.02(0.01)	0.34(0.72)	0.52(0.29)	0.04(0.04)
丙烯	0.34(0.26)	0.11(0.05)	0.03(0.02)	—	0.43(0.25)	0.13(0.07)
异戊二烯	0.23(0.21)	0.17(0.18)	0.006(0.02)	0.19(0.23)	0.12(0.80)	0.48(0.47)
苯	0.38(0.31)	0.64(0.35)	0.09(0.05)	0.98(0.53)	1.17(0.54)	0.21(0.11)
甲苯	0.28(0.20)	0.21(0.12)	0.18(0.27)	0.53(0.34)	3.09(1.79)	0.09(0.06)
乙苯	0.19(0.12)	0.06(0.08)	0.02(0.04)	0.28(0.57)	0.48(0.28)	0.02(0.01)
间、对-二甲苯	0.26(0.18)	0.04(0.07)	0.12	0.24(0.42)	0.66(0.48)	0.04(0.02)
邻二甲苯	0.14(0.10)	0.08(0.07)	0.05(0.08)	0.42(1.22)	0.27(0.18)	0.02(0.01)

1) 括号内为标准偏差; 2) “—”表示没有相关数据

这 5 个背景站点中, 瓦里关由于地处青藏高原, 周边人为活动较少, 所以其 VOCs 物质浓度最低。泰山和鼎湖山则处于华北平原和珠三角地区, 这些地区工业与经济发达, 部分 VOCs 物质浓度高于长白山。具体来说, 长白山地区丁烷、异丁烷和异戊烷浓度远高于泰山和瓦里关, 与贡嘎山相接近, 略低于鼎湖山。长白山地区苯的浓度则是低于泰山、贡嘎山和鼎湖山地区的, 而其甲苯和二甲苯的浓度是远低于鼎湖山地区的。对比其他 5 个背景站点而言, 长白山的异戊二烯含量处于中间水平, 与贡嘎山相近, 异戊二烯主要来自植物排放同时和温度密切相关, 而鼎湖山和尖峰山地处广东和海南, 长白山地区的年平均温度低于这些地区, 因此在这些地区温度对异戊二烯排放的促进作用要强于长白山地区。总体上来说长白山的 VOCs 排位于这 5 个背景站点中的中等水平, 在一定程度上受到周边城市的影响。

3 结论

(1) 长白山地区 TVOCs 年平均浓度为 $10.7 \times 10^{-9} \pm 6.2 \times 10^{-9}$ 。其中丙烷、丁烷和异丁烷是浓度最高的前 3 个物种, 其浓度分别为 $0.66 \times 10^{-9} \pm 0.49 \times 10^{-9}$ 、 $0.65 \times 10^{-9} \pm 0.42 \times 10^{-9}$ 和 $0.43 \times 10^{-9} \pm 0.38 \times 10^{-9}$ 。

(2) 长白山地区的 TVOCs 分为 4 类, 其所占比

例依次为烷烃 > 卤代烃 > 芳香烃 > 烯烃。TVOCs 季节变化趋势为春季 > 秋季 > 夏季 > 冬季, 其季节变化主要由所占比例较高的烷烃和卤代烃决定。

(3) 通过 PCA 受体模型分析和归纳可以发现, 长白山地区大气中的 VOCs 主要有 5 个来源, 分别是交通源、LPG、燃烧源、区域工业输送和生物源。利用 HYSPLIT-4.0 模式分析可以发现, 来自西南途经沈阳, 铁岭等地区的气团对长白山 VOCs 有明显影响。

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] Tang G, Li X, Wang Y, *et al.* Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001-2006 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(22): 8813-8823.
- [3] Tang G, Wang Y, Li X, *et al.* Spatial-temporal variations in surface ozone in Northern China as observed during 2009-2010 and possible implications for future air quality control strategies [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(5): 2757-2776.
- [4] Crump K S. Risk of benzene - induced leukemia: a sensitivity analysis of the pliofilm cohort with additional follow - up and new exposure estimates [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 1994, 42(2): 219-242.
- [5] Zhang Y J, Mu Y J, Liu J F, *et al.* Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 124-

- 130.
- [6] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [7] 张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 京津地区大气中非甲烷烃(NMHCs)质量浓度水平和反应活性研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(5): 158-162.
- [8] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(S1): 7-15.
- [9] 熊振华, 钱枫, 苏荣荣. 大气中 VOCs 分布特征和来源的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(12): 222-228.
- [10] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [11] 祁心, 郝庆菊, 吉东生, 等. 重庆市北碚城区大气中 VOCs 组成特征研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3293-3301.
- [12] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27): 4551-4560.
- [13] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [14] Zhang J K, Sun Y, Wu F K, *et al.* The characteristics, seasonal variation and source apportionment of VOCs at Gongga Mountain, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **88**: 297-305.
- [15] Tang J H, Chan L Y, Chang C C, *et al.* Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons in background atmospheres of eastern, southwestern, and southern China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2009, **114**(D3): D03304.
- [16] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2777-2785.
- [17] 张军科, 王跃思, 吴方堃, 等. 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4159-4166.
- [18] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [19] Crutzen P J, Heidt L E, Krasnec J P, *et al.* Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS[J]. *Nature*, 1979, **282**(5736): 253-256.
- [20] Chan C Y, Tang J H, Li Y S, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(38): 7331-7345.
- [21] Ruzicka L. The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds[J]. *Experientia*, 1953, **9**(10): 357-367.
- [22] 王珊, 王跃思, 张俊刚, 等. 长白山地区大气 VOCs 的观测研究[J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(6): 491-495.
- [23] Guenther A B, Monson R K, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1991, **96**(D6): 10799-10808.
- [24] Ho K F, Lee S C, Guo H, *et al.* Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **322**(1-3): 155-166.
- [25] Simpson I J, Akagi S K, Barletta B, *et al.* Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C₁-C₁₀ volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CO, NO₂, NO, HCN and CH₃CN [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(13): 6445-6463.
- [26] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [27] 陈清美, 王跃思, 王明星. 北京地区大气痕量有机污染物——烯烃的观测分析[A]. 见: 第九届(2001)全国大气环境与污染学术会议论文集[C]. 大连: 中国空气动力学学会, 2001.
- [28] Singh H B. Halogens in the atmospheric environment [A]. In: Singh V P (Ed.). *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere* [M]. London: John Wiley & Sons, 1995. 216-250.
- [29] Haselmann K F, Ketola R A, Laturnus F, *et al.* Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(2): 187-193.
- [30] Suthawaree J, Kato S, Okuzawa K, *et al.* Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006): observation of regional background and impact of biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 1269-1285.
- [31] Xue L K, Wang T, Guo H, *et al.* Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8551-8567.
- [32] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38): 8620-8632.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrate	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 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)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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