

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

目次

近20年来中国PM _{2.5} 污染演变的时空过程	时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析	郑庆峰, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气PM _{2.5} 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例	刘威杰, 石明明, 程敏, 黎莹, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季PM _{2.5} 污染特征	李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM _{2.5} 污染特征及来源解析	周静博, 段青春, 王建国, 杨鹏, 刘煥武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市PM _{2.5} 污染来源解析	许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市PM _{2.5} 中砷污染特征	石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段青春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析	易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气PM _{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析	孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节PM _{2.5} 稳定碳同位素特征分析	闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估	梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征	王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨	余益军, 孟晓艳, 王振, 周崑, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析	杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响	王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度	鲁君, 胡馨遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析	胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响	庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比	徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张显, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素	汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征	沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例	田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估	陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估	李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析	汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益森 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价	王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟丰, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系	李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响	刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒峰, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮水重金属暴露与健康风险精细化评估	陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制	吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代磷酸盐在介质上的吸附特征及机制	廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能	谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解性黑臭水体中氮代谢特征	赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及耐药基因	陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析	赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控	陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行	李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液	陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现	刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价	向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征	孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征	张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征	杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征	宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化	陈志浩, 覃云斌, 丁帮琛, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响	王晶, 马丽娟, 刘泽华, 陆伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析	黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤砷空间分布及农作物砷富集特征	陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征	马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响	张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响	栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪文凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应	周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响	蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89)	
《环境科学》征稿简则(97)	
信息(303, 329, 344)	

新乡市夏冬季节 PM_{2.5} 稳定碳同位素特征分析

闫广轩¹, 宋鑫¹, 张靖雯¹, 张朴真¹, 王力鹏¹, 张佳羽¹, 杨争¹, 曹治国¹, 樊静¹, 王跃思^{2,3}, 刘子锐²

(1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了探究新乡市 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}\text{C}$ 比值的季节性变化特征及其对污染来源的指示作用, 于 2017 年夏冬季节采集 PM_{2.5} 有效样品 91 个, 并测定了样品中的总碳、水溶性离子和稳定碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C}$)。夏季和冬季的 TC 浓度平均值分别为 11.78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 26.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。夏季 $\delta^{13}\text{C}$ 比值为 $-27.70\text{‰} \sim -25.22\text{‰}$, 其中前 14 d 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值波动较大平均值为 -26.96‰ , 而后 16 d 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值相对稳定, 平均值为 -25.69‰ , 而且前半月 and 后半月火点数具有较大差异, 同时 K_{ns}^+ 浓度与 TC 质量浓度显著相关 ($R^2 = 0.62$, $P < 0.01$), 这说明夏收季节生物质燃烧可能对 $\delta^{13}\text{C}$ 比值有显著影响。新乡地区冬季 RH 与 TC/PM_{2.5} 质量比值的显著负相关 ($R^2 = 0.68$, $P < 0.01$), 揭示了在霾增长初期以 SOA 增长为主, 而污染期以 SIA 贡献为主。冬季采样期 $\delta^{13}\text{C}$ 比值为 $-26.72\text{‰} \sim -23.49\text{‰}$, 对霾发展过程中稳定同位素组成的研究发现, 在霾增长过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 比值以富集为主, 而在霾清除阶段 $\delta^{13}\text{C}$ 比值以贫化为主。

关键词: 新乡市; PM_{2.5}; 稳定碳同位素比值; 相对湿度; 灰霾过程

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)01-0082-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201907014

Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM_{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City

YAN Guang-xuan¹, SONG Xin¹, ZHANG Jing-wen¹, ZHANG Pu-zhen¹, WANG Li-peng¹, ZHANG Jia-yu¹, YANG Zheng¹, CAO Zhi-guo¹, FAN Jing¹, WANG Yue-si^{2,3}, LIU Zi-rui²

(1. Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, College of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: We study the seasonal variations of $\delta^{13}\text{C}$ ratios in aerosol fine particulate matter (PM_{2.5}) using 91 PM_{2.5} samples collected from Xinxiang, China, during the summer and winter in 2017. Mass concentrations of total carbon (TC), water soluble ions, and stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) were determined. The mean concentrations of TC in the summer and winter were 11.78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 26.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The $\delta^{13}\text{C}$ ratio in the summer ranged from -27.70‰ to -25.22‰ . The daily $\delta^{13}\text{C}$ ratio fluctuated in the first half of the summer months (mean -26.96‰), whereas the $\delta^{13}\text{C}$ ratio in the second half of the summer was relatively stable (mean -25.69‰). The number of fires in the study area during the first half of the summer was quite different to the number during the second half of the summer, meanwhile, there was a positive correlation between the K_{ns}^+ concentration and the TC mass concentration ($R^2 = 0.62$, $P < 0.01$). This indicates that biomass burning most likely contributed to variations in $\delta^{13}\text{C}$. During the winter there was a significant negative correlation between winter RH and the TC/PM_{2.5} mass ratio ($R^2 = 0.68$, $P < 0.01$), which suggests that SOA growth was dominant in the early stage of haze development, whereas the pollution period was dominated by SIA components. The ratio of $\delta^{13}\text{C}$ ranged from -26.72‰ to -23.49‰ , and there was a difference between the variation of the $\delta^{13}\text{C}$ ratio in haze episode (when it was mainly enriched in the development stage) to that in the stage dominated by depletion.

Key words: Xinxiang City; PM_{2.5}; stable carbon isotope ratio; relative humidity; haze episode

大气颗粒物(PM)可以通过吸收和释放辐射影响地气辐射平衡,直接或间接影响地球的气候变化^[1-5],研究表明颗粒物的复杂成分对人体生理健康和心理健康有着重要的影响^[4, 6, 7],其浓度增加会导致城市灰霾形成和能见度下降^[8, 9],因此探究PM,尤其是PM_{2.5}的控制成为了城市大气环境研究的热点问题和现实所需。

近年来关于PM_{2.5}中碳质组分稳定碳同位素组

成方面的研究逐渐受到重视^[10-13],结果发现颗粒物不同来源之间的稳定碳同位素组成存在差异^[5, 13, 14]。这些差异使得利用 $\delta^{13}\text{C}$ 比值来指示颗粒

收稿日期: 2019-07-01; 修订日期: 2019-08-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0210000); 国家自然科学基金项目(41807327); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0101)

作者简介: 闫广轩(1983~),男,博士,讲师,主要研究方向为大气环境与气候变化, E-mail: xuanxuaneeec@163.com

物来源成为可能. Cao 等^[11] 在对中国城市气溶胶有机碳 (organic carbon, OC) 和无机碳 (elemental carbon, EC) 的稳定同位素组成研究中发现, 夏季与冬季北方 7 个城市 $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的差异 (1‰ ~ 3‰) 大于南方的 7 个城市 (< 1‰), 与假定来源的同位素特征比较表明, PM_{2.5} 中碳质组分主要来自化石燃料, 特别是燃煤和机动车排放; 北方城市尤其受到冬季燃煤的强烈影响. Cao 等^[15] 根据 $\delta^{13}\text{C}$ 比值判断三江平原露天生物质燃烧事件中起主要贡献作用的是 C₃ 植物.

而且, 稳定碳同位素比值也可以用来分析气溶胶的转化过程和老化程度. 氧化过程通常导致重同位素和轻同位素之间的分馏^[16]. Wang 等^[17] 认为气溶胶中有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值之所以随着纬度靠近赤道而增加是因为气团光化学老化作用程度不同所导致的, 其中起决定性作用的是光化学降解的动力学同位素效应 (kinetic isotope effects, KIEs). Fu 等^[18] 对夏收季节泰山峰顶颗粒物气溶胶 $\delta^{13}\text{C}$ 比值的日间变化进行了报道, 结果显示 $\delta^{13}\text{C}$ 比值在早晨 06:00 左右最低, 夜晚到午夜最高, 这解释为挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 等氧化形成的二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 具有更高的同位素比值. 这些研究表明气溶胶碳质组分的稳定碳同位素组成可以为颗粒物气溶胶的研究提供新的思路与方法.

华北地区北临燕山, 西临太行山和黄土高原, 东临渤海, 南部地势平坦, 人口密集, 工业设施发达, 这种独特的盆地地形不利于污染物的扩散, 通常观察到的是整个区域广泛的霾污染事件^[19]. 新乡市地处华北地区南部边缘, 太行山脉南端, 常发生较严重大气颗粒物污染事件. 本研究对新乡市 2017 年夏冬季节的 PM_{2.5} 进行采样分析, 拟探究灰霾污染变化过程中伴随的颗粒物中稳定碳同位素组成变化.

1 材料与方法

1.1 采样地点

PM_{2.5} 样品的采样点设置于河南省新乡市北部牧野区河南师范大学田家炳教学楼楼顶 (35.33°N, 113.91°E), 距离地面高度约为 25 m, 河南师范大学处于新乡市市区边缘, 东侧距离京港澳高速 6 km, 距 107 国道 4.5 km, 北侧距离凤泉工业区 6 km, 距晋新高速 3 km. 采样点周围为居民区、学校和少量农田, 无明显污染源, 能够较客观地反映本区域大气综合情况 (如图 1).

1.2 气溶胶采样

本研究中, 从 2017 年中选取 4 个月份作为 4 个

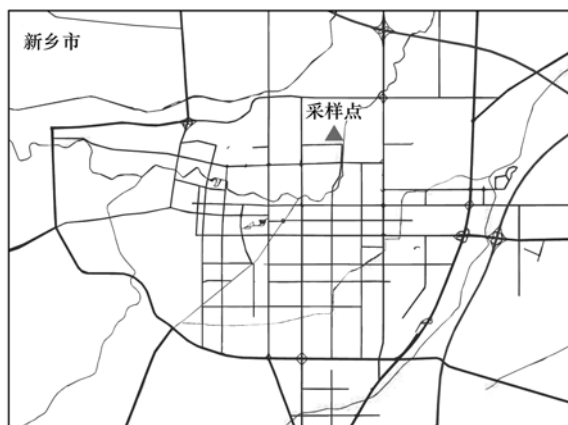


图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Sampling sites

季节的采样期 (分别为 3 月 15 日 ~ 4 月 15 日、6 月 15 日 ~ 7 月 14 日、9 月 15 日 ~ 10 月 27 日和 12 月 15 日 ~ 次年 1 月 18 日), 在河南师范大学田家炳教学楼楼顶采集, 采样频率一天两次 (白天 08:00 ~ 19:30 和夜间 20:00 ~ 07:30), 在天气条件较差的情况下 (如雷雨天气) 停止采集样品, 并对结果进行检验剔除部分误差数据, 得到有效样品 91 个. 采样过程使用中流量空气采样器 (TH-150C 武汉天虹), 采样流量 100 L·min⁻¹, 在石英滤膜 (7204-03, PALL) 上收集 PM_{2.5} 颗粒物样品. 采样前, 所有石英滤膜在马弗炉中 450℃ 下预处理 4 h 以除去膜上可能含有的有机物, 采样后, 所有石英膜样品均单独放入在塑料膜盒中, 并在分析前储存于 -18℃ 的冰箱中以防止挥发性组分蒸发. 石英膜的初末重的称量使用的是万分之一天平 (精确值 0.01 mg), 称量前后均在恒温恒湿箱 (25℃, 50%) 中平衡 24 h.

1.3 水溶性离子分析

使用的打孔器 ($D = 16 \text{ mm}$) 从 PM_{2.5} 样品石英膜上取一张圆形小膜片用于水溶性盐的测定. 将取下的滤膜置于 PET 塑料瓶中, 加入 50 mL 电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水. 使用超声仪在 100 Hz 的条件下超声 30 min, 同时在超声仪中放入冰袋, 防止超声过程水温上升对样品造成影响, 之后将瓶中的溶液通过孔径 0.22 μm 的滤膜过滤后利用离子色谱仪 (Dionex ICS1100, USA) 检测溶液中离子的浓度, 经过计算得出离子在大气中的浓度.

1.4 稳定碳同位素比值的分析方法

所有的 PM_{2.5} 石英膜样品都是在河南师范大学环境学院实验室进行分析得到总碳 (total carbon, TC) 和稳定同位素比值结果, 本文中的总碳 (TC) 指的是 PM_{2.5} 样品中包括碳酸盐在内的所有含碳组分. 根据石英滤膜上颗粒物颜色的不同, 将样品分为浅灰色和深灰色, 分别使用打孔器从石英膜样品上取

下一块石英膜片($D = 16 \text{ mm}$)或三块小石英膜片($D = 8 \text{ mm}$),用锡舟包裹小块 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品,并紧紧地卷曲起来,以避免滞留空气.使用自动进样器将样品引入元素分析仪(EA, Thermo Scientific),样品在燃烧管中在 980°C 下的纯氧条件中经过高温闪燃,各组分变成氧化态,氧化产物经过 AgCoO_2 除去硫化物和卤化物,剩余的 N_2 、 NO_x 、 H_2O 、 O_2 和 CO_2 气体再随载气推动进入还原管,在高温下与铜反应,除去剩余氧气,以及将 NO_x 还原成 N_2 ,此时为止,只剩下 N_2 、 H_2O 和 CO_2 ,经过水吸收管除去 H_2O 后,进入到 ConFlo 系统.气体进入内置气相色谱(GC)单元,通过色谱柱完成分离步骤,将 CO_2 气体引入同位素比值质谱仪(IRMS, Thermo Scientific, Delta V Advantage)以测定 TC 含量和 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率.每次测定样品前都对仪器进行参考气 on-off 测试,并确保连续 10 个脉冲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差低于 0.06,并根据标准样品(B2153、USGS40 和 USGS41a)的实测结果对数据进行了校正.

用下列公式表示样品相对于维也纳箭石标准品(vienna pee dee belemnite, V-PDB)的稳定同位素组成:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000\text{‰}$$

式中, R_{sample} 和 R_{standard} 分别表示样品和标准样品 V-PDB 中 ^{13}C 和 ^{12}C 丰度的比值.

1.5 气象资料

新乡市环保局气象观测场实时采集降雨,风速,湿度等气象因素的数据,本实验中气象数据由新乡市环保局气象观测场工作人员提供.

1.6 数据分析

文中图形的绘制均使用 Origin 软件完成,所有的相关性分析均是使用 SPSS 软件得到的结果.所述的 $\Delta\text{PM}(\%)$ 和 $\Delta\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 表示 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的质量浓度日间变化,计算公式如下:

$$\Delta\text{PM}(\%) = \frac{\text{PM}_{2.5,t} - \text{PM}_{2.5,t-1}}{\text{PM}_{2.5,t-1}} \times 100$$

$$\Delta\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \frac{\delta^{13}\text{C}_t - \delta^{13}\text{C}_{t-1}}{\delta^{13}\text{C}_{t-1}} \times 1000$$

式中, $\text{PM}_{2.5,t}$ 代表的是第 t 天的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, $\text{PM}_{2.5,t-1}$ 代表第 $t-1$ 天的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, $\Delta\text{PM}(\%)$ 代表第 t 天相对于第 $t-1$ 天之间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化的百分比,类似地得到 $\Delta\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和 TC 浓度

本次研究中,在夏季和冬季采样期 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度

平均值分别为 $(94.55 \pm 43.56) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(124.36 \pm 71.92) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,图 2 是采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 TC 浓度等昼夜平均值的时间序列.在冬季,污染物排放量的增加和不利的天气条件会导致灰霾污染的加剧^[20, 21],在 2015 年和 2016 年新乡市冬季表现出严重的污染情况, $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度分别为 $226 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $224 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[22],但 2017 年新乡市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度有一个明显的下降,这可能是由于 2017 年开展大气污染综合治理攻坚行动取得的良好结果.通常在夏季由于烟煤量的减少、降雨频次的增加和南方较清洁气团的汇入, $\text{PM}_{2.5}$ 污染程度一般较轻,但在本次研究中,夏季的 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $94.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,明显高于同季节北京地区 $(69.0 \pm 47.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[23] 和成都地区 $(62.70 \pm 22.92) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[24] 的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度.

夏季和冬季的 TC 浓度分别为 $(11.78 \pm 4.16) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(26.6 \pm 15.27) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. TC 对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的贡献在夏季为 $(13.85 \pm 3.02)\%$,而冬季为 $(24.11 \pm 9.98)\%$,碳质气溶胶的含量较高,一个相似的结果在西安的气溶胶研究中被报道,在冬季碳组分含量与其他季节相比都有个明显的增加^[25].在北京邱山地区的研究中 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 质量比值在白天和夜晚分别为 9% 和 11%^[26], Kundu 等^[27] 报道日本 Yurihonjo 市 TC 对总悬浮颗粒物气溶胶年平均质量贡献为 6.6%,相比之下新乡市 TC 对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量具有较高的贡献.

对夏冬季的 RH 和 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 质量比值进行了相关性分析,在夏季 RH 与 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 未表现出相关性,但在冬季 RH 和 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 呈现较高的负相关性 ($R = -0.767$, $P < 0.01$).对冬季的 RH 和 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 进行了反比例函数拟合 ($R^2 = 0.68$, $P < 0.01$, 图 3),可以看出在 RH 较低时 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值较大,而随着 RH 上升, TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值逐渐减小. Wang 等^[28] 指出中国霾演化过程中存在着从光化学生成到水生成 SOA (secondary organic aerosol, SOA) 的过渡过程,霾发展初期以光化学为主,过渡时期和污染时期以水化学为主. Zheng 等^[21] 认为冬季在高 RH 条件下 ($\text{RH} > 50\%$),与气溶胶水相有关的非均相反应导致二次气溶胶,特别是二次无机气溶胶 (secondary inorganic aerosol, SIA) 的迅速积累,加剧了 $\text{PM}_{2.5}$ 污染.尽管 RH 的增大对 SIA 和 SOA 生成都提供了有利条件,但在冬季霾发展初期通常 RH 较低,此时由于光化学反应占主导地位, SOA 的生成速率比 SIA 更高,造成 TC/ $\text{PM}_{2.5}$ 的比值较高的现象,随着霾发展加剧 RH 逐渐增大,生成 SIA 的非均相反应变得更加重要, SIA 的迅速积累成为 $\text{PM}_{2.5}$ 浓

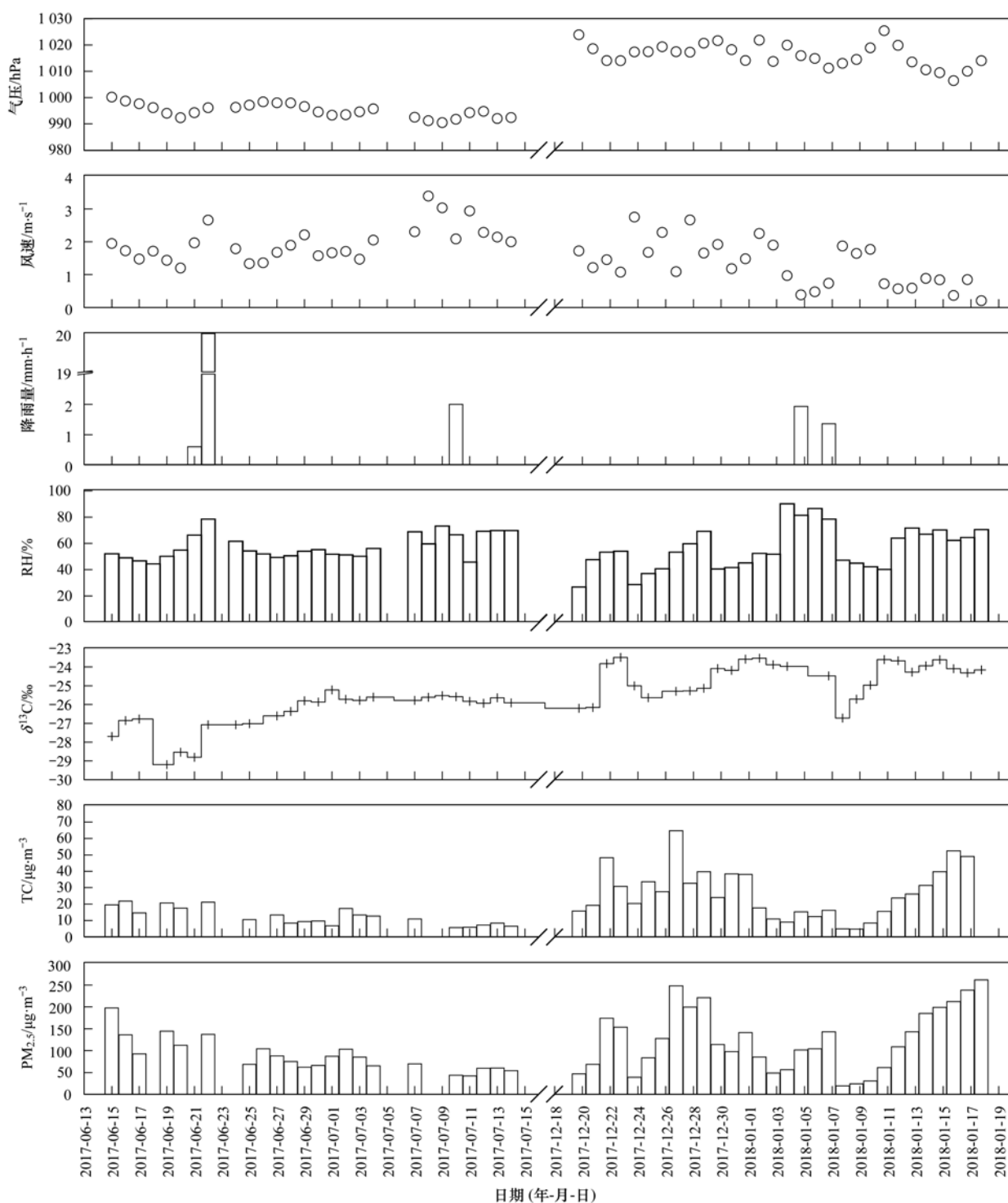


图2 夏冬季节 PM_{2.5} 浓度、TC 浓度、 $\delta^{13}\text{C}$ 比值和气象因素的日均变化

Fig. 2 Daily average variation of PM_{2.5} concentrations, TC concentrations, $\delta^{13}\text{C}$ ratios, and meteorological factors during the summer and winter

度上升的主要原因,从而造成冬季 RH 和 TC/PM_{2.5} 之间具有负相关性的现象。

2.2 PM_{2.5} 中稳定碳同位素组成分析

夏季 $\delta^{13}\text{C}$ 比值为 $(-26.29 \pm 0.72)\text{‰}$, 其中前半月 (06-15 ~ 06-28) $\delta^{13}\text{C}$ 比值波动较大, 平均值为 -26.96‰ , 而后半月 (06-29 ~ 07-14) $\delta^{13}\text{C}$ 比值相对稳定, 平均值为 -25.69‰ , 冬季采样期 $\delta^{13}\text{C}$ 比值为 $(-24.60 \pm 0.99)\text{‰}$ 。An 等^[19] 的研究已经确定了华

北地区细颗粒物的 5 种主要的来源, 包括交通、煤炭燃烧、生物质燃烧、烹饪和粉尘。C₃ 植物的稳定碳同位素比值 $[-30.5 \pm 1.5]\text{‰}$ 相比于 C₄ 植物 $[-16.4 \pm 1.4]\text{‰}$ 更加贫化^[15, 25], 汽油车尾气 $[-24.9 \pm 0.59]\text{‰}$ ^[5, 10, 13, 14, 29] 和煤燃烧产物 $[-24.15 \pm 0.66]\text{‰}$ ^[5, 13, 14] 的稳定碳同位素比值较接近, 柴油车尾气为 $(-26.87 \pm 0.39)\text{‰}$ ^[5, 10, 29, 30], 扬尘源 $\delta^{13}\text{C}$ 比值贫化, 例如墨西

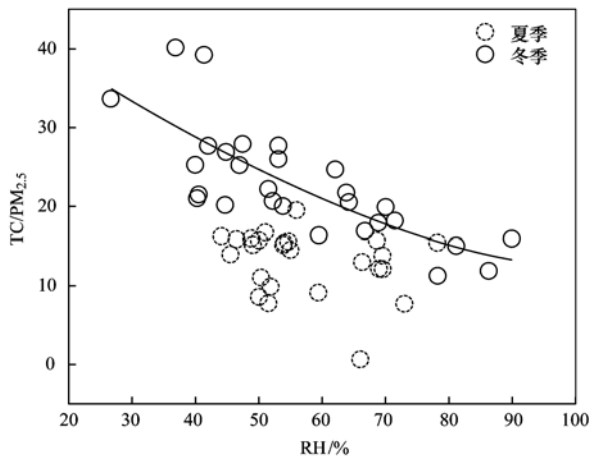
图3 夏冬季节 RH 与 TC/PM_{2.5} 比值关系

Fig. 3 Relationship between relative humidity and TC/PM_{2.5} during the summer and winter

哥地区的农田土壤和街道灰尘分别为 $(-20.7 \pm 1.5)\text{‰}$ 和 $(-17.0 \pm 0.1)\text{‰}$ ^[30], 而天然气为 $(-39.1 \pm 1.1)\text{‰}$ 最贫化^[5]. 夏季采样期在采样期的前半月与后半月相比较 PM_{2.5} 浓度较高, $\delta^{13}\text{C}$ 比值较贫化, 而在冬季, $\delta^{13}\text{C}$ 比值波动呈现周期性的波动, 这可能与 PM_{2.5} 浓度的增长下降有一定关系. 夏季后半月稳定碳同位素组成稳定, $\delta^{13}\text{C}$ 比值介于汽油车和柴油车排放物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值之间, 而在冬季采样期 PM_{2.5} 样品与煤和汽油燃烧产物中稳定碳同位素组成相似.

2.2.1 夏季采样期稳定碳同位素变化

中国是农业大国, 收获季节的农作物残茬常以露天焚烧的方式处理, 生物质露天燃烧排放的大量气态和颗粒态污染物, 尤其是含碳组分, 造成了严重的区域空气污染, 加剧了我国中部和东部霾事件的蔓延^[20, 31]. 夏季采样期 PM_{2.5} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值在前后半月出现了异常的变化(图2), 根据中华人民共和国生态环境部 (<http://www.mee.gov.cn/hjzl/dqhj/jgjsjcbg/>) 的环境监测卫星火点周报数据(图4), 夏季采样期的前半月河南省及周边省份火点数极高, 并从美国国家航空航天局 NASA 网站 (<https://www.earthobservatory.nasa.gov/global-maps>) 获取了具体的火点位置数据(图5).

K⁺ 的增加可以表征生物质的燃烧贡献, 为了确定 $\delta^{13}\text{C}$ 比值变化是否与生物质燃烧有关, 对 PM_{2.5} 中水溶性钾(K⁺)含量进行了测定, 并根据以下公式计算了非海盐钾离子(K_{nss}⁺)浓度^[32]:

$$K_{nss}^+ = K^+ - 0.0355 \times Na^+$$

式中, K⁺、Na⁺ 和 K_{nss}⁺ 分别代表的是大气中 PM_{2.5} 含有的钾离子、钠离子和非海盐钾离子的浓度.

结果显示, TC 与 K_{nss}⁺ 具有明显线性关系 ($R^2 =$

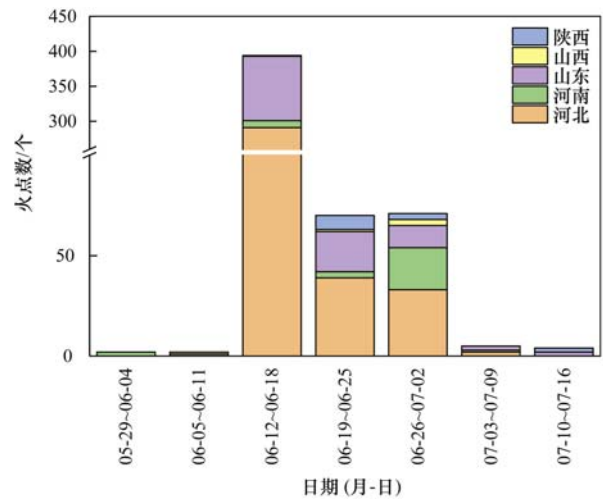


图4 生态环境部发布卫星监测火点周报

Fig. 4 Ministry of Ecology and Environment weekly satellite monitoring of fires

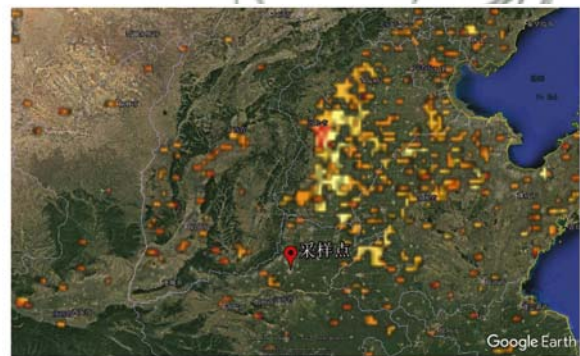


图5 美国国家航空航天局 NASA 公布的火点位置数据(06-10~06-25)

Fig. 5 Location of fires in the study area announced by NASA from June 10th to June 25th

0.62, $P < 0.01$, 图6), 说明夏季采样期 PM_{2.5} 样品中 K_{nss}⁺ 与 TC 可能来自同一排放源, 即生物质燃烧源. 而且夏季采样期 PM_{2.5} 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 比值具有显著的负相关关系 ($R = -0.766$, $P < 0.01$), 因此前后半月的差异可能是由于某种 $\delta^{13}\text{C}$ 比值贫化的排放源贡献增大所导致的. 小麦作为夏季华北平原主要收获的农作物, 其秸秆燃烧产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值为 $(-29.5 \pm 0.7)\text{‰}$ ^[13], 根据 Cao 等^[15] 和 Fu 等^[18] 关于生物质燃烧源对气溶胶 $\delta^{13}\text{C}$ 比值影响的研究, 笔者认为小麦残茬的露天燃烧是引起夏季采样期前后半月 $\delta^{13}\text{C}$ 比值差异的主要原因, 这也是夏季采样期 PM_{2.5} 平均浓度较高的可能原因.

2.2.2 冬季霾事件中稳定碳同位素变化

在冬季采样期中, 当 $\Delta\text{PM} < -40\%$ 后, 即颗粒物浓度大幅度降低时, $\delta^{13}\text{C}$ 比值下降趋势较明显, 而当 $-40\% < \Delta\text{PM} < 20\%$ 时, $\delta^{13}\text{C}$ 基本未发生变化, 当 $\Delta\text{PM} > 20\%$ 时 $\delta^{13}\text{C}$ 比值以上升为主(图7).

Fisseha 等^[16] 在气溶胶研究中发现 *b*-蒎烯与臭

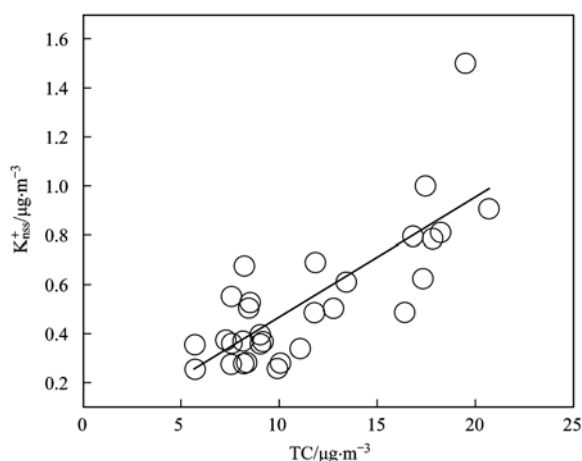


图6 夏季采样期总碳 (TC) 与非海盐钾离子 (K_{ns}^+) 浓度的关系
Fig. 6 Relationship between the total carbon (TC) concentration and non-sea salt potassium ion (K_{ns}^+) in samples obtained during the summer of 2017

氧反应生成的诺比诺酮中 $\delta^{13}\text{C}$ 变得更加富集,认为这是由于 KIE 的存在导致反应物中的 ^{12}C 原子更容易被氧化所引起. 在 Fu 等^[18]对夏收季节泰山峰顶颗粒物气溶胶 $\delta^{13}\text{C}$ 比值的报道中,颗粒物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值在早晨六点左右最低,夜晚到午夜最高,认为这是由于生物源 VOCs 氧化形成的 SOA 的同位素比值更高. Boreddy 等^[12]报道了在长距离输送过程中颗粒物气溶胶的同位素比值可能富集了 1.5‰~3.0‰. 类似地, Kunwar 等^[33]发现从中国输出的气溶胶到达冲绳岛后 $\delta^{13}\text{C}$ 升高了约 2‰,这种传输过程中的稳定同位素比值变化是由于有机气溶胶的光化学老化作用. 在霾增长阶段(当 $\Delta\text{PM} > 20\%$ 时),颗粒物来源主要是本地排放源一次污染物的转化和外源输送,其中外源输入的气溶胶粒子在输送过程中发生光化学老化会富集 ^{13}C ,本地排放的 VOCs 等氧化成的 SOA 的同位素比值可能更高,而且本地存在的 SOA 仍可能会发生非均相反应持续富集 ^{13}C ,这很可能是

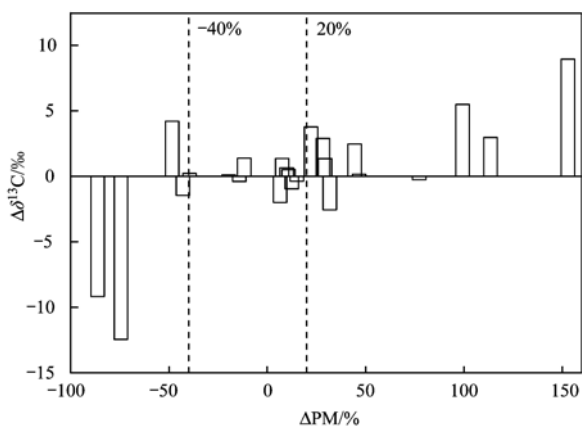


图7 冬季采样期 ΔPM 与 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 之间变化关系

Fig. 7 Relationship between ΔPM and $\Delta\delta^{13}\text{C}$ in samples obtained during the winter of 2017

霾增长过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 比值上升的主要原因.

颗粒物在不断发生氧化反应富集 ^{13}C 的同时,会伴随着粒径增长的过程,因此本研究认为颗粒物的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值与其粒径的大小可能具有正相关关系. 另外在墨西哥地区的研究中^[30],在同一排放源所排放的 PM₁₀ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值比 PM_{2.5} 更大,这说明同一排放源所排放的一次污染物, $\delta^{13}\text{C}$ 比值可能随着污染物粒径的增大表现出更富集. 在本次研究中,冬季发生程度较大的霾清除事件($\Delta\text{PM} < -40\%$)中 $\delta^{13}\text{C}$ 比值主要呈下降趋势. 本研究认为造成这一现象有两种可能原因,首先霾清除过程中对不同粒径颗粒物的清除程度不同,粒径较大的颗粒物更容易在霾清除过程中被清除,而这些 PM_{2.5} 中粒径较大的颗粒物往往是 $\delta^{13}\text{C}$ 比值更大的一类颗粒物;其次霾清除后本地排放的 VOCs 或老化程度较低的新鲜碳质气溶胶成为 TC 的主要成分,而它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 较贫化.

在冬季 PM_{2.5} 浓度变化值 $> 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的霾清除事件有 3 次,笔者认为第一次引起霾清除事件的主要原因是大风天气,第三次是由于降雪事件,这两次 $\delta^{13}\text{C}$ 比值都有着明显地下降,而第二次霾清除事件被认为是当地政府针对重污染天气所采取的应急措施所引起的 PM_{2.5} 浓度下降事件,其中强制性污染减排措施会对当地工业、交通活动进行严格限制,区域排放一次污染物如 VOCs 等极大地减少,而大气中已有的 VOCs 和 SOA 等继续参与反应造成颗粒物中 ^{13}C 的富集,从而引起了这次 PM_{2.5} 浓度大幅度下降但 $\delta^{13}\text{C}$ 比值上升的反常现象.

3 结论

(1) 2017 年新乡市夏秋季节监测时期 PM_{2.5} 平均浓度分别为 $(94.55 \pm 43.56) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(124.36 \pm 71.92) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均超过了中国 PM_{2.5} 二级标准,冬季 PM_{2.5} 浓度与往年相比有明显地下降.

(2) 在夏季采样期的前半月, $\delta^{13}\text{C}$ 比值波动较大而且较贫化,而后半月 $\delta^{13}\text{C}$ 比值稳定且较富集,结合 PM_{2.5} 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 的负相关性, K_{ns}^+ 浓度与 TC 浓度的正相关关系,认为在夏季采样期前半月引起 $\delta^{13}\text{C}$ 比值波动的主要是由农收季节期间小麦茬的露天燃烧所引起.

(3) 在冬季气象条件的变化是影响当地区域性 PM_{2.5} 污染重要因素,RH 与 TC/PM_{2.5} 质量比值具有显著负相关关系,在霾清除阶段 PM_{2.5} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比值以下降为主,而在霾增长过程 $\delta^{13}\text{C}$ 比值主要以上升为主.

参考文献:

- [1] Franke K, Ansmann A, Müller D, et al. Optical properties of the Indo-Asian haze layer over the tropical Indian Ocean[J].

- Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, **108** (D2): 4059.
- [2] Satheesh S K. Radiative forcing by aerosols over Bay of Bengal region[J]. Geophysical Research Letters, 2002, **29** (22): 2083.
- [3] Ramanathan V, Crutzen P J, Lelieveld J, *et al.* Indian ocean experiment; an integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, **106** (D22): 28371-28398.
- [4] Pöschl U. Atmospheric aerosols; composition, transformation, climate and health effects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, **44** (46): 7520-7540.
- [5] Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: a view through carbon isotopes [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, **10** (5): 831-841.
- [6] 谢元博, 陈娟, 李巍. 雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估[J]. 环境科学, 2014, **35** (1): 1-8.
Xie Y B, Chen J, Li W. An Assessment of PM_{2.5} related health risks and impaired values of Beijing residents in a consecutive high-level exposure during heavy haze days[J]. Environmental Science, 2014, **35** (1): 1-8.
- [7] Chen G B, Jin Z J, Li S S, *et al.* Early life exposure to particulate matter air pollution (PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) and autism in Shanghai, China: a case-control study [J]. Environment International, 2018, **121**: 1121-1127.
- [8] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42** (1): 1-42.
- [9] Wu D, Tie X X, Li C C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: a case study [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39** (35): 6568-6577.
- [10] Widory D, Roy S, Le Moullec Y, *et al.* The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38** (7): 953-961.
- [11] Cao J J, Chow J C, Tao J, *et al.* Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities; influence of fossil fuels [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45** (6): 1359-1363.
- [12] Boreddy S K R, Parvin F, Kawamura K, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of fine aerosols (PM_{2.5}) during an intensive biomass burning over Southeast Asia: influence of SOA and aging [J]. Atmospheric Environment, 2018, **191**: 478-489.
- [13] Guo Z B, Jiang W J, Chen S L, *et al.* Stable isotopic compositions of elemental carbon in PM_{1.1} in north suburb of Nanjing Region, China[J]. Atmospheric Research, 2016, **168**: 105-111.
- [14] Kawashima H, Haneishi Y. Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal $\delta^{13}\text{C}$ of elemental carbon in aerosols in Japan [J]. Atmospheric Environment, 2012, **46**: 568-579.
- [15] Cao F, Zhang S C, Kawamura K, *et al.* Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **572**: 1244-1251.
- [16] Fisseha R, Spahn H, Wegener R, *et al.* Stable carbon isotope composition of secondary organic aerosol from β -pinene oxidation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, **114** (D2): D02304.
- [17] Wang H B, Kawamura K. Stable carbon isotopic composition of low-molecular-weight dicarboxylic acids and ketoacids in remote marine aerosols [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, **111** (D7): D07304.
- [18] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: an influence of biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12** (18): 8359-8375.
- [19] An Z S, Huang R J, Zhang R Y, *et al.* Severe haze in northern China: a synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116** (18): 8657-8666.
- [20] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, *et al.* Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15** (17): 10127-10147.
- [21] Zheng G J, Duan F K, Su H, *et al.* Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15** (6): 2969-2983.
- [22] 闫广轩, 雷豪杰, 张靖雯, 等. 新乡冬季 PM_{2.5} 中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40** (3): 1071-1081.
Yan G X, Lei H J, Zhang J W, *et al.* Interannual variation of metal elements and water-soluble ions in PM_{2.5} during wintertime in Xinxiang and their source apportionment [J]. Environmental Science, 2019, **40** (3): 1071-1081.
- [23] 安欣欣, 张大伟, 冯鹏, 等. 北京城区夏季 PM_{2.5} 中碳组分和二次水溶性无机离子浓度特征[J]. 环境化学, 2016, **35** (4): 713-720.
An X X, Zhang D W, Feng P, *et al.* Characteristics of carbon components and secondary water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in summer in urban Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35** (4): 713-720.
- [24] 张菊, 林瑜, 乔玉红, 等. 成都市西南郊区夏秋季 PM_{2.5} 碳组分化学特征[J]. 环境工程, 2017, **35** (10): 100-104.
Zhang J, Lin Y, Qiao Y H, *et al.* Character of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during summer-autumn period in southwest suburb of Chengdu [J]. Environmental Engineering, 2017, **35** (10): 100-104.
- [25] Ni H Y, Huang R J, Cao J J, *et al.* Source apportionment of carbonaceous aerosols in Xi'an, China; insights from a full year of measurements of radiocarbon and the stable isotope ^{13}C [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18** (22): 16363-16383.
- [26] He N N, Kawamura K, Kanaya Y, *et al.* Diurnal variations of carbonaceous components, major ions, and stable carbon and nitrogen isotope ratios in suburban aerosols from northern vicinity of Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2015, **123**: 18-24.
- [27] Kundu S, Kawamura K. Seasonal variations of stable carbon isotopic composition of bulk aerosol carbon from Gosan site, Jeju Island in the East China Sea [J]. Atmospheric Environment, 2014, **94**: 316-322.
- [28] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, **113** (48): 13630-13635.
- [29] 刘刚, 姚祁芳, 杨辉. 汽车尾气烟尘中有机碳和元素碳的稳定同位素组成 [J]. 环境与健康杂志, 2008, **25** (9): 822-823.
- [30] López-Veneroni D. The stable carbon isotope composition of

- PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City Metropolitan Area air [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(29): 4491-4502.
- [31] Ni H Y, Tian J, Wang X L, *et al.* PM_{2.5} emissions and source profiles from open burning of crop residues [J]. Atmospheric Environment, 2017, **169**: 229-237.
- [32] Lai S C, Zou S C, Cao J J, *et al.* Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(8): 939-947.
- [33] Kunwar B, Kawamura K, Zhu C M. Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of ambient aerosols collected from Okinawa Island in the western North Pacific Rim, an outflow region of Asian dusts and pollutants [J]. Atmospheric Environment, 2016, **131**: 243-253.

欢迎订阅 2020 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjxx@rcees.ac.cn;网址:www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of PM _{2.5} Pollution Evolution in China in Recent 20 Years	SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, <i>et al.</i>	(1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016	ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, <i>et al.</i>	(14)
Characteristics and Sources of Elements in PM _{2.5} During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China	LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(23)
PM _{2.5} Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China	LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, <i>et al.</i>	(31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019	ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(39)
Modeling Studies of Source Contributions to PM _{2.5} in Chengdu, China	XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo	(50)
Chemical Characteristics of Arsenic in PM _{2.5} in Beijing	SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, <i>et al.</i>	(57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City	YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, <i>et al.</i>	(65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} of Anyang City	SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM _{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City	YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species	LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, <i>et al.</i>	(90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant	WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, <i>et al.</i>	(98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018	YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, <i>et al.</i>	(106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City	YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols	WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, <i>et al.</i>	(125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China	LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, <i>et al.</i>	(133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals	HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaacol Aqueous •OH Oxidation: Effects of Initial Concentration	ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i>	(146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain	XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i>	(155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, <i>et al.</i>	(166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, JILILI Abuduwali, <i>et al.</i>	(173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years	TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, <i>et al.</i>	(183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea	CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, <i>et al.</i>	(194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River	LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i>	(213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake	WANG Jing-zhong, LIU Zhao, WEI Hao, <i>et al.</i>	(224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River	WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i>	(232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River	LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, <i>et al.</i>	(242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent	LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou	CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, <i>et al.</i>	(262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments	WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, <i>et al.</i>	(284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(II)	XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, <i>et al.</i>	(293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water	ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, <i>et al.</i>	(304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant	CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, <i>et al.</i>	(313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch	ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, <i>et al.</i>	(321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR	CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i>	(330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i>	(337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitrification-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter	CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, <i>et al.</i>	(345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitrification Function	LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, <i>et al.</i>	(353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge	ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i>	(360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China	XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, <i>et al.</i>	(368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant	MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, <i>et al.</i>	(377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils	ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, <i>et al.</i>	(385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation	DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Tian-hui, <i>et al.</i>	(394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils	SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, <i>et al.</i>	(403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshangang Lake	CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, <i>et al.</i>	(412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field	WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, <i>et al.</i>	(420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization	HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin	CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i>	(438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China	MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, <i>et al.</i>	(449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel	ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, <i>et al.</i>	(460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes	LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, <i>et al.</i>	(469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region	ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, <i>et al.</i>	(479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain	LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, <i>et al.</i>	(489)