

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析

杨阳¹, 李杏茹^{1*}, 刘水桥², 杨玉磊¹, 赵清², 陈曦¹, 徐静²

(1. 首都师范大学化学系分析测试中心, 北京 100048; 2. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

摘要: 为了解石家庄地区芳香族化合物的污染特征, 于2016年9月18日至10月17日进行为期30 d的PM_{2.5}样品昼夜采集, 使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行定性定量分析. 结果表明, 芳香族化合物的总平均浓度为33.5 ng·m⁻³, 明显低于左旋葡聚糖(487 ng·m⁻³). 其中硝基酚类化合物浓度最高(20.4 ng·m⁻³), 芳香酸类次之(9.94 ng·m⁻³), 芳香醛类最低(3.14 ng·m⁻³). 受边界层高度、温度降低的影响, 8种化合物夜间浓度明显高于日间. 硝基酚类、芳香醛类和芳香酸类化合物与左旋葡聚糖呈显著的正相关关系, 相关性系数(*r*)分别为0.682 9、0.644 3和0.678 2, 表明生物质燃烧是芳香族化合物的重要一次来源, 直接影响其在大气中的浓度水平. 结合芳香族化合物总浓度的日变化趋势和后向轨迹模型对其来源进行分析, 发现秋季石家庄地区芳香族化合物的污染程度受区域传输和本地排放的综合影响.

关键词: 芳香族化合物; 硝基酚类化合物; 芳香酸; 芳香醛; PM_{2.5}

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4841-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904005

Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang

YANG Yang¹, LI Xing-ru^{1*}, LIU Shui-qiao², YANG Yu-lei¹, ZHAO Qing², CHEN Xi¹, XU Jing²

(1. Analysis and Testing Center, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. College of Resource, Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: To understand the pollution characteristics of aromatic compounds in Shijiazhuang, PM_{2.5} samples were collected day and night for 30 days from September 18 to October 17, 2016. Qualitative and quantitative analyses were conducted using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that total average concentration of aromatic compounds was 33.5 ng·m⁻³, lower than that of levoglucosan (487 ng·m⁻³). Concentration of nitro-aromatic compounds was the highest (20.4 ng·m⁻³), followed by aromatic acids (9.94 ng·m⁻³) and aromatic aldehydes (3.14 ng·m⁻³). Influenced by the decrease in the boundary layer and temperature, concentration of 8 substances during night was higher than during the day. There was a significant positive correlation between levoglucosan and nitro-aromatic, aromatic aldehyde, and aromatic acid compounds, with correlation coefficients (*r*) of 0.682 9, 0.644 3, and 0.678 2, respectively, indicating that biomass burning is an important primary source of aromatic compounds that directly affects their concentrations in the atmosphere. Based on the analysis of daily variation trends in total concentration of aromatic compounds and the backward trajectory model, it was found that the pollution of aromatic compounds in Shijiazhuang in autumn was affected by regional transportation and local emissions.

Key words: aromatic compounds; nitro-aromatic compounds; aromatic acids; aromatic aldehydes; PM_{2.5}

随着我国经济的快速发展, 大气污染问题日趋严重. 生物质燃烧过程会排放多种污染物^[1], 如硝基酚类化合物^[2]、芳香醛以及芳香酸^[3,4]等, 是大气气溶胶的重要一次人为源, 严重危害空气质量和生态环境.

硝基酚类物质是苯环上至少连有一个硝基和羟基官能团的芳香族化合物, 具有一定的毒性、致突变和致癌性, 少量的摄入会对植物^[5]、水生生物^[6]以及人体健康^[7]产生危害, 已被我国列为严格控制的有毒物质. 作为棕碳的成分之一, 硝基酚类化合物对300~400 nm的近紫外光和可见光具有明显的吸收效应, 进而影响大气辐射平衡、大气光化学、区域大气质量和全球气候变化^[8~10]. 大气中硝基酚类化合物的一次排放源主要包括生物质燃烧^[11]、燃煤^[12]以及机动车尾气^[13]等. 有研究表明, 农业

生产活动中杀虫剂和除草剂的使用也会排放少量的硝基酚类化合物, 但对环境中浓度的贡献很小^[7]. 此外, 活泼的挥发性有机前体物(如苯和苯酚等)会与氧化剂反应生成硝基酚类化合物. 气相体系中白天由·OH引发, 继而和NO_x或NO₂反应生成硝基酚类化合物^[14]; 夜间由NO₃·引发, 和NO_x或NO₂发生硝化反应生成硝基酚类物质^[15]. 气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术可用于定性定量分析大气中硝基酚类化合物, Morville等^[13]使用GC-MS检测了大气中20种苯酚及硝基苯酚类化合物, 发现*N*-(*t*-butyldimethylsilyl)-*N*-methyltrifluoroacetamide

收稿日期: 2019-04-01; 修订日期: 2019-06-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0210000)

作者简介: 杨阳(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: yy15010061956@sina.com

* 通信作者, E-mail: lixr@cnu.edu.cn

(MTBSTFA)衍生化后的碎片离子中 $[M-57]^+$ 的信号响应最强,可作为特征离子;Cecinato等^[16]使用GC-MS分析了罗马地区气相及颗粒相中的6种单硝基苯酚类化合物,4-硝基苯酚和2-硝基苯酚在两相中浓度最高。

芳香醛和芳香酸是大气中的痕量有机物^[17],Wang等^[18]使用GC-MS检测到南京地区冬季 $PM_{2.5}$ 中的香草酸和丁香酸总浓度为 $8.36\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,高于夏季的 $1.43\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,并且表现出明显的夜间浓度高于日间的趋势。大气中的芳香醛和芳香酸主要来自于木质素的降解^[3],如松树、草、硬木以及软木的燃烧^[19,20]。有研究表明褐煤的燃烧也会排放一定量的香草酸、水杨酸、丁香酸以及香草醛^[3]。

除自身造成的污染外,芳香族化合物还会与氧化剂反应,生成更具有污染性的物质^[21~23]。基于现今的研究结果发现,定量分析主要集中在硝基酚类化合物,对芳香酸和芳香醛的研究主要针对其来源,定量研究较少。因此,本研究使用GC-MS对石家庄地区 $PM_{2.5}$ 中的芳香族化合物(硝基酚类、芳香醛类及芳香酸类)进行了定性定量检测,通过8种物质的浓度水平、昼夜变化特征进行污染情况分析,结合与左旋葡聚糖的相关性以及污染时段的后向轨迹对芳香族化合物的来源进行分析,以期获取石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源情况提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

使用天虹中流量(TH-150,武汉市天虹仪表有限责任公司,中国)采样器于2016年9月18日至10月17日于石家庄地区进行为期30 d的昼夜采样,采集时间分别为08:00~20:00(日)和20:00~次日08:00(夜)。采样流量为 $100\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采样使用石英纤维滤膜,其有机物本底含量低、热稳定性强,对大气有机物分析造成的影响较小。采样前将滤膜放在马弗炉(KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司,中国)中灼烧3 h(500°C),除去可能的有机杂质。采样前后分别置于恒温恒湿箱(AT-330,无锡索亚特,中国)中(温度: 25°C ,湿度50%)干燥24 h后称重, -4°C 冷冻保存备用。

采样地点位于石家庄市中心广场($E114^\circ28'$, $N38^\circ04'$),海拔15 m,周围人口密集,交通状况良好,大气环境受人类活动影响较大,为典型的城市地区。

1.2 分析方法

切取1/4采样膜剪碎放入10 mL玻璃瓶中,加

入内标物后分别使用二氯甲烷、正己烷混合液(1:1,体积比)和二氯甲烷、甲醇混合液(1:1,体积比)各超声提取两次(40 Hz, 15 min),滤液转移至鸡心瓶。使用旋转蒸发器旋蒸至1 mL左右,转移至1.5 mL的反应瓶中氮吹至干燥。加入50 μL 99% BSTFA-1% TMCS和10 μL 吡啶,置于烘箱(70°C)中衍生化反应3 h。冷却至室温后定容到400 μL 。

使用GC-MS联用仪(TQ8040,岛津,日本)进行样品分析。气相色谱柱型号为HP-5MS(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm)。初始温度为 50°C ,保持2 min,以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 290°C ,保持20 min。采用不分流方式进样,进样量为1 μL 。质谱离子源为EI源(70 eV),采用全扫模式(50~550 u)。设置滤膜空白和试剂空白的对比分析,扣除背景干扰。二氯甲烷、正己烷、甲醇试剂的纯度均超过99.8%。

表1为目标化合物的相关信息,包括化学式、结构式、衍生物相对分子质量及衍生物的碎片离子,其中带有下划线部分为定量离子。对提取过程的回收率及仪器分析方法性能(保留时间、检出限、线性范围及其标准曲线拟合系数 R^2)进行测定,结果列于表2。定量方式采用标准曲线法,浓度梯度分别为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5和2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,各物质的线性均高于0.99。通过内标物的回收率进行校正,尽可能地减少人为操作及仪器分析带来的误差。

2 结果与讨论

2.1 浓度水平

2016年秋季石家庄地区8种芳香族化合物和左旋葡聚糖的平均质量浓度见表3。可以看出,芳香族化合物的总浓度($33.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)明显低于左旋葡聚糖($487\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),这是由于左旋葡聚糖为纤维素热解产物,芳香族化合物为木质素热解产物^[19],生物质燃料中纤维素占总量的40%~50%,半纤维素占20%~40%,木质素仅占10%~25%^[24]。

将8种物质分为硝基酚类化合物(4-硝基苯酚、4-硝基儿茶酚、3-甲基-6-硝基儿茶酚)、芳香醛类(对羟基苯甲醛、香草醛)和芳香酸类(4-羟基苯甲酸、香草酸、丁香酸)。可以看出,硝基酚类化合物总平均浓度最高,为 $20.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,其次为芳香酸类和芳香醛类,分别为 $9.94\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.14\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,说明大气中硝基酚类化合物的污染程度高于芳香酸和芳香醛,与其复杂的来源有关。生物质燃烧、燃煤、机动车尾气等重要的人为活动都是硝

基酚类化合物的一次来源^[11-13]，大气中活泼的挥发性有机物(如苯、苯酚等)与氧化剂反应是其重要的二次来源^[14,15]，而芳香醛和芳香酸作为典型的木质素降解产物^[3,4]，来源相对单一，浓度偏低。

表 1 目标化合物的化学式、结构式、衍生物相对分子质量和衍生物碎片离子

Table 1 Chemical formula, structure, derivative relative molecular weight, and derivative fragment ions of target compounds				
名称	化学式	结构式	衍生物相对分子质量	衍生物碎片离子(<i>m/z</i>)
4-硝基苯酚	C ₆ H ₅ NO ₃	①	211	196、150、211
4-硝基儿茶酚	C ₆ H ₅ NO ₄	②	299	284、254、299
3-甲基-6-硝基儿茶酚	C ₇ H ₇ NO ₄	③	313	298、313
对羟基苯甲醛	C ₇ H ₆ O ₂	④	194	179、151、194
香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	⑤	224	194、209、224
4-羟基苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₃	⑥	282	267、73、193、223
香草酸	C ₈ H ₈ O ₄	⑦	312	297、223、253、267、282、312
丁香酸	C ₉ H ₁₀ O ₅	⑧	342	312、253、297、327、342

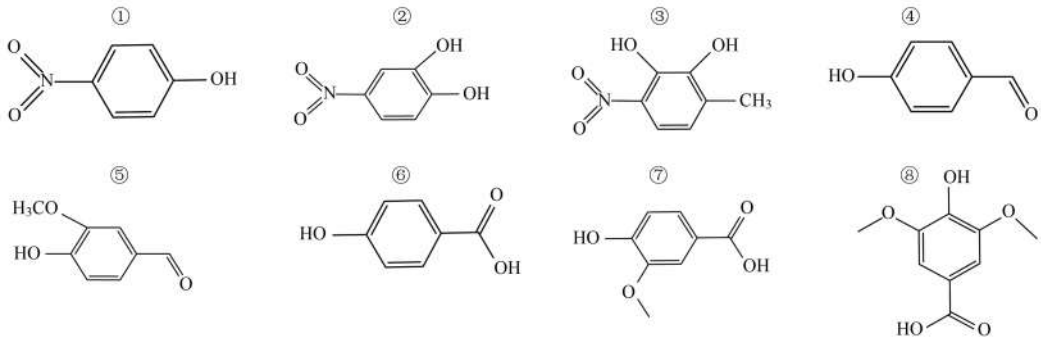


表 2 实验方法评估及仪器性能分析¹⁾

Table 2 Experimental method of evaluation and instrument performance analysis					
名称	保留时间/min	回收率/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	线性范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<i>R</i> ²
4-硝基苯酚	23.94	74.4	25	0.2~2	0.993 8
4-硝基儿茶酚	29.80	76.6	50	0.2~2	0.993 1
3-甲基-6-硝基儿茶酚	31.81	—	—	—	—
对羟基苯甲醛	20.64	85.7	50	0.2~2	0.998 1
香草醛	25.03	70.5	50	0.2~2	0.995 8
4-羟基苯甲酸	26.97	89.9	50	0.2~2	0.994 5
香草酸	30.22	81.7	25	0.2~2	0.990 7
丁香酸	33.17	60.5	25	0.2~2	0.991 0

1) “—”表示无标准品，其定量过程使用结构相近物质的标准品代替

4-硝基儿茶酚 $[(9.57 \pm 14.2) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 在硝基酚类化合物中浓度最高，4-硝基苯酚 $[(7.76 \pm 9.09) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 次之，3-甲基-6-硝基儿茶酚 $[(3.02 \pm 4.79) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 最低，明显低于4-硝基儿茶酚，说明在同类别的硝基儿茶酚中4-硝基儿茶酚的污染最为严重，这与Wang等^[25]的研究结果一致。芳香酸类化合物中4-羟基苯甲酸 $[(6.98 \pm 7.17) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 的浓度最高，香草酸 $[(1.57 \pm 1.55) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 次之，丁香酸 $[(1.39 \pm 1.76) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}]$ 最低。对羟基苯甲醛的浓度高于香草醛，分别为 $(2.02 \pm 1.94) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(1.12 \pm 1.03) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2.2 昼夜变化特征

对比石家庄地区的昼夜浓度可以看出(图1)，8种化合物夜间浓度高于日间。4-硝基苯酚、4-硝基儿茶酚和3-甲基-6-硝基儿茶酚的夜间浓度分别是

表 3 石家庄地区芳香族化合物的平均质量浓度水平/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Average mass concentration of aromatic compounds in Shijiazhuang/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$		
项目	浓度范围	平均值 $\pm$ SD
4-硝基苯酚	0.519~64.9	7.76 $\pm$ 9.09
4-硝基儿茶酚	0.274~69.5	9.57 $\pm$ 14.2
3-甲基-6-硝基儿茶酚	0.060~11.9	3.02 $\pm$ 4.79
对羟基苯甲醛	0.432~15.1	2.02 $\pm$ 1.94
香草醛	0.196~7.77	1.12 $\pm$ 1.03
4-羟基苯甲酸	0.862~38.9	6.98 $\pm$ 7.17
香草酸	0.243~10.2	1.57 $\pm$ 1.55
丁香酸	0.076~12.9	1.39 $\pm$ 1.76
左旋葡聚糖	55.6~1455	487 $\pm$ 225

日间的1.48、1.39和1.93倍；4-羟基苯甲酸、香草酸和丁香酸分别是1.22、1.45和2.18倍；对羟基苯甲醛和香草醛分别是2.01和2.24倍，为三类化

合物中相差最多的物质. 夜间浓度升高主要受边界层高度的影响, 边界层高度降低导致污染物累积, 并且夜间的静稳天气条件不利于物质的扩散. 秋季昼夜温差较大, 夜间温度的降低导致更多污染物分配在颗粒相中, 从而表现出浓度抬升的趋势.

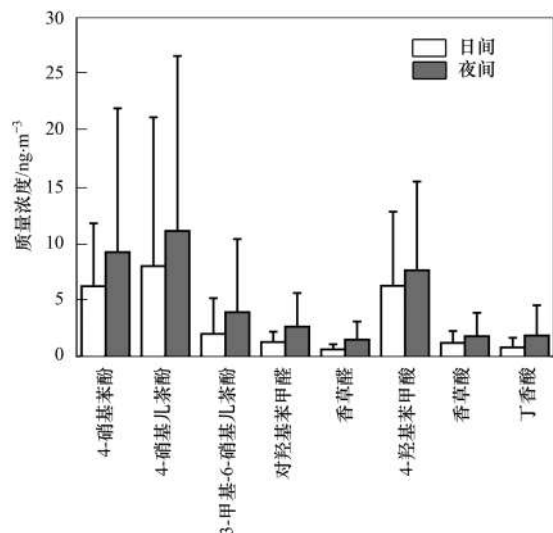


图1 石家庄地区采样期间8种芳香族化合物的昼夜浓度对比

Fig. 1 Diurnal concentrations of eight aromatic compounds during sampling in Shijiazhuang

2.3 生物质燃烧活动对芳香族化合物的影响

左旋葡聚糖在大气中具有良好的光化学稳定性, 被视为生物质燃烧示踪物^[26]. 将硝基酚类、芳香醛类和芳香酸类化合物与左旋葡聚糖进行相关性分析, 探讨生物质燃烧活动对其大气浓度水平的影响. 通过图2可以看出, 3类化合物与左旋葡聚糖的相关性 P 值均小于0.0001, 表明二者存在显著性相关关系. 硝基酚类、芳香醛类和芳香酸类化合物与左旋葡聚糖的相关系数(r)分别为0.6829、0.6443和0.6782, 呈现显著的正相关关系, 表明生物质燃烧作为3类物质的重要一次来源, 直接影响其在大气中的浓度水平. 因此, 减少生物质燃烧活动可以有效控制芳香族化合物以及其他污染物的排放, 不仅改善当地的空气质量, 也有利于受区域传输影响的周边地区的大气环境.

2.4 污染过程分析

结合8种芳香族化合物总浓度的日变化趋势(图3)和后向轨迹模型(图4), 对采样期间芳香族化合物的污染来源进行分析. 通过图3可以看出, 采样期间出现3次严重的污染时段, 分别为09-24、09-25、10-01和10-11, 8种芳香族化合物总质量浓度分别为30.6、50.8、75.6和79.5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 对污染前、污染时和污染后做同等时长的后向轨迹模型分析, 可以看出, 第一次污染时段[09-24~09-25, 图4(b)]气团主要来自采样点南部方向的低空传输, 途

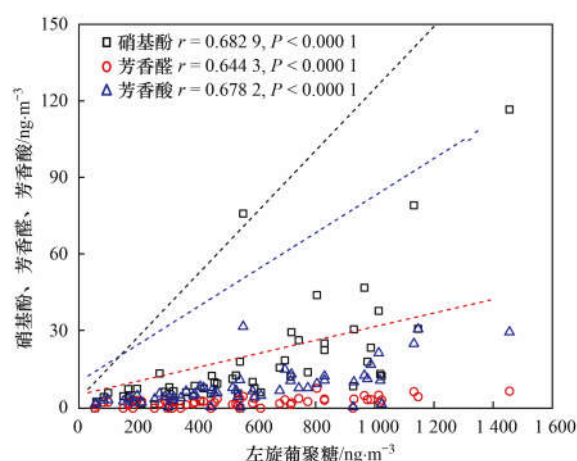


图2 石家庄地区3类芳香族化合物与左旋葡聚糖的相关性分析

Fig. 2 Correlation analysis of three kinds of aromatic compounds with levoglucosan in Shijiazhuang

经农业城市山东聊城, 污染前[09-22~09-23, 图4(a)]和污染后[09-26~09-27, 图4(c)]的气团分别来自西部和西北部地区的远距离传输, 以高空传输为主. 受区域传输影响, 来自南部的低空气团在途经农业地区后携带生物质燃烧气溶胶到达石家庄, 加剧了芳香族化合物的污染. 第二次污染时段[10-01, 图4(e)]气团主要来自南部的低空近距离传输, 途经工业城市邢台, 污染前[09-30, 图4(d)]同样是南部低空近距离传输气团, 因此推测该方向气团不会影响石家庄地区的芳香族化合物浓度水平, 本次污染为本地排放引起. 第三次污染时段[10-11, 图4(h)]有大量途经农业城市沧州的低空气团, 污染前[10-10, 图4(g)]气团主要来自西南方向, 途经太原等城市, 推测本次污染过程依然为区域传输的影响. 因此, 受区域传输和本地排放的综合影响, 秋季石家庄芳香族化合物污染呈周期性变化.

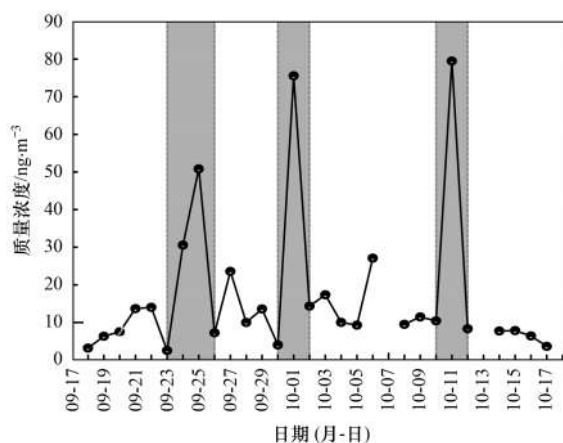


图3 石家庄地区8种芳香族化合物总浓度日变化趋势(2016)

Fig. 3 Diurnal variation of total concentration of 8 aromatic compounds in Shijiazhuang (2016)

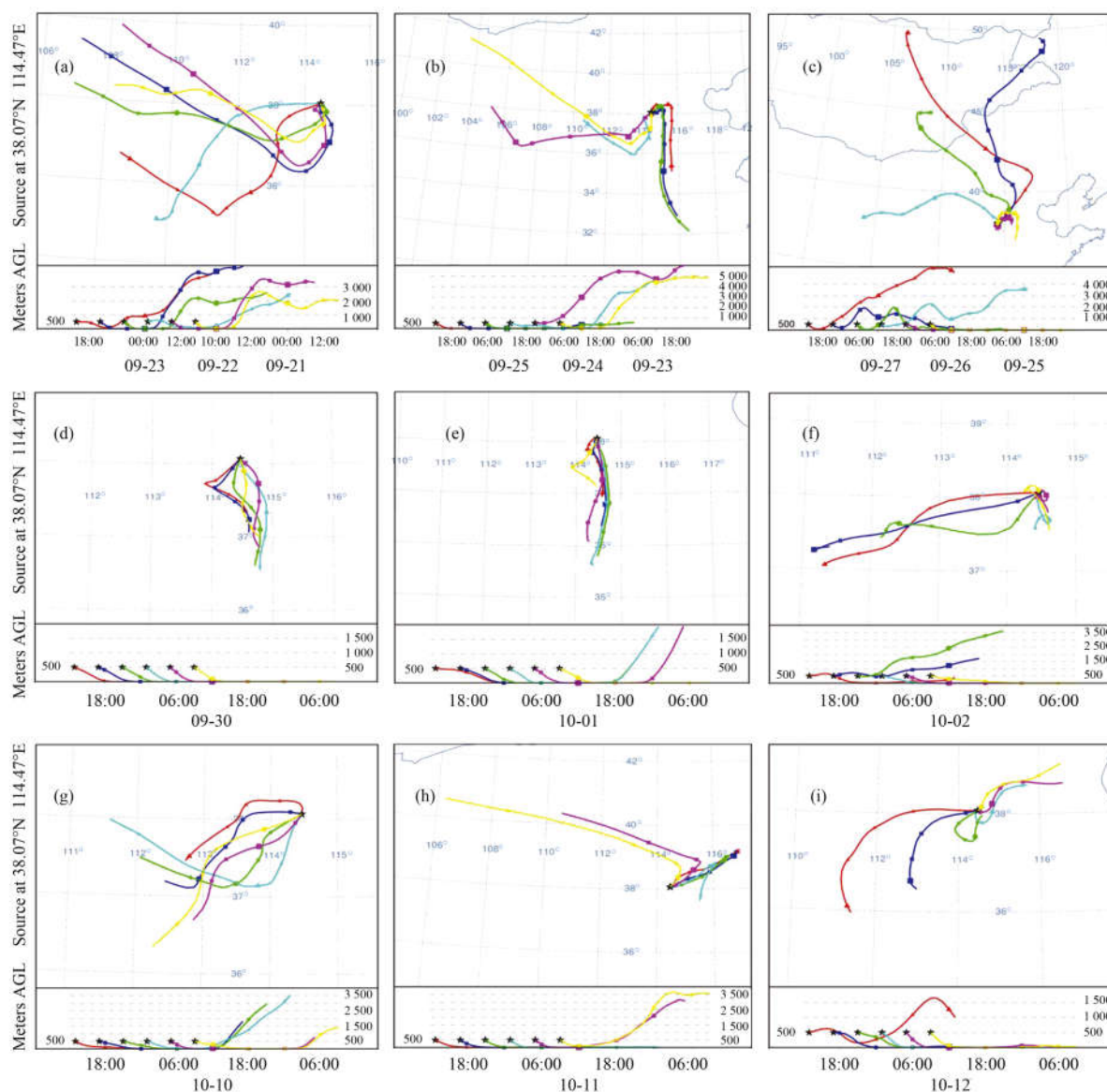


图4 3个污染时段的后向轨迹模型

Fig. 4 Backward trajectory model of three pollution periods

3 结论

(1) 8种芳香族化合物的总浓度水平明显低于左旋葡聚糖,其中硝基酚类化合物浓度最高,芳香酸类次之,芳香醛类最低。

(2) 受夜间边界层高度降低、静稳天气条件以及温度的影响,8种化合物呈现夜间浓度高于日间的趋势。

(3) 硝基酚、芳香醛、芳香酸类化合物与左旋葡聚糖的相关性分析表明,生物质燃烧直接影响其在大气中的浓度水平,需要有效控制本地及周边地区的生物质燃烧活动。

(4) 结合芳香族化合物总浓度的日变化趋势和后向轨迹模型分析发现,石家庄地区秋季芳香族化合物的污染程度受区域传输和本地排放的综合影响。

参考文献:

- [1] 田贺忠, 赵丹, 王艳. 中国生物质燃烧大气污染物排放清单[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(2): 349-357.
Tian H Z, Zhao D, Wang Y. Emission inventories of atmospheric pollutants discharged from biomass burning in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(2): 349-357.
- [2] Wang X F, Gu R R, Wang L W, et al. Emissions of fine particulate nitrated phenols from the burning of five common types of biomass[J]. Environmental Pollution, 2017, **230**: 405-412.
- [3] Fabbri D, Torri C, Simoneit B R T, et al. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites[J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(14): 2286-2295.
- [4] Kawamura K, Izawa Y, Mochida M, et al. Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and *p*-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, **99**: 317-329.
- [5] Hinkel M, Reischl A, Schramm K W, et al. Concentration levels of nitrated phenols in conifer needles[J]. Chemosphere,

- 1989, **18**(11-12): 2433-2439.
- [6] 陆光华, 袁星, 赵元慧. 苯酚、苯胺及其衍生物对斜生栅列藻的急性毒性及 QSAR 研究[J]. 环境化学, 2000, **19**(3): 225-229.
- Lu G H, Yuan X, Zhao Y H. The acute toxicity of aniline, phenol derivatives to the *scenedesmus obliquus* and qsar study [J]. Environmental Chemistry, 2000, **19**(3): 225-229.
- [7] Harrison M A J, Barra S, Borghesi D, *et al.* Nitrated phenols in the atmosphere: a review[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(2): 231-248.
- [8] Lin P, Bluvstein N, Rudich Y, *et al.* Molecular chemistry of atmospheric brown carbon inferred from a nationwide biomass burning event[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(20): 11561-11570.
- [9] Teich M, van Pinxteren D, Wang M, *et al.* Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(3): 1653-1672.
- [10] Chen Y F, Ge X L, Chen H, *et al.* Seasonal light absorption properties of water-soluble brown carbon in atmospheric fine particles in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2018, **187**: 230-240.
- [11] Claeys M, Vermeylen R, Yasmien F, *et al.* Chemical characterisation of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2012, **9**(3): 273-284.
- [12] Lüttke J, Scheer V, Levsen K, *et al.* Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(16): 2637-2648.
- [13] Morville S, Scheyer A, Mirabel P, *et al.* A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2004, **6**(12): 963-966.
- [14] Xu C, Wang L M. Atmospheric oxidation mechanism of phenol initiated by OH radical [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, **117**(11): 2358-2364.
- [15] Bolzacchini E, Bruschi M, Hjorth J, *et al.* Gas-phase reaction of phenol with NO₃ [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(9): 1791-1797.
- [16] Cecinato A, Di Palo V, Pomata D, *et al.* Measurement of phase-distributed nitrophenols in Rome ambient air[J]. Chemosphere, 2005, **59**(5): 679-683.
- [17] Rousová J, Chintapalli M R, Lindahl A, *et al.* Simultaneous determination of trace concentrations of aldehydes and carboxylic acids in particulate matter [J]. Journal of Chromatography A, 2018, **1544**: 49-61.
- [18] Wang G H, Kawamura K. Molecular characteristics of urban organic aerosols from Nanjing: a case study of a mega-city in China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7430-7438.
- [19] Simoneit B R T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(3): 129-162.
- [20] Oros D R, Abas M R B, Omar N Y M J, *et al.* Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 3. Grasses [J]. Applied Geochemistry, 2006, **21**(6): 919-940.
- [21] Yee L D, Kautzman K E, Loza C L, *et al.* Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(16): 8019-8043.
- [22] Santos P S M, Duarte A C. Fenton-like oxidation of small aromatic acids from biomass burning in water and in the absence of light: implications for atmospheric chemistry [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 786-793.
- [23] Santos G T A D, Santos P S M, Duarte A C. Vanillic and syringic acids from biomass burning: behaviour during Fenton-like oxidation in atmospheric aqueous phase and in the absence of light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **313**: 201-208.
- [24] Scurlock J M O, Dayton D C, Hames B. Bamboo: an overlooked biomass resource? [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, **19**(4): 229-244.
- [25] Wang L W, Wang X F, Gu R R, *et al.* Observations of fine particulate nitrated phenols in four sites in Northern China: concentrations, source apportionment, and secondary formation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(6): 4349-4359.
- [26] Caseiro A, Marr I L, Claeys M, *et al.* Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1171**(1-2): 37-45.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)