

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	
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	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)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
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	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
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	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	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)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
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	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
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	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)
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	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
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	赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
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	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)
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	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)
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	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
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	崔海, 张亚红 (1507)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
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	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比

庞博^{1,2}, 吉东生^{2*}, 刘子锐², 朱彬¹, 王跃思^{1,2}

(1. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 南京 210044;
2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层与大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在线精确测量大气细颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)是研究碳质气溶胶形成和来源解析的重要科学基础。在线测定仪器选取不同的升温程序可能导致 OC 和 EC 观测数据差异,造成对研究结果的误判。对比分析在线 OC/EC 分析仪最常使用的 RT-Quartz(R 法)、NIOSH 5040(N 法)和 Fast-TC(F 法)这 3 种温度协议下获得的 OC 和 EC 实际观测结果,结合北京空气污染程度,讨论了 3 种分析程序观测结果的异同。结果表明,3 种分析程序对 TC(TC = OC + EC)、OC 和 EC 的测量均无显著性差异,但存在一定偏差。对 TC 的测量,R 法比 N 法低 5%,比 F 法高 1%;对 OC 的测量,R 法比 N 法低 9%,比 F 法高 1%;对 EC 的测量,R 法比 N 法高 20%,比 F 法低 11%,其中 R 法温度协议在不同空气质量下对 TC、OC 和 EC 测量的变异系数均小于 N 法和 F 法。使用 R 法的在线分析与小流量 PM_{2.5}石英膜采样-离线分析所测定的 TC、OC 和 EC 结果的线性拟合斜率分别为 1.21、1.14 和 1.35, R_{TC}^2 、 R_{OC}^2 和 R_{EC}^2 分别为 0.99、0.99 和 0.98; R 法测定的 EC 浓度显著低于多角度吸收光度计(MAAP)测定的 BC 浓度。当 BC < 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,EC/BC 为 0.39,而当 BC > 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,EC/BC 为 0.88。EC 与 BC 变化趋势相近,但浓度值存在系统误差。

关键词: 膜采样-离线分析; 在线分析; 有机碳; 元素碳; 黑碳; 温度协议

中图分类号: X513; X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1230-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.006

Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles

PANG Bo^{1,2}, JI Dong-sheng^{2*}, LIU Zi-rui², ZHU Bin¹, WANG Yue-si^{1,2}

(1. Collaboration Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Accurate measurement of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in atmospheric fine particulate is an important scientific basis for studying the formation and source apportionment of carbonaceous aerosol. The selection of different analysis programs will lead to difference in the OC and EC concentrations, and further result in the misjudgment of the results. The OC and EC concentrations observed using three temperature protocols including RT-Quartz (R), NIOSH 5040 (N) and Fast-TC (F) were compared and analyzed in combination with the degree of air pollution in Beijing. The results showed that there was no significant difference in the TC (TC = OC + EC), OC and EC concentrations observed using R, N and F protocols and certain deviation was found among the TC (TC = OC + EC), OC and EC concentrations. For TC, the results observed using R protocol were 5% lower than those using N protocol; but 1% higher than those using F protocol. For OC, the results obtained using R were 9% lower than those using N protocol and 1% higher than those using F protocol. For EC, the results obtained using R were 20% higher than those using N protocol and 11% lower than those using F protocol. The variation coefficients for TC, OC and EC obtained based on R protocol were less than the other two temperature protocols under different air quality degrees. The slopes of regression curves of TC, OC and EC between on-line analysis using R protocol and off-line analysis were 1.21, 1.14 and 1.35, respectively. The correlation coefficients of TC, OC and EC were 0.99, 0.99 and 0.98, respectively. In contrast with the Black carbon (BC) concentrations monitored by multi-angle absorption spectrophotometer (MAAP), the EC concentrations measured by on-line OC/EC analyzer using R protocol were obviously lower. When the BC concentrations were less than or equal to 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, the EC/BC ratio was 0.39. While the EC/BC ratio was 0.88, when the BC concentrations were greater than 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The variation trends of EC and BC concentrations were similar, while systematic error existed between the results obtained using those two instruments.

Key words: filter sampling off-line analysis; on-line analysis; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); black carbon (BC); temperature protocol

收稿日期: 2015-09-29; 修订日期: 2015-11-30

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05020501, XDB05030203); 北京市自然科学基金项目(8142034)

作者简介: 庞博(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: pangbo@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jds@mail.iap.ac.cn

有机碳(OC)和元素碳(EC)是大气颗粒物中的重要组成部分^[1~3],其更是大气细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,约占我国城市大气PM_{2.5}质量浓度的20%~50%^[4,5],对全球气候、空气质量和人体健康起到重要作用^[6~8],因此在气候变化与大气环境研究领域引起了广泛关注。由于OC和EC具有多种存在形式,其化学性质和光学特性具有明显不同,精确地测定大气中的OC和EC是大气环境研究中的重点和难点^[9],因此明确不同采样和分析方法测量的差异对改善碳质气溶胶观测,进而更好地解释OC和EC的来源^[10],降低模式模拟验证的不确定性^[11],促进标准方法的建立等具有重要意义。

当前,国内外已经开展了大量对大气颗粒物中OC和EC测量方法的比对研究工作,例如使用IMPROVE-A和NIOSH两种温度协议测得的TC差异较小^[12],但在OC和EC的观测上存在较大的差异^[13,14];热光透射法(TOT)和热光反射法(TOR)两种方法对EC的测量误差近似等于焦化碳(OPC)的浓度^[15];Maenhaut等^[16]发现IMPROVE_TOR和NIOSH_TOT对EC的测量比值与污染物来源有关,当样品来源为木材燃烧时,由于含有更多的OPC导致该比值显著升高。尽管国内外已对OC和EC测量方法开展大量研究,但针对我国当前大气细颗粒物来源解析技术工作开展的现状(不同地区采用不同类型的采样器,多种样品分析技术并存)^[17~19]、浓度水平和来源(高浓度、来源复杂)^[20]进行的OC和EC采样分析和综合比对并不多见。另外,已有研究大多是针对TOT和TOR的对比,而对TOT不同温度协议导致观测结果的差异研究较少^[21,22],尤其是当前广泛使用的是N法和R法,其对OC和EC测量差异的认知尚不全面,特别是对于Sunset公司推荐使用的F法更是鲜见报道,因此OC和EC监测方法之间的可比性和可靠性的建立仍需大量比对研究的理论支撑。

国家环境保护部于2007~2013年期间先后发布了《总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法》^[23]、《中华人民共和国国家环境保护标准》^[24]和《大气颗粒物来源解析技术指南(试行)》,用于规范大气颗粒物的样品采集与其化学组分分析,并明确指出不同流量的采样器会对气溶胶样品采集造成影响,因此要强化样品采集和分析的技术要求,做到科学规范。但由于OC和EC没有明确的分割点^[25],在实验室模拟大气中OC和EC样品并研发出“真实”的OC和EC标准品是不可能的,只能采

用蔗糖和邻苯二甲酸氢钾标准品代替,因此无法确定OC和EC的绝对准确度,仅能通过确定各方法或仪器精密度的方式相互比较验证,在通常情况下,是采用并行采样器采样或者平行比对测量结果^[26]的方法。例如:Müller等^[27]同时对比了单颗粒黑碳吸收光度计(PSAP)和黑碳仪对BC的监测差异,Cheng等^[28]两两对比了NIOSH、IMPROVE-A和EUSAAR这3种温度协议对OC和EC的测量差异,付强等^[29]分别将大流量和中流量采样器与安德森PM₁₀采样器进行对比,探讨测量偏差。

自2012年10月开始,中国科学院开展中国科学院战略性先导科技专项(B类)“大气灰霾成因与控制”工作,其中大气气溶胶中OC和EC监测方法的比对工作是项目实施过程中数据质量保证的重要环节,也为各区域数据对比提供依据。本文对比分析了使用在线OC/EC分析仪3种温度协议获得监测结果的差异,并结合北京空气污染程度研究了TC、OC和EC的数据分布特征;此外,分析了在线测量所获得的TC、OC和EC结果与膜采样-离线测量结果的异同并解释其原因;最后,比对了同时采用MAAP测定BC浓度与在线OC/EC分析仪测定EC浓度的差异和可能的原因。

1 材料与方法

1.1 实验站点与样品采集和储存

采样点选在北京市海淀区北土城西路大气物理研究所铁塔分部内一处二层建筑楼顶(距地7 m高),切割头离楼顶约1.5 m,楼顶为水泥铺盖,部分用橡胶覆盖,不易起尘,采样点周围主要是公路,无大的工业源。采样前对采样用的石英纤维滤膜(Whatman, UK, 47 mm)及包裹石英膜的铝箔纸进行预处理,在马弗炉内500℃状态下加热4 h以除去石英膜上的有机物。采样结束后,石英膜用铝箔包好,保存在-4℃冰箱冷藏室内待分析。

1.2 实验设计

对比在线OC/EC分析仪在R法、N法和F法下的测定差异,选取2014年11月27日~12月12日的数据对比R法和F法,以及2014年12月13~19日的数据对比R法和N法。因为实验仪器数量的限制不能满足3台仪器同步观测,但于是以同一温度协议R法为标尺进行对比,且观测时间均为采暖期,污染源相对稳定,因此观测时间的差异不会对评估结果产生显著影响。为保证观测数据真实有效,将两台仪器的观测数据进行对比实验,在同一采

样点同时采用 R 法时,两台仪器对 TC、OC 和 EC 观测的相关系数高达 0.99,相对误差在 0.1% 与 0.4% 之间,绝对误差低于检测限 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,且实验过程中两台仪器同时进行标定和维护,因此当使用不同分析方法时两台仪器观测的结果能进行对比,数据真实有效。

对比不同采样方法对 OC 和 EC 的观测差异,在实验设计中使用美国热电公司生产的流量 $V = 16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的采样器 Partisol 2025i 采集北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,该仪器共储存 16 个滤膜盒并能根据设定的时间自动更换,在无人工干预的情况下进行连续 1 周的采样。采样时间为 2014 年 11 月 17 ~ 23 日。采样后使用 DRI 2001A OC/EC 分析仪测定其中 OC/EC 组分,并与同时段在线 OC/EC 分析仪的监测结果对比。

对比美国热电公司生产的 5012 型多角度吸收光度计 (Multi-Angle Absorption Photometer, MAAP) 对 BC 的观测与在线 OC/EC 分析仪对 EC 的观测差异,选取观测时间为 2014 年 11 月 27 日 ~ 12 月 12 日的 BC 和 EC 数据。MAAP 同时测量 BC 对光的吸收和散射,通过校正系数折算出气溶胶中 BC 的浓度。MAAP 将光吸收和光散射两种技术结合在一起,消除了散射作用对测量结果的干扰,增加了 BC 数据的可靠性。

1.3 分析仪器与方法

采用美国沙漠所研制的 DRI 2001A OC/EC 分析仪对膜采样后样品中的 OC/EC 浓度进行测定,该仪器采用 IMPROVE-A 温度协议,温度参数设定如表 1。在热光炉中,先通入纯 He,在无氧的情况下逐步加热所采集样品,使样品中 OC (OC1、OC2、OC3 和 OC4) 挥发并形成 OPC,再通 2% O_2 /98% He 混合气,在有氧的情况下继续加热,使样品中的 OPC 和 EC (EC1、EC2 和 EC3) 氧化分解。最终定义 $\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OPC}$, $\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OPC}$ 。在每个样品分析末尾会注入 5% 的 CH_4 /He 标准混合气作为内标,内标由一个带有 1 mL 样品环的恒温 (40°C) 卡尔阀注入,以保证每次注入气体体积恒定。在实验期间,每天对仪器进行检漏,当样品炉压力在 15 s 内变化 $\leq 0.01 \text{ psi}$ 视为不漏气,每天进样分析前高温烘烤样品炉 10 min 除尽残留杂质气体,使用 CH_4 /He 进行校准,保证初始和最终 FID 信号漂移在 $\pm 3\%$ 以内、校准峰面积相对偏差在 $\pm 5\%$ 以内。每个样品进行 2 次平行样分析,每分析 10 个样品抽取第一个进行重复分析,确

保前后两次测量误差在 10% 以内再进行后续样品分析。每周进行流量平衡校准和仪器外部标定,量取 5 ~ 20 μL 蔗糖标准溶液加载于空白膜片上,分析蔗糖标液峰面积,并与 CH_4 标峰面积比较,验证 CH_4 标气标定的准确性^[30]。

采用美国 Sunset 公司制造的 Model-4 型全自动半连续式在线热光法 OC/EC 分析仪对样品中 OC/EC 的浓度进行分析。首先以纯 He 为载气,在无氧环境下按梯度逐级升温,该过程生成 OC (部分碳化 OPC); 再换成 2% O_2 /98% He 的混合气,温度逐步加热至规定温度。这两个步骤中所产生的分解产物均经过 MnO_2 氧化炉被转化为 CO_2 ,然后用非红外色散法 (NDIR) 定量检验。在整个实验过程中都有一束激光照在采样膜上,在 OC 碳化时该激光的透射光的强度会逐渐减弱,当透射光的强度恢复到起始强度时定义为 OC/EC 分割点。在每个样品分析结束后,定量 CH_4 标样自动进入系统作为内标,用 CH_4 标准峰定量样品分析结果并校正 NDIR 在每个样品分析过程中可能发生的漂移。该仪器检测限为 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,精确度 $> 95\%$,时间分辨率为 1 h。实验前进行清炉操作和系统空白值分析,保证样品中 OC/EC 浓度均低于仪器检测限。每周用 C 质量浓度为 $4.207 \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 的标准蔗糖溶液对仪器进行标定,每次标定进行 5 次,每次实测值和理论值的误差在 $\pm 5\%$ 以内。此外,每周对采样流量进行校准 (流量 $V = 8.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,误差 $\leq 5\%$),检查气瓶压力及更换采样滤膜^[31]。通常在线 OC/EC 分析仪采用的是经美国环保署认证的 N 法,也是目前美国唯一的由国家级研究机构 NIOSH 颁布的 DPM (Diesel Particulate Matter) OC/EC 的测量协议。而 R 法是 Sunset 公司研究推荐的温度协议,F 法是一种快速测定的温度协议,其原理是先利用光法测出 EC,再通氧升温测得 TC,TC 和 EC 的差值即为 OC。详细温度参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 R 法、N 法和 F 法的对比

目前应用于在线 OC/EC 分析仪上的有多种温度协议,其中包括美国 EPA 认证并广泛应用的 NIOSH 及其升级协议如 STN (Speciation Trends Network in the United States^[14])、ACE-Asia^[32]、HKUST-3^[33] 和 HKGL^[34],同时还有 Sunset 公司推荐使用的温度协议 R 法和快速测定温度协议 F 法。本文考虑到将来研究工作的需要仅对 Sunset 公司推

表 1 几种热光学方法温度协议参数¹⁾

Table 1 Summary of temperature protocol parameters for several thermal optical methods									
升温步骤	通气状态	IMPROVE-A		R 法		F 法		N 法	
		T/℃	RT/s	T/℃	RT/s	T/℃	RT/s	T/℃	RT/s
OC1	100% He	120	150 ~ 580	600	95			310	70
OC2		250	150 ~ 580	840	90			480	60
OC3		450	150 ~ 580					615	60
OC4		550	150 ~ 580					840	100
降温					25				40
EC1	2% O ₂ + 98% He	550	150 ~ 580	550	5			550	5
EC2		700	150 ~ 580	550	10			550	40
EC3		800	150 ~ 580	550	25			625	45
EC4				650	45	室温	10	700	45
EC5				870	115	850	240	755	45
EC6								850	120

1) T 为温度(temperature), RT 为反应时间(residence time)

荐的 3 种温度协议 R 法、N 法和 F 法进行对比。

2.1.1 N 法与 R 法的对比

如图 1 所示,R 法比 N 法测得的 OC 低 9%,EC 高 20%,TC 低 5%。两种温度协议对 TC 和 OC 测量的相关系数 $R^2 = 0.99$ ($P \leq 0.01$),对 EC 测量的相关系数 $R^2 = 0.89$ ($P \leq 0.01$),两种温度协议可通过线性拟合结果进行相互转化换算。利用数学统计软件 SPSS 分别从 TC、OC 和 EC 的观测数据中随机抽取 20 个组成样本进行双总体 t 检验,得 $|t|_{TC} = 0.24 < t_{0.01} = 2.626$, $|t|_{OC} = 0.78 < t_{0.01} = 2.626$, $|t|_{EC} = 2.11 < t_{0.01} = 2.626$,说明 R 法与 N 法对三者的观测没有显著性差异。N 法所测 OC 浓度高于 R 法,因为 N 法在惰性环境下依次按照 310、480、615 和 840℃ 这 4 种温度梯度逐级升温测量 OC,而 R 法在惰性环境下只有 600℃ 和 840℃ 两种温度梯度,因此 N 法升温梯度小于 R 法,使 OC 能够充分热解。

2.1.2 F 法与 R 法的对比

如图 2 所示,R 法比 F 法测得的 OC 高 1%,EC 低 11%,TC 高 1%。两种温度协议在 TC、OC 和 EC 测量上呈显著线性相关($R^2 = 0.99$, $P \leq 0.01$)。通过双总体 t 检验可知两种协议对 TC、OC 和 EC 的测量均无显著性差异。两种温度协议对 EC 测量的差异程度高于 TC 和 OC,因为 R 法的原理是先在只通 He 的惰性环境下逐级升温测得 OC,再通 2% 的 O₂ 测得 EC,但该温度协议是假定 EC 在惰性环境中具有足够的热稳定性,不会在 850℃ 以下发生变化,但有研究发现 EC 无需氧化性环境即可分解生成 OPC 并附着在样品上,使透光率降低,当通入 O₂ 后随着样品上 OPC 的减少使透光率升高,恢复到初始值后分析测定的 EC 才为样品中的 EC,因此当升温

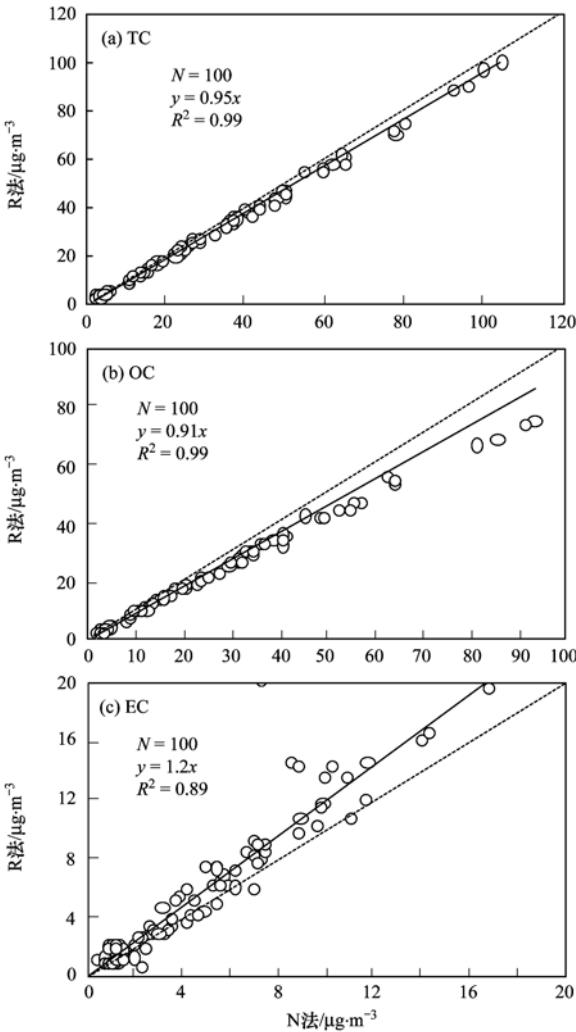


图 1 使用 N 法和 R 法的在线分析仪所测 TC、OC 和 EC 的对比
Fig. 1 Comparison of method N and R in measurement of TC, OC and EC using on-line analyzer

高达 850℃ 时,EC 提前解析被误判为 OC,因此对 EC 的测量产生负偏差。热光法中对于 OC 和 EC 的

分割点的判定十分重要,其受到升温速率、升温程序和采样膜上样品量的影响,当样品量较大时,原始透光率较低,OPC 的生成对透光率的影响不显著,因此分割点很难精确选取. 而 F 法是先利用光学方法测定 EC,再对样品进行氧化分解测得 TC,TC 和 EC 之差即为 OC,由于光学方法无需加热不会使 EC 提前解析,不存在 OPC 对分割点选取的影响,因此 EC 测量值较利用 R 法测量值高.

综上所述,在 TC 和 OC 的浓度测量上,3 种温度协议表现为 N 法 > R 法 > F 法,在 EC 的测量上为 N 法 < R 法 < F 法.

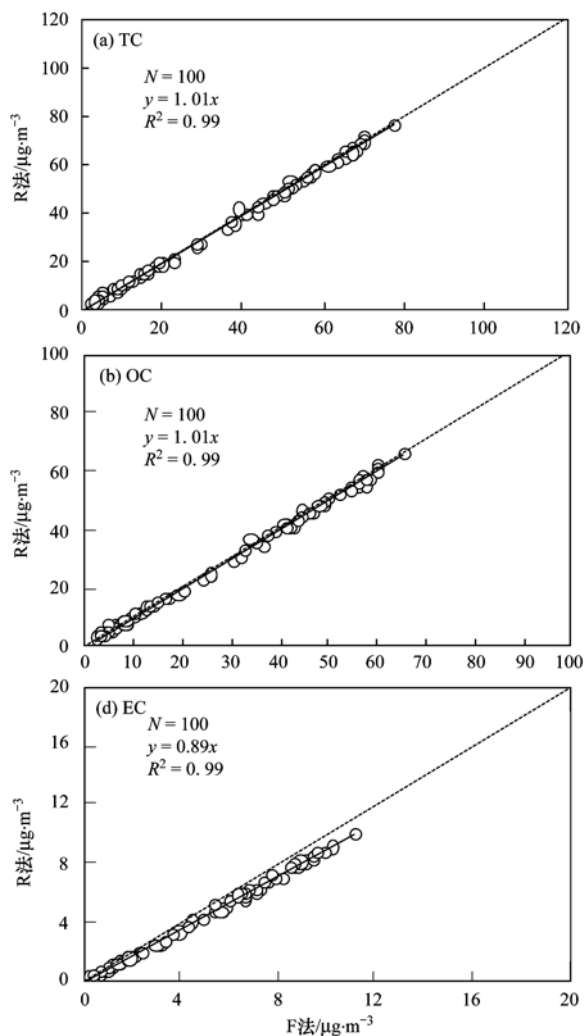


图2 分别使用 F 法和 R 法的在线分析仪所测 TC、OC 和 EC 的对比

Fig. 2 Comparison of method F and R in measurement of TC, OC and EC using on-line analyzer

2.1.3 针对不同污染程度(轻、中、重)采用不同温度协议(R 法、N 法和 F 法)的差异程度

按照 2012 年最新公布的《GB 3095-2012 环境空气质量标准》规定 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在 $0 \sim 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时

为优, $35 \sim 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 为良, $75 \sim 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 为轻度污染, $115 \sim 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 为中度污染, $150 \sim 250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 为重度污染, $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上为严重污染. 本研究定义优和良为清洁时段,轻度污染和中度污染为中度污染时段,重度污染和严重污染为重污染时段. 由于 N 法与 R 法、F 法和 R 法对 TC、OC 和 EC 测量值的差异在 2.1.1 节和 2.1.2 节已做讨论,在本节针对不同污染程度下 3 种温度协议的变异系数进行对比分析以判断每种温度协议测量的稳定性,变异系数用来对比不同程度或不同尺度的两组数据离散程度,不仅考虑变量值的离散大小,而且考虑了变量值平均水平的影响,克服了标准差只适用于相同程度样本比较的局限性.

如图 3 所示,N 法与 R 法在清洁时段对 TC、OC 和 EC 测量的变异系数分别为 52%、56%、48% 和

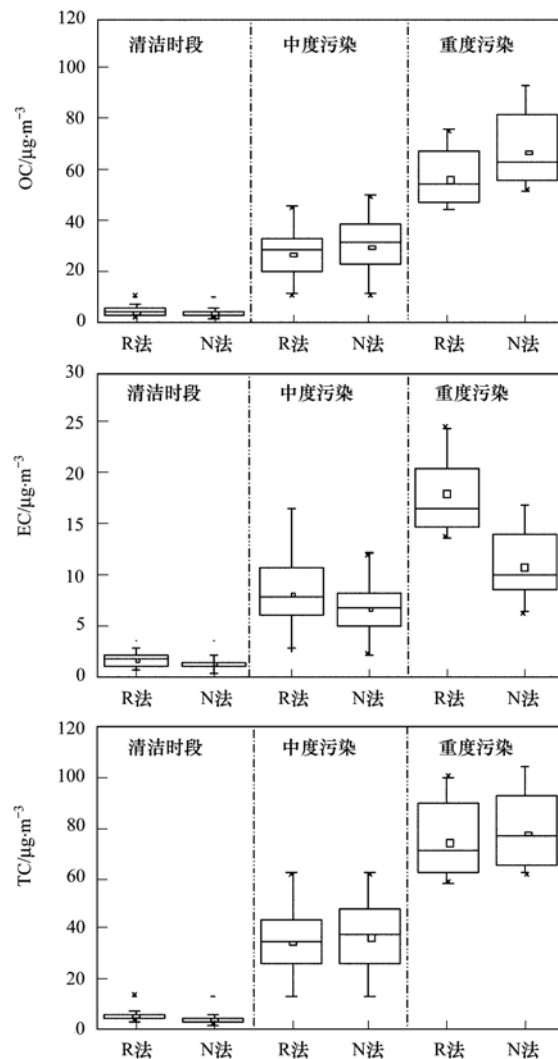


图3 R 法和 N 法在 3 种空气质量下测量结果比较

Fig. 3 Comparison of method R and N under the three kinds of air quality

39%、46%、36%,且前者较后者高 10%~13%,说明 R 法在清洁时段对 TC、OC 和 EC 的测量较 N 法稳定,然而在中度和重度污染时段,两者变异系数的差异在 1%~9%之间,除中度污染时段对 EC 的测量中 R 法较 N 法高 2%,其余均为 R 法的变异系数小于 N 法,由于 R 法变异系数小,表现较为稳定,因此 3 种污染程度下采用 R 法测量更为精确。同样,由图 4 可知 F 法与 R 法在清洁时段对 TC、OC 和 EC 测量的变异系数分别为 42%、40%、64%和 35%、33%、45%,F 法比 R 法高 7%~19%。然而在中度和重度污染时段,F 法仅比 R 法的变异系数高 2%~3%,且在重度污染时段下 F 法与 R 法对 TC、OC 和 EC 测量的变异系数均在 12%~19%之间,低于清洁时段和中度污染时段,说明重度污染时段两者测量不仅差异小且均很稳定。因此清洁时段和中度污染时段,R 法对 TC、OC 和 EC 的测量很稳

定,而重度污染时段,F 法与 R 法两种温度协议均可采用。对 2014 年北京空气质量进行统计可知 $PM_{2.5}$ 达到一级优天数为 93 d, $PM_{2.5}$ 导致的重污染天数为 45 d,因此北京空气质量大部分仍处于良好和中度污染时段,选用 R 法对北京 OC 和 EC 的测量更为快速、有效和稳定。

2.2 膜采样-离线分析与在线分析结果的差异

通过 2.1 节讨论得到 R 法是同 N 法和 F 法相比后最稳定可靠的方法,因此将在线分析仪使用 R 法进行观测并与膜采样-离线分析结果进行对比。如图 5 所示,膜采样-离线分析与在线分析对 OC 和 EC 的分析结果相关性良好但绝对量不同。膜采样-离线分析测得 OC 比在线分析结果高 14%,且线性回归趋势线与 1:1 的趋势线最为接近, R^2 为 0.99。而对于 EC 线性回归趋势线略偏离 1:1 的趋势线,两种方法 R^2 为 0.98,膜采样-离线分析观测的 EC

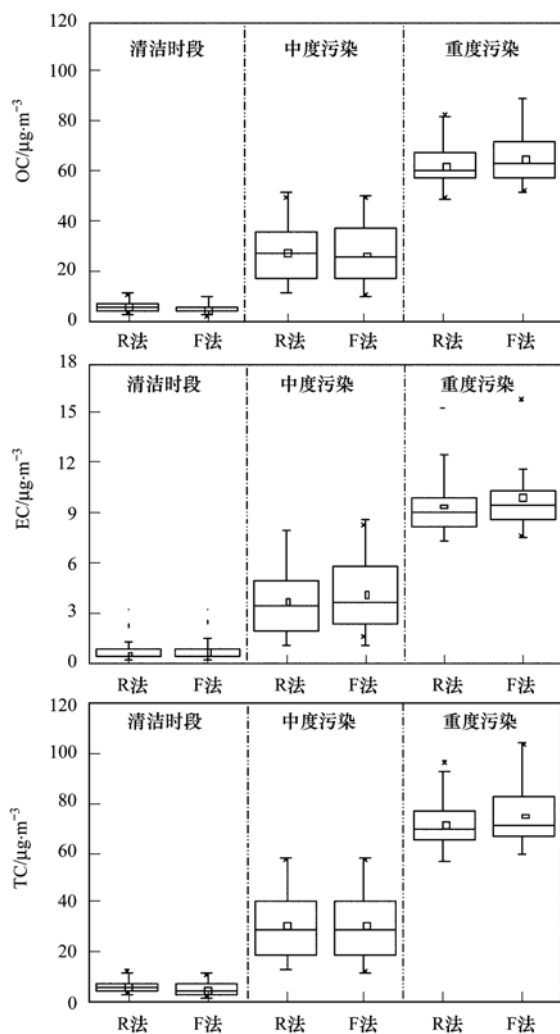


图 4 R 法和 F 法在 3 种空气质量下测量结果比较

Fig. 4 Comparison of method R and F under three kinds of air quality

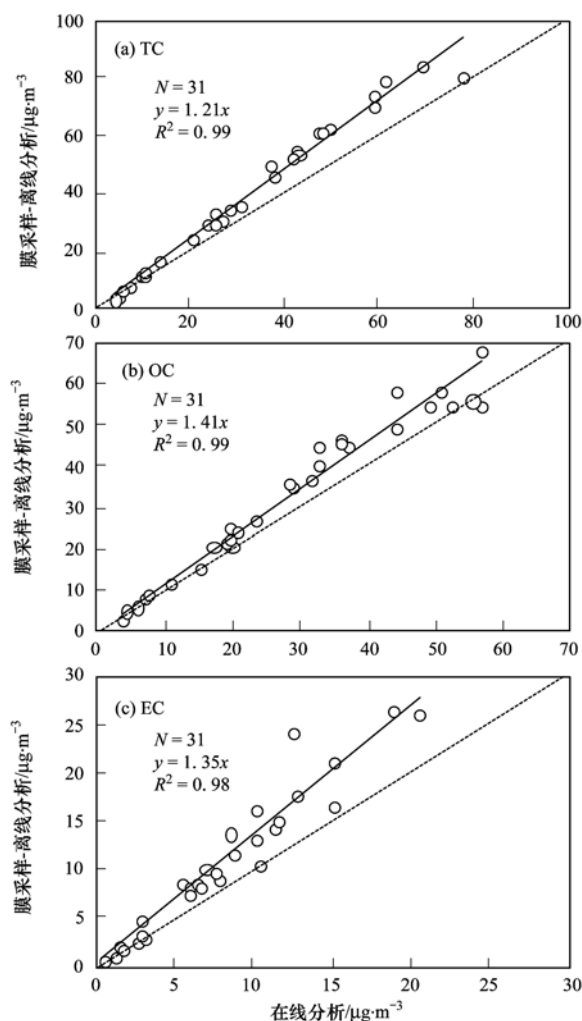


图 5 膜采样-离线分析结果与在线分析观测结果对比

Fig. 5 Comparison of analysis results obtained by filter sampling off-line analysis and on-line analysis

结果比在线分析高 35%.

膜采样-离线分析与在线分析结果的差异与仪器对 OPC 的校准方法、温度协议和前处理方法的不同导致 OC 和 EC 被高估或低估有关. 首先是 OPC 的校准方法^[35~37]不同,在惰性升温模式中,激光需穿透整个滤膜,因此其衰减程度和滤膜上生成的 OPC 浓度和滤膜厚度有关,然而反射光的衰减只和滤膜表面生成的 OPC 有关. 因此,TOT 的校正点滞后于 TOR,导致 TOT 测得 EC 偏低,OC 偏高. 第二是升温协议的差异,惰性环境下的最后一个升温过程通常是惰性环境下温度的峰值,这个峰值温度是在不同协议下影响 OC 与 EC 的分界的主要因素^[38, 39],若峰值温度太低,OC 的浓度值会因其不完全燃烧被低估;若峰值温度过高就会由于过度碳化(包括 EC 和 OPC)导致 OC 值被高估^[40]. 且峰值温度越高,OPC 的透射光衰减系数越大,OC 被高估程度增加,EC 被低估也越严重^[41],因此,TOT 的峰值温度(850℃)导致碳化已经完成并开始了 EC 的氧化分解逸出,TOR 的峰值温度为 550℃,碳化程度低. 程远^[41]的研究发现在都使用透射光修正的情况下,通过 IMPROVE-A 升温程序获取的 EC 值大约是 NIOSH 程序的 1.2~1.5 倍,如果生物质燃烧的影响比较显著,这个比值可能更大. 第三是与实验前没有对样品进行前处理(去除碳酸盐)有关,由于 TOT 法在惰性环境中温度可达 840℃,碳酸盐分解产生 CO₂ 并被判定为 OC,而 TOR 法在惰性环境下温度最高为 550℃,碳酸盐不易分解被判定为 EC,导致 TOR 测得 EC 高于 TOT,OC 低于 TOT. 以上 3 种原因使膜采样-离线分析高估 EC,在线分析高估 OC,但在线分析同样存在低估 OC 的现象,首先与管线设计有关,在线分析仪的进样管线较长,采样时气

溶胶所经过的转折处也比较多,大气颗粒物容易在采样过程损失使 OC 和 EC 被低估,尤其是 EC 在大气细颗粒物中浓度占比较低,使得气溶胶微粒损失对 EC 的影响较 OC 显著. 其次是在线分析仪加有溶蚀器(denuder),而膜采样-离线分析不使用 denuder,离线分析仪把膜采样中吸附的 VOCs 归为 OC,导致 OC 浓度被高估,产生采样正偏差,添加溶蚀器的在线分析仪不仅去除了 VOCs,又由于对 VOCs 的吸附破坏了半挥发物质原有的气-固平衡,造成颗粒物中固相半挥发物质转为气态,这些挥发出来的有机物同样会被溶蚀器吸附,使 OC 浓度被低估. 这也是最终导致在线分析测得 OC 低于膜采样-离线分析的主要原因.

此外,本文将观测结果与已有的研究结果进行了对比,如表 2 所示,膜采样-离线分析结果与在线结果在 TC 和 OC 测量上的对比结果分别为 0.96 和 0.84,与本文的 1.21 节和 1.14 节有所差异,而 EC 基本无差异. 这与采样器流量不同有关,已有的研究结果均采用流量为 1 m³·min⁻¹的大流量采样器;而不同流量采样器的捕集效率和表面流速均不同,采样器流量越大,表面流速越大,但总的捕集效率降低,且有机物蒸发速度加快^[42]. 研究表明大流量采集到的气溶胶浓度通常只有小流量的 70%~90%,平均为 82%左右^[17]. 因此流量为 1 m³·min⁻¹大流量采样器吸附的挥发性有机物(VOCs)低于 16.7 L·min⁻¹的采样器,在线结果与其对比时因 denuder 吸附 VOCs 导致 OC 被低估的程度小,OPC 的校准方法、温度协议和前处理方法导致的在线方法高估 OC 起主要作用,因此在线分析对 OC 的观测结果大于采用 1 m³·min⁻¹的大流量采样器膜采样-离线分析结果.

表 2 基于文献调研的 TOR 与 TOT 方法对 TC、OC 和 EC 观测的比值

Table 2 Ratio of TC, OC and EC obtained by TOR and TOT methods based on the literature

地点	采样时间	TOR/TOT			文献
		TC	OC	EC	
Milan University Campus, Italy	2010-01-17 ~ 2010-02-09	0.99	—	1.59	[43]
清华大学, 北京, 中国	2009-01-09 ~ 2009-02-12, 2009-06-20 ~ 2009-07-20	0.99	0.95	1.33	[28]
The Greater Cincinnati Area, USA	2002 ~ 2006	0.88	0.79	1.54	[44]
香港, 中国	2000 ~ 2001	0.98	0.81	1.23	[45]
Jarbridge Wilderness, USA	1999-05-26	1.00	0.83	1.01	[12]
平均		0.96	0.84	1.34	

2.3 MAAP 测定的 BC 结果与在线 OC/EC 分析仪测定的 EC 对比分析

黑碳(BC)和 EC 都来源于碳质的不完全燃烧,因为二者的光吸收特性及其健康效应备受学者关

注^[46~48]. EC 是一种高聚合的、黑色的、在 400℃ 以下很难被氧化的物质,而 BC 是指碳质气溶胶在极性和非极性溶剂中都不溶解的部分,在 350℃ 以下纯氧大气中是稳定的,而且在石墨结构和微晶结构

中都表现了拉曼谱的特征,在可见光谱中表现强烈的吸光性. 由于两者采用不同方法定义和测量,因此其热、光行为的不完全一致导致两者有所差异^[49].

MAAP 测定的 BC 和同时段在线 OC/EC 分析仪测定的 EC 质量浓度对比如图 6 所示. 两者随着浓度的变化呈现两种不同的线性趋势,当 $BC \leq 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,拟合的斜率为 0.39,呈显著线性相关 ($R^2 = 0.88$, $P \leq 0.01$); 当 $BC > 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,拟合的斜率为 0.88,同样为显著线性相关 ($R^2 = 0.89$, $P \leq 0.01$). 两种拟合结果均表现为使用 MAAP 观测的 BC 高于在线 OC/EC 分析仪测量的 EC,在 BC 低值时更为明显. Kanaya 等^[50]对泰山 1534 m 海拔处的 BC 和 EC 进行对比,研究结果为 $BC/EC = 1.95$ (即 $EC/BC = 0.51$),与本研究结果 0.39 相似,但由于观测地区较清洁,观测范围仅为 $EC \leq 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,不足以分析高浓度时两者的差异. 浓度不同对应线性关系的不同由以下原因造成:MAAP 的工作原理是通过检测捕集在滤纸带上 BC 的光学衰减计算 BC 的浓度,计算如下^[27]: $\sigma_{637\text{ nm}} = m_{\text{BC}} \times Q_{\text{BC}} \times 1.05$, $\sigma_{637\text{ nm}}$ 是在波长为 637 nm 时的吸收截面,1.05 为修正系数, m_{BC} 是滤纸上 BC 的质量载荷, Q_{BC} 是关于黑碳吸收的重要参数,与采样点地理位置 (城区、郊区)、污染源性质和 BC 在大气中老化混合过程等因素有关,该值通常由制造商通过实验分析和大气观测检验给出,本研究中 $Q_{\text{BC}} = 6.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但大气能见度、风速、湿度的变化均会对该值产生影响^[51]. 研究结果表明^[52],随着 BC 在滤纸上沉淀的增加其有效吸光效率下降,如果将 Q_{BC} 视为常量,会导致在恒定 BC 环境中观测时,随着滤纸上沉淀质量的增加,会得到偏小的 BC 浓度,因此

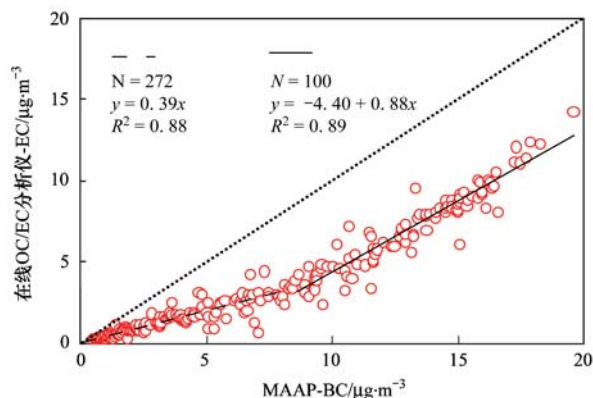


图 6 在线 OC/EC 分析仪测量 EC 与 MAAP 测量 BC 结果对比

Fig. 6 Comparison of EC measured using on-line OC/EC analyzer and BC measured using MAAP

当 $BC > 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,MAAP 所测 BC 和在线 OC/EC 分析仪所测 EC 差异减小. 而在线 OC/EC 分析仪光法测量在 OC 浓度较高时会高估 EC 浓度,因为在 OC 浓度较高时,对应 EC 浓度也较高,OC 表面存在 EC 涂层,激光透射法校正时会把包裹 EC 涂层的 OC 全部判定为 EC,导致光衰减加强,因此在 OC 出现高值时,导致 EC 浓度的高估,进而导致 EC 和 BC 浓度差异减小. 这个结果不同于程远^[41]的研究结果,程远的结果发现当 $EC > 7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时,透射光衰减量与 EC 值线性相关性十分显著,而 $EC \leq 7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时,两者关系趋于非线性.

3 结论

(1) R 法、F 法和 N 法对 TC、OC 和 EC 的测量均无显著性差异,但升温梯度的不同和热光法与光法分析的差异导致数据略有偏差;经数学模拟检验,R 法在清洁、中度和重度污染程度下的变异系数小于 F 法和 N 法.

(2) 膜采样-离线分析所测 TC、OC 和 EC 的结果与在线分析的结果呈显著线性相关;升温程序、激光校正方法、是否引入溶蚀器和采样流量的大小是导致膜采样-离线分析所测 TC、OC 和 EC 和在线的分析结果差异的主要原因.

(3) MAAP 测定的 BC 和在线 OC/EC 分析仪测定的 EC 呈现出一致性变化特征,以 $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分界点,存在不同的线性回归方程,这是由于不同浓度下对吸收截面的估算和 OC 与 EC 的混合状态共同导致的.

致谢:感谢中国科学院大气物理研究所大气分中心工作人员在观测期间提供的帮助!

参考文献:

- [1] Popovicheva O, Kistler M, Kireeva E, *et al.* Physicochemical characterization of smoke aerosol during large-scale wildfires: extreme event of August 2010 in Moscow [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **96**: 405-414.
- [2] Zhao P S, Dong F, Yang Y D, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **71**: 389-398.
- [3] 袁宁, 刘卫, 赵修良, 等. 上海市含碳大气颗粒物的粒径分布 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1995-2002.
- [4] Duan J C, Tan J H, Cheng D X, *et al.* Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(14): 2895-2903.
- [5] 云龙龙, 陆钊, 张天舒, 等. 无锡市冬季典型天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳

- 组分的污染特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3280-3286.
- [6] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* PM_{2.5} source profiles for black and organic carbon emission inventories[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(31): 5407-5414.
- [7] Vicente A, Alves C, Monteiro C, *et al.* Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009[J]. Atmospheric Environment, 2012, **57**: 186-196.
- [8] Duan J C, Tan J H, Wang S L, *et al.* Roadside, Urban, and Rural comparison of size distribution characteristics of PAHs and carbonaceous components of Beijing, China[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2012, **69**(4): 337-349.
- [9] 胡敏, 邓志强, 王轶, 等. 膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中元素碳和有机碳的比较[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3297-3303.
- [10] 李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 西安冬春季 PM₁₀ 中碳气溶胶的昼夜变化特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1506-1513.
- [11] Allen R J, Sherwood S C, Norris J R, *et al.* Recent Northern Hemisphere tropical expansion primarily driven by black carbon and tropospheric ozone[J]. Nature, 2012, **485**(7398): 350-354.
- [12] Chow J C, Watson J G, Crow D, *et al.* Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements[J]. Aerosol Science and Technology, 2001, **34**(1): 23-34.
- [13] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, *et al.* Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(16): 4414-4422.
- [14] 郇宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2005, **41**(6): 957-964.
- [15] Chen L W A, Chow J C, Watson J G, *et al.* Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis[J]. Journal of Aerosol Science, 2004, **35**(6): 765-780.
- [16] Maenhaut W, Claeys M, Vercauteren J, *et al.* Comparison of reflectance and transmission in EC/OC measurements of filter samples from Flanders, Belgium[A]. In: Abstract Book of the 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA)[C]. Vienna: ICCPA, 2011. 26-29.
- [17] 付凤富, 徐两军, Watanabe K, 等. 气溶胶研究中大流量和小流量安德森采样器间的结果差异[J]. 过程工程学报, 2006, **6**(Z2): 110-113.
- [18] 张涛, 张展毅, 曾凡进, 等. 几种 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 颗粒物采样器比对测试研究[J]. 广州环境科学, 2011, **26**(4): 38-42.
- [19] 屈文军, 王亚强, 王丹, 等. 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性[J]. 气候与环境研究, 2009, **14**(2): 201-217.
- [20] 孙焱婧, 胡敏. 大气固定污染源低浓度颗粒物采样及分析技术研究进展[J]. 环境监测管理和技术, 2008, **20**(6): 13-15.
- [21] Panteliadis P, Hafkenscheid T, Cary B, *et al.* ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction-instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, **8**(2): 779-792.
- [22] Zhi G R, Chen Y J, Sheng G Y, *et al.* Effects of temperature parameters on thermal-optical analysis of organic and elemental carbon in aerosol[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, **154**(1-4): 253-261.
- [23] HJ/T 374-2007, 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法[S].
- [24] HJ 93-2013, 中华人民共和国国家环境保护标准[S].
- [25] Park S S, Bae M S, Schauer J J, *et al.* Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(28): 5101-5112.
- [26] 北京市环境保护总局, 北京市环境保护科学研究院, 北京市环境保护监测中心. 颗粒物环境空气质量 USEPA 基准(上卷)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008. 34-35.
- [27] Müller T, Henzing J S, Leeuw G, *et al.* Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2011, **4**(2): 245-268.
- [28] Cheng Y, He K B, Duan F K, *et al.* Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(12): 2060-2066.
- [29] 付强, 王瑞斌, 郑浩浩, 等. PM₁₀ 颗粒物采样器对比测试方法研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 2003, **16**(1): 33-34, 39.
- [30] 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 等. 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 25-33.
- [31] 钱婧, 韩婧, 阮幸. 西安市冬季重污染天 PM_{2.5} 高分辨率及其中碳气溶胶污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(3): 464-471.
- [32] Wu C, Ng W M, Huang J X, *et al.* Determination of elemental and organic carbon in PM_{2.5} in the Pearl River Delta region: inter-instrument (Sunset vs. DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyzer) and inter-protocol comparisons (IMPROVE vs. ACE-Asia Protocol)[J]. Aerosol Science and Technology, 2012, **46**(6): 610-621.
- [33] Yang H, Yu J Z. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(23): 5199-5204.
- [34] Sin D W M, Fung W H, Lam C H. Measurement of carbonaceous aerosols: validation and comparison of a solvent extraction-gas chromatographic method and a thermal optical transmittance method[J]. Analyst, 2002, **127**(5): 614-622.
- [35] Cheng Y, Zheng M, He K B, *et al.* Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(11): 1913-1918.

- [36] Cheng Y, He K B, Duan F K, *et al.* Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (17): 8533-8548.
- [37] Chiappini L, Verhac S, Aujay R, *et al.* Clues for a standardised thermal-optical protocol for the assessment of organic and elemental carbon within ambient air particulate matter [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, **7** (6): 1649-1661.
- [38] Conny J M, Klinedinst D B, Wight S A, *et al.* Optimizing thermal-optical methods for measuring atmospheric elemental (black) carbon: a response surface study[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2003, **37**(9): 703-723.
- [39] Subramanian R, Khlystov A Y, Robinson A L. Effect of peak inert-mode temperature on elemental carbon measured using thermal-optical analysis[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(10): 763-780.
- [40] Sciare J, Cachier H, Oikonomou K, *et al.* Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001: a multi-analytical approach[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(5): 1743-1757.
- [41] 程远. 含碳气溶胶采样与分析方法研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [42] Hains J C, Chen L W A, Taubman B F, *et al.* A side-by-side comparison of filter-based PM_{2.5} measurements at a suburban site: a closure study[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41** (29): 6167-6184.
- [43] Piazzalunga A, Bernardoni V, Fermo P, *et al.* Technical Note: on the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (19): 10193-10203.
- [44] Sahu M, Hu S, Ryan P H, *et al.* Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(13): 2642-2651.
- [45] Chow J C, Watson J G, Louie P K K, *et al.* Comparison of PM_{2.5} carbon measurement methods in Hong Kong, China[J]. *Environmental Pollution*, 2005, **137**(2): 334-344.
- [46] 刘珊, 彭林, 温彦平, 等. 太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 396-401.
- [47] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, **409** (6821): 695-697.
- [48] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. *Nature Geoscience*, 2008, **1** (4): 221-227.
- [49] Zhi G R, Chen Y J, Xue Z G, *et al.* Comparison of elemental and black carbon measurements during normal and heavy haze periods: implications for research[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, **186**(10): 6097-6106.
- [50] Kanaya Y, Komazaki Y, Pochanart P, *et al.* Mass concentrations of black carbon measured by four instruments in the middle of Central East China in June 2006[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(24): 7637-7649.
- [51] Jeong C H, Hopke P K, Kim E, *et al.* The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(31): 5193-5204.
- [52] 郇宁, 曾立民. 大气气溶胶中有机碳元素碳分析方法比较 [A]. 见: 中国环境科学学会 2006 年学术年会优秀论文集 (下卷) [C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006. 2738-2743.

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 _{2.5} 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 ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) 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 Caoheidian 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 nuttallii</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 Jiang-hua, <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 ₃ O ₄ @SiO ₂ 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 Steppes	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