

陈 博,李迎春,石进朝. 公园林带对 $\text{PM}_{2.5}$ 含碳组分和水溶性离子浓度的影响[J]. 江苏农业科学,2019,47(24):262–267.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2019.24.059

公园林带对 $\text{PM}_{2.5}$ 含碳组分和水溶性离子浓度的影响

陈 博¹, 李迎春², 石进朝¹

(1. 北京农业职业学院园艺系, 北京 102442; 2. 北京市黄堡苗圃, 北京 102604)

摘要:为了探讨公园内部环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 主要化学组成的空间分布特征,以奥林匹克森林公园内针阔混交林带为研究对象,研究公园内林地内外 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度、含碳组分和水溶性离子浓度对比及季节变化特征。结果表明,林带对 $\text{PM}_{2.5}$ 化学成分有重要影响,有机质、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 为林带内 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分。公园林带可使 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳(OC)、二次有机碳(SOC)、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 K^+ 的浓度显著升高。不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 酸度不同,冬、夏季呈酸性,春、秋季呈碱性,林内 $\text{PM}_{2.5}$ 较林外酸性更强。

关键词:公园林带; $\text{PM}_{2.5}$; 含碳组分; 水溶性离子; 空间分布特征; 季节变化

中图分类号: S181 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2019)24–0262–05

$\text{PM}_{2.5}$ 指空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒物^[1],悬浮于空气中、性质多样、来源复杂,影响全球气候变化、降低大气能见度、污染人类生存环境^[2]。已有研究表明,公园绿地能够有效降低园内 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度,改善空气质量^[3–5]。但是公园内部由于植被的影响形成了特殊的微环境,不同季节林地内外 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的对比以及主要化学组成成分的浓度对比趋势有待进一步研究。另外,林地植被对哪些成分有明显的吸附和吸收作用,会导致哪些成分浓度显著升高需要探讨。了解以上问题能够更加明确公园内部环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的空间分布特征,更好地解释颗粒物进入林带后的成分变化情况和植被对颗粒物的作用机制。

1 研究方法

1.1 采样点位置描述

$\text{PM}_{2.5}$ 2 个采样点林内(IF)和林外(OF)分别设在奥林匹克森林公园南园的柏树+旱柳+加杨的针阔混交林内外。由于针叶树圆柏和侧柏四季常绿,冬季植株叶片对 $\text{PM}_{2.5}$ 仍具有一定的吸纳作用^[6];针阔混交林对大气颗粒物的削减率大于阔叶混交林和针叶混交林^[5]。因而本研究以针阔混交林为例研究公园内部林地内外 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度、主要化学组成对比及季节变化特征。IF 位于混交林内(116°23.891'E、40°01.016'N),距离林缘 15 m;OF 位于林外园路中央,园路宽度 6 m;IF 和 OF 的直线距离为 20 m。

1.2 采样方法和分析方法

1.2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 采样方法

采用崂山电子 KC-120H 型智能中

收稿日期:2018–08–02

基金项目:国家林业局公益性行业科研专项(编号:201304301);2018 北京园林绿化增彩延绿科技创新工程科学研究项目(编号:XM–0000154102180424058)。

作者简介:陈 博(1983—),女,吉林白城人,博士,讲师,研究方向为园林生态。E-mail:335859230@qq.com。

通信作者:石进朝,硕士,教授,主要研究方向为园林植物育种与栽培养护。E-mail:60255@bvca.edu.cn。

流量 TSP 采样器(流量:100 L/min)对 IF 和 OF 同步采样,仪器进气口安置在距地面 1.5 m 高度。于 2014 年 1 月、4 月、7 月和 10 月每隔 5 d 采样 1 次,每月采样 6 次,共采样 24 次,48 个样品,每个样品从 07:00 点开始持续采样 24 h。所有样品均收集于沃特曼石英滤膜(Whatman 1851–090 Grade QM–A Circles, $d=90 \text{ mm}$)。采样后,样品放入密封的聚丙烯盒中,置于冰箱 $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。空白样品采样前后均安置于仪器内 5 min,不采集气体,其他操作与试验样品一致。

1.2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分析方法 采用微量天平(Sartorius 2004MP,读数精度 $10 \mu\text{g}$)称质量法分析 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度。试验样品和空白对照在采样前后分别用微量天平称质量,采样后与采样前的质量差值除以采样标体即为样品 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度。称质量之前将石英滤膜放于温度为 $(25 \pm 1) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $(45 \pm 2)\%$ 的恒温箱中持续平衡 24 h。所有程序严格按照规范操作,避免样品污染。

1.2.3 含碳组分分析方法 采用美国沙漠研究所研制的 Model 2001A 热/光碳分析仪(Thermal/Optical Carbon Analyzer)测量有机碳(OC)和元素碳(EC)的含量。在纯氦气无氧的环境中, $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (OC_1)、 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (OC_2)、 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (OC_3) 及 $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (OC_4) 下分别对样品滤膜进行加热,使滤膜上颗粒态的碳转变成 CO_2 ;之后在含 2% 氧气的氦气环境下对样品逐步加热,加热温度分别为 $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (EC_1)、 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (EC_2) 和 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (EC_3),加热使样品中的 EC 释放出来。每次分析前用 CH_4/CO_2 标准气体进行校准,每 4 个样品中随机抽出 1 个进行平行测量。全过程空白膜样品处理方式与试验样品相同。

1.2.4 水溶性离子分析方法 取 1/4 滤膜放入塑料瓶中,加入 25 mL 去离子水(电导率为 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$),超声提取 0.5 h 后静置,通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜进入到离子色谱进行分析。采用 ICS 90 离子色谱(美国戴安公司)分析样品中阳离子 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量,使用 CS12A 分离柱、CSRS II 抑制器以及 22 mmol/L MSA 淋洗液,流速为 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$;采用 ICS 2000 离子色谱(美国戴安公司)分析样品中阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的含量,使用 AS11–HC 分离柱、ASRS 300 抑制器

以及 30 mmol/L KOH 淋洗液,流速 1.0 mL/min。全过程空白膜样品处理方式与试验样品相同。

1.3 数据处理

所有数据应用 Excel 2003 和 SPSS 21.0 统计分析,用 SigmaPlot 10.0 作图,采用两配对样品 t 检验法 (paired t -test) 比较林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及各组分浓度差异显著性,采用线性回归法分别分析林内和林外大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 以及 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 微当量关系;显著性水平设定为 $\alpha = 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度对比

表 1 对比了奥林匹克森林公园针阔混交林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和风速、气温、相对湿度、气压 4 个气象因子年平均值。结果显示,林内 $\text{PM}_{2.5}$ 年平均浓度为 $112.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,高于林外监测点 $\text{PM}_{2.5}$ 年平均浓度 ($57.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。林内年均风速显著低于林外,林内年均相对湿度和气压显著高于林外,林内和林外年均气温差异不显著,因而在本研究中风

速、相对湿度及气压是影响 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的主要气象因子, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与相对湿度呈现正相关关系、与风速呈现负相关关系。

2.2 林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 主要化学组成分析

由表 2 可知,不同季节林内和林外采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中含量丰富(质量浓度 $> 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的组分均为 OC、EC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 。其中 OC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的百分比最高,不同季节林内 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的百分含量为 14.4% ~ 26.27%,林外 OC 的百分含量为 15.39% ~ 20.78%;林内水溶性离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度之和为 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 18.8% ~ 36.66%,林外 3 种离子的浓度之和为 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 16.09% ~ 29.46%。林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 及其主要的化学组分 (OC、EC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+) 均呈现出明显的季节变化,最高值均出现在冬季,最低值均出现在夏季。不同季节中,林内 $\text{PM}_{2.5}$ 及绝大多数化学组分浓度值均高于林外值。另外,表 2 显著性分析结果显示,林内 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 K^+ 浓度显著高于林外,分别为林外浓度的 1.35 ~ 2.58 倍、1.51 ~ 3.22 倍、1.21 ~ 4.02 倍、1.28 ~ 3.07 倍、1.10 ~ 3.24 倍及 1.04 ~ 3.64 倍。

表 1 林内和林外监测点 $\text{PM}_{2.5}$ 及气象因子年均值对比

指标	林内 ($n = 24$)		林外 ($n = 24$)		IF/OF
	均值	标准差	均值	标准差	
$\rho(\text{PM}_{2.5}) (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	112.10	75.26	57.56	39.84	1.95 *
风速 (m/s)	0.70	0.30	1.00	0.50	0.70 *
气温 ($^{\circ}\text{C}$)	13.43	10.04	13.51	10.79	0.99
相对湿度 (%)	50.27	12.09	46.27	11.71	1.09 *
气压 (kPa)	102.80	1.15	102.20	1.04	1.01 *

注: * 表示林内与林外指标差异显著 ($P < 0.05$); IF/OF 表示各指标林内值和林外值之比。表 2 同。

表 2 不同季节林内 $\text{PM}_{2.5}$ 主要组分平均浓度值及林内和林外主要化学组分差异的显著性

化学组分	冬季			春季			夏季			秋季		
	均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IF/OF	均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IF/OF	均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IF/OF	均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IF/OF
Mass	189.64	68.85	2.58 *	109.34	33.79	2.03 *	42.22	17.96	1.80 *	107.24	69.05	1.35 *
OC	49.17	15.30	3.22 *	15.75	1.48	1.90 *	11.09	3.38	1.77 *	19.95	4.11	1.51 *
EC	7.82	4.07	2.62 *	2.75	0.66	1.61	1.68	1.17	1.79 *	4.02	1.78	1.45
NO_3^-	24.70	12.82	4.02 *	9.53	5.76	1.71 *	2.18	0.69	2.09 *	8.40	4.98	1.21 *
SO_4^{2-}	31.30	15.68	3.07 *	13.45	5.63	2.08 *	4.54	3.20	2.41 *	12.85	6.49	1.28 *
Cl^-	3.60	1.81	2.03	0.94	0.91	1.71	0.22	0.18	1.57	1.71	1.48	1.10
NH_4^+	13.52	4.45	3.24 *	6.00	3.35	1.79 *	1.22	0.19	1.42 *	7.12	6.68	1.10 *
Na^+	1.10	0.19	2.56 *	0.62	0.16	1.44 *	0.06	0.02	1.42 *	0.73	0.46	1.18
K^+	2.51	0.78	3.64 *	0.92	0.41	1.96 *	0.07	0.07	1.75 *	1.20	1.10	1.04 *
Ca^{2+}	1.49	0.49	1.34	2.42	2.07	1.10	0.15	0.09	1.15	1.89	0.58	1.15

2.3 林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 中含碳组分分析

由图 1 可知,奥林匹克森林公园林内和林外 2 个取样点 OC 和 EC 质量浓度具有明显的季节变化,均在夏季最低,冬季最高;OC 与 EC 的比值在冬夏季节高、春秋季节低。夏季较低的 OC 和 EC 质量浓度特征可能与较高的大气边界层高度有利于颗粒物垂直扩散以及丰富的降水增加了颗粒物的湿沉降^[7]有关。冬季的 OC 和 EC 质量浓度在各个季节中最高,反映了冬季采暖期的燃烧对大气颗粒物的含碳成分具有重要贡献^[8],另外冬季边界层高度低、逆温现象易发生等气象因素会阻碍污染物的扩散^[9]。

将本研究中林内采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的平均浓度、占 $\text{PM}_{2.5}$ 的百分比及二者的比值与北京地区其他研究结果相比较。从表 3 中可以看出,冬、夏 2 个季节林内采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的含量高于或接近于其他文献中的研究结果,而 $\text{PM}_{2.5}$ 中 EC 的含量低于其他研究结果,因而不同季节林内 OC/EC 均较高(由图 1 也可以看出),林内环境有利于二次气溶胶的形成可能是导致林内 OC 含量较高的主要原因。

OC 可以是直接排放的一次有机碳 (POC),也可以是经转化产生的二次有机碳 (SOC)。直接排放源包括化石燃料及生物质的燃烧,气态有机物的光化学反应以及挥发性有机化

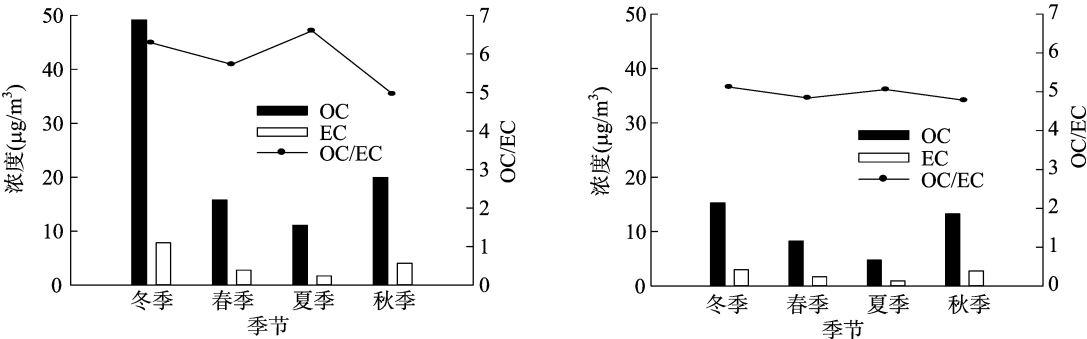


图1 不同季节林内(a)和林外(b)监测点 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 的平均浓度及 OC 与 EC 的比值

表 3 北京大气 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 浓度值、含量及比例部分文献研究结果列表

研究地点	研究时间	平均浓度 (μg/m ³)		PM _{2.5} 中含量 (%)		OC/EC	参考文献
		OC	EC	OC	EC		
城区森林公园林内	2014 年冬季	49.17 ± 15.3	7.82 ± 4.07	25.93	4.12	6.29	本研究
	2014 年夏季	11.09 ± 3.38	1.68 ± 1.17	26.27	3.98	6.60	本研究
近郊区	2012 年冬季	21.91 ± 12.00	5.03 ± 2.58	24.16	5.55	4.47	[10]
城区	2008 年夏季	19.10	8.45	17.37	7.68	2.26	[11]
郊区	2008 年夏季	9.96	4.52	16.07	7.29	2.20	[11]
城区	2002 年冬季	36.70 ± 19.4	15.20 ± 11.11	26.70	10.60	2.40	[12]
	2002 年夏季	10.70 ± 3.61	5.70 ± 2.91	12.20	6.20	1.90	[12]
城区	1999 年冬季	31.49	11.08	17.90	6.30	2.84	[13]
	1999 年夏季	13.42	6.27	18.14	8.47	2.11	[13]

合物的凝结是 SOC 的主要来源^[12]。EC 是由碳质燃料的不完全燃烧产生,具有很强的惰性,在大气中不易发生化学反应,且 EC 和 POC 具有协同排放性,因而 EC 可以作为 POC 的示踪物,反映燃烧源直接排放一次气溶胶的情况^[13-15]。此外,当 OC/EC > 2 时,可作为存在二次反应生成 SOC 的依据^[16]。本研究中,4 个季节林内 OC/EC 的范围是 4.96 ~ 6.29,林外 OC/EC 的范围是 4.78 ~ 5.12,林内和林外的 OC/EC 年均值均高于 4,且林内值高于林外值(图 1)。以上结果说明,监测期间奥林匹克森林公园林内和林外监测点 PM_{2.5} 中具有二次有机污染物的存在,是 OC 的主要来源之一,且林内的二次转化强于林外。

对于 SOC 的估算,通常采用总有机碳中扣除 POC 质量浓度的方法。一次排放源 OC/EC[(OC/EC)_{pri}]是在某区域颗粒物中 EC 和 POC 来源于相同的污染源的前提下提出的,当气溶胶中 OC/EC 的实测值比 (OC/EC)_{pri} 高时,高出的 OC 质量浓度被认为是来自于二次反应形成的 SOC^[12]。根据以上假设,Turpin 等提出以下经验公式^[17]进行估算:

$$OC_{sec} = OC_{tot} - EC \times (OC/EC)_{pri} \quad (1)$$

式中:OC_{sec} 为 SOC;OC_{tot} 为总有机碳;EC × (OC/EC)_{pri} 代表 POC。由于 (OC/EC)_{pri} 与各污染源的排放特征有较大关系,存在一定的不确定性,一些研究中用一定时期样品中的 (OC/EC)_{min} 来替代 (OC/EC)_{pri} 进行计算^[9,12],故将公式(1)改写如下:

$$OC_{sec} = OC_{tot} - EC \times (OC/EC)_{min} \quad (2)$$

当 OC/EC 的最小值在不同季节不同区域可重复出现且具有稳定性时,公式(2)成立。本试验采样期间获得的样品中 (OC/EC)_{min} 为 2.7,最小值是在阴天、气流不稳定的天气条件下获得,此时光化学反应较弱,SOC 的浓度最低。根据公

式(2)计算采样期间 OC 中 SOC 的质量浓度,不同季节林内和林外 SOC 的平均质量浓度见表 4。由表 4 可知,北京奥林匹克森林公园中 SOC 占 OC 的比例较高,不同季节林内和林外 SOC/OC 均在 43.51% 以上,最大值出现在夏季林内,为 59.10%,冬季 SOC/OC 次之。夏季光照强烈、氧化剂活性增强有利于二次气溶胶的形成^[9];冬季较高的 SOC/OC 可能是因为采暖期半挥发性有机化合物和有机气体的释放量增加,同时较低的边界层高度不利于污染物的扩散,致使二次有机颗粒的生成和积聚^[11]。由表 4 还可以看出,林内 SOC 浓度及 SOC/OC 均高于林外,可能与林内具有更强的光化学反应活动及植物释放大量的挥发性有机物(VOCs)有关。

由于 PM_{2.5} 中大部分有机组分的化学组成未被探明清楚,需要一种估算方法来粗略确定这部分物质的质量浓度,即:

$$OM(\text{有机质}) = OC \times CF(\text{转化因子}) \quad (3)$$

Turpin 等认为城区 PM_{2.5} 中 OC-OM 的 CF 为 1.6 ± 0.2,非城区为 2.1 ± 0.2^[18];Tao 等认为城区气溶胶 OC-OM 的 CF 为 1.2 ~ 1.6^[16]。鉴于以上研究结果,本研究选取相对较高的 CF 值 1.6 表征城市绿地气溶胶 OC 到 OM 的转化。计算结果表明,不同季节林内 OM 平均质量浓度占 PM_{2.5} 质量浓度的 23.05% ~ 42.03%,林外 OM/PM_{2.5} 为 24.63% ~ 33.25%(表 4)。

2.4 林内和林外 PM_{2.5} 中水溶性离子分析

由图 2 可知,林内不同离子浓度梯度春季和秋季表现为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Na⁺ > Mg²⁺;夏季表现为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Mg²⁺;冬季表现为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺。林内 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 是 PM_{2.5} 中最主要的 3 种水溶性无机离子,4 个季节对总水溶性离子质量浓度的贡献率

表 4 林内和林外 OC 中 SOC 的百分含量以及 PM_{2.5} 中 OM 的百分含量

季节	林内			林外		
	SOC(μg/m ³)	SOC/OC(%)	OM/PM _{2.5} (%)	SOC(μg/m ³)	SOC/OC(%)	OM/PM _{2.5} (%)
冬季	28.06	57.06	41.48	7.22	47.31	33.25
春季	8.33	53.00	23.05	3.67	44.27	24.63
夏季	6.55	59.10	42.03	2.22	46.64	32.41
秋季	6.61	45.59	29.77	2.93	43.51	26.58

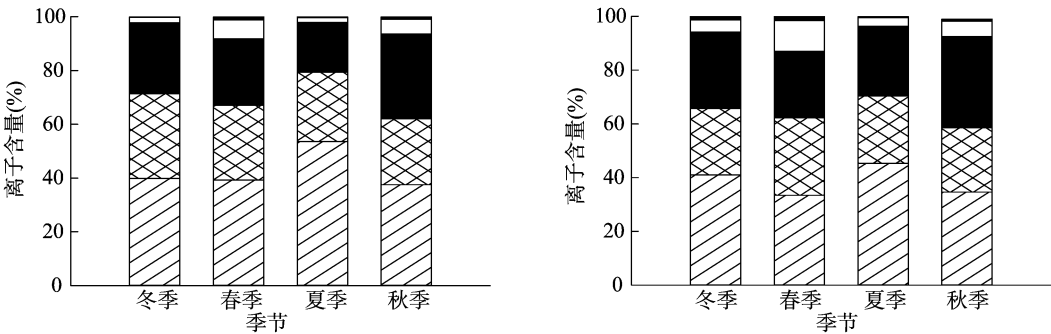


图2 不同季节林内(a)、林外(b)各水溶性离子含量

为 79.53% ~92.65%。

不同季节林外无机离子浓度对比趋势与林内相似,冬季林内和林外 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度均高于夏季(图 2)。冬季 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 质量浓度较高,主要因为这一时期大气中 SO₄²⁻ 的前体污染物 SO₂ 的质量浓度随采暖期间燃煤污染源的大量增加而达到最高;冬季 NO₃⁻ 浓度高于其他 3 个季节,可能与较低的温度(<15℃)有利于气态 HNO₃ 转化为颗粒态 NH₄NO₃ 有关。林内 PM_{2.5} 中阳离子 Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 的浓度之和在冬季为 2.82 μg/m³、春季为 3.43 μg/m³、夏季为 0.24 μg/m³、秋季为 2.95 μg/m³。Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 浓度之和在春季最高,可能原因因此 3 种阳离子主要来源于地面扬尘和建筑施工扬尘^[19],而北京春季风沙较大、建筑施工活动也较多,导致与扬尘相关的离子浓度升高。Cl⁻ 主要来自于煤的燃烧释放、K⁺ 主要来自于生物质燃烧释放^[13],因而秋冬季节采暖期的影响使得 Cl⁻ 和 K⁺ 的含量较高。

通常采用离子平衡方法来评估 PM_{2.5} 中酸碱平衡,即用阳

离子当量(C)与阴离子当量(A)的比值(C/A)判断 PM_{2.5} 的酸碱程度^[20]。采用如下公式将正负离子质量浓度分别转化成微当量^[21]:

$$C(\mu\text{eq}/\text{m}^3) = \text{Na}^+ / 23 + \text{NH}_4^+ / 18 + \text{K}^+ / 39 + \text{Mg}^{2+} / 12 + \text{Ca}^{2+} / 20;$$

$$A(\mu\text{eq}/\text{m}^3) = \text{Cl}^- / 35.5 + \text{NO}_3^- / 62 + \text{SO}_4^{2-} / 48。$$

不同季节林内和林外 C/A 平均值见表 5。冬季和夏季林内和林外 C/A 均小于 1,表明 PM_{2.5} 中阴离子过剩,颗粒物呈酸性;与之相反,春季和秋季林内和林外 C/A 均大于 1,表明 PM_{2.5} 中阴离子不足,颗粒物呈碱性。林内和林外采样点 C/A 的最低值出现在夏季,主要因为 SO₂ 在高温天气下更容易氧化成 H₂SO₄,而强光照、高温度的天气条件下不稳定的 NH₄⁺ 更容易挥发成气态物质^[22]。林内和林外 C/A 值也存在差异,不同季节林内 C/A 值均低于林外,所以林内大气颗粒物酸性较强,更加有利于二次有机物质的形成^[23]。

表 5 不同季节林内外各离子组分当量及阳离子和阴离子当量比值(C/A)

采样点	季节	离子组分当量(μeq/m ³)							C/A
		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
林内	冬季	0.75	0.048	0.064	0.075	0.019	0.400	0.65	0.83
	春季	0.33	0.027	0.024	0.120	0.033	0.150	0.28	1.17
	夏季	0.07	0.003	0.002	0.008	0.002	0.040	0.10	0.60
	秋季	0.40	0.032	0.031	0.095	0.028	0.140	0.27	1.28
林外	冬季	0.23	0.019	0.018	0.056	0.028	0.099	0.21	0.98
	春季	0.19	0.019	0.012	0.110	0.026	0.090	0.13	1.51
	夏季	0.05	0.002	0.001	0.007	0.002	0.017	0.04	0.98
	秋季	0.36	0.027	0.029	0.083	0.020	0.110	0.21	1.43

NH₃ 是大气中一种重要的碱性气体。以往的研究表明,气溶胶中的 NH₄⁺ 可以被 H₂SO₄ 中和形成(NH₄)₂SO₄ 或者 NH₄HSO₄,剩余的 NH₄⁺ 继续与 HNO₃ 发生中和反应形成 NH₄NO₃^[21,24]。林内和林外采样点 PM_{2.5} 中,[NH₄⁺] 和

[SO₄²⁻] (图 3 - a、图 3 - b)、[SO₄²⁻ + NO₃⁻] (图 3 - c、图 3 - d)具有很强的线性相关,r² 均大于等于 0.861。林内 [NH₄⁺] 和 [SO₄²⁻ + NO₃⁻] 回归线的斜率小于 1(图 3 - c),说明酸性物质 HNO₃ 和 H₂SO₄ 没有被 NH₄⁺ 完全中和。林外

$[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 的回归线斜率大于 1, 说明 NH_4^+ 完全中和了酸性物质 HNO_3 和 H_2SO_4 , 剩余的 NH_4^+ 可以与 Cl^-

和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应生成 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ [20]。以上结果进一步证明林内大气颗粒物酸性较强。

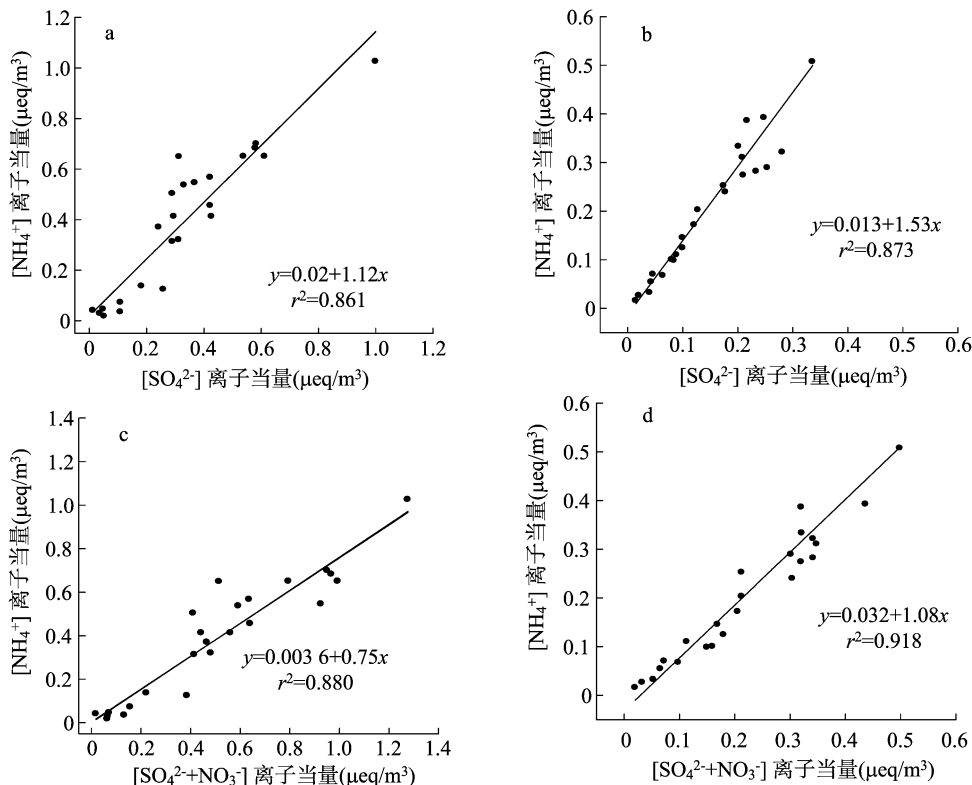


图3 林内(a, c)和林外(b, d)采样点 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 或 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 离子当量的相关性

3 结论

不同季节, 公园针阔混交林内采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 及 OC 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 的质量浓度显著高于林外采样点。有机质、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 为 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要组分。冬季林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机质含量最高, 分别为 41.48% 和 33.25%; 春季最低, 分别为 23.05% 和 24.63%。

应用 EC 示踪法将 OC 分为 POC 和 SOC , 公园采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SOC 占总 OC 的比例较高, 比值均在 43.51% 以上, 最高值为 59.10%。不同季节林内 SOC 的质量浓度以及占总 OC 的比例均高于林外, 与林内具有更强的光化学反应活动及植物释放大量的 VOCs 有关。

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 为 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的水溶性离子, 取样期间, 以上 3 个离子浓度之和占总水溶性离子浓度的比例为 79.53% ~ 92.65%。林内和林外 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 具有明显的季节变化规律, 浓度的最高值出现在冬季, 最低值出现在夏季。阴阳离子平衡计算结果表明, 不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸度不同, 冬季和夏季细颗粒物呈酸性, 而春季和秋季细颗粒物呈碱性。另外, 采样期间林内细颗粒物较林外酸性更强。

参考文献:

- [1] 陈建. $\text{PM}_{2.5}$ 的动力学行为分析及其对能见度的影响[J]. 物理教师, 2012, 33(7): 51–52.
- [2] Yu Y, Schleicher N, Norra S, et al. Dynamics and origin of $\text{PM}_{2.5}$ during a three-year sampling period in Beijing, China[J]. Journal

- of Environmental Monitoring, 2011, 13(2): 334–346.
- [3] Schaubroeck T, Deckmyn G, Neirynck J, et al. Multilayered modeling of particulate matter removal by a growing forest over time, from plant surface deposition to washoff via rainfall[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10785–10794.
- [4] 李新宇, 赵松婷, 郭佳, 等. 公园绿地植物配置对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的消减作用及影响因子[J]. 中国园林, 2016(8): 10–13.
- [5] 陈博, 徐琰, 李志强, 等. 植物配置方式对公园绿地调控 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 的影响[J]. 北方园艺, 2017(14): 79–85.
- [6] 王蕾, 哈斯, 刘连友, 等. 北京市春季天气状况对针叶树叶面颗粒物附着密度的影响[J]. 生态学杂志, 2006, 25(8): 998–1002.
- [7] Ho K F, Lee S C, Cao J J, et al. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355(1/2/3): 276–287.
- [8] 颜鹏, 郇宁, 张养梅, 等. 北京乡村地区分粒径气溶胶 OC 及 EC 分析[J]. 应用气象学报, 2012, 23(3): 285–293.
- [9] Chou C C K, Lee C T, Cheng M T, et al. Seasonal variation and spatial distribution of carbonaceous aerosols in Taiwan[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(19): 9563–9578.
- [10] 程水源, 刘超, 韩力慧, 等. 北京市采暖期 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的污染特征与来源解析[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(4): 586–591, 597.
- [11] Yang F M, Huang L, Duan F K, et al. Carbonaceous species in $\text{PM}_{2.5}$ at a pair of rural/urban sites in Beijing, 2005–2008[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(15): 7893–7903.
- [12] Dan M, Zhuang G S, Li X X, et al. The characteristics of carbonaceous species and their sources in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(21): 3443–3452.

谢录翰,康春婷,孙菊鲜,等. 利用常压室温等离子体诱变选育三孢布拉氏霉菌类胡萝卜素产量差异菌株[J]. 江苏农业科学,2019,47(24): 267-272.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.24.060

利用常压室温等离子体诱变选育三孢布拉氏霉菌类胡萝卜素产量差异菌株

谢录翰, 康春婷, 孙菊鲜, 侯 捷, 葛 欣

(河北大学生命科学学院, 河北保定 071002)

摘要:为筛选 β -胡萝卜素产量差异菌株,通过常压室温等离子体(atmospheric and room temperature plasma,简称 ARTP)诱变三孢布拉氏霉菌孢子,研究不同处理时间对三孢布拉氏霉菌存活率的影响,建立有效的筛选方案,经由洛伐他汀筛选,菌丝产生不同的颜色差异,初步获得 β -胡萝卜素产量差异菌株。结果表明,随着 ARTP 诱变处理时间的增加,其致死率逐渐增高,较为理想的处理时间为 160~200 s;洛伐他汀扩大了突变体之间的颜色差异,促进了正突变株的产生;传代并纯化突变体,获得洛伐他汀筛选菌株 10 株,其中深黄 4 株、黄色 3 株、浅黄 2 株、白色 1 株,正突变菌株 β -胡萝卜素产量上升 48.6%,负突变株产量下降 16.5%。

关键词:三孢布拉氏霉菌;常压室温等离子体(ARTP);洛伐他汀; β -胡萝卜素;诱变选育

中图分类号:S182 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)24-0267-06

β -胡萝卜素具有较强的抗氧化作用,广泛应用于生物、医药、食品、化妆品等多种领域^[1]。三孢布拉氏霉菌

(*Blakeslea trispora*)是目前已知的 β -胡萝卜素和番茄红素高产菌株,用生物发酵手段生产的类胡萝卜素较物理化学提取手段具有产量高、安全性强、生物活性完全和经济效益高等多种优点。特别值得注意的是,在三孢布拉氏霉菌的代谢途径中,番茄红素是生产 β -胡萝卜素的前体物,番茄红素的生物学和营养学价值要更高于 β -胡萝卜素,其具有消除人体自由基、预防衰老、抗癌抗肿瘤等多种功效^[2-3]。

三孢布拉氏霉菌是一种单细胞多核生物体,菌丝体和孢子在传代和培养的过程中易退化。三孢布拉氏霉菌分为正(+)、负(-)2种单性菌株,负菌株是番茄红素生产菌株,正菌株在负菌的生长过程中主要提供三孢酸等性激素来刺激负

收稿日期:2018-09-20

基金项目:国家自然科学基金(编号:31601015);河北省高等学校科学技术研究项目(编号:BJ2016008);河北大学实验室开放项目(编号:sy201838、sy201839)。

作者简介:谢录翰(1992—),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,主要从事微生物遗传育种研究。E-mail:xieluhan@outlook.com。

通信作者:葛 欣,博士,副研究员,主要从事微生物分子生物学研究。E-mail:gexin88888@sina.com。

[13] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (29): 4959-4970.

[14] Strader R, Lurmann F, Pandis S N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33 (29): 4849-4863.

[15] Lin J J, Tai H S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (15): 2627-2636.

[16] Tao J, Ho K F, Chen L G, et al. Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. Particuology, 2009, 7(1): 68-75.

[17] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(23): 3527-3544.

[18] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. Aerosol Science and Technology, 2001, 35(1): 602-610.

[19] 狄一安, 杨勇杰, 周 瑞, 等. 北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中水溶性离子的分布特征 [J]. 环境化学, 2013, 32 (9): 1604-1610.

[20] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A A, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(10): 3148-3155.

[21] Dao X, Wang Z, Lv Y B, et al. Chemical characteristics of water-soluble ions in particulate matter in three metropolitan areas in the North China plain [J]. PLoS One, 2014, 9(12): e113831.

[22] Tang I N, Munkelwitz H R. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols [J]. Atmospheric Environment (Part A: General Topics), 1993, 27 (4): 467-473.

[23] Lewandowski M, Jaoui M, Kleindienst T E, et al. Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(19): 4073-4083.

[24] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(21): 3771-3784.