

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.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM _{2.5} 长期变化影响因素	南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)
我国PCDD/Fs网格化大气排放清单	陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)
成都平原PM _{2.5} 中碳质组分时空分布特征与来源	史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)
南京江北新区冬季PM _{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析	邱晨晨, 于兴娜, 丁铨, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)
南京北郊四季PM _{2.5} 中有机胺的污染特征及来源解析	李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)
长三角背景点夏季大气PM _{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析	薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554)
2017年秋季长春市PM _{2.5} 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价	张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)
京津冀及周边区域PM _{2.5} 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析	朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)
河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析	齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)
河南省气溶胶光学特性的时空变化特征	张瑞芳, 于兴娜 (600)
黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM _{2.5} 中水溶性有机气溶胶	黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)
南京市黑炭气溶胶时间演变特征及其主要影响因素	杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)
连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势	乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)
挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较	羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)
西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析	丁铨, 于兴娜, 侯思宇 (647)
4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构	沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)
辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析	金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)
国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性	钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)
南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义	郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)
乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价	余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)
温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系	朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)
新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化	宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)
环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估	宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)
洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化	刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)
西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析	杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)
透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响	张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)
微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B	朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)
锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除	周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)
载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能	宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)
复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能	孙婷婷, 高菲, 小莉, 黎睿, 董磊 (784)
磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附	徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)
污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应	汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)
生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析	赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)
磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能	于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)
四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响	阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)
异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N ₂ O产生特性	杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)
包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)
包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用	周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)
厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响	张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)
除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺	李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)
桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价	王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)
青藏高原表土重金属污染评价与来源解析	杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)
黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析	莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)
管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响	宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)
生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响	周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)
水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制	余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)
接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制	刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)
基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较	胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)
超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素	陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)
青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律	余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)
两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制	卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)
可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤	贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)
我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析	穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)
畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系	蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)
4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性	朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)
《环境科学》征订启事(553)	
《环境科学》征稿简则(655)	
信息(664, 755, 885)	

长三角背景点夏季大气 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析

薛国艳¹, 王格慧^{1,2*}, 吴灿¹, 谢郁宁¹, 陈玉宝¹, 李杏茹³, 王心培¹, 李大鹏¹, 张思¹, 葛双双¹, 丁志健¹

(1. 华东师范大学地理科学学院, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 崇明生态研究院, 上海 200062; 3. 首都师范大学化学系分析测试中心, 北京 100048)

摘要: 为探讨长三角背景点有机气溶胶的污染特征和来源, 于2018年夏季在崇明岛进行了为期3个月的PM_{2.5}样品昼夜采集, 使用气相色谱-质谱技术分析其中正构烷烃(normal alkanes, *n*-alkanes)和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的质量浓度和分子组成, 并结合后向轨迹和正交矩阵(positive matrix factorization, PMF)解析其来源。结果表明, 观测期间崇明岛PM_{2.5}的质量浓度为(33 ± 21) μg·m⁻³, 低于国家空气质量一级标准(GB3095-2012, 35 μg·m⁻³), 但仍有部分时段污染较重, 超标率为35%。其中*n*-alkanes和PAHs的浓度均值分别为(26 ± 44) ng·m⁻³和(0.76 ± 1.0) ng·m⁻³, 污染期(PM_{2.5} ≥ 35 μg·m⁻³)比清洁期(PM_{2.5} < 15 μg·m⁻³)高出一个数量级, 二者在污染期均呈昼低夜高趋势, 而清洁期PAHs昼夜无显著差异, *n*-alkanes呈现白天大于晚上的特征。分子组成、特征比值及相关性分析显示: PM_{2.5}中67%的*n*-alkanes来源于化石燃料燃烧, 其余为植物排放, PAHs则主要来自化石燃料和生物质燃烧。后向轨迹及PMF的分析结果进一步显示: 污染期PAHs主要来自内陆、沿海及长三角地区的机动车与工业排放, 贡献了51%, 而清洁期受海洋气团控制, PAHs主要来源于船舶排放, 贡献了45%, 高于燃煤和机动车排放的贡献之和(38%)。

关键词: 崇明岛; PM_{2.5}; 正构烷烃; 多环芳烃(PAHs); 机动车; 燃煤; 船舶排放

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0554-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201908019

Pollution Characteristics and Source Apportionment of *n*-Alkanes and PAHs in Summertime PM_{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta

XUE Guo-yan¹, WANG Ge-hui^{1,2*}, WU Can¹, XIE Yu-ning¹, CHEN Yu-bao¹, LI Xing-ru³, WANG Xin-pei¹, LI Da-peng¹, ZHANG Si¹, GE Shuang-shuang¹, DING Zhi-jian¹

(1. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute of Eco-Chongming, Shanghai 200062, China; 3. Analytical and Testing Center, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: To investigate the pollution characteristics and sources of organic aerosols at a background site of the Yangtze River Delta, day- and night- PM_{2.5} samples were collected from May 30th to August 15th, 2018 in Chongming Island, China and measured for their normal alkanes (*n*-alkanes) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content employing a GC-MS technique. Concentrations of PM_{2.5}, *n*-alkanes, and PAHs during the entire sampling period were (33 ± 21) μg·m⁻³, (26 ± 44) ng·m⁻³, and (0.76 ± 1.0) ng·m⁻³, respectively. During the entire campaign, 35% of the collected PM_{2.5} samples were of a particle loading larger than the first grade of the China National Air Quality Standard (35 μg·m⁻³), suggesting that further mitigation with respect to air pollution in Chongming Island remains imperative. In the period with a PM_{2.5} concentration higher than 35 μg·m⁻³, which was classified as the pollution period, concentrations of *n*-alkanes and PAHs were one order of magnitude higher than those in the period with PM_{2.5} less than 15 μg·m⁻³, which was classified as the clean period. During the entire campaign, OC was higher in the daytime than in the nighttime, mainly due to the daytime photooxidation that enhanced the formation of secondary organic aerosols. During the pollution period, concentrations of EC and other pollutants were higher in the nighttime than in daytime, mainly due to the transport of the inland pollutants by the nighttime land breeze. Such a diurnal difference was not observed for the pollutants in clean periods, mainly due to the relatively clean breeze from East China Sea that diluted the air pollution. Diagnostic ratios showed that 67% of *n*-alkanes in PM_{2.5} was derived from fossil fuel combustion. PMF analysis further showed that during the pollution period, vehicle exhausts and industrial emissions were the largest sources of PAHs, both accounting for 51% of the total in PM_{2.5}. In contrast, during the clean periods ship emissions were the largest source, contributing about 45% of the total PAHs, exceeding the sum (38%) of vehicle and industrial emissions.

Key words: Chongming Island; PM_{2.5}; *n*-alkanes; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); vehicle exhaust; coal burning; ship emission

收稿日期: 2019-08-02; 修订日期: 2019-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773117)

作者简介: 薛国艳(1996~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 51173901063@stu.ecnu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: ghwang@geo.ecnu.edu.cn

当前我国大气污染形势依然严峻,特别是 $\text{PM}_{2.5}$ 引发的灰霾事件时有发生. 由于 $\text{PM}_{2.5}$ 粒径小、大气滞留时间长,对环境、气候和人体健康产生严重影响^[1-3],因此备受世人关注. 正构烷烃(*n*-alkanes)是 $\text{PM}_{2.5}$ 中一类重要有机组分,主要来自高等植物的排放和化石燃料的不完全燃烧,虽然其毒性相对较弱,但仍会对人体健康产生一定损害. 多环芳烃(PAHs)在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比较低,却是不可忽视的重要组分,主要来源于化石燃料和生物质的不完全燃烧和石油及其制品的低温蒸发溢漏等^[4]. 因其具有致癌致畸变的效应,而被美国环境保护署列为优先控制的环境污染物.

目前国内外对气溶胶中的 *n*-alkanes 和 PAHs 已有较多研究,包括组成特征^[5-11]、暴露风险^[6]、特征比值^[5-11]和来源分析^[9, 12, 13]等. Wang 等^[6]从分子水平上定量了中国 14 个城市有机气溶胶的化学组成,发现 *n*-alkanes 为最主要组分之一,其分子组成呈现较弱的奇偶性,而 PAHs 则属于次要组分,其中苯并[b]荧蒹占比最高,表明燃煤为主的化石燃料燃烧是中国城市有机气溶胶的重要来源. 针对南京城区 5 个采样点有机气溶胶的研究结果进一步显示:从空间上来看,*n*-alkanes 和 PAHs 均呈现出在交通中心最高的空间分布特征,表明机动车尾气排放也是上述有机气溶胶的重要来源^[6]. 高雅琴等^[14]分析了上海地区徐汇、青浦和临港这 3 个站点的颗粒态有机物,基于示踪物比值法的判断分析,发现煤燃烧和汽油车尾气排放对 PAHs 有重要贡献,徐汇和青浦在观测期间亦受到了一定程度的生物质燃烧污染影响.

长三角地区是我国重要的经济发展带,城市密集,工业污染排放强度大,夏季时常出现区域性 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧同时超标的复合污染现象^[15]. 崇明岛是长三角重要的冲积岛屿,地处江海陆城交汇处,是长三角城市群污染物传输的下风向地区. 国务院“十三五”规划中将崇明岛未来的发展目标定位为世界级生态岛,因此深入理解崇明岛空气污染现状、特征和演变趋势具有重要意义. 黄杰^[16]通过分析 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度、无机离子及气态污染物等,发现崇明岛大气主要污染物的均值低于国家空气质量一级标准,当地人为源排放较少,体现了区域背景的特征,但仍有空气污染事件发生,且硫酸根主要源区为江苏北部、山东中部以及安徽中部,而硝酸根主要贡献源区为山东中部、江苏北部及苏锡常超大城市群地区,以及上海城区. Li 等^[17]对比了我国四大森林地区 $\text{PM}_{2.5}$ 的 24 h 平均浓度,发现崇明岛东平国家森林公园的颗粒物浓度高于长白山自然保护区、鼎湖

山自然保护区和海南尖峰岭自然保护区. 目前研究主要集中在颗粒物质量浓度、气象条件及无机离子等方面^[16-19],而针对崇明岛大气中的重要成分——有机气溶胶的研究尚未见报道,其形成过程和来源尚不清楚. 有鉴于此,本研究对崇明岛夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 *n*-alkanes 和 PAHs 进行了定量分析,探讨其污染水平和昼夜变化,并结合后向轨迹、特征比值和 PMF 对其来源进行了分析. 本研究结果有助于了解长三角地区有机污染物的来源和形成机制,以期为崇明生态岛空气质量进一步改善提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于 2018 年 5 月 30 日至 8 月 14 日进行了 $\text{PM}_{2.5}$ 的加强观测,图 1 为采样点示意,该点(31.7°N, 121.2°E)西邻长江入海口,东靠西滩国家湿地公园,附近无明显污染源. 每 12 h 采集一个样品,采样仪器为大流量采样器(美国 Tisch 公司,型号为 TE-6070VBLX,采样流速为 $1.13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). 所有样品均采用石英纤维滤膜(Whatman QM/A)收集,滤膜使用之前于马弗炉中 450℃ 灼烧 6 h 以去除可能存在的有机污染物,采样后用洁净的铝箔包裹密封,并于 -20℃ 下冷冻保存至分析.



图 1 崇明岛夏季采样点示意

Fig. 1 Sampling sites at Chongming Island

1.2 样品分析

颗粒物质量浓度采用重量分析法,用电子天平(赛多利斯公司 SQP 系列;灵敏度 0.1 mg)对采样前后的滤膜进行称重,获得 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的质量浓度. 有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)采用热光法有机碳/元素碳分析仪(DRI 2001A)进行测定,分析方法采用美国 IMPROVE-A

方法,光学校正采用热光反射法(TOR)^[20].

PM_{2.5}中有机组分采用 BSTFA 衍生化的分析方法^[6,8,11],首先将一定面积的样品滤膜剪成细条状于样品瓶中,加入 5 mL 左右的二氯甲烷:甲醇(体积比为 2:1)混合溶液,经超声萃取、旋转蒸发和氮吹浓缩后转移至气相色谱瓶内,加入 60 μL *N,O*-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺:吡啶(体积比为 5:1)溶液,并于 70℃ 中反应 3 h,反应后加入 140 μL 正构十三碳烷烃作为内标,混匀后置于 -20℃ 下待测试.样品分析采用气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司,Agilent7890B-5977B),色谱柱为 HP-5MS 熔融石英毛细管柱,气相色谱升温程序为:50℃ 下维持 2 min 后,以 15℃·min⁻¹ 升温至 120℃,再以 5℃·min⁻¹ 升至 300℃,维持 16 min.进样体积为 2 μL .

本实验定量了多种有机化合物,主要研究其中的 16 种 *n*-alkanes, 13 种 PAHs 及左旋葡聚糖.其中 *n*-alkanes 包括正二十一烷至三十六烷(C₂₁~C₃₆),PAHs 包括:3 环的菲(Phe)和蒽(Ant),4 环的荧蒹(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒹(BaA)和䓛(Chry),5 环的苯并[b]荧蒹(BbF)、苯并[k]荧蒹(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)和二苯并[a,h]蒹(DahA),6 环的茚并[1,2,3-cd]芘(InP)和苯并[ghi]芘(二苯嵌苯, BghiP).由于实际样品中 2 环的萘(Nap),3 环的苊烯(Acy)、二氢苊(Ace)和芴(Flu)浓度偏低,不易准确定量,而芘(Per)的色谱峰与未知化合物的出峰时间重合,所以这 5 种多环芳烃未给予定量分析.

1.3 质量控制与质量保证

样品分析前,采用美国 EPA 规定的 16 种 PAHs 进行回收率实验,其中 Phe 的回收率较低,为 65%,其余 PAHs 的回收率为 82%~115%.利用 GC-MS 测样前,每次都先注入正己烷,保证基线稳定,色谱柱清洁,再注入标准样品,以校准仪器.每测试 20 个样品后,随机复检一个样品,确保目标化合物浓度定量误差小于 5%.此外,目标化合物通过谱图解析、与标准物质比对保留时间等定性分析,内标法定量^[6,11].

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}及有机组分污染特征

图 2 为崇明岛夏季 PM_{2.5} 中 OC、EC、*n*-alkanes 和 PAHs 的时间序列.由图 2(a)可知,夏季观测期间 PM_{2.5} 的质量浓度为 (33 ± 21) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,变化范围为 8~121 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中有 26 d 超出我国大气环境质量标准 24 h 日均一级浓度限值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),

6 d 超出二级浓度限值 (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),表明崇明岛夏季污染物浓度水平总体低于一级浓度限值,但存在少数时段 PM_{2.5} 超标的现象.为了更好地区分不同 PM_{2.5} 浓度水平下崇明岛的大气污染特征,本研究将 12 h PM_{2.5} 平均浓度高于 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的时段定义为污染期,低于 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的定义为清洁期,介于 15~35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间的定义为过渡期.如图 2 所示,观测期间大多数属于过渡期,占总采样期的 51%,其次为污染期,占总采样期的 35%,而清洁期仅占 14%.从图 2 可以看出,OC、EC、*n*-alkanes 和 PAHs 的变化趋势与 PM_{2.5} 基本一致,极值均出现在 6 月上下旬和 7 月下旬.表 1 对比了 3 个时期各污染物的浓度水平,从清洁期到污染期,各污染物的浓度均有不同程度地增加,其中 *n*-alkanes 和 PAHs 的差异则更加显著,污染期比清洁期高出一个数量级.

表 1 崇明岛夏季不同污染期大气 PM_{2.5} 中有机物的浓度

Table 1 Concentration of summertime organic compounds of PM_{2.5} in Chongming Island during different pollution periods

项目	污染期(<i>n</i> = 51)	过渡期(<i>n</i> = 75)	清洁期(<i>n</i> = 21)
PM _{2.5} / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	56 ± 20	24 ± 6	11 ± 2
OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5.4 ± 3.0	2.4 ± 1.2	1.4 ± 0.7
EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.7 ± 1.0	0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.2
<i>n</i> -alkanes/ng·m ⁻³	54 ± 64	12 ± 12	5 ± 4
PAHs/ng·m ⁻³	1.57 ± 1.35	0.39 ± 0.30	0.10 ± 0.09

为比较 3 个时期颗粒态污染物传输模式的异同,本研究对采样点进行了后向轨迹分析,分别得到污染期、过渡期和清洁期的 48 h 后向轨迹图.如图 3 所示,污染期到达采样点的气团主要来自东南内陆、长三角、沿海及海洋,这些地区人口密集,工业发达,如吴淞工业区、罗店工业区和江苏太仓沿江工业区等^[19],因此污染期可能受到机动车和工业源的影响,而清洁期的气团直接来源于海洋地区,空气相对清洁,但仍会受到海洋船舶的影响,具体讨论见 2.4 和 2.5 节.

表 2 对比了本研究、上海城区和太平洋海岛的有机气溶胶的浓度水平.观测期间崇明岛各污染物的浓度水平均低于上海城区^[14,21],但高于太平洋诸岛,约为济州岛^[22,23],花鸟岛^[7]和奄美群岛^[24]的

表 2 不同地区大气 PM_{2.5} 中有机物的浓度水平比较

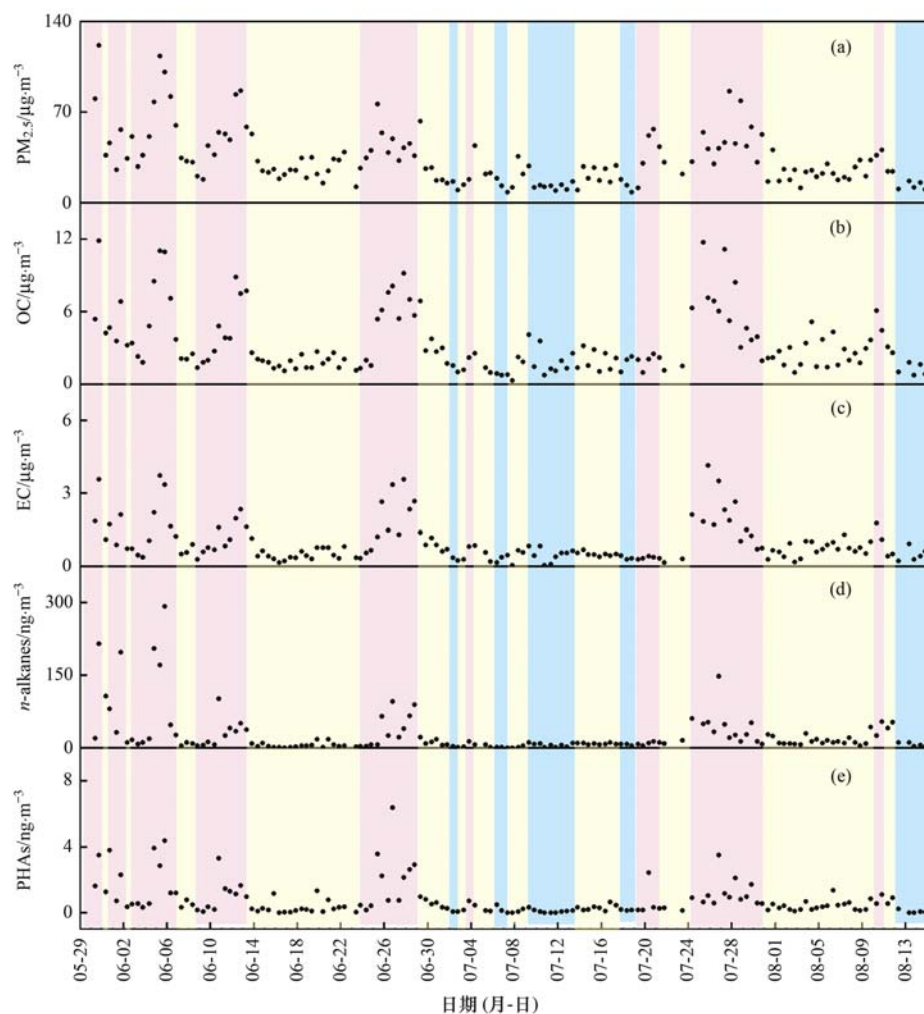
Table 2 Comparison of organic compounds of PM_{2.5} in different regions of the world

项目	本研究	上海城市地区	太平洋诸岛
采样时间	5~8 月	7~8 月	7~9 月,全年
PM _{2.5} / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	33 ± 21	58 ± 28 ^[21]	17 ± 9 ^[22]
OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	3.3 ± 2.5	5.3 ± 3.4 ^[21]	2.1 ± 2.0 ^[23]
EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.0 ± 0.8	2.0 ± 2.2 ^[21]	0.4 ± 0.3 ^[23]
<i>n</i> -alkanes/ng·m ⁻³	26 ± 44	53 ± 20 ^[14]	8 ± 7 ^[7]
PAHs/ng·m ⁻³	0.76 ± 1.0	15.3 ± 5.8 ^[14]	0.45 ^[24]

(1.6 ~ 3.2) 倍. 表明崇明岛夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 及有机气溶胶的污染状况优于上海城区, 但与遥远的太平洋海岛背景点相比, 污染较重. 这是因为西滩观测站点位于崇明生态岛西端, 虽然当地排放源较少, 但从后向轨迹来看(图 3), 受内陆污染物的区域传输影响显著, 因此显示出不同于海岛背景点的颗粒物污染特征.

2.2 昼夜变化特征

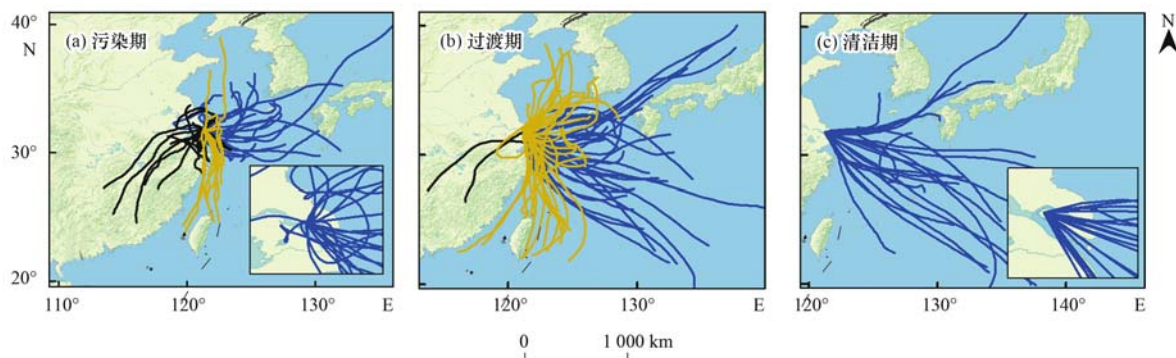
图 4 为崇明岛夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机污染物浓度均值的昼夜对比. 从图 4(b) 可以看出, 污染期 $\text{PM}_{2.5}$ 、EC、*n*-alkanes 和 PAHs 均为夜晚大于白天. 而清洁期 $\text{PM}_{2.5}$ 和 *n*-alkanes 白天高于晚上, EC 和 PAHs 的昼夜均值则无显著差别[图 4(d)]. 崇明岛位于海陆交汇处, 故其昼夜差异可能与海陆风变换和区域



红色表示污染期; 黄色表示过渡期; 蓝色表示清洁期

图 2 崇明岛夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC, EC, *n*-alkanes and PAHs 的时间序列

Fig. 2 Time series of summertime OC, EC, *n*-alkanes and PAHs of $\text{PM}_{2.5}$ in Chongming Island



黑色表示内陆气团; 黄色表示沿海气团; 蓝色表示海洋气团

图 3 崇明岛夏季 3 个时期采样点海拔 100 m 的 48 h 后向轨迹

Fig. 3 Backward trajectory analysis over 48 h beginning at 100 m altitude during the three periods of Chongming Island in summer

传输有关. 清奈(印度沿海城市)有机气溶胶的观测研究^[9]显示:夜晚陆风盛行,可将内陆的污染物带到清奈,因此大多数有机化合物的浓度均在夜晚高于白天,但区域传输可能会影响海陆风的作用. 崇明岛夜晚陆风盛行,内陆污染物被传输到崇明采样点,此外,夜晚边界层降低,因而导致夜晚的浓度高于白

天. 根据后向轨迹的分析(图3),污染期的气团来自内陆,携带污染物较多,因此污染期夜晚浓度高于白天. 而清洁期则不同,来自海上的气团会削弱夜晚陆风的作用,因此由一次燃烧排放的 EC 和 PAHs 昼夜无显著差异,而来源广泛的 $PM_{2.5}$ 和 n -alkanes 呈现白天大于晚上的特征.

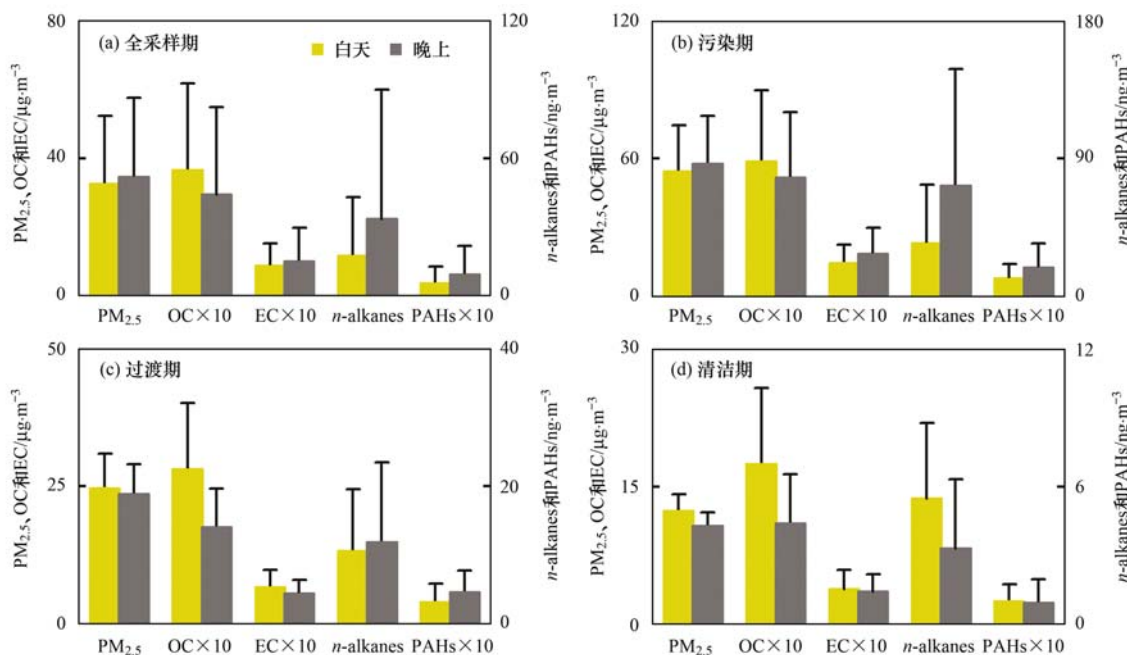


图4 崇明岛夏季大气 $PM_{2.5}$ 中有机物的昼夜对比

Fig. 4 Diurnal variations in summertime organic compounds of $PM_{2.5}$ in Chongming Island

OC(organic carbon)是大气溶胶的重要组分,既包括由各种人为源或生物源直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC),也包括挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)经光化学氧化后生成的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)^[25,26]. 从图4可以看出,OC的质量浓度在各时期均为白天大于晚上,且污染期的昼夜差异最小. 先前研究表明^[27,28]:SOC对气溶胶中有机物的贡献显著,且从全球尺度来看,生物挥发性有机物(biogenic volatile organic compounds, BVOC)的排放比人为源VOC高一个数量级^[29]. 近期有研究报道^[30]:崇明岛夏季存在较为严重的光化学污染. 由于夏季白天温度高,植物排放大量的BVOC,在光照条件下氧化生成SOC,可导致崇明岛白天OC浓度高于晚上. 结合前面关于海陆风和区域传输的分析,污染期在内陆气团作用下,夜晚细颗粒物中亦有大量来自内陆的POC,而清洁期的海洋气团削弱了夜晚陆风的作用,因此污染期OC的昼夜差异小于清洁期.

2.3 正构烷烃

根据表1和表2可知,全采样期 n -alkanes 的质

量浓度为 $(26 \pm 44) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,其中污染期浓度为 $(54 \pm 64) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,显著高于其他时段,分别是过渡期和清洁期的4.5倍和12倍. 以往研究表明:大气中的正构烷烃主要来自化石燃料燃烧和高等植物排放^[5,6],前者主要以小分子量(含碳数 <25)的 n -alkanes 为主,且奇数碳烷烃浓度与偶数碳相当,而后者则主要以大分子量(含碳数 ≥ 25)的 n -alkanes 为主,且奇数碳烷烃的含量远高于偶数碳. 崇明岛受区域传输的影响,大气中有较多外来的人为源污染物,同时由于其植被覆盖率高,夏季植物生长茂盛且温度较高,因此会释放大量的脂肪族化合物^[6,8]. 为比较人为源和自然源的相对贡献,本研究计算了如下特征参数.

$C_{\max}$ 指正构烷烃同系物中浓度最高的烷烃^[6].

碳优势指数(carbon preference index, CPI)是样品中奇数碳烷烃之和与偶数碳烷烃之和的浓度比值,可以定性判断人为源和自然源正构烷烃的相对贡献:植物蜡源正构烷烃的CPI值通常较高($CPI > 5$),而化石燃料源正构烷烃的CPI值接近1($CPI \approx 1$)^[5,6],具体计算方式如下.

全部烷烃:

$$CPI_1 = \frac{C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36}}$$

低分子量烷烃:

$$CPI_2 = (C_{21} + C_{23}) / (C_{22} + C_{24})$$

高分子量烷烃:

$$CPI_3 = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36}}$$

wax C_n 为含碳数为 n 的正构烷烃的植物蜡源部分的浓度估算值,计算公式为:

wax C_n = C_n - 0.5 (C_{n-1} + C_{n+1}), 计算结果为负时用 0 代替.

所有 wax C_n 的质量浓度之和为植物蜡源正构烷烃 (wax n-alkanes, WNA) 的质量浓度, 正构烷烃的质量浓度减去 WNA 的质量浓度则为化石燃料源正构烷烃 (fossil fuel n-alkanes, FFNA) 的质量浓

度^[5, 6, 31], 二者占正构烷烃总浓度的百分比分别表示自然源正构烷烃的贡献率 (% WNA) 和人为源正构烷烃的贡献率 (% FFNA).

从表 3 可以看出, 本研究中各时期的 C_{max} 均为正二十九烷 (C₂₉), 其次为 C₂₇/C₃₁, 体现了植物排放源的特征. 观测期间, CPI₁ 的均值为 2.0, 高于 1 但远低于 5, 表明化石燃料燃烧源贡献高于植物源; CPI₂ 的均值为 0.76, 接近于 1, 说明低分子量的 n-alkanes 主要来自化石燃料燃烧源; 而 CPI₃ 的均值为 2.9, 远大于 1, 表明植物排放的高分子量 n-alkanes 贡献显著. 先前研究报道上海城区的 CPI₁ 值为 1.5 左右^[14], 低于本研究的 2.0, 表明崇明的植物源贡献高于上海城市地区.

根据已有的计算方法分别估算了观测期间植物

表 3 崇明夏季大气不同污染时期 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的诊断参数和比值

Table 3 Diagnostic ratios of n-alkanes and PAHs of PM_{2.5} in Chongming Island

项目		整个采样期 (n = 147)	污染期 (n = 51)	过渡期 (n = 75)	清洁期 (n = 21)
n-alkanes	C _{max}	C ₂₉	C ₂₉	C ₂₉	C ₂₉
	CPI ₁	2.2 ± 1.8	2.5 ± 2.8	0.77 ± 0.18	2.0 ± 0.86
	CPI ₂	0.74 ± 0.17	0.73 ± 0.17	2.0 ± 0.9	0.66 ± 0.12
	CPI ₃	2.9 ± 2.5	3.1 ± 3.6	2.8 ± 1.9	2.8 ± 1.4
	% WNA/%	32 ± 15	33 ± 19	31 ± 13	33 ± 11
	% FFNA/%	68 ± 15	67 ± 19	69 ± 13	67 ± 11
PAHs	BeP/(BeP + BaP)	0.73 ± 0.15	0.69 ± 0.11	0.75 ± 0.16	0.80 ± 0.15

度和化石燃料源对 n-alkanes 的相对贡献^[5, 6]. 如表 3 所示, % WNA 和 % FFNA 分别为 32% 和 68%, 无论在污染期还是清洁期, 化石燃料燃烧均为 PM_{2.5} 中 n-alkanes 的最主要来源, 相对贡献达到了 67%. 根据 2.1 节中后向轨迹分析可知: 污染期的气团来自内陆及长三角地区, 携带大量机动车与工业排放的污染物, 而清洁期的气团虽然来自海上, 气团中污染物较少, 但仍有高达 67% 的人为源贡献, 因此初步推测海上亦有化石燃料燃烧比如船舶尾气的排放源.

2.4 多环芳烃

从表 1 可以看出, 崇明岛夏季大气 PM_{2.5} 中

PAHs 的浓度为 (0.76 ± 1.0) ng·m⁻³, 其组成如图 5 (a) 所示, 5 环 PAHs 为最高组分, 占 PAHs 总浓度的 41%, 4 环、6 环和 3 环 PAHs 占比分别为 37%、20% 和 3%. 其中 3 环 PAHs 占比最低, 这是因为其饱和蒸气压较低, 在温度较高的夏季更容易从颗粒相迁移到气相中^[4, 31]. 颗粒物中的 PAHs 主要来源于化石燃料燃烧和生物质燃烧^[4], Wang 等^[32] 的研究发现: 化石燃料燃烧占主导时, PAHs 与化石燃料源正构烷烃 (FFNA) 呈现较好的相关性, 而当生物质燃烧为主导时, 示踪物左旋葡聚糖的浓度会增高, 并且与 PAHs 浓度变化呈现显著相关性. 如图 6 所示, PAHs 与 FFNA 及左旋葡聚糖 (levoglucosan) 均

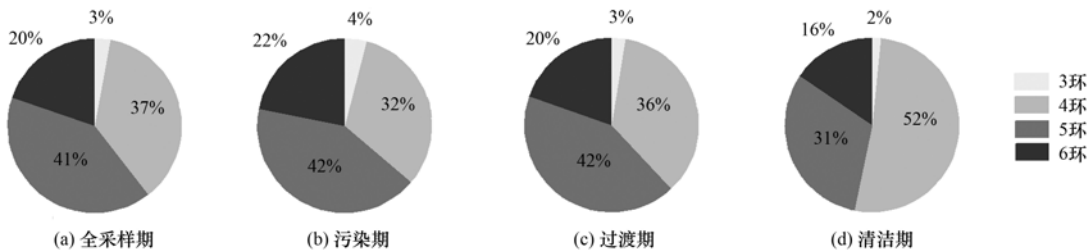


图 5 崇明夏季大气不同污染时期 PM_{2.5} 中多环芳烃的组成

Fig. 5 Composition of PAHs in PM_{2.5} in Chongming island during different pollution periods

呈较好的线性关系^[10], 相关系数(R^2)分别为 0.60 [图 6(a)] 和 0.49 [图 6(b)]. 说明 PAHs 与二者均有相似的来源, 与前者相关系数高于后者, 表明 PAHs 主要来自于化石燃料燃烧, 但生物质燃烧也有一定的贡献。

3 个时期 PAHs 的浓度水平差异显著, 污染期为 $(1.6 \pm 1.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别是过渡期和清洁期的 4.1 倍和 16 倍. 图 5 对比了不同时期 PAHs 的组成特征, 从中可以看出: 从污染期、过渡期至清洁期, 4 环的相对贡献逐渐增加, 5 环和 6 环逐渐降低. 先前研究表明: 重油燃烧过程中会形成更多的低环(3~4 环) PAHs^[4,33,34], 而汽油燃烧排放则以高环(5~6 环) PAHs 为主^[4,31], 煤燃烧排放的 PAHs 组成中, B[b/k]F 占主导^[8,31]. 本研究中污染期的最高组分为 5 环, 5~6 环的占比达到了 64%, 而清洁期 4 环为最高组分, 3~4 环 PAHs 的占比为 54%, 说明: 污染期的 PAHs 主要来自于汽油和煤的燃烧, 而清洁期则为重油燃烧。

由前面后向轨迹的分析可知: 污染期的气团来自内陆、沿海及长三角地区, 携带大量机动车排放及工业源化石燃料燃烧的污染物, 而清洁期主要为海洋气团, 重油是海上船舶航行时的主要燃料用油, 航行中会排放 PAHs 等一次有机污染物^[4], 这也进一步解释了清洁期化石燃料源 *n*-alkanes 的具体来源. 过往研究曾多次对船舶排放的 PAHs 进行分析^[33,35], Zhao 等^[33]的研究发现: 重燃料油型轮船排放的 PAHs 中, 最高与次高组分依次为 4 环和 5 环, 占比分别为 49%~60% 和 30%~36%. 本研究中清洁期的 4 环和 5 环 PAHs 的占比分别为 52% 和 31%, 与上述研究报道相一致, 进一步表明: 清洁期 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 PAHs 主要来自船舶重燃料油的燃烧。

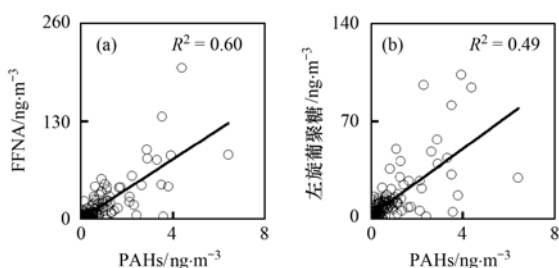


图 6 崇明夏季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 与 FFNA 及左旋葡聚糖的相关性

Fig. 6 Correlation analysis of PAHs with FFNA and levoglucosan in $\text{PM}_{2.5}$ in Chongming Island during summer

根据前面 PAHs 来源的讨论, 本文对污染期和清洁期气溶胶的老化程度做出初步推测: 清洁期的气溶胶来自海上气团的传输, 迁移距离较长, 因此光解氧化程度较高, 而污染期有部分气溶胶来自周围

的长三角地区, 故其相比于清洁期, 光解氧化程度较低. 已有研究指出^[36,37]: $\text{BeP}/(\text{BeP} + \text{BaP})$ 的比值大小可以指示大气中 PAHs 的光解老化程度, 该值越大, 表明 PAHs 的光解程度越深. 本次观测期间, 该比值为 0.73 ± 0.15 , 高于日本冲绳(春季)的观测值 0.60, 表明崇明岛夏季大气气溶胶中 PAHs 的光解程度高于冲绳春季, 这可能是由于崇明夏季的温度和光照强度均高于冲绳春季的缘故. 清洁期显著高于污染期($P = 0.0046^{**}$), 表明清洁期有机气溶胶光解程度高于污染期, 与上述的推测结果相符。

2.5 PMF 来源解析

为定量分析崇明夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 各来源的贡献率, 本研究采用了正交矩阵因子分析软件(EPA PMF 5.0), 对整个观测期间 PAHs 的数据进行分析, 共解析出 4 个因子: 煤燃烧、机动车排放、生物质燃烧和船舶排放, 因子谱图如图 7 所示. 从图 7(a) 可以看出, 因子 1 中 BkF 和 BeP 的载荷贡献较大, Wang 等^[8,31]的研究表明, 煤燃烧排放的 PAHs 中, B[b/k]F 为占比最高的组分, 说明该因子与燃煤有关. 根据图 7(b), 因子 2 的谱图显示 InP 和 BghiP 有较高的载荷, 汽油的高效率燃烧会排放较多的高环尤其是 6 环的 PAHs, 因此该因子与机动车排放有关^[4,11~13]. 如图 7(c) 所示, 因子 3 载荷较高的组分为 Fla 和 Pyr, 木材、秸秆等生物质材料的燃烧效率和温度通常较低, 排放低环 PAHs 较多^[4,11~13], 故该因子与生物质燃烧有关. Chry 和 BkF 是因子 4 中载荷最高的组分[图 7(d)], Romagnoli 等^[35]对船舶排放 PAHs 的研究发现: 航行船舶的尾气中, Chry 为 PAHs 中占比最高的组分, BaA 和 B[b/k]F 次之, 这和本研究中因子 4 相一致, 故该因子与船舶排放有关。

各因子的相对贡献如图 8 所示. 从图 8(a) 可以看出, 整个观测期间, 化石燃料源燃烧对崇明岛 PAHs 的贡献为 82%, 显著高于生物质燃烧, 其中船舶排放的贡献最高(35%), 机动车排放次之(30%). 根据图 8(b) 和 8(c) 可以进一步看出: 污染期贡献最高的因子为机动车排放(35%), 而船舶排放(32%)和生物质燃烧(17%)次之; 而清洁期船舶排放为主导因子, 占 PAHs 排放总贡献的 45%, 机动车尾气(22%)和生物质燃烧排放(17%)次之, 船舶排放的贡献率高于燃煤与机动车排放之和(38%). 结合 2.4 节的分析可以看出: 污染期 PAHs 主要来源于内陆、沿海及长三角地区的机动车与工业排放, 大约贡献了 51%, 而清洁期受海洋气团控制, PAHs 主要来源于船舶排放, 贡献了约 45%, 高于燃煤和机动车排放的贡献之和。

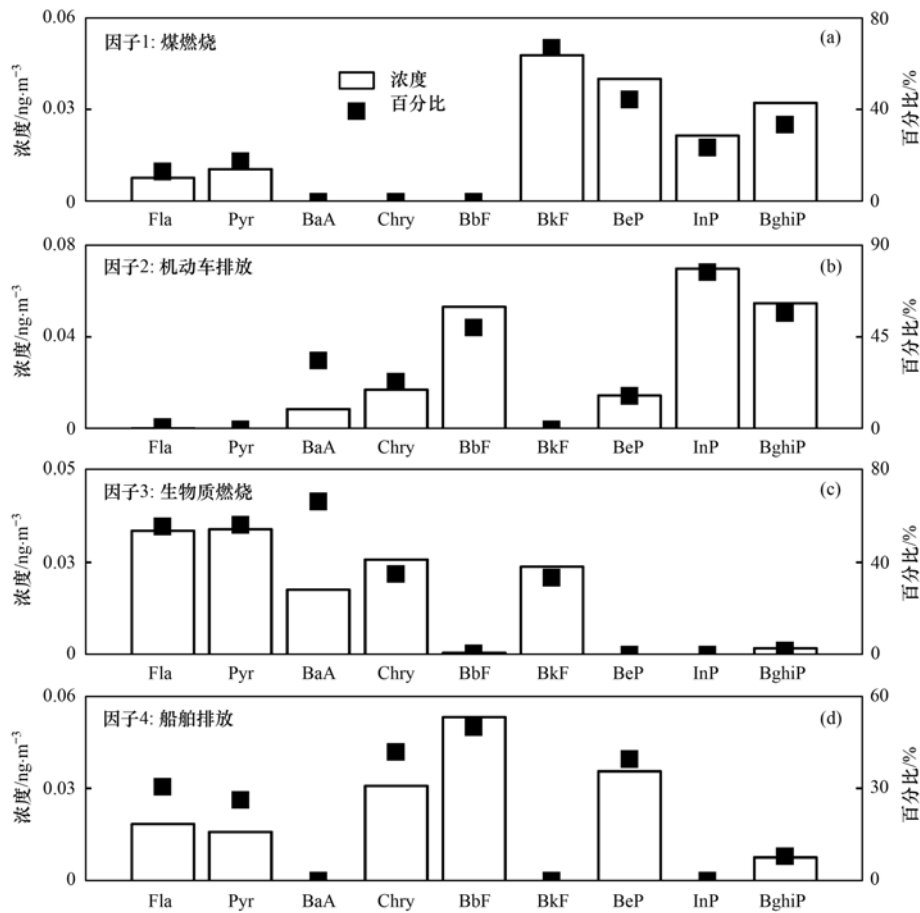


图7 PAHs的源解析特征
Fig. 7 Source apportionment characteristics for PAHs

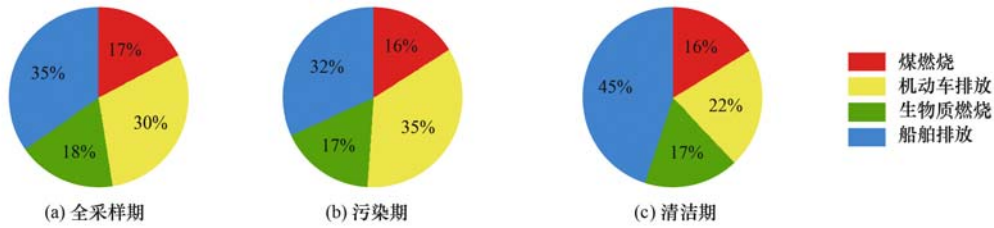


图8 崇明岛夏季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源贡献

Fig. 8 Source apportionment for PAHs in PM_{2.5} at Chongming Island

3 结论

(1) 崇明岛夏季观测期间大气 PM_{2.5} 浓度为 (33 ± 21) μg·m⁻³, 总体污染水平优于国家一级空气质量标准 35 μg·m⁻³, 但仍有部分时段超标, 最高日均浓度达到 121 μg·m⁻³, 超标率达 35%. 污染期间 *n*-alkanes 和 PAHs 浓度高于清洁期约一个数量级, 主要为内陆及长三角地区的区域输送所致.

(2) 夏季白天二次光氧化作用较强, 导致 OC 在整个观测期间均呈现昼高夜低的特征. 其余污染物的浓度均值在污染期为白天小于晚上, 主要由夜晚陆风盛行所致; 而清洁期来自海上的清洁气团会削弱夜晚陆风的作用, 因此人为源污染物 EC 和 PAHs

昼夜无显著差异, 而同时具有人为源和天然源贡献的 PM_{2.5} 和 *n*-alkanes 则呈现白天大于晚上的特征.

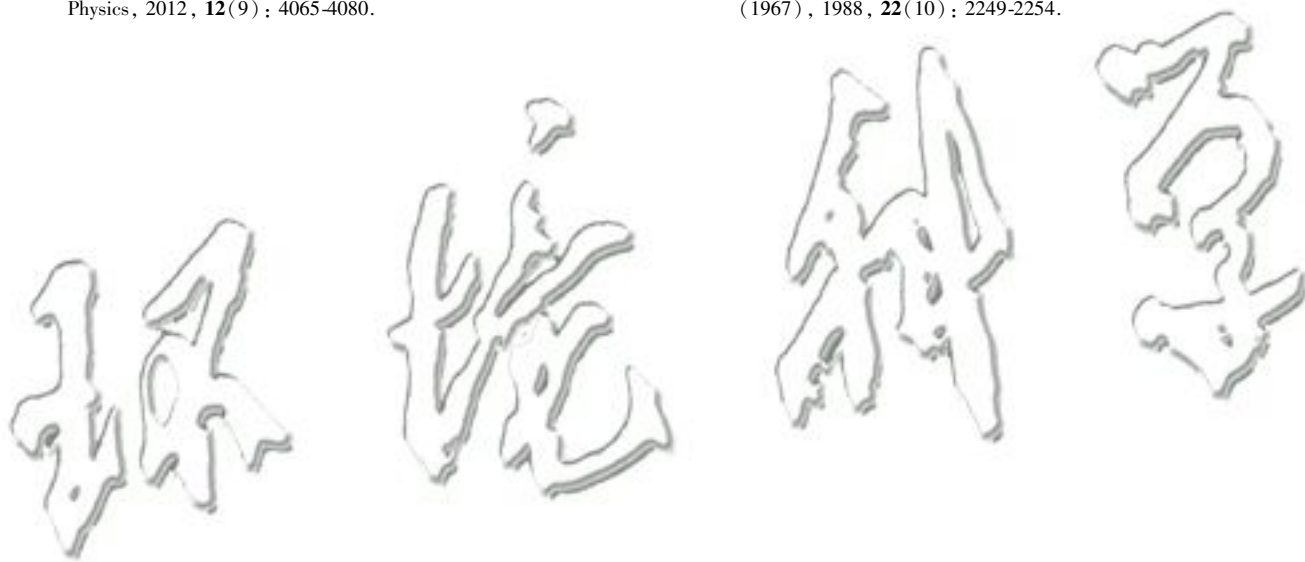
(3) 虽然植物排放亦有一定的贡献, 但崇明岛夏季 *n*-alkanes 主要来源于化石燃料燃烧排放, 占比为 67%, 其中污染期主要来自内陆及长三角地区的机动车和工业排放, 而清洁期则来自海上船舶的排放.

(4) 崇明岛夏季 PM_{2.5} 中 PAHs 主要来源于化石燃料燃烧和生物质燃烧, 其中污染期 PAHs 主要来源于内陆长三角地区的机动车与工业排放, 大约贡献了 51%, 而清洁期受海洋气团控制, PAHs 主要来源于船舶排放, 贡献了约 45%, 高于燃煤和机动车排放的贡献之和 (38%).

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 贺泓, 王新明, 王跃思, 等. 大气灰霾成因与控制[J]. *中国科学院院刊*, 2013, **28**(3): 344-352.
- He H, Wang X M, Wang Y S, *et al.* Formation mechanism and control strategies of haze in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2013, **28**(3): 344-352.
- [3] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3803-3855.
- [4] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(13): 2895-2921.
- [5] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, *et al.* Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: composition and major sources of the organic compounds[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D19): D19S09, doi: 10.1029/2004JD004565.
- [6] Wang G H, Huang L M, Zhao X, *et al.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China[J]. *Atmospheric Research*, 2006, **81**(1): 54-66.
- [7] Wang F W, Lin T, Li Y Y, *et al.* Comparison of PM_{2.5} carbonaceous pollutants between an urban site in Shanghai and a background site in a coastal East China Sea island in summer: concentration, composition and sources[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, **19**(6): 833-842.
- [8] Wang G H, Kawamura K. Molecular characteristics of urban organic aerosols from Nanjing: a case study of a mega-city in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7430-7438.
- [9] Fu P Q, Kawamura K, Pavuluri C M, *et al.* Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of primary emissions and secondary photooxidation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(6): 2663-2689.
- [10] Wang G H, Kawamura K, Lee S, *et al.* Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(15): 4619-4625.
- [11] Wang G H, Kawamura K, Xie M, *et al.* Size-distributions of *n*-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(22): 8869-8882.
- [12] Ren Y Q, Wang G H, Wu C, *et al.* Changes in concentration, composition and source contribution of atmospheric organic aerosols by shifting coal to natural gas in Urumqi[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **148**: 306-315.
- [13] Chen Y, Cao J J, Zhao J, *et al.* *n*-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in total suspended particulates from the southeastern Tibetan Plateau: concentrations, seasonal variations, and sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 9-18.
- [14] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季 PM_{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- Gao Y Q, Wang H L, Jing S A, *et al.* Chemical characterization, spatial distribution, and source identification of organic matter in PM_{2.5} in summertime Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- [15] Shu L, Wang T J, Xie M, *et al.* Episode study of fine particle and ozone during the CAPUM-YRD over Yangtze River Delta of China: characteristics and source attribution[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **203**: 87-101.
- [16] 黄杰. 崇明岛 PM_{2.5} 中硫酸根、硝酸根及其前体物变化特征及来源[J]. *中国环境监测*, 2019, **35**(2): 70-76.
- Huang J. Variation characteristics and source of nitrate, sulfate and gaseous precursors in PM_{2.5} in Chongming Island[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, **35**(2): 70-76.
- [17] Li L, Wang W, Feng J L, *et al.* Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in eastern China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(3): 405-412.
- [18] 顾凯华, 史红仙, 张帅, 等. 上海崇明岛近三年 PM_{2.5} 浓度变化特征与气象条件的关系[J]. *长江流域资源与环境*, 2015, **24**(12): 2108-2116.
- Gu K H, Shi H X, Zhang S, *et al.* Variation characteristics of PM_{2.5} levels and the influence of meteorological conditions on Chongming Island in Shanghai[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2015, **24**(12): 2108-2116.
- [19] 殷磊, 徐虹. 崇明岛地区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 浓度分析研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, **40**(4): 136-139.
- Yin L, Xu H. Analysis on PM₁₀ and PM_{2.5} in Chongming Island[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, **40**(4): 136-139.
- [20] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, *et al.* The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, **57**(9): 1014-1023.
- [21] Wang F W, Guo Z G, Lin T, *et al.* Seasonal variation of carbonaceous pollutants in PM_{2.5} at an urban 'supersite' in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2016, **146**: 238-244.
- [22] Lim S, Lee M, Lee G, *et al.* Ionic and carbonaceous compositions of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} at Gosan ABC Superstation and their ratios as source signature[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(4): 2007-2024.
- [23] Han J S, Moon K J, Kong B J, *et al.* Seasonal variation of chemical composition in fine particles at Gosan, Korea[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, **107**(1-3): 221-237.
- [24] Kaneyasu N, Takada H. Seasonal variations of sulfate, carbonaceous species (black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons), and trace elements in fine atmospheric aerosols collected at subtropical islands in the East China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D6): D06211.
- [25] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [26] Kang M J, Fu P Q, Kawamura K, *et al.* Characterization of biogenic primary and secondary organic aerosols in the marine atmosphere over the East China Sea[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(19): 13947-13967.
- [27] Chen Q, Fu T M, Hu J L, *et al.* Modelling secondary organic aerosols in China[J]. *National Science Review*, 2017, **4**(6): 806-809.
- [28] Zhu C M, Kawamura K, Fu P Q. Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in Cape Hedo, Okinawa[J].

- Atmospheric Environment, 2016, **130**: 113-119.
- [29] Guenther A, Karl T, Harley P, *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**(16): 3181-3280.
- [30] 赵辰航, 耿福海, 马承愚, 等. 上海地区光化学污染中气溶胶特征研究[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 356-363.
Zhao C H, Geng F H, Ma C Y, *et al.* Aerosol characteristics during photochemical pollution in Shanghai Area [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(2): 356-363.
- [31] Wang G H, Kawamura K, Lee M. Comparison of organic compositions in dust storm and normal aerosol samples collected at Gosan, Jeju Island, during spring 2005 [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(2): 219-227.
- [32] Wang G H, Li J J, Cheng C L, *et al.* Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in central and east China during spring 2009-Part 2: impact of dust storm on organic aerosol composition and size distribution[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(9): 4065-4080.
- [33] Zhao J B, Zhang Y J, Wang T, *et al.* Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-and oxy-PAHs) emissions from two ship engines under different operating conditions [J]. Chemosphere, 2019, **225**: 43-52.
- [34] Miguel A, Kirchstetter T W, Harley R A, *et al.* On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(4): 450-455.
- [35] Romagnoli P, Balducci C, Perilli M, *et al.* Organic molecular markers in marine aerosols over the western Mediterranean Sea [J]. Environmental Pollution, 2019, **248**: 145-158.
- [36] Feng J L, Guo Z G, Chan C K, *et al.* Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao Island, China—A rural site in the transport path of the Asian continental outflow[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(9): 1924-1935.
- [37] Nielsen T. The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment (1967), 1988, **22**(10): 2249-2254.



CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> (1005)