

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

**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

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响 ..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态 ..... 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)

南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究 ..... 朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)

北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究 ..... 苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)

重庆市主城区 PM<sub>2.5</sub>时空分布特征 ..... 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 ..... 庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)

深圳市大气中全氟化合物的残留特征 ..... 何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)

北京上甸子站大气 CO<sub>2</sub> 及 δ<sup>13</sup>C(CO<sub>2</sub>) 本底变化 ..... 夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)

梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布 ..... 刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)

城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险 ..... 刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)

北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估 ..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)

西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析 ..... 王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究 ..... 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)

海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价 ..... 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)

曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究 ..... 薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)

滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源 ..... 李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)

江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价 ..... 李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)

城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究 ..... 刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)

我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性 ..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)

额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征 ..... 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)

太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 ..... 冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)

铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征 ..... 程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)

基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究 ..... 马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)

重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算 ..... 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)

山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 ..... 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)

伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 ..... 韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)

环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征 ..... 高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)

藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律 ..... 陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)

扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响 ..... 郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 ..... 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究 ..... 王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用 ..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)

多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除 ..... 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)

污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析 ..... 牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析 ..... 李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)

连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制 ..... 吴鹏, 张诗颖, 宋吟吟, 徐乐中, 沈耀良 (1472)

反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复 ..... 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)

低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 ..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)

低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究 ..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)

短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响 ..... 谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)

不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子 ..... 崔海, 张亚红 (1507)

塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性 ..... 贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响 ..... 刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)

鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 ..... 王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素 ..... 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)

高温纤维素降解菌群筛选及产酶特性 ..... 冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发 ..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 ..... 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)

4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响 ..... 王兰君, 王金凤, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)

新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应 ..... 林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)

水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究 ..... 李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)

《环境科学》征订启事(1218) 《环境科学》征稿简则(1370) 信息(1352, 1412, 1498)

# 南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究

朱麟<sup>1,2</sup>, 马嫣<sup>1,2\*</sup>, 郑军<sup>1,2</sup>, 李时政<sup>3</sup>, 王利朋<sup>1,2</sup>

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044; 3. 南京大学大气科学学院, 南京 210093)

**摘要:** 于 2014 年 9 月 11 ~ 18 日期间, 在南京市气象局利用云凝结核计数器 (CCNC)、气溶胶质量分析仪 (APM) 和扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS) 对气溶胶的分档云凝结核活性以及混合状态进行观测. 结果表明, 观测期间颗粒物混合状态以内部混合为主, 76、111、138 和 181 nm 颗粒物中, 黑碳 (BC) 所占质量分数分别为 5.4%、10%、10.7% 和 6.7%, 而含 BC 核的颗粒物占总颗粒物数量的百分比分别为 51%、57%、70% 和 59%, 表明 BC 是大气中重要的凝结核, 对大气颗粒物的数量有重要贡献. 观测到的少数外混状态的颗粒物主要集中在 111 nm 和 138 nm. 76、111、138 和 181 nm 颗粒物的临界过饱和度分别为 0.25%、0.13%、0.06% 和 0.015%. 降雨和灰霾对云凝结核活性影响较大, 雨天、晴天和霾天的气溶胶吸湿性系数  $\kappa$  分别为 0.37、0.29、0.39. 气溶胶颗粒物的密度和云凝结核活性受化学组分影响明显, 相对于晴天, 霾天颗粒物中无机盐含量较高、有机物含量较少, 对应的颗粒物密度较高、云凝结核活性较强.

**关键词:** 气溶胶; 云凝结核活性; 混合态; 黑碳; 临界过饱和度

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1199-09 DOI: 10.13227/j.hjx.2016.04.003

## Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing

ZHU Lin<sup>1,2</sup>, MA Yan<sup>1,2\*</sup>, ZHENG Jun<sup>1,2</sup>, LI Shi-zheng<sup>3</sup>, WANG Li-peng<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. School of Atmospheric Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** During 11-18 September 2014, the size-resolved aerosol Cloud Condensation Nuclei (CCN) activity and mixing state were measured using Cloud Condensation Nuclei Counter (CCNC), Aerosol Particle Mass (APM) and Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). The results showed that aerosols mainly existed as an internal mixture. For 76, 111, 138 and 181 nm particles, black carbon (BC) accounted for 5.4%, 10%, 10.7% and 6.7% of the particle mass, but as high as 51%, 57%, 70% and 59% of the particle number concentrations, respectively, suggesting that BC was a type of important condensation nuclei in the atmosphere and made significant contributions to particle numbers. The occasionally observed external mixtures were mainly present in 111 and 138 nm particles. The critical supersaturation was 0.25%, 0.13%, 0.06% and 0.015% for 76, 111, 138 and 181 nm particles, respectively. Precipitation and haze had significant effects on the particle CCN activity. The hygroscopicity parameter  $\kappa$  was 0.37, 0.29 and 0.39 in rainy, clear and hazy days, respectively. Particle density and CCN activity were impacted by chemical compositions. Compared with clear days, higher contents of inorganic salts and lower contents of organics were found on hazy days, accompanied by lower particle density and higher CCN activity.

**Key words:** aerosol; CCN activity; mixing state; black carbon; critical supersaturation

随着我国工业化程度以及城市化进度加快, 大气污染在诸多环境问题中尤为突出. 大气气溶胶能直接吸收和散射太阳辐射, 影响能见度, 进而造成灰霾等环境问题<sup>[1]</sup>, 同时影响整个地球系统太阳辐射的收支平衡, 引起全球气候变化. 而且大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 可以随着呼吸进入人的肺泡, 粒子所含有有机物、重金属等污染物会引起一系列健康问题. 大气气溶胶作为成云重要的云凝结核 (cloud condensation nuclei, CCN) 影响云滴浓度及云的寿命, 直接或间接影响地球大气系统的辐射收支平衡, 从而间接影响整个气候系统的变化. 由化石燃料和生物质的燃烧不完全产生的黑碳<sup>[2,3]</sup> (black carbon,

BC), 因其吸收阳光的能力较强<sup>[4]</sup>, 是全球变暖的重要角色<sup>[5]</sup>. BC 从新鲜排放到老化的过程中, 其外层通常会被水溶性无机盐 [如 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 等] 和水溶性有机物所包裹, 因此老化的 BC 具有较好的亲水性, 能够活化成长为 CCN<sup>[6-8]</sup>. 气溶胶活化为云凝结核的能力 (CCN 活性) 与其粒径及化学组分有密切的联系<sup>[9]</sup>, 有研究指出, 粒径大小是影响气溶胶 CCN 活性的主要因素; 而其他一些研究表

收稿日期: 2015-09-19; 修订日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377059, 41275142, 41030962); 江苏省自然科学基金项目 (BK2012861)

作者简介: 朱麟 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: zhulin10201127@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: my\_nj@163.com

明气溶胶的化学组成也至关重要<sup>[10~12]</sup>。实验表明,颗粒物表面覆盖有亲水性物质时,即使颗粒物核心为疏水性或者难溶性物质,其 CCN 活化能力将大大提高<sup>[13~17]</sup>。而气溶胶粒子外表如果含有降低表面张力的活性剂,也可导致气溶胶 CCN 活性的增加<sup>[18~20]</sup>。近年来,随着气溶胶对环境的影响日益加深,我国对气溶胶吸湿性、混合状态及云凝结核的观测研究逐渐增多,在石家庄、武清、黄山、上海、南京、广州以及银川和四川资阳等地均进行了相关观测<sup>[21~30]</sup>。一般认为,气溶胶按吸湿性分为不吸湿、弱吸湿和强吸湿三部分,不吸湿组分一般为新鲜排放的黑炭和不溶性有机物,弱吸湿部分为老化的黑炭,而强吸湿部分主要为水溶性无机物和小分子的水溶性有机物。徐彬等<sup>[21]</sup>在南京北郊进行的气溶胶吸湿性观测表明,30~230 nm 的气溶胶粒子吸湿性并不随粒径而变化。而王轩<sup>[22]</sup>在北京进行的观测结果表明 100、150 和 200 nm 颗粒物的吸湿生长因子高于 25 nm 和 50 nm 颗粒物,Liu 等<sup>[23]</sup>在武清的观测也表明较大的颗粒物具有较高的吸湿性,这可能是由于南北区域大气颗粒物化学组分不同所引起。颗粒物在大气中主要以两种混合态存在:内部混合和外部混合。内混状态即 BC 由无机物与有机物均匀混合,颗粒物具有较为均一的化学组成和密度;而外混状态指的是 BC 和其他无机物与有机物处于外接或者分离的状态,BC 与其他颗粒物具有不同密度。Yin 等<sup>[24]</sup>在上海对气溶胶混合态进行了观测,发现城市气溶胶基本都以内混状态存在。目前国内对于云凝结核进行了较多观测研究,结果表明污染地区的云凝结核浓度一般较高,如京津冀<sup>[25]</sup>、珠三角<sup>[25,26]</sup>、长三角<sup>[21]</sup>等区域云凝结核的平均浓度均在 $12\,000\text{个}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,而西北西南区域<sup>[27,28]</sup>的云凝结核浓度则相对较低,在 $6\,000\text{个}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右。

降水过程和灰霾天气对于 CCN 有很大的影响,南京近年来灰霾天气概率增加,在霾事件中,气溶胶粒子会显著影响地球表面和大气中的辐射平衡,并且通过改变 CCN 浓度和组成来间接影响气候<sup>[30]</sup>。本研究于 2014 年 9 月 11~18 日在南京江心洲进行外场观测,分析了气溶胶特性及其混合态、CCN 活性变化,重点讨论了观测期间的灰霾和降水过程对气溶胶 CCN 活性和混合态的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 观测地点

观测时间为 2014 年 9 月 11~18 日,观测地点

位于江心洲南京市气象局( $32.06^{\circ}\text{N}, 118.70^{\circ}\text{E}$ ),如图 1 所示。观测点距离江心洲东岸大约 100 m。奥体中心位于观测点东南方向,距离大约 3 km。该观测点具备规范化的气象要素观测设施,基础设施完善,周围交通源排放较少。由于江心洲东岸为南京市自来水采水点,禁止航运通行,因此船舶航运相关排放不会对该处造成影响。周边没有明显的污染源,因此具有较好的代表性。



图 1 观测地点的地理位置示意

Fig. 1 Location of the observation site

### 1.2 观测仪器及方法

观测期间仪器布局如图 2 所示,整个观测系统承载在一个可移动观测方舱内进行,室内温度由空调保持相对恒温,约  $25^{\circ}\text{C}$ ,进样口  $\text{PM}_{2.5}$  切割头离地面约 5 m。整个系统分为两大部分,分别是分粒径气溶胶 CCN 活性测量系统和气溶胶有效密度测量系统。采用中流量采样器(HY100 型,青岛恒远)采集  $\text{PM}_{2.5}$  气溶胶样品,采样流量为  $100\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实时气象数据来自南京市气象局的自动气象监测站。

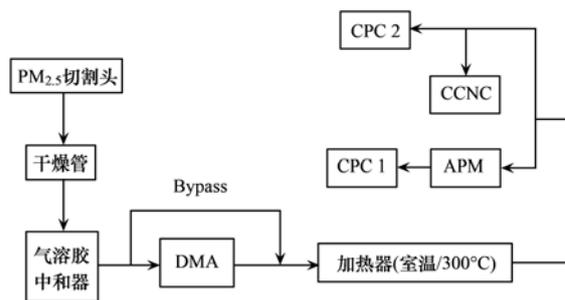


图 2 仪器布局示意

Fig. 2 Setup of the instruments

#### 1.2.1 分粒径气溶胶云凝结核活性测量系统

采用一台扫描电迁移率粒径谱仪(Scanning mobility particle sizer, SMPS, Model 3936, 美国 TSI)测量气溶胶粒径谱分布,时间分辨率为 3 min。SMPS 主要包括两个部分:差分迁移分析仪 Differential mobility analyzer(DMA, Modal 3080, 美国

TSI) 和凝结核计数器 Condensation particle counter (CPC, Modal 3776, 美国 TSI)。

CCN 活性通过 Droplet Measurement Technology (DMT, USA) 生产的云凝结核计数器 (CCNC) 测量。总流量为  $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 鞘流样流比为 10:1, 分别为  $0.45 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $0.05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。4 个过饱和度 (0.1%、0.2%、0.4% 和 0.8%) 组成一个循环, 除了过饱和度 0.1% 的时间为 15 min, 其他过饱和度的时间均为 6 min, 一共是 31 min 一个循环。

样品气流经主进样口先进入一个 Nafion 干燥管, 相对湿度控制在 30% 以下<sup>[31]</sup>。然后样流经过气溶胶中和器, 使颗粒物达到正态分布带电。带电气溶胶经过 DMA 进行单粒径输出, 经校正后, 实际输出粒径分别为 76、111、138 和 181 nm, 单粒径气溶胶分为两路, 一路 ( $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 进入 CCNC 进行 CCN 活性测量, 另一路 ( $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 则进入 CPC (Modal 3776) 进行总气溶胶浓度 (CN) 的测量得到气溶胶单粒径活化率谱图, SMPS 的鞘流样流比为 10:1。

在观测前后用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  对 CCNC 进行了校准<sup>[32]</sup>。利用 Köhler 公式将从  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  活化曲线得到的临界干粒径转化为实际过饱和度 (effective supersaturation, SSe)<sup>[33]</sup>。对温度梯度 (temperature gradients, TG) 和 SSe 进行线性拟合, 可得到观测时设置过饱和度所对应的实际过饱和度。校准结果表明, 观测时实际过饱和度分别为 0.14%、0.23%、0.41% 和 0.78%。

### 1.2.2 气溶胶有效密度测量系统

观测气溶胶有效密度的系统主要包括 4 个部分: 差分迁移分析仪 DMA (Mode 3080), 加热器, 气溶胶质量分析仪 (APM-3600, 日本 Kanomax Inc.) 和凝结核计数器 CPC (Mode 3772)。经过中和器的带电的气溶胶首先经过一台 DMA 进行单粒径输出, 从 DMA 输出的单粒径气溶胶经过一个自行设计搭建的加热器: 室温和  $300^\circ\text{C}$ 。在每一个单粒径条件下通过三通阀控制气溶胶通过室温或  $300^\circ\text{C}$  的加热管, 随后分为两个气路, 一路分别进入 APM 和 CPC (Mode 3772) 进行颗粒物质质量的测定, 测量某一粒径条件下不同温度的质量分布。另一路进入分粒径气溶胶云凝结核活性测量系统, 分别测量室温和  $300^\circ\text{C}$  下的气溶胶活性。在  $300^\circ\text{C}$  下气溶胶颗粒物表面无机物和有机物基本全部挥发, 剩下的可以近似等于 BC 的质量<sup>[34]</sup>。颗粒物密度分布可由以下公式计算:

$$m = \frac{\pi}{6} \rho_{\text{eff}} d_m^3$$

式中,  $\rho_{\text{eff}}$  为颗粒物密度,  $m$  为仪器测得的颗粒物质质量,  $d_m$  为 DMA 筛选的粒径。

在观测实验开始之前, 对 DMA 和 APM 用 PSL (polystyrene latex) 小球进行校准。校准实验结果表明 PSL 小球粒径和密度的测量值与理论值吻合良好 (误差 < 3%), 重复校准实验随机误差小于 1%, 仪器状态良好。

### 1.2.3 加热器设计

观测中, 气溶胶颗粒物表面的无机物和有机物通过加热器 ( $300^\circ\text{C}$ ) 后去除。加热器由 2 根 1 m 长的平行钢管组成, 分别代表 2 个温度环境: 室温和  $300^\circ\text{C}$ 。加热段的钢管由缠绕着保温带, 由电热偶和一个温度控制器来加热和控制温度。采样流量为  $1.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 气溶胶在加热器中停留时间为 1.7 s。样气经过加热管后, 分别进入气溶胶云凝结核活性测量系统和有效密度测量系统。以往研究表明, 气溶胶经过加热器后, 挥发蒸汽的重新冷凝附着可以忽略不计<sup>[35-37]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气象条件

南京位于长江下游, 濒江临海, 是我国重要的港口交通枢纽。气象条件的变化可直接影响当地空气质量。整个观测期间的气象数据 (能见度、总辐射强度、温度、相对湿度、风向与风速) 时间变化序列如图 3 所示。大部分气象参数呈现很明显的日循环变化趋势, 观测期间平均温度为  $22.3^\circ\text{C}$ , 平均相对湿度为 85%, 平均风速为  $3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 大部分情况下风速均小于  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 最大风速为  $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 比较有利于污染物的集聚老化, 不利于污染物的扩散<sup>[38]</sup>。观测期间多为晴天, 其中 9 月 12 ~ 13 日期间有一次降雨过程, 9 月 16 日为重度灰霾天气, 能见度低。

整个观测期间盛行东风, 只有 9 月 13 日降雨期间为北风, 结合后向轨迹图 (HYSPLIT NOAA 模型)<sup>[39]</sup> 发现, 9 月 11 ~ 15 日气团从朝鲜地区途经东部海上进入南京, 主要为东北气团; 9 月 16 ~ 18 日主要受北方气团的影响, 主要源自辽宁渤海方向。

### 2.2 颗粒物有效密度及混合状态

在整个观测期间, DMA 单粒径输出的气溶胶粒径分别为 76、111、138 和 181 nm, 经加热器将单粒径气溶胶加热至  $300^\circ\text{C}$  后, BC 表面所吸附的挥发性有机物与无机物基本已挥发<sup>[31]</sup>。观测期间各个粒

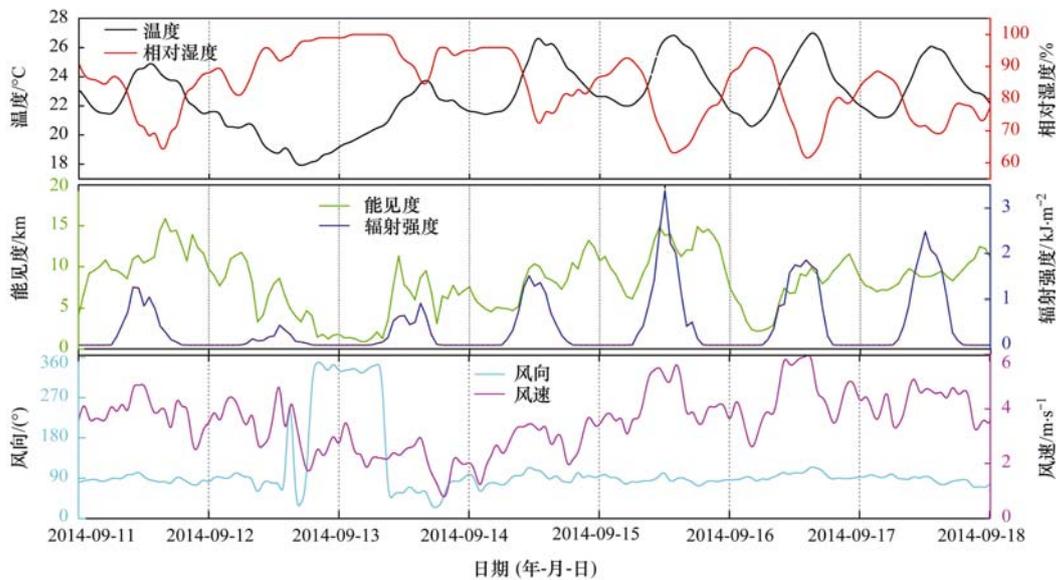


图3 气象参数:温度、相对湿度、能见度、辐射强度、风向、风速

Fig. 3 Meteorological parameters: temperature, relative humidity, visibility, radiation intensity, wind direction and wind speed

径的气溶胶粒子所含 BC 质量比重如图 4 所示, BC 在 76 nm 粒子中所占质量百分比为 5.4%, 111 nm 为 10%, 138 nm 为 10.7%, 181 nm 占 6.7%, 表明 BC 在颗粒物中主要分布在 111 ~ 138 nm 之间. BC 质量比重整体比较低. Kuwata 等<sup>[40]</sup>在日本东京观测气溶胶 BC 质量百分比可高达 70%, 主要原因可能是其在东京的观测地点接近交通要道, 汽车排放尾气对 BC 贡献大, 同时观测期间为冬季, 有民用燃煤, 而本研究的观测地点远离交通排放源, 时处夏季, 无民用燃煤现象. 同时, 我国工业多用含硫煤炭, 所排放 BC 附着有大量  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  等无机物, 降低了 BC 在颗粒物中的质量分数<sup>[41]</sup>. 虽然颗粒物中所含黑碳质量比例较低, 但是含黑碳的颗粒物数较多, 76、111、138 和 181 nm 颗粒物中, 含黑碳颗粒物的质量分数分别为 51%、57%、70% 和 59%, 表明 BC 是大气中重要的凝

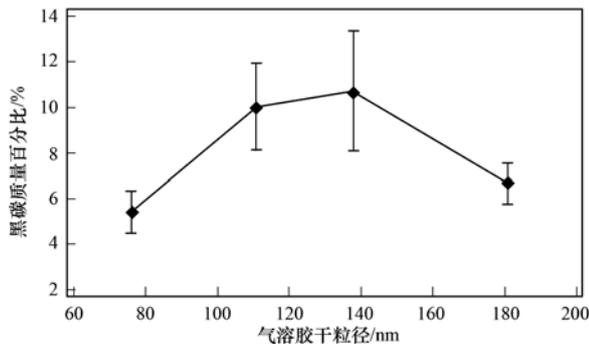


图4 气溶胶颗粒物所含黑碳质量百分比

Fig. 4 Mass fraction of black carbon in aerosol particle

核, 对大气颗粒物的数量有重要贡献.

颗粒物在大气中主要以两种形态存在: 内部混合和外部混合. 含不同化学组分的颗粒物有不同的密度, 可以根据以往的研究结果, 以颗粒物密度来大致确定颗粒物的主要化学组成. 在 BC 的组成中, 元素炭 (element carbon, EC) 为 BC 主要组成成分, EC 的密度相对较高, 范围在  $1.7 \sim 1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>[42]</sup>, 但是由于 BC 的多孔和不规则松散结构使得新鲜排放的 BC 密度大约为  $0.1 \sim 0.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>[41]</sup>, 同时也受颗粒物粒径大小、硫化物等含量影响. 故在实际外场观测中, 笔者认为密度小于  $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的质量峰为新鲜排放或轻微老化的 BC<sup>[43]</sup>.

图 5 所示的是观测期间常温下 76 ~ 181 nm 的干粒径密度扫描. 利用 Gaussian 模型对测得的数据进行拟合, 通过计算可得出各粒径颗粒物有效密度. 观测期间密度分布以单峰为主, 76 ~ 181 nm 粒径范围的城市气溶胶主要是由 BC、有机物、吸湿性硫酸盐和硝酸盐混合而成<sup>[44]</sup>,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的密度为  $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  左右. 图 5(a) 是一个比较典型的单峰密度分布 (9 月 15 日 14:00 76 nm), 即颗粒物的内部混合形态, 峰出现在密度为  $1.0 \sim 2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  之间, 峰值出现在  $\sim 1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 表明颗粒物可能含有为硫酸盐 (密度为  $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 和有机物 (密度为  $1.2 \sim 1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[45]</sup> 附着在黑碳核上的内混状态. 图 5(b) 呈明显的双峰分布 (2014 年 9 月 15 日 09:00 120 nm), 即外混状态. 主峰峰值为  $1.49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 表明是大部分有机物和一部分硫酸

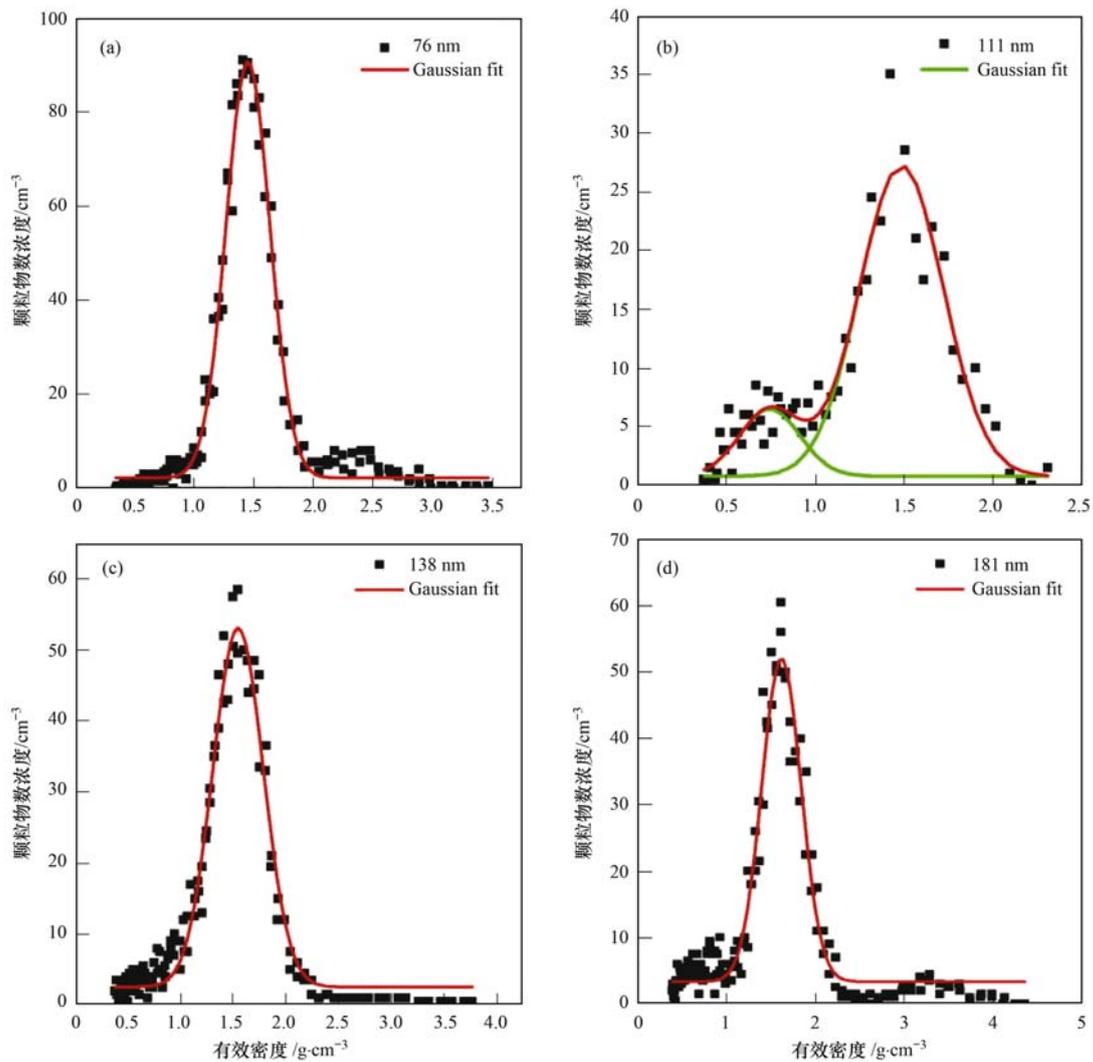


图5 颗粒物分粒径密度分布

Fig. 5 Typical density distributions for 76, 111, 138, and 181 nm particles

盐;同时主峰左边有一个比较小的峰,出峰位置为  $0.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,这与新鲜排放的黑炭或轻微部分老化的黑炭特征相吻合。

观测期间气溶胶主要以内混状态为主,观测到的少数双峰外部混合状态出现在 111 nm 和 138 nm, 111 nm 占 40%,而 138 nm 占 60%,BC 的峰密度在  $0.5 \sim 1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  之间,这表明新鲜排放黑炭主要集中在 138 nm 左右。Levy 等<sup>[43]</sup>在美国休斯敦观测到的新鲜排放的 BC 主要集中在  $150 \sim 240 \text{ nm}$ ,而本研究中 150 nm 以上粒径颗粒物并未观测到外混状态。可能由于夏天光化学反应活跃,BC 的老化速率较快,到达观测点的 BC 已经和硫酸盐、硝酸盐、有机物等充分混合,形成内混状态。

图 5 中 76 nm 和 181 nm 颗粒物密度大约在  $2.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $3.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  处有一个小峰,这可能是由于粒子带双电荷所引起的。据报道,根据颗粒物形态,

双电荷粒子经 APM 测量后,其密度大概为正常密度的  $1.3 \sim 1.7$  倍,主要原因为 APM 设计原理以粒子携带单电荷为前提,因而带多电荷粒子通过 APM 离心筛选后,测算出来的质量要比实际值偏大<sup>[46]</sup>。

图 6 表示的是观测期间不同粒径 (76、111、138 和 181 nm) 颗粒物密度随时间变化趋势图。除了降雨期间密度呈明显下降趋势(蓝色阴影部分),其他时段颗粒物密度没有显著的波动。76、111、138 和 181 nm 平均密度分别为  $1.44$ 、 $1.46$ 、 $1.50$  和  $1.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,可以看出随着颗粒物粒径增大,密度也逐渐增大。76、111 和 138 nm 粒径的颗粒物密度在  $1.21 \sim 1.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  之间,表明颗粒物中可能含有  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等无机物,与有机物以不同比例内混。而 181 nm 粒径颗粒物密度范围在  $1.53 \sim 1.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  之间,说明颗粒物以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等无机物为主,并含有少量的

有机物.

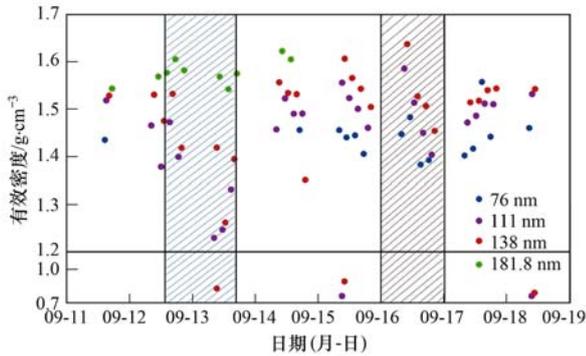


图 6 气溶胶颗粒物(76、111、138 和 181 nm)有效密度时间序列

Fig. 6 Temporal variation of the peak aerosol effective densities for 76, 111, 138, and 181 nm particles

由图 3 可以看出,9 月 16 日能见度低,为重度霾天. 结合后向轨迹图[图 7(a)],晴天时,气团来自日本海,绕过朝鲜半岛经东海进入南京,空气相对洁净;而控制霾天的气团来自于韩国忠清南道工业区,此工业区以汽车、石油产品、塑料、纸产品、钢铁板材、石油化学合成原料等工业为主. 大气能见度从 9 月 16 日 00:00 开始下降,09:00 达到最低值,在此期间,颗粒物密度有所上升. 将中流量采样器(HY100 型,青岛恒远)采得的 PM<sub>2.5</sub> 样品经离子色谱进行分析,颗粒物的化学组份如图 7(b)所示,图中分别展示了晴天与霾天颗粒物的化学组成,与晴天相比,霾天有机物含量由 48% 降低至 33%,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 却有明显的增长,因此霾天颗粒物密度明显大于晴天颗粒物密度.

图 8 表示了气溶胶颗粒物在经过 300℃ 高温加热过后,表面有机物与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 等无机物挥发后,剩下的颗粒物质量主要为 BC. 图 8(a)展示的是 9 月 11 日观测到的一组数据,在天气晴朗的情况下,在 300℃ 条件下挥发的有机物与无机物

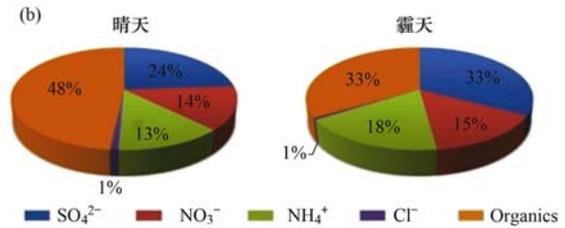
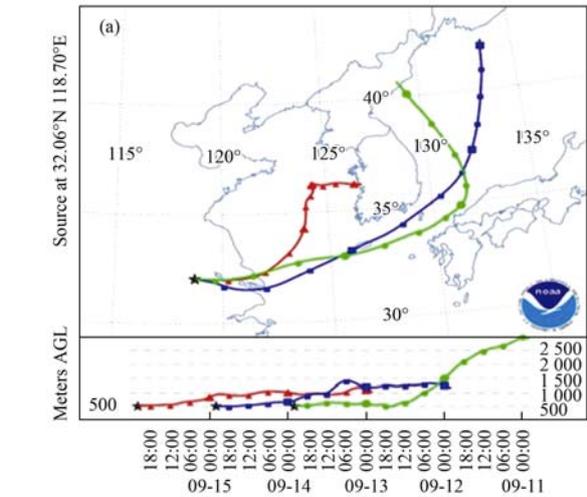
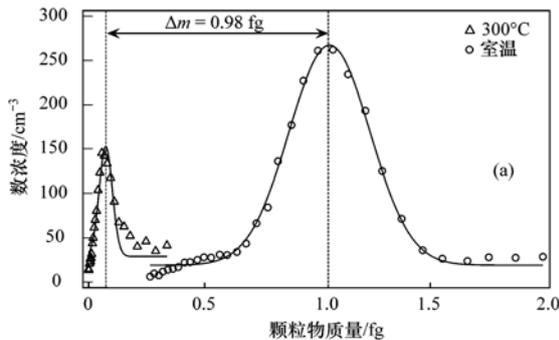


图 7 9 月 16 日的大气气团后向轨迹分析及晴天和霾天化学组份质量百分比

Fig. 7 Back-trajectories analysis on September 16 and chemical composition on clean day and hazy day

约占 92%,BC 所占比例为 8%. 图 8(b)是 9 月 12 日的一组数据,经过 9 月 12 日的降雨过程,BC 在颗粒物中所占比例增加至 13%,可能是由于在降雨过程中,雨水的冲刷会使颗粒物浓度下降,导致降雨时(后)新鲜排放的 BC 占空气中悬浮颗粒物的相对比例增高,颗粒物密度下降.

### 2.3 气溶胶云凝结活性特征

根据 CCNC 和 CPC 所得数据分别对几个特定粒径(76、111、138 和 181 nm)在给定某一过饱和度和下的活化率进行计算,再对同一粒径下的活化率以 sigmoidal 函数进行拟合,拟合结果如图 9 所示.

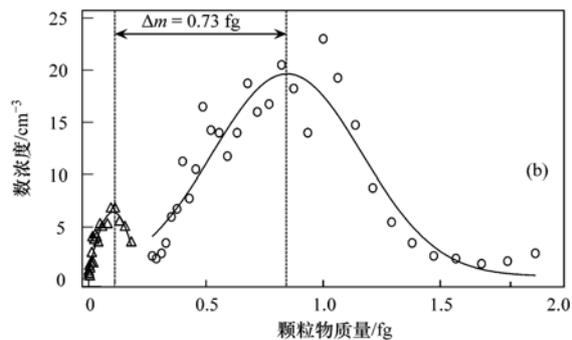


图 8 气溶胶颗粒物加热前后质量分布

Fig. 8 Aerosol particle mass distribution before and after heating

在某一粒径下活化率为 50% 时的过饱和度为临界过饱和度 ( $SS_c$ ), 可以认为某一个粒径下的颗粒物在过饱和度大于  $SS_c$  时完全活化. 由图 9 可知, 不同粒径的拟合曲线差别明显. 在观测期间 76、111、138 和 181 nm 颗粒物的  $SS_c$  分别为 0.25、0.13、0.06 和 0.015. 对于小粒径颗粒物 (76 nm) 在过饱和度小于 0.1% 时几乎不活化, 而对于大颗粒物 (138 和 181 nm) 在  $SS_c$  低于 0.1 时就趋近于全部活化. 在图 9 中除了 76 nm 最终活化率没有达到 1, 大颗粒物活化率均接近全部活化, 说明颗粒物内混了一些高吸湿性的物质.

图 10 分别展示了颗粒物在晴天、霾天和雨天

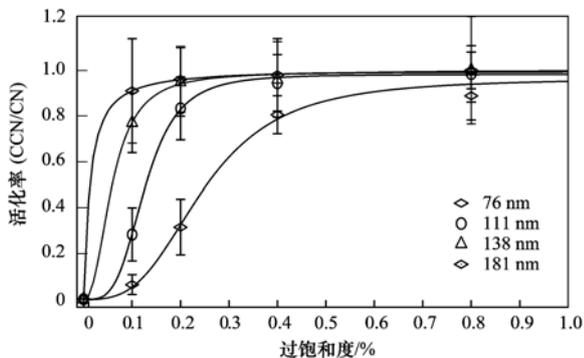


图 9 观测期间颗粒物 (76、111、138 和 181 nm) 云凝结核活性曲线

Fig. 9 CCN activation curves of particles (76, 111, 138, and 181 nm) during the observation period

的 CCN 活化谱图和颗粒物分粒径临界过饱和度. 从图 10(d) 可以看出整体趋势是颗粒物临界过饱和度随着粒径的增大而逐渐减小. 晴天时, 76、111、138 和 181 nm 临界过饱和度分别为 0.25%、0.12%、0.08% 和 0.02%; 而在雨天, 颗粒物的临界过饱和度最高, 分别为 0.26%、0.14%、0.07% 和 0.03%; 霾天最低, 临界过饱和度降低为 0.22%、0.12%、0.05% 和 0.02%, 说明霾天颗粒物最易活化为 CCN, 雨天颗粒物较难活化. 这与上文中气溶胶密度与化学成分的观测结果一致, 霾天颗粒物中无机盐含量相对较高, 而雨天 BC 含量相对增加. 同时, 由图 10(d) 可以看出, 在气溶胶颗粒物粒径较小时, 雨天、晴天和霾天的临界过饱和度依次降低, 较为明显; 而在颗粒物粒径较大时, 其临界过饱和度差距不大. 这是由于颗粒物在粒径较小时, 其化学组分对颗粒物的云凝结核活性影响较大, 而在粒径较大的时候, 颗粒物已经充分老化, 化学成分接近, 因此此时影响颗粒物云凝结核活性的主要因素为颗粒物粒径. 晴天、雨天和霾天的  $\kappa$  平均值分别为 0.37、0.29、0.39,  $\kappa$  值越大, 吸湿性越强. 整个观测期间  $\kappa$  平均值为 0.35, 这与珠三角的观测值 ( $0.34 \pm 0.11$ )<sup>[47]</sup> 基本一致, 但比北京的测量值 ( $0.31 \pm 0.08$ )<sup>[17]</sup> 及文献 [48, 49] 中建议的内陆地区的  $\kappa$  值 (0.3) 略高, 表明本研究观测点气溶胶的吸湿性较强.

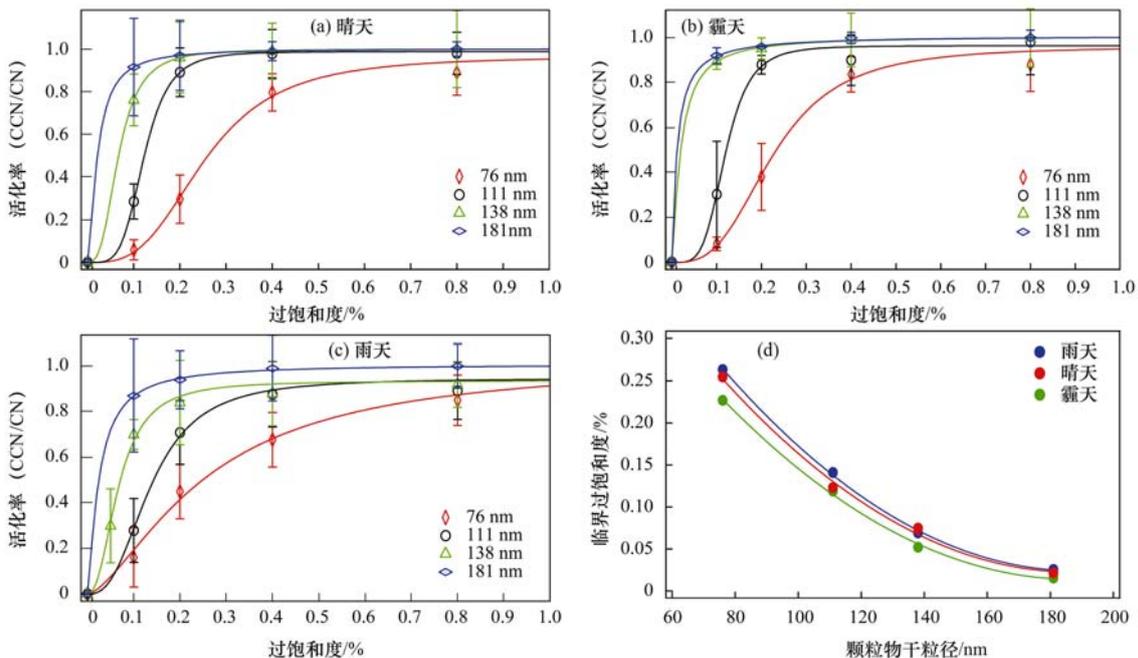


图 10 晴天、霾天和雨天云凝结核活性曲线和临界过饱和度对干粒径曲线

Fig. 10 CCN activation curves and curves of critical supersaturation vs. particle size on clear, hazy and rainy days

### 3 结论

(1) 观测期间大气颗粒物主要以内混状态存在,76、111、138 和 181 nm 颗粒物的平均密度分别为 1.44、1.46、1.50 和 1.58  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在少数情况下观测到颗粒物的外混状态,主要集中在 111 nm 和 138 nm。

(2) BC 在 76、111、138 和 181 nm 颗粒物中所占的质量分数分别为 5.4%、10.0%、10.7% 和 6.6%,BC 主要集中在 111 nm 和 138 nm 之间,整体含量较低,但是含有黑碳核的气溶胶颗粒物分别占 51%、57%、70% 和 59%,表明 BC 是大气中重要的凝结核,对大气颗粒物的数量有重要贡献。

(3) 76、111、138 和 181 nm 颗粒物的临界过饱和度分别为 0.25%、0.13%、0.06% 和 0.015%。气溶胶颗粒物在晴天、雨天、霾天的吸湿性系数  $\kappa$  分别为 0.37、0.29、0.39,化学组成对气溶胶颗粒物的云凝结核活性有较大影响。

#### 参考文献:

- [ 1 ] US Environmental Protection Agency ( US EPA ). How air pollution affects the view[R]. EPA-456/F-06e001, 2006.
- [ 2 ] Novakov T, Ramanathan V, Hansen J E, *et al.* Large historical changes of fossil-fuel black carbon aerosols [ J ]. *Geophysical Research Letters*, 2003, **30** ( 6 ): 1324, doi: 10.1029/2002GL016345.
- [ 3 ] Ito A, Penner J E. Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000 [ J ]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, **19** ( 2 ): GB2028, doi: 10.1029/2004GB002374.
- [ 4 ] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [ J ]. *Nature Geoscience*, 2008, **36** ( 1 ): 335-358.
- [ 5 ] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [ J ]. *Nature*, 2001, **409** ( 6821 ): 695-697.
- [ 6 ] Lammel G, Novakov T. Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles [ J ]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29** ( 7 ): 813-823.
- [ 7 ] Petzold A, Gysel M, Vancassel X, *et al.* On the effects of organic matter and sulphur-containing compounds on the CCN activation of combustion particles [ J ]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5** ( 12 ): 3187-3203.
- [ 8 ] Dusek U, Reischl G P, Hitznerberger R. CCN activation of pure and coated carbon black particles [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** ( 4 ): 1223-1230.
- [ 9 ] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes [ J ]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34** ( 13 ): L13801, doi: 10.1029/2007gl029979.
- [ 10 ] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [ J ]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7** ( 8 ): 1961-1971.
- [ 11 ] Lambe A T, Onasch T B, Massoli P, *et al.* Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA) [ J ]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** ( 17 ): 8913-8928.
- [ 12 ] Wong J P S, Lee A K Y, Slowik J G, *et al.* Oxidation of ambient biogenic secondary organic aerosol by hydroxyl radicals: effects on cloud condensation nuclei activity [ J ]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38** ( 22 ): L22805.
- [ 13 ] Chang R Y W, Liu P S K, Leaitch W R, *et al.* Comparison between measured and predicted CCN concentrations at Egbert, Ontario: Focus on the organic aerosol fraction at a semi-rural site [ J ]. 2007, **41** ( 37 ): 8172-8182.
- [ 14 ] Raymond T M, Pandis S N. Cloud activation of single-component organic aerosol particles [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107** ( D24 ): AC16- 1-AAC16- 8, doi: 10.1029/2002JD002159.
- [ 15 ] Raymond T M, Pandis S N. Formation of cloud droplets by multicomponent organic particles [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** ( D15 ): 4469, doi: 10.1029/2003JD003503.
- [ 16 ] Broekhuizen K, Kumar P P, Abbatt J P D. Partially soluble organics as cloud condensation nuclei: role of trace soluble and surface active species [ J ]. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31** ( 1 ): L01107, doi: 10.1029/2003GL018203.
- [ 17 ] Bilde M, Svenningsson B. CCN activation of slightly soluble organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase [ J ]. *Tellus B*, 2004, **56** ( 2 ): 128-134.
- [ 18 ] Kuwata M, Kondo Y, Miyazaki Y, *et al.* Cloud condensation nuclei activity at Jeju Island, Korea in spring 2005 [ J ]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8** ( 11 ): 2933-2948, doi: 10.5194/acp-8-2933-2008.
- [ 19 ] Moore R H, Ingall E D, Sorooshian A, *et al.* Molar mass, surface tension, and droplet growth kinetics of marine organics from measurements of CCN activity [ J ]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35** ( 7 ): L07801, doi: 10.1029/2008GL033350.
- [ 20 ] Padró L T, Tkacik D, Latham T, *et al.* Investigation of cloud condensation nuclei properties and droplet growth kinetics of the water-soluble aerosol fraction in Mexico City [ J ]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115** ( D9 ): D09204, doi: 10.1029/2009JD013195.
- [ 21 ] 徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 等. 南京北郊春季气溶胶吸湿性分析 [ J ]. *环境科学*, 2015, **36** ( 6 ): 1911-1918.
- [ 22 ] 王轩. 气溶胶吸湿特性研究 [ D ]. 北京: 中国环境科学研究院, 2010.
- [ 23 ] Liu P F, Zhao C S, Göbel T, *et al.* Hygroscopic properties of aerosol particles at high relative humidity and their diurnal variations in the North China Plain [ J ]. *Atmospheric Chemistry*

- and Physics, 2011, **11**(7): 3479-3494.
- [24] Yin Z, Ye X N, Jiang S Q, *et al.* Size-resolved effective density of urban aerosols in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **100**: 133-140.
- [25] Tan H B, Yin Y, Gu X F, *et al.* An observational study of the hygroscopic properties of aerosols over the Pearl River Delta region [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 817-826.
- [26] 韩冰雪, 张国华, 毕新慧, 等. 广州城区夏季大气颗粒物数浓度谱分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(2): 198-204.
- [27] 赵永欣, 牛生杰, 吕晶晶, 等. 2007 年夏季我国西北地区云凝结核的观测研究 [J]. *高原气象*, 2010, **29**(4): 1043-1049.
- [28] 陈晨, 胡敏, 吴志军, 等. 四川乡村点新粒子生成特征及其对云凝结核数浓度的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(11): 2764-2772.
- [29] 李琦, 银燕, 顾雪松, 等. 南京夏季气溶胶吸湿增长因子和云凝结核的观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 337-346.
- [30] Chung C E, Ramanathan V, Kiehl J T. Effects of the South Asian absorbing haze on the Northeast Monsoon and surface-air heat exchange [J]. *Journal of Climate*, 2002, **15**(17): 2462-2476.
- [31] Leng C P, Cheng T T, Chen J M, *et al.* Measurements of surface cloud condensation nuclei and aerosol activity in downtown Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **69**: 354-361.
- [32] Rose D, Gunthe S S, Mikhailov E, *et al.* Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(5): 1153-1179, doi: 10.5194/acp-8-1153-2008.
- [33] Pruppacher H R, Klett J D. *Microphysics of clouds and precipitation* [M]. Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. 954.
- [34] Kondo Y, Komazaki Y, Miyazaki Y, *et al.* Temporal variations of elemental carbon in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**(D12): D12205, doi: 10.1029/2005JD006257.
- [35] Kondo Y, Sahu L, Kuwata M, *et al.* Stabilization of the mass absorption cross section of black carbon for filter-based absorption photometry by the use of a heated inlet [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, **43**(8): 741-756.
- [36] Kuwata M, Kondo Y, Mochida M, *et al.* Dependence of CCN activity of less volatile particles on the amount of coating observed in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D11): D11207, doi: 10.1029/2006JD007758.
- [37] Wehner B, Philippin S, Wiedensohler A. Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, **33**(7): 1087-1093.
- [38] Lei W F, Zhang R Y, Tie X X, *et al.* Chemical characterization of ozone formation in the Houston-Galveston area: A chemical transport model study [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D12): D12301, doi: 10.1029/2003JD004219.
- [39] Draxler R R, Hess C D. Description of the HYSPLIT\_4 modeling system [R]. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, Maryland: Silver Spring, 1997.
- [40] Kuwata M, Kondo Y, Takegawa N. Critical condensed mass for activation of black carbon as cloud condensation nuclei in Tokyo [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**(D20): D20202, doi: 10.1029/2009JD012086.
- [41] Zhang R Y, Khalizov A F, Pagels J, *et al.* Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(30): 10291-10296.
- [42] Bond T C, Bergstrom R W. Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(1): 27-67, doi: 10.1080/02786820500421521.
- [43] Levy M E, Zhang R Y, Khalizov A F, *et al.* Measurements of submicron aerosols in Houston, Texas during the 2009 SHARP field campaign [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2013, **118**(18): 10518-10534. doi: 10.1002/jgrd.50785.
- [44] Hu M, Peng J F, Sun K, *et al.* Estimation of size-resolved ambient particle density based on the measurement of aerosol number, mass, and chemical size distributions in the winter in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(18): 9941-9947.
- [45] Kostenidou E, Pathak R K, Pandis S N. An algorithm for the calculation of secondary organic aerosol density combining AMS and SMPS data [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, **41**(11): 1002-1010, doi: 10.1080/02786820701666270.
- [46] Tajima N, Sakurai H, Fukushima N, *et al.* Design considerations and performance evaluation of a compact aerosol particle mass analyzer [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, **47**(10): 1152-1162.
- [47] Rose D, Nowak A, Achtert P, *et al.* Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China - Part 1: size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(7): 3365-3383.
- [48] Gunthe S S, Rose D, Su H, *et al.* Cloud condensation nuclei (CCN) from fresh and aged air pollution in the megacity region of Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(21): 11023-11039.
- [49] Jurányi Z, Gysel M, Weingartner E, *et al.* A 17 month climatology of the cloud condensation nuclei number concentration at the high alpine site Jungfraujoch [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**(D10): D10204, doi: 10.1029/2010JD015199.

## CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013 .....	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer .....	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing .....	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing .....	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Chongqing Urban Areas .....	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles .....	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen .....	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO <sub>2</sub> and δ <sup>13</sup> C(CO <sub>2</sub> ) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China .....	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period .....	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water .....	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing .....	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China .....	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS .....	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island .....	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility .....	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan .....	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province .....	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City .....	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China .....	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang .....	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan .....	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City .....	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments .....	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing .....	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China .....	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea natallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay .....	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu .....	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiahua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae .....	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus .....	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water .....	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process .....	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide .....	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing .....	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants .....	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor .....	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron .....	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter .....	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source .....	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System .....	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppe .....	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin .....	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution .....	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots .....	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors .....	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains .....	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis .....	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock .....	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic .....	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles .....	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration .....	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

# 《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 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	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