

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源

张周祥¹, 张养梅^{1*}, 张小曳^{1,3}, 王亚强¹, 沈小静¹, 孙俊英¹, 周怀刚²

(1. 中国气象科学研究院, 灾害天气国家重点实验室, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081; 2. 上甸子区域大气本底站, 北京 101507; 3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 北京 100081)

摘要: 利用高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(HR-ToF-AMS)在华北背景地区——上甸子区域大气本底站开展亚微米气溶胶(NR-PM₁)化学组分及粒径分布的连续观测实验, 观测时段为2015年10月17日至2016年1月27日, 涵盖了秋、冬两季。结果表明, 整个观测期间NR-PM₁平均质量浓度为25.2 μg·m⁻³, PM₁中有机物占绝对优势, 硝酸盐占的比例高于硫酸盐。各化学组分平均粒径分布以积聚模态为主, 其中, 有机物峰形最宽, 峰值粒径最小, 硝酸盐峰值粒径最大, 表明有机物在颗粒物形成、增长初期及老化阶段均有贡献, 硝酸盐在气溶胶粒子老化过程中更易于增长为大粒子。有机物种元素特性分析结果显示, 秋、冬季有机气溶胶平均氧碳比(O/C)和氢碳比(H/C)为0.58和1.58, OM/OC达1.91, 有机气溶胶的氧化程度高于城市站点平均水平。在华北地区污染环境下, 有机气溶胶演变途径Van Krevelen拟合曲线斜率为-0.21, 其老化潜质和速率较珠三角地区和欧美地区城市要慢。对比污染时段和清洁时段化学组成特征发现, 在污染时段, 硝酸盐质量浓度及其对PM₁的贡献率超过硫酸盐, 有机物氧化程度明显高于清洁时段。后径向轨迹气团分析结果显示, 污染时段气团来向较为复杂, 来自西部、南部以及东北部气团均有贡献, 清洁时段, 主要受来自西伯利亚洁净空气的影响, 对站点污染物扩散作用明显。

关键词: 区域背景; 霾; 化学成分; 粒径分布; 有机气溶胶

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2647-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201612104

Sources and Characteristics of Regional Background PM₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period

ZHANG Zhou-xiang¹, ZHANG Yang-mei^{1*}, ZHANG Xiao-ye^{1,3}, WANG Ya-qiang¹, SHEN Xiao-jing¹, SUN Jun-ying¹, ZHOU Huai-gang²

(1. State Key Laboratory of Severe Weather & Key Laboratory of Atmospheric Chemistry of Chinese Meteorological Agent, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. Shangdianzi Regional Air Background Station, Beijing 101507, China; 3. Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The campaign of investigating the chemical compositions and particle size distributions of NR-PM₁ (non-refractory PM₁) was conducted by using a High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) at the Shangdianzi (SDZ) regional atmospheric background site (117.07°E, 40.39°N), northeast of Beijing, from October 17th 2015 to January 27th 2016. The results showed that organics was the main component of PM₁, and the proportion of nitrate was higher than that of sulfate in autumn and winter. The mean mass-resolved size distributions for the main components displayed accumulation mode. The wider organic peak shape and larger nitrate peak size indicated that the organics contributed to both small and large particles at the beginning of the particle formation, growth and aging processes, while most of nitrate particles preferred to grow into large particles during the aging process. The ratios of elements between OM and OC, O/C and H/C were calculated as 1.91, 0.58 and 1.58 respectively. The slope of Van Krevelen diagram of organic aerosols during polluted episode was -0.21, whose oxidation state was higher than those of other city sites. Nitrate was the major contributor of NR-PM₁ during the polluted period, while organics was significantly higher than that during clean period. The results of back trajectories analysis demonstrated that the air masses were complex during the pollution episode. The northwest wind from central Inner Mongolia and Siberia dominated the clean episodes, which was conducive to the spread of pollutants.

Key words: regional background; haze; chemical composition; size distribution; organic aerosols

近年来,严重的霾污染频繁侵袭我国大部分地区,从2013年冬季覆盖全国的雾-霾天气,到2016年12月北京首次出现霾红色预警,霾的治理与空气质量的改善仍然是目前我国华北地区乃至全国亟待解决的难题。有研究表明,一次排放以及二次转化的大气颗粒物是造成雾-霾天气的主要因子,气溶胶

能直接影响太阳辐射从而影响大气能见度^[1],还间

收稿日期: 2016-12-12; 修订日期: 2017-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41675121); 中国气象科学研究院基本科研业务费项目(2016Z0010); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2014CB441303)

作者简介: 张周祥(1992~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气气溶胶化学, E-mail: zhzhoux@126.com

* 通信作者, E-mail: ymzhang@camsma.cn

接影响降水,云凝结核形成以及气候变化^[2]等。在研究气溶胶特性的实验中,高分辨率气溶胶质谱仪(HR-ToF-AMS)由于具有较高的时间分辨率质谱分辨率,并且可以精确快速、连续测量颗粒物的质量浓度以及粒径分布的特点,在大气科学领域得到了广泛的应用。全球范围内,利用AMS探讨有机气溶胶类型及其来源的工作多数集中在欧洲^[3,4]、北美^[5~7]和东亚^[8~10]这3个区域。其中包含了城市站点、乡村站点、区域背景站点以及高山丛林等站点。Zhang等^[11,12]在2007年总结了全球37个站点的观测结果,发现我国大气颗粒物主要化学成分质量浓度水平仅低于南亚,明显高于欧洲和北美发达国家。而在中国国内,Sun等^[13]最早于2006年在北京使用AMS开展了气溶胶特性观测实验,发现北京城市内的亚微米气溶胶(PM₁)中,主要成分包含有机物(含碳气溶胶)和以硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氯化物为代表的二次无机气溶胶。其中含碳气溶胶除一次排放外,大部分来自于燃煤、机动车、工业、生物质燃烧与植被等排放的挥发性有机物(VOCs)的二次转化^[14]。随后Zhang等^[15,16]在2008年也针对北京城区内一年四季的PM₁特征进行了观测研究。然而这些研究工作多数集中在北京城区或郊区站点,其研究成果不能代表华北区域污染状况。而目前在具有区域代表性站点开展亚微米气溶胶相关的研究工作尚无相关报道。

而另一方面,京津冀地区是我国颗粒物污染最严重的地区。将2008年北京^[15]、2015年临安^[17]、2011年珠三角^[18]的观测结果对比可以发现,京津冀地区的平均颗粒物浓度约为长三角地区的2倍,是珠三角地区的3倍。Zhang等^[19]总结了2006~2013年在京津冀地区的气溶胶特性,发现PM浓度峰值都出现在每年的冬季,并指出燃煤对二次有机气溶胶(SOA)的贡献很大。另外,污染时段的气溶胶的形成与增长受到排放、化学机制与气象因素的影响,例如北京冬季高湿的环境条件有利于PM₁中某些化学组分的形成^[20]。由此可见,研究京津冀地区大气颗粒物主要化学组分的特点对于改善我国华北地区的污染现状具有重要的意义。

综合以上的考虑,本研究针对我国华北地区气溶胶特性研究的不足,在华北区域大气本底站,上甸子大气本底站开展了亚微米气溶胶在线连续观测实验,以期为了进一步了解我国华北地区的大气污染水平以及大气颗粒物化学组分、粒径分布、有机气溶胶来源和演变过程特性,及制定区域污染防控措

施提供有力的科学支撑。

1 材料与方法

1.1 观测与仪器

为了更好地了解整个华北地区环境污染的整体状况,本研究在北京东北部上甸子区域大气本底站(40°39'N,117°07'E)开展了为期半年的亚微米气溶胶特性观测实验。该站坐落在密云县高岭镇的上甸子村,海拔287 m,站点周围为山林植被覆盖,人为污染源较少,能更好地代表整个华北区域大气成分本底状况。本次观测实验的时间从2015年10月17日开始,至2016年1月27日结束,涵盖了秋冬两季。实验使用的仪器除自动气象站被安置在规范的气象观测场外,其余均放置在观测站二楼的实验室内。实验期间将PM₁₀切割头安装在具有自动干燥功能的共进气系统的入口处,相对湿度控制在30%以下,总流量控制在16.7 L·min⁻¹,随后利用等动分流装置将环境大气引入室内分配到各个观测仪器中。观测实验主要采用气溶胶飞行时间质谱仪(ToF-HR-AMS, Aerodyne Research, Inc., Boston, MA, USA)在线测量粒径范围为3~1 000 nm的粒子中挥发和半挥发性成分的质量浓度及其粒径分布。此外,本实验还使用同步运行的差分淌度粒径分析仪(TDMPS, Twin Differential Mobility Particle Sizer, IFT, Leibniz Institute for Tropospheric Research, Germany)和气溶胶粒子质量分析仪(APM, Aerosol Particle Mass Analyzer Model APM 3601, Kanomax Inc)分别在线测量迁移粒径范围为3~800 nm的粒子数浓度和气溶胶密度,用于AMS的收集效率校正^[21]的辅助数据。研究中涉及到的气象要素(包括风向、风速、温度、湿度等)数据来自上甸子本底站自动气象站,时间分辨率为1 h,能见度数据利用能见度仪(FD-12, Visala)实时测量,时间分辨率为1 h。

1.2 质量保证和质量控制

为保证数据的可靠性,观测期间对HR-ToF-AMS做了流量标定、电压优化标定、离子化效率标定、粒径标定。此外,在观测期间,采用HEPA高效过滤器不定期地收集颗粒物样品,用于仪器背景校正。

由于大气颗粒物在被气溶胶质谱仪收集的过程中会存在扩散以及碰撞等方面的损失,研究结果表明,AMS的收集效率可能与粒子本身的特性、样品的湿度、温度及其化学组成等有关。本文采用

TDMPS 和 APM 的同步观测数据对收集效率进行校正^[16]. 根据 APM 在线测量的颗粒物密度数据以及 TDMPS 观测到的数浓度数据选取迁移粒径小于 600 nm(相当于空气动力学粒径 1 μm)范围的粒子,采用如下公式^[22]:

$$m = \rho \int \frac{\pi D^3}{6} \times N_D \times d \lg D \quad (1)$$

式中, D 为迁移粒径(nm), N_D 为数浓度, ρ 为测得的气溶胶密度. 计算粒子的质量浓度,最终得到的气溶胶平均收集效率为 0.38.

2 结果与讨论

2.1 PM₁ 化学组分及其污染特征

整个观测期间上甸子大气本底站地面 10 min 平均风速(WS)为 $(2.3 \pm 0.4) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 最大值 $7.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 最小值 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 多次出现静风天气, 风向以偏北风主导. 平均相对湿度(RH)为 $(58 \pm 21) \%$, 最大相对湿度 97%, 出现在秋季, 平均气温(T)为 $(-1.6 \pm 5.1)^\circ\text{C}$. 平均能见度为 15 km, 最高能见度可达到仪器检测限 35 km, 最低能见度小于 500 m.

图 1 给出了 2015 年秋季、冬季上甸子站能见度[图 1(a)], 风向、风速[图 1(b)], 环境温度、湿

度[图 1(c)]以及 PM₁ 中主要化学组分质量浓度[图 1(d)]的时间变化序列. 整个观测时段, 上甸子的 NR-PM₁ 质量浓度变化幅度较大, 最大值达 $247 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最小值在 $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 平均浓度为 $(25.2 \pm 30.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 其中有 14 次能见度低于 2 km 的重霾天气. 该站 PM₁ 秋冬季节平均质量浓度明显低于北京城区内在 2011 年冬季观测到的 $67 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[20], 以及 2008 年秋季观测到的 $51 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[23]. 接近于珠三角城市地区($\sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[18], 泰山站秋、冬季平均值($28 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[12]和墨西哥城($27 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[5], 高于中欧($10 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[24]、日本东京($13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[9]等地区.

亚微米气溶胶中的主要组分以有机物、硝酸盐、硫酸盐、铵盐和氯化物为主, 观测时段它们的平均浓度依次为 9.9、6.4、4.4、4.0 和 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中有机物约占 PM₁ 的 40%, 所分析无机物种占 60%. 该结果与北京城区情况有所不同, 在 2008 年秋季、冬季, 有机气溶胶占 PM₁ 的比例分别为 47% 和 58%^[23], 在 2011 年冬季有机气溶胶为 PM₁ 的 53%^[20], 有机气溶胶对 PM₁ 的贡献比北京城区低. 在我国珠江三角洲乡村地区, 秋季有机物在 PM₁ 中的占比为 33.8%^[18], 该站点有机气溶胶

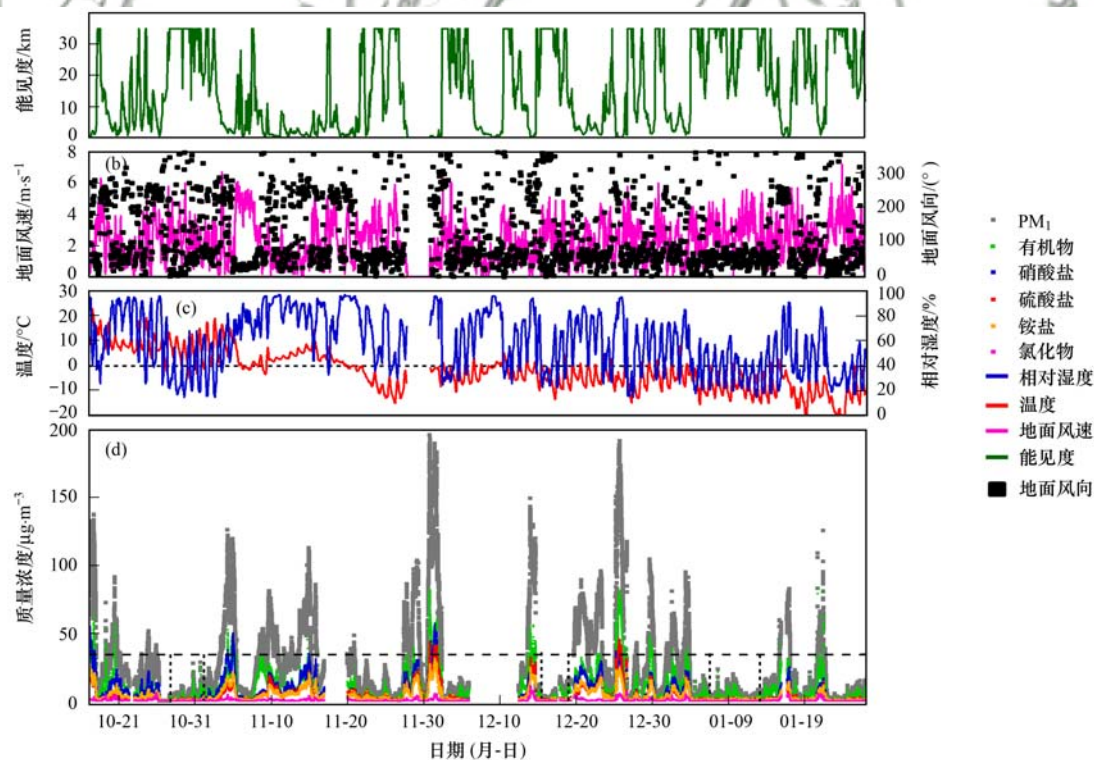


图 1 2015 年秋冬季上甸子站 PM₁ 中主要化学组分质量浓度、气象数据时间变化序列

Fig. 1 Time series of mass concentrations of chemical components in PM₁ and meteorological condition at SDZ during the autumn and winter of 2015

对 PM_{10} 的贡献高于珠三角乡村地区. 华北地区有机气溶胶对颗粒物的贡献不容忽视. 无机气溶胶方面, 本底站秋冬季 PM_{10} 中的硝酸盐、硫酸盐、铵盐的占比依次为 26%、17%、16%, 与 2008 年秋季北京城区 3 种无机气溶胶的贡献率分别为 14%、25%、12% 的观测结果相比, 城市站点的硫酸盐贡献大于背景站, 而硝酸盐在背景站对 PM_{10} 的贡献高于 2008 年北京城区站点. 上甸子作为区域背景站, 无机气溶胶大部分为二次转化形成, 且来源于周边地区的输送, 硝酸盐的前体物主要是城市地区机动车和燃煤排放的氮氧化物, 但是受氧化速度以及化学转化的机制的影响, 尤其在乡村地区秋季大量的秸秆焚烧会增强大气氧化性^[25], 促进硝酸盐的形成, 并且背景区域的气溶胶经过了长时间的氧化、混合和积累过程, 因而秋季硝酸盐在本底大气中占比较高. 而形成硫酸盐的二氧化硫主要来自于燃煤排放, 冬季整个区域的供暖都会使得二氧化硫的排放增加, 从 MEIC 中国地区 2010 年排放源清单中的排放结果来看, 城市地区二氧化硫排放更严重, 因而硫酸盐的浓度也相对较高. 从时间尺度上来看, 2015 年秋冬季节硝酸盐气溶胶在污染事件中对 PM_{10} 的贡献已经超过了硫酸盐, 与 2008 年北京城区的观测结果不同. 华北地区机动车保有量急剧增加是导致该结果的一个原因, 其次二氧化硫排放控制以及煤改气锅炉改造工程的实施也是导致硫酸盐贡献降低的原因.

不同污染条件下的气溶胶中各化学成分的变化具有明显区别, 参考环保局公布的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度以及空气质量播报结果, 结合本研究实时 PM_{10} 质量浓度数据, 筛选出了空气质量为重度污染, PM_{10} 质量浓度大于 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [图 1(d) 中的虚线], 能见度小于 2 km 的 10 个时段定为污染时段, 选取了空气质量为优, PM_{10} 质量浓度小于 $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 且持续时间较长的 3 个时段定义为清洁时段 (图 1). 污染时段 PM_{10} 平均质量浓度为 $51.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 有机物、硝酸盐、硫酸盐、铵盐和氯化物的平均浓度依次为 20、14.5、9.8、8.9 和 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 清洁时段的平均 PM_{10} 质量浓度为 $6.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5 种组分的平均浓度依次为 3.1、0.9、1.3、0.8 和 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 污染时段平均 PM_{10} 的质量浓度约为清洁时段的 10 倍. 有机物在污染时段和清洁时段均占主导地位, 清洁时段有机物对 PM_{10} 的贡献达到 50%, 比污染时段有机物贡献高出 14%. 污染和清洁时段硝酸盐和硫酸盐所占比例有明显变化. 清洁时段硝酸盐浓度及所占

比例低于硫酸盐, 而污染时段硝酸盐浓度高于硫酸盐, 其在 PM_{10} 中的占比由清洁时段的 14% 增加到污染时段的 27%.

2.2 PM_{10} 粒径分布及其污染特征

秋、冬季观测时段 PM_{10} 中各组分的平均质量浓度粒径分布呈现较为明显的对数正态分布特征, 有机物、硝酸盐、硫酸盐、铵盐和氯化物的平均质量浓度峰值粒径分别是 478、599、609、559 和 516 nm, 有机物峰值粒径明显小于其他物种, 说明有机物种可能相对于其他物种而言更新鲜, 或者在老化过程中, 其粒径增长受到了吸湿性、氧化性或混合状态等方面的限制, 导致其老化程度不如硝酸盐, 硫酸盐, 铵盐和氯化物严重^[26]. 二次无机物种的不断老化、碰并或积聚增长是导致其峰值粒径偏大的主要原因. 根据 2008 年冬季北京城区内观测到的结果^[15], 城市地区和区域背景的 PM_{10} 粒径分布有着较大的差异, 有机物的峰值粒径城市地区高于背景站点, 老化程度更大, 而几乎所有的无机物种城市地区的粒径均明显小于背景站点, 也说明了区域背景站点的无机气溶胶经过了长时间的老化增长, 而城市区域排放大量的氮氧化物、二氧化硫等前体物也使得形成的气溶胶较为新鲜. 而从 2011 年冬季在泰山观测到的结果^[12] 来看, 有机物的粒径在高山站点明显要大于区域背景站点, 无机物中硝酸盐的粒径高山站点要小于区域背景站, 硫酸盐、铵盐的结果相差不大. 总的来看, 高山站点和区域背景站点的无机气溶胶老化程度高于城市站点, 而有机气溶胶在区域背景站点则相对较为新鲜.

图 2 和表 1 给出了观测期间污染时段、清洁时段 PM_{10} 中各组分的粒径对数正态分布拟合结果. 得到峰值粒径以及拟合的几何标准差 (σ_g). 当 $\sigma_g < 2$ 时表示气溶胶为老化气溶胶; 当 $\sigma_g > 2$ 时表示气溶胶中超细粒子占有一定的比重, 为新鲜气溶胶, 因此可根据 σ_g 来判断气溶胶的老化程度. 结果显示, 污染时段各组分峰值粒径明显大于清洁时段该物种的峰值粒径, 且有机物、硝酸盐、硫酸盐老化程度均高于清洁时段. 雾-霾发生期间, 在静稳性天气条件下, 来自北京城区以及周边一次排放和二次转化的气溶胶在环境大气中不断地老化、碰并、聚集, 并在区域尺度传输, 其中有机物和硝酸盐老化程度相对于清洁时段明显升高, 但其老化程度仍没有硫酸盐高, 表明受局地老化和短距离输送的影响较为明显; 硫酸盐老化程度较高, 且污染清洁时段变化不大, 则更可能来自于区域或长距离输送. 清洁时段,

由于大气气团不稳定,风速增加,大气扩散能力强,大大减少了污染物碰并、聚集以及凝结增长的几

率,同时区域输送过来的颗粒物在大气中停留时间相对较短,相对于污染时段更加新鲜.

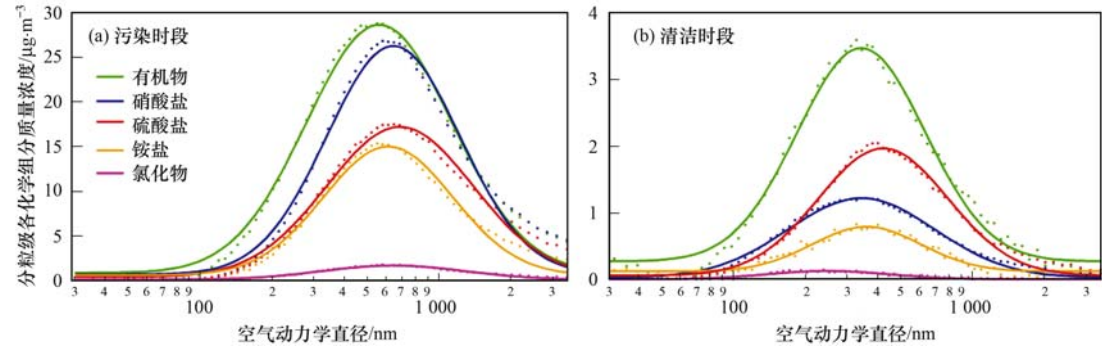


图 2 2015 年上甸子秋冬季污染、清洁时段 PM₁ 中各组分的粒径分布

Fig. 2 Averaged size distribution of the chemical components of PM₁ at SDZ during the pollution and clean episodes in autumn and winter of 2015

表 1 清洁、污染、全部时段 PM₁ 中各组分浓度与峰值粒径分布

Table 1 Averaged size distribution of the chemical components of PM ₁ at SDZ in autumn and winter of 2015									
项目	清洁时段			污染时段			所有时段		
	峰值粒径 /nm	σ_g	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	峰值粒径 /nm	σ_g	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	峰值粒径 /nm	σ_g	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
有机物	344	2.05	3.08	537	1.95	19.98	478	1.98	9.89
硝酸盐	384	2.03	0.89	633	1.89	14.46	599	1.98	6.43
硫酸盐	425	1.86	1.33	684	1.85	9.82	609	1.85	4.36
铵盐	362	1.69	0.82	599	1.91	8.87	559	1.87	3.95
氯化物	249	1.82	0.1	584	2.05	1.18	516	2.02	0.54

2.3 PM₁ 中的有机气溶胶及其污染特征

为了更加直观地表达不同种类有机气溶胶的浓度以及来源信息,将上甸子秋、冬季 PM₁ 中有机气溶胶按碎片官能团分出 8 个类别的物种进行分析.图 3 给出了污染、清洁和所有时段有机气溶胶官能团类别[图 3(a)、3(b)、3(c)]的比例,以及用 H/C 与 O/C 相关性来分析化学组成与氧化程度的 Van Krevelen 图^[27,28][图 3(d)、3(e)].观测期间,有机气溶胶中成分占比最大的是碳氢类(CH)有机气溶胶,主要代表直接排放的一次有机气溶胶,其来源包括化石燃料燃烧、生物质燃烧以及生物源等.其次是含氧类(CHO/CHO_{gt})有机气溶胶,分别表示低氧化程度和高氧化程度的有机气溶胶,总体而言,氧化类有机气溶胶(CHO、CHO_{gt}、CHON、CHON_{gt})占总有机气溶胶的 50% 以上,表明秋、冬季氧化类有机气溶胶仍然在有机气溶胶中占绝大多数比重.对比清洁和污染时段,含氧类有机气溶胶的比例由清洁时段的 47% 增加到污染时段的 57%,而碳氢类有机气溶胶的比例由 48% 减少到 39%,有一部分碳氢类有机气溶胶在污染过程中被氧化,具体的反应机理有待于进一步研究.

从 Van Krevelen 图[图 3(d)、3(e)]的结果来看,污染时段多数颗粒物中有机物元素的成分组成与二元羧酸、多功能酸类组成接近,而清洁时段有机物元素的组成则较为复杂多样,包括了酸类和醛酯类物种.清洁时段 H/C 与 O/C 的拟合直线的斜率为 -0.55,而该结果与 2014 年 APEC 期间北京城区元素比拟合斜率接近(-0.58),但与深圳的 -0.87、珠三角开平的 -0.76^[18]以及日本长岛的 -0.63^[29]相比更趋于平直,表明中国华北地区有机气溶胶老化潜能和速率偏慢,从另一个方面说明华北区域清洁时段 PM₁ 中有机气溶胶的氧化程度就比其他地区偏高.污染时段 H/C 与 O/C 的拟合直线的斜率为 -0.12,由于有机气溶胶已经充分氧化,有机气溶胶以二元羧酸形式存在于环境大气中的可能性大,进一步老化的潜能和速率明显降低.元素组成是有机气溶胶理化性质的一个重要方面,对颗粒态有机物的密度、吸湿性和蒸气压等性质都有重要影响^[30].图 4 给出了观测期间有机气溶胶中不同元素比的变化情况 C、H、N 和 O 原子分别占总原子数的 32.5%、48.5%、0.5% 和 18.5%,对应的质量贡献率分别为 52.2%、6.5%、1% 和

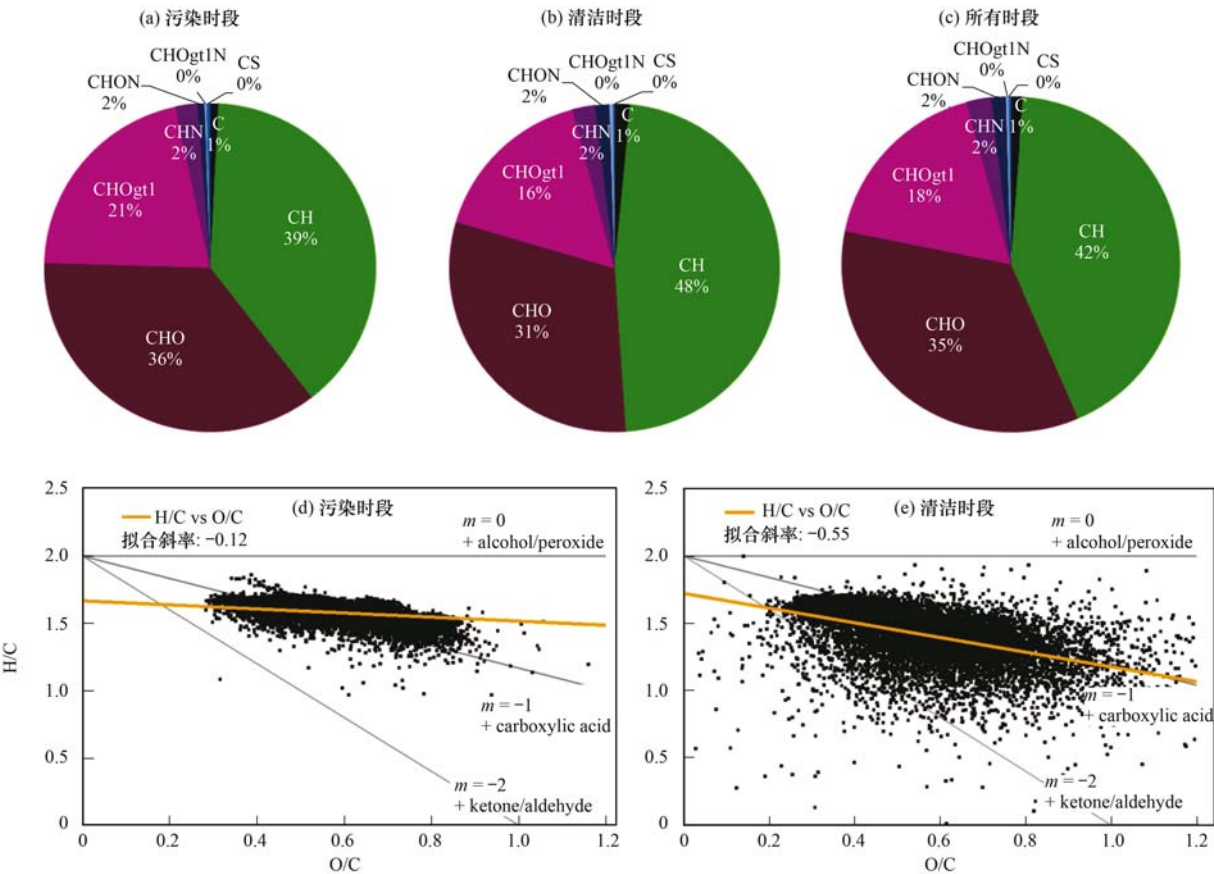


图 3 PM_1 中各类有机气溶胶比例以及氢碳比与氧碳比相关关系
Fig. 3 Pie chart of chemical components in PM_1 and Van Krevelen plot at SDZ during the pollution and clean episodes in autumn and winter of 2015

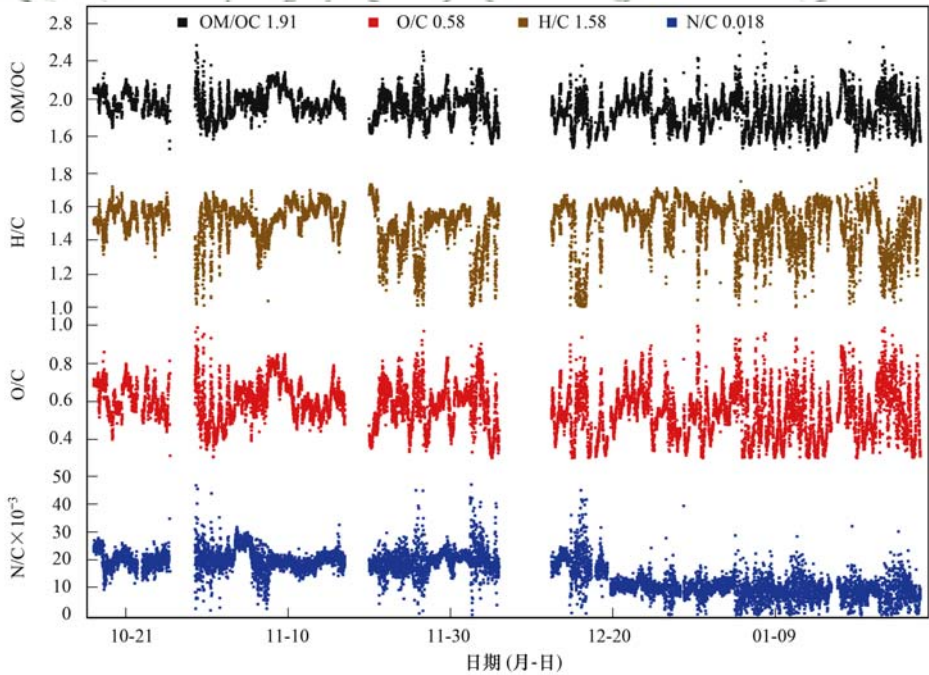


图 4 上甸子秋、冬季 PM_1 中有机气溶胶元素比的时间序列
Fig. 4 Time series of element ratios of OA in PM_1 at SDZ during the autumn and winter of 2015

39.9%。其中 H/C 平均值为 1.5(1.0 ~ 1.8 之间波动);O/C 平均值为 0.57(0.3 ~ 1.0);N/C 平均值为 0.018;OM/OC 平均值为 1.9(1.5 ~ 2.5)。O/C 比 N/C 大了一到两个数量级,有机氮的含量很小,通常只占到总氮的 10% 不到,主要来源于本地的生物质燃烧以及生物排放。一般情况下,一次有机气溶胶的 O/C 较低;而二次有机气溶胶含氧高。本研究中 O/C 比在 0.3 ~ 1.0 之间波动,平均值普遍高于其他城市地区(表 2),OM/OC 与 O/C 呈现明显的正相关,而与 H/C 呈负相关。上甸子 OM/OC 也明显高于北京城区冬季的数值(1.4),略高于墨西哥城春季 OM/OC 的值,表明该站点有机气溶胶的氧化程度较高,二次有机气溶胶所占比例较高。

表 2 不同地区有关 PM₁ 中有机气溶胶元素分析的研究

Table 2 Element ratios of OA in PM ₁ in other areas					
地区(时间)	OM/OC	O/C	H/C	N/C	文献
墨西哥城(春季)	1.71	0.41	1.62	0.02	[5]
纽约	1.62	0.36	1.49	0.01	[6]
亚北极	1.67	0.35		0.03	[31]
深圳(夏季)	1.55	0.30	1.54	0.024	[8]
兰州(夏季)	1.58	0.33	1.49	0.011	[32]
北京城区(夏季)	1.64	0.37	1.48	0.023	[33]
北京城区(冬季)	1.37	0.17	1.70	0.005	[34]
上甸子(冬季)	1.91	0.58	1.58	0.018	本研究

2.4 污染物来源分析

利用 Meteoinfo 软件的 Traject 分析插件^[35]对该站 2015 年 10 月 17 日至 2016 年 1 月 27 日每日 24 个时次的 24 h 后向气团进行了聚类分析,气象数据来源于 GDAS 数据(ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1)。研究结果显示,秋冬季节华北地区受西北季风控制,主要气团均来自西北方向。在污染时段,气团来向较为复杂。其中有一半以上的气团来自内蒙古地区(气团 1、3、5),途径包头和呼和浩特等地,还有相当一部分气团来自位于观测点南部的北京城区,河北和山东,少部分来自东北地区。其中在两条输送高度相对较低的短距离气团 2、6 影响下,观测点 PM₁ 中硝酸盐的比例均高于其余 4 个气团来向的硝酸盐比例,表明局地及短距离范围内硝酸盐贡献增加。在清洁时段,90% 以上的气团均来自蒙古高原地区与西伯利亚地区较为洁净的地区,到达采样点的空气也相对较为干净。从气团运动轨迹方面分析,污染时段的气团运动距离明显短于清洁时段,风速更小,气团运动方向转变频繁;气团运动高度方面分析,污染时段 6 个来向的气团在到达观测站之前 6 h 内的高度均明显低于清洁时段气团的运动高度,其中气团 2 的运动高度最低,其在运动传输过程中不断挟带途径地区近地面污染物继续传输,导致该气团载带的污染物浓度偏高。从

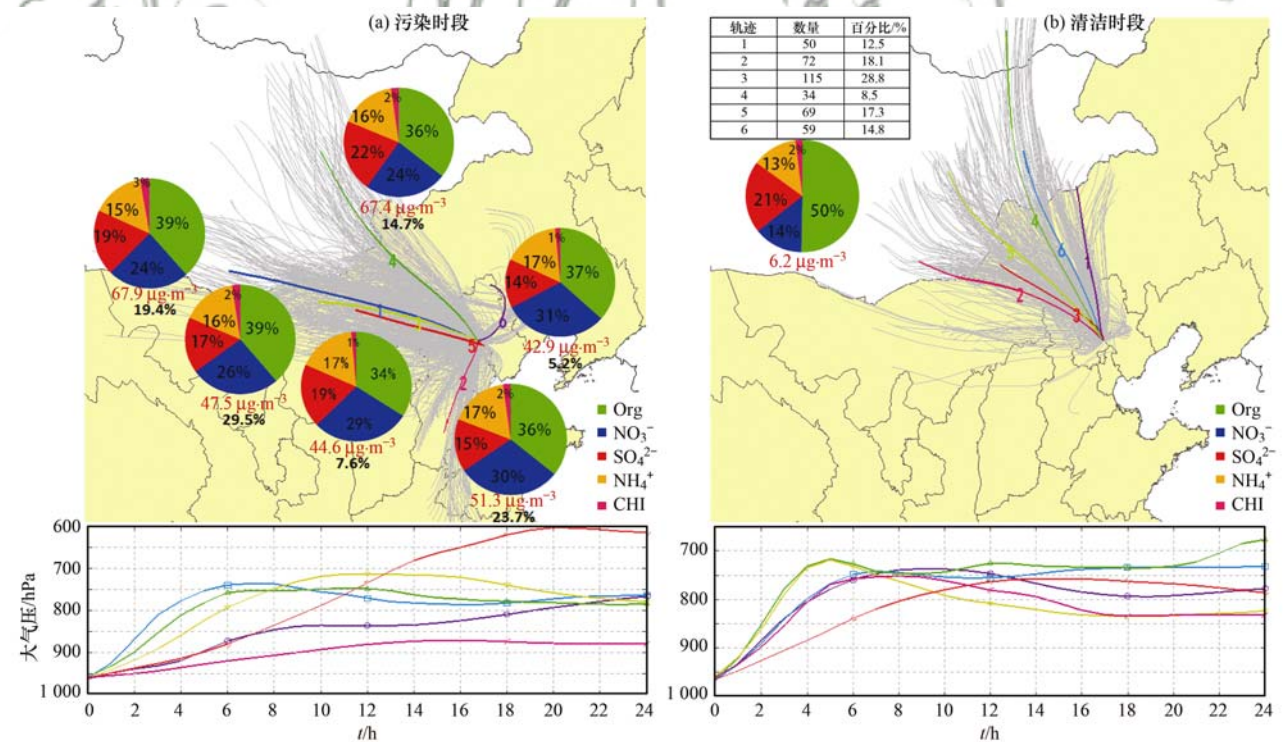


图 5 上甸子地面站每小时的 24 h 后向气团轨迹聚类分析

Fig. 5 The 24 h Back trajectories per hour of air mass at SDZ during the pollution and clean episodes in autumn and winter of 2015

排放源的角度上看, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值越大则表明移动源的贡献相对较大^[36]. 清洁时段的绝大多数气团和污染时段气团 1、4 都有着较低的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值, 表明西北地区的呼和浩特、张家口地区的燃煤排放是华北地区背景 PM_{10} 的重要来源, 而污染时段的 2、5、6 这 3 个气团的高 PM_{10} 浓度和 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值说明京津冀地区和西部大同、包头地区的机动车、工业排放与华北地区秋冬季节的重污染有着密不可分的联系.

3 结论

(1) 通过对华北地区本底 PM_{10} 中的各化学组分以及粒度分布特征进行为期半年的观测研究, 可以发现, 华北区域秋冬季平均背景 NR-PM_{10} 质量浓度为 $25.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 小于北上广等城市地区的观测结果. PM_{10} 的成分以有机气溶胶和硝酸盐气溶胶为主. 各组分中硝酸盐气溶胶的平均浓度峰值粒径最大, 无机气溶胶平均粒径大于有机气溶胶. 对有机气溶胶进行分类解析和元素分析发现, 有机气溶胶氧化程度较高.

(2) 通过对观测期间污染和清洁时段下的 PM_{10} 观测结果进行对比分析可以发现, 秋冬季节污染出现时, PM_{10} 中硝酸盐气溶胶受周边地区输送影响较大, 浓度增长最大, 有机气溶胶所占比例下降. 污染时段有机气溶胶老化程度较清洁时段更高, 氧化程度也更高, 但是老化机制没有清洁时段活跃, 氧化过程较慢.

(3) 对气团后向轨迹聚类分析表明, 污染气团主要来自于河北、京津冀城市地区和西部的陕西内蒙等地区, 途径的一些城市地区是背景 PM_{10} 中的污染物的主要来源地区. 秋季外来源主要是周边城市地区机动车与工业排放的输送, 冬季的污染主要来源是整个区域供暖的燃煤. 在未来的研究中可以考虑将排放源清单的内容也考虑在内, 或许会对进一步分析污染的来源有更深入的认识, 也能够为污染的模式和预报提供更有力的依据和改进方向.

参考文献:

- [1] Watson J G, Chow J C. A wintertime $\text{PM}_{2.5}$ episode at the Fresno, CA, supersite[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (3): 465-475.
- [2] 张小曳, 廖宏, 王芳娟. 对 IPCC 第五次评估报告气溶胶-云对气候变化影响与响应结论的解读[J]. *气候变化研究进展*, 2014, **10**(1): 37-39.
Zhang X Y, Liao H, Wang F J. The effects of aerosols and clouds on climate change and their responses[J]. *Progressus Inquisitiones de Mutatione Climatis*, 2014, **10**(1): 37-39.
- [3] Kubelová L, Vodička P, Schwarz J, *et al.* A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **118**: 45-57.
- [4] Ripoll A, Minguillón M C, Pey J, *et al.* Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a. s. l.) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 2935-2951.
- [5] Aiken A C, Salcedo D, Cubison M J, *et al.* Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0)-Part 1: fine particle composition and organic source apportionment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(17): 6633-6653.
- [6] Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, *et al.* Characterization of near-highway submicron aerosols in New York City with a high-resolution aerosol mass spectrometer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(4): 2215-2227.
- [7] Washenfelder R A, Attwood A R, Brock C A, *et al.* Biomass burning dominates brown carbon absorption in the rural southeastern United States [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, **42**(2): 653-664.
- [8] 官照恒, 薛莲, 孙天乐, 等. 基于高分辨质谱在线观测的 2011 深圳大运会前后 PM_{10} 化学组成与粒径分布[J]. *中国科学: 化学*, 2013, **43**(3): 363-372.
Gong Z H, Xue L, Sun T L, *et al.* On-line measurement of PM_{10} chemical composition and size distribution using a high-resolution aerosol mass spectrometer during 2011 Shenzhen Universiade [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, **43**(3): 363-372.
- [9] Takegawa N, Miyakawa T, Kondo Y, *et al.* Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111** (D11), doi: 10.1029/2005JD006515.
- [10] Xu W Q, Sun Y L, Chen C, *et al.* Aerosol composition, oxidation properties, and sources in Beijing: results from the 2014 Asia-Pacific Economic Cooperation Summit study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15** (23): 13681-13698.
- [11] Zhang Q, Jimenez J L, Worsnop D R, *et al.* A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (9): 3213-3219.
- [12] Zhang Y M, Zhang X Y, Sun J Y, *et al.* Chemical composition and mass size distribution of PM_{10} at an elevated site in central east China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (22): 12237-12249.
- [13] Sun J Y, Zhang Q, Canagaratna M R, *et al.* Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(1): 131-140.
- [14] Jimenez J L, Jayne J T, Shi Q, *et al.* Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** (D7), doi: 10.1029/2001JD001213.
- [15] Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, *et al.* Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing [J]. *Science China Earth Sciences*,

- 2013, **56**(5): 890-900.
- [16] Zhang Y M, Zhang X Y, Sun J Y, *et al.* Characterization of new particle and secondary aerosol formation during summertime in Beijing, China [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2011, **63**(3): 382-394.
- [17] 张轶雯, 张小曳, 张养梅, 等. 长三角临安本底站 PM₁ 中各主要化学成分质量-粒度分布与变化[J]. *气候变化研究进展*, 2015, **11**(4): 270-280.
- Zhang Y W, Zhang X Y, Zhang Y M, *et al.* Mass-size distributions of chemical compositions in PM₁ in Lin'an regional background site of Yangtze River Delta, China[J]. *Progressus Inquisitiones de Mutatione Climatis*, 2015, **11**(4): 270-280.
- [18] Huang X F, He L Y, Hu M, *et al.* Characterization of submicron aerosols at a rural site in Pearl River Delta of China using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(5): 1865-1877.
- [19] Zhang X Y, Wang J Z, Wang Y Q, *et al.* Changes in chemical components of aerosol particles in different haze regions in China from 2006 to 2013 and contribution of meteorological factors[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(22): 12935-12952.
- [20] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, *et al.* Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4577-4592.
- [21] Jayne J T, Leard D C, Zhang X F, *et al.* Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, **33**(1-2): 49-70.
- [22] 沈小静, 孙俊英, 张养梅, 等. 北京上甸子典型天气个例的大气气溶胶数谱分布特征[J]. *气象科技进展*, 2014, **4**(1): 31-37.
- Shen X J, Sun J Y, Zhang Y M, *et al.* The characteristics of particle number size distribution under typical meteorological conditions at Shangdianzi regional station in Beijing [J]. *Advances in Meteorological Science and Technology*, 2014, **4**(1): 29-35.
- [23] Zhang Y M, Sun J Y, Zhang X Y, *et al.* Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, **56**(5): 890-900, doi: 10.1007/s11430-012-4515-z.
- [24] Lanz V A, Prévôt A S H, Alfarra M R, *et al.* Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(21): 10453-10471.
- [25] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. *科学通报*, 2013, **58**(13): 1178-1187.
- Zhang X Y, Sun J Y, Wang Y Q, *et al.* Factors contributing to haze and fog in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(13): 1178-1187.
- [26] Meier J, Wehner B, Massling A, *et al.* Hygroscopic growth of urban aerosol particles in Beijing(China) during wintertime: a comparison of three experimental methods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(18): 6865-6880.
- [27] Aiken A C, DeCarlo P F, Jimenez J L. Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(21): 8350-8358.
- [28] Schwedt A, Seidel M, Dittmar T, *et al.* Substrate use of *Pseudovibrio* sp. growing in ultra-oligotrophic seawater[J]. *PLoS One*, 2015, **10**(3): e0121675.
- [29] Ng N L, Canagaratna M R, Jimenez J L, *et al.* Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(13): 6465-6474.
- [30] Pang Y, Turpin B J, Gundel L A. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(2): 128-133.
- [31] Carbone S, Aurela M, Saarnio K, *et al.* Wintertime aerosol chemistry in Sub-Arctic urban air [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2014, **48**(3): 313-323.
- [32] Xu J Z, Zhang Q, Chen M, *et al.* Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in northwest China: insights from high-resolution aerosol mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(23): 12593-12611.
- [33] 黄晓锋, 薛莲, 何凌燕, 等. 应用高分辨气溶胶质谱在线测定有机气溶胶元素组成[J]. *科学通报*, 2010, **55**(35): 3391-3396.
- Huang X F, Xue L, He L Y, *et al.* On-line measurement of organic aerosol elemental composition based on high resolution aerosol mass spectrometry[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(35): 3391-3396.
- [34] Liu Q, Sun Y, Hu B, *et al.* *In situ* measurement of PM₁ organic aerosol in Beijing winter using a high-resolution aerosol mass spectrometer[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, **57**(7): 819-826.
- [35] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2009, **24**(8): 938-939.
- [36] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2011-2023.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)