

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.5
第41卷 第5期

目次

上海大气 PM_{2.5} 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 周敏(1997)

不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 吴梦曦,成春雷,黄渤,李梅,陈多宏(2006)

二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 张淑佳,徐亮,郭新梅,黄道,李卫军(2017)

城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 李欣悦,张凯山,邓林俐,向铎鹏,武文琪,殷子渊(2026)

临沂市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中元素分布特征及来源解析 陆平,赵雪艳,殷宝辉,张楠,王歆华,余浩,杨文,王晓丽(2036)

西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 谢雯文,路瑞,慕云飞,戚玉珍,白文艳,李彦鹏(2044)

北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 何万清,王天意,邵霞,聂磊,石爱军(2050)

基于随机森林模型的中国 PM_{2.5} 浓度影响因素分析 夏晓圣,陈菁菁,王佳佳,程先富(2057)

大气污染联合治理分区视角下的中国 PM_{2.5} 关联关系时空变异特征分析 杨文涛,黄慧坤,魏东升,赵斌,彭焕华(2066)

基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 王耀庭,梁加成,郑祚芳,李青春,李威,窦有俊(2075)

龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 唐春雷,郑秀清,梁永平(2087)

三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 唐小娅,童思陈,黄国鲜,许光祥,李丹(2096)

三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征 杨凡,纪道斌,王丽婧,李虹,李莹杰(2107)

汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 付适,倪九派,何丙辉,李天阳,唐毅,钱田,向可翠(2116)

白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 刘鑫,史斌,孟晶,周云桥,可欣,王铁宇(2127)

新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 史鹏程,朱广伟,杨文斌,许海,朱梦圆,刘明亮,虞左明,吴志旭,郑文婷,王裕成,笄文怡,胡林娜(2137)

不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 张柳青,石玉,李元鹏,郭燕妮,周蕾,周永强,张运林,杨艳(2149)

水源水藻类功能群落演替特征及水质评价 李衍庆,黄廷林,张海涵,温成成,杨尚业,林子深,高欣(2158)

人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 王晨旭,黄廷林,李楠,齐允之,徐金兰,司凡,张晗,路林超(2166)

雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 周石磊,孙悦,岳智丞,张航,王周强,刘世崇,彭瑞哲,苑世超,李再兴,崔建升(2177)

分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 张海涵,王燕,黄廷林,王晨旭,路林超,司凡,李楠,刘凯文,闫苗苗,苗雨甜(2188)

大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 郭燕妮,李元鹏,石玉,张柳青,周蕾,周永强,张运林,韩龙飞(2198)

秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 林子深,黄廷林,杨尚业,温成成,李衍庆,周石磊,宋选社(2210)

长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 贾天琪,雷荣荣,武小琳,倪涛涛,孙树睿,郭伟,刘文彬(2221)

太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评估 廉杰,李祎飞,王晓喧,叶彬,邹华,史红星(2229)

8种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 徐鑫磊,刘建超,陆光华(2239)

我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 朱雅,李一平,罗凡,李荣辉,黄列,程一鑫,蒋裕丰(2247)

基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 李永新,王威,何妹,申泰铭(2257)

城郊流域源汇景观格局与水体抗生性的关系 李敏,唐剑锋,陈利顶,赵方凯,冯青郁,杨磊(2264)

城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 聂云汉,陈浩,李磊,朱奕,赵昕,贾其隆,徐慧婷,叶建锋(2272)

方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 柏晓云,林建伟,詹艳慧,常明玥,吴俊麟,辛慧敏,黄良君(2281)

不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 王智巧,马杰,陈雅丽,翁莉萍,顾亚陶,李永涛(2292)

向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S₂O₈²⁻ 体系降解苯甲酸 孙鹏,张凯凯,张玉,张延荣(2301)

非活化单过硫酸盐降解柳氯磺胺吡啶:动力学及机制 丁曦,张学维,周润生,宋哲,严佳颖,周磊,修光利(2310)

贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 杨钊,李江,向福亮,李彦澄,马凯,谢锋(2320)

新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氨比农村污水脱氮 赵远哲,杨永哲,王海燕,储昭升,常洋,董伟羊,闫国凯,王欢,李丛宇(2329)

贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 文刚,王彤,黄廷林,万琪琪,曹瑞华,寇莉青,杨尚业(2339)

连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 秦嘉伟,信欣,鲁航,张萍萍,王露蓉,邹长武,郭俊元(2349)

不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥活性及微生物群落结构差异 姜滢,郭萌蕾,谢军祥,常尧枫,谢嘉玮,陈重军,沈耀良(2358)

反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 陈亚,印雯,张星星,张钰,宋吟玲,吴鹏,徐乐中(2367)

土壤环境承载力评价体系构建与应用 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿(2373)

磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 王俊楠,程珊珊,展文豪,任强,马晓宇,王洋洋(2381)

还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 张金永,朱玉婷,王明新,韩莹,葛嘉琦(2390)

不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 付平南,贡晓飞,罗丽韵,王琪,李花粉(2398)

生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 王舒,王子芳,龙翼,严冬春,慈恩,徐国鑫,李娇,高明(2406)

长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 王兴,钟泽坤,张欣怡,吴少君,卢绪巧,杨改河,任成杰,韩新辉(2416)

施用生物炭对壤土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 王强,耿增超,许晨阳,郭靖宇,李倩倩,刘莉丽,赵汉红,杜旭光(2425)

间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N₂O 排放的影响 张珂彬,刘新亮,康曼,王毅,沈健林,李勇(2434)

缙云山森林植被类型对土壤 N₂O 相关功能微生物的影响 王盛燕,王富华,罗东海,昌盛,王子芳,高明(2445)

咸水滴灌对棉田土壤 N₂O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 郭慧楠,马丽娟,黄志杰,李美琪,侯振安,阎伟(2455)

有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 储成,吴赵越,黄欠如,韩成,钟文辉(2468)

模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 王楠,潘小承,王传宽,白尚斌(2476)

海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异 李明月,杨雨虹,米铁柱,贺惠,甄毓(2485)

2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 周婷,马姣姣,徐颂军(2496)

《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209,2263,2309)

不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响

吴梦曦^{1,2}, 成春雷^{1,2}, 黄渤^{1,2,3}, 李梅^{1,2*}, 陈多宏^{4*}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632; 3. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530; 4. 广东省环境监测中心, 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广东省环境保护大气二次污染研究重点实验室, 广州 510308)

摘要: 为探讨高浓度臭氧(O₃)对气溶胶生成与老化过程的影响,本研究利用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)于2018年10月在广东省鹤山大气环境超级监测站进行观测。观测期间根据O₃浓度的高低,定义了高臭氧浓度(P_H)时段和低臭氧浓度(P_L)时段,其中P_H时段O₃平均浓度为117 μg·m⁻³,P_L时段平均浓度为25 μg·m⁻³。依据化学组成的不同,观测期间单颗粒主要包含老化元素碳颗粒(EC-aged)、二次颗粒(Sec)和老化有机碳颗粒(OC-aged)。P_H时段单颗粒总数(348 085)高于P_L时段(224 797),且P_H时段Sec颗粒(37.1%)的占比显著高于P_L时段(27.8%),而EC-aged颗粒(32.1%)则低于P_L时段(44.1%),OC-aged颗粒(13.5%)略高于P_L时段(10.4%)。含硝酸盐(nitrate)和硫酸盐(sulfate)的颗粒数浓度在P_H时段有显著的昼夜变化,而在P_L时段无昼夜变化,Sec颗粒和EC-aged颗粒中硝酸盐和硫酸盐的峰面积P_H时段高于P_L时段,表明在P_H时段通过二次反应过程生成硝酸盐和硫酸盐的量多于P_L时段。此外,Sec颗粒中硝酸盐和硫酸盐的峰面积显著高于EC-aged颗粒,表明Sec颗粒的老化程度更深。本研究选取了乙酸根(⁵⁹CH₃CO₂⁻)和乙二醛(⁷³C₂HO₃⁻)来代表醛酮化合物在单颗粒气溶胶中的变化特征。P_H时段Sec和OC-aged颗粒中⁵⁹CH₃CO₂⁻和⁷³C₂HO₃⁻的数浓度与峰面积显著高于P_L时段,且在P_H时段呈现显著的日变化特征,峰值出现在O₃浓度高峰后2 h,在P_L时段峰值显著降低,该变化趋势与Sec和OC-aged颗粒的数浓度变化特征相同,表明高浓度O₃有利于VOCs氧化生成⁵⁹CH₃CO₂⁻和⁷³C₂HO₃⁻。综上,高臭氧浓度时段光化学反应较强,二次气溶胶组分的含量显著增加,光化学反应增强是P_H时段臭氧浓度升高和单颗粒中二次组分增加的主要原因。

关键词: 臭氧; 单颗粒气溶胶; 二次气溶胶; 醛酮化合物; 光化学氧化

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)05-2006-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201910122

Impact of Differences in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles

WU Meng-xi^{1,2}, CHENG Chun-lei^{1,2}, HUANG Bo^{1,2,3}, LI Mei^{1,2*}, CHEN Duo-hong^{4*}

(1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Engineering Research Center for Online Atmospheric Pollution Source Apportionment, Guangzhou 510632, China; 3. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Limited Company, Guangzhou 510530, China; 4. State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Protection Key Laboratory of Atmospheric Secondary Pollution, Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China)

Abstract: To investigate the effect of high concentration of ozone (O₃) on the aerosol formation and aging process, this study made observations using a single-particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) at Heshan Atmospheric Environment Supervision Station in Guangdong Province in October 2018. During the observation period, a high ozone concentration period (P_H) and a low ozone concentration period (P_L) were defined according to the level of O₃ concentration. The average O₃ concentration during P_H was 117 μg·m⁻³, and that of P_L was 25 μg·m⁻³. According to the difference in chemical composition, single particles mainly included aging element carbon particles (EC-aged), secondary particles (Sec), and aging organic carbon particles (OC-aged) during the observation period. The total number of single particles in P_H (348 085) was higher than in P_L (224 797), and the proportion of Sec particles (37.1%) in P_H was significantly higher than in P_L (27.8%), whereas the proportion of EC-aged particles in P_H (32.1%) was lower than in P_L (44.1%). The proportion of OC-aged particles in P_H (13.5%) was slightly higher than in P_L (10.4%). The concentration of particles containing nitrate and sulfate showed significant diurnal changes during P_H, but no diurnal changes during P_L. The peak area of nitrate and sulfate in the Sec particles and EC-aged particles in P_H was higher than in P_L, which indicates that the amount of nitrate and sulfate produced by the secondary reaction process in P_H was more than in P_L. In addition, the peak areas of nitrate and sulfate in the Sec particles were significantly higher than those in the EC-aged particles, indicating that the age of the Sec particles was greater. In this study, acetate (⁵⁹CH₃CO₂⁻) and glyoxal (⁷³C₂HO₃⁻) were selected to represent the changing characteristics of aldehyde and ketone compounds in single-particle aerosols. The number concentration and peak area of ⁵⁹CH₃CO₂⁻ and ⁷³C₂HO₃⁻ in Sec and OC-aged particles in P_H were significantly higher than those in P_L, and showed significant diurnal variation characteristic during P_H. The

收稿日期: 2019-10-18; 修订日期: 2019-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41827804); 国际科技合作项目(2018GH08); 广州市珠江科技新星专题项目(201806010064); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0107); 2014年广东省公益研究与能力建设专项资金重点项目(2014B020216005)

作者简介: 吴梦曦(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为单颗粒气溶胶质谱技术的应用, E-mail: 1565330787@qq.com

* 通信作者, E-mail: limei2007@163.com; chenduhong@139.com

peak appeared 2 h after the peak of O_3 concentration. In P_L , the peak value was significantly reduced, and the change trend was the same as that of the number concentration of Sec and OC-aged particles, indicating that high concentration of O_3 is beneficial to the oxidation of VOCs to $^{59}CH_3CO_2^-$ and $^{73}C_2HO_3^-$. In summary, high concentration of O_3 and enhancement of secondary species in single particles were due to the strong photochemical reactions during P_H .

Key words: ozone; single particles; secondary aerosols; aldol compounds; photochemical oxidation

近年来珠三角地区 $PM_{2.5}$ 浓度下降显著, 部分城市如广州、深圳和佛山的 $PM_{2.5}$ 年均浓度已达到国家二级标准, 广州市 2016 ~ 2018 年年均 $PM_{2.5}$ 浓度由 $36 \mu g \cdot m^{-3}$ 降到 $31 \mu g \cdot m^{-3}$, 虽然 $PM_{2.5}$ 浓度进入下降通道, 但是 O_3 浓度在逐渐升高, 2018 年广州、深圳和佛山等城市年均 O_3 浓度分别高达 174、137 和 $172 \mu g \cdot m^{-3}$, 因此, 控制 O_3 浓度对进一步改善当前大气环境有重要意义^[1,2]. 以广州市为代表的珠三角地区 O_3 污染集中于夏秋季, 随着 O_3 浓度的升高, 大气氧化能力也在增强, 对大气中 VOCs 的氧化及二次气溶胶的生成有重要影响. 程艳丽等^[3] 对珠三角地区大气氧化性进行了数值模拟, 发现珠三角地区大气氧化性具有明显的日变化规律和空间分布特征, 由 $\cdot OH$ 引发的氧化反应和二氧化硫的非均相氧化反应以及醛类的光解反应是影响大气氧化性的主要氧化过程, 而 O_3 对 $\cdot OH$ 、二氧化硫和醛类的生成有着不可忽视的影响, 因此随 O_3 浓度升高大气氧化能力增强, VOCs 的氧化过程也会加快; 韩冲^[4] 对大气氧化性气体 (O_3 、 NO_2 、 O_2) 与黑碳的非均相化学反应进行了研究, 发现 O_2 与黑碳的非均相光化学反应是黑碳发生老化的重要途径; 杜欢欢等^[5] 利用在线气体组分及气溶胶分析仪对大气进行实时监测, 发现大气氧化性增强能够促进大气化学反应生成大量的硫酸盐气溶胶; 张琼玮等^[6] 对鹤山市 $PM_{2.5}$ 和 O_3 污染两时段的单颗粒气溶胶组成进行了对比分析, 发现 O_3 污染时段有机碳和混合碳颗粒的占比显著高于 $PM_{2.5}$ 时段, 说明高 O_3 浓度更有利于有机碳颗粒的生成; 李明华等^[7] 对广东省惠州市夏秋季 O_3 污染特征和过程进行了研究, 发现 O_3 污染时段其它污染物的质量浓度均会明显增加 (PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 SO_2 、 NO_2 和 CO 的平均质量浓度平均增加了 57%), 排除区域污染输送的贡献, 主要与夏秋季光化学反应活跃有关; 张璘等^[8] 分析了南京市 O_3 、VOCs 和 PANs 的污染特征, 结果显示 O_3 超标的情况下, 含氧挥发性有机物浓度在夏季高于冬季, 在日变化过程中出现峰值的时间先后顺序依次为醚、醛和酮类, 且 O_3 和 PANs 的生成具有一定的线性关系; Bao 等^[9] 对北京市 $PM_{2.5}$ 的光化学老化过程进行了研究, 结果发现大气氧化性提高的过程中会不断产生大量 HONO, 促进了各类自由基反应的进行; García-Berriós 等^[10]

通过气溶胶模型探讨了大气污染物在光化学反应中的生命过程, 发现光化学过程中氧化强度会增加酚等物质的停留时间, 从而导致气溶胶毒性的增强. 综上所述, 这些研究发现随着 O_3 浓度的升高, 光化学反应显著促进了 VOCs 的氧化、有机气溶胶的生成、硫酸盐的形成和黑碳的老化过程.

以上研究主要基于对气溶胶整体化学组分的变化探讨了臭氧浓度增加的影响, 但是由于气溶胶化学组分的复杂性和多样性, 不同类型气溶胶粒子的老化过程与化学组成有显著差异, 因此监测分析方法在大气气溶胶的研究中十分关键. 大气气溶胶的研究方法多种多样, 但随着科研手段的进步, 一方面逐渐由离线实验分析法向实时在线监测法转化, 另一方面则由全样品分析逐渐转变为单颗粒分析, 并且此技术在全球大气环境领域应用广泛^[11]; 国外学者美国加州大学 Prather 小组 Gard 等^[12] 于 90 年代初开发了气溶胶飞行时间质谱仪 (ATOFMS) 被广泛运用于实验室和大气气溶胶的检测^[13]; 国内学者黄正旭等^[14] 对单颗粒飞行时间质谱技术的研究起步于本世纪初, 于 2010 年由中国科学院广州地球化学研究所、上海大学和广州禾信仪器股份有限公司成功研制出在线单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS), 该仪器分析速度快、灵敏度高, 可快速实时获得单个颗粒完整的化学组分、混合状态及粒径信息, 已成为大气颗粒物在线源解析和科学研究的重要手段. 李梅等^[15] 利用 SPAMS 初步研究广州大气矿尘污染, 发现矿尘贡献不如含碳颗粒物和生物质燃烧颗粒物, 且在矿尘颗粒物中贡献较大的几类大多是老化的成分; 张琼玮等^[6] 利用 SPAMS 对鹤山 O_3 和 $PM_{2.5}$ 两种污染时段的颗粒物的类型和来源进行分析, 发现 $PM_{2.5}$ 污染来源于燃煤、机动车尾气和扬尘, O_3 污染来源于燃煤、生物质燃烧和扬尘, 控制燃煤源的排放是解决鹤山大气污染的关键; 马乾坤等^[16] 利用 SPAMS 分析了鹤山大气单颗粒的混合特征, 结果发现灰霾天气下, 颗粒物中有机前体物向有机气溶胶的转化程度加深, 二次组分与颗粒物混合加剧, 颗粒趋向老化. 通过实时测量不同臭氧浓度下单颗粒气溶胶的化学组成变化, 可分析不同大气氧化性状况下气溶胶的老化状态, 探讨不同类别单颗粒气溶胶的老化过程, 对研究 O_3 污染天气下二次气溶胶的生成有重要意义.

本文利用 SPAMS 采集 2018 年 10 月广东省鹤山市单颗粒气溶胶,根据 O_3 浓度的高低选取了大气氧化性强和弱两时段,对比分析了两时段单颗粒气溶胶的化学组成,研究了不同类型单颗粒气溶胶中硫酸盐、硝酸盐和醛酮类化合物的分布特征,探讨了高浓度臭氧对二次气溶胶生成过程的影响。

1 材料与方法

1.1 采样地点

采样点位于广东省江门市鹤山市的广东省大气环境监测站(22.7°N, 112.9°E),距离广州、佛山市和江门市分别约为 80、50 和 30 km,周围主要是林地和农田,无明显污染源排放^[6],采样时间为 2018 年 10 月 1 日~2018 年 10 月 31 日.通过六参数气象仪测量风向、风速、温度、湿度、气压和降雨量等气象参数,由空气质量六参数仪监测得到 CO 、 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的小时浓度数据,单颗粒气溶胶的粒径及化学组成采用 SPAMS 实时测量,单颗粒测量

的粒径段为 0.2~2.5 μm .

1.2 SPAMS 工作原理及数据处理

SPAMS 由进样系统、测径系统、电离系统和质谱分析系统这 4 个部分组成:单颗粒气溶胶通过空气动力学透镜聚焦实现高传输效率进样,通过双光束测径系统后获得颗粒物的飞行时间和速度,计算得到单颗粒的粒径,并精确地触发后续的电离激光,单颗粒经过电离激光后,正负离子碎片分别由飞行时间质谱系统检测。

SPAMS 采集的数据使用 MATLAB 进行分析,通过 ART-2a 算法对单颗粒分类,参数设置为警戒因子 0.75,学习效率 0.05,迭代次数 20.如表 1 所示,根据单颗粒正负离子质谱特征将采样期间大气颗粒物分为老化元素碳颗粒(EC-aged)、二次颗粒(Sec)、老化有机碳颗粒(OC-aged)、老化混合碳颗粒(ECOC-aged)、新鲜元素碳颗粒(EC-fresh)、重金属颗粒(HM)和其他类颗粒(Others)这 7 大类。

表 1 采样期间单颗粒组分正负离子特征

Table 1 Positive and negative ion characteristics of single particle components during sampling

颗粒	正离子	负离子
EC-aged	$^{12n}C_n^+$ ($n=1, 2, 3$ 等)	$^{12n}C_n^-$ (n 为 1、2 和 3 等) 和 $^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 、 $^{97}HSO_4^-$
Sec	$^{23}Na^+$ 和 $^{39}K^+$	$^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$
OC-aged	$^{27}C_2H_3^+$ 、 $^{37}C_3H^+$ 和 $^{43}C_2H_3O^+$	$^{26}CN^-$ 、 $^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$
ECOC-aged	$^{12n}C_n^+$ ($n=1, 2, 3$ 等)、 $^{27}C_2H_3^+$ 、 $^{37}C_3H^+$ 和 $^{43}C_2H_3O^+$	$^{12n}C_n^-$ (n 为 1、2 和 3 等)、 $^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$
EC-fresh	$^{12n}C_n^+$ (n 为 1、2 和 3 等)	$^{12n}C_n^-$ (n 为 1、2 和 3 等)
HM	$^{54/56}Fe^+$ 和 $^{206/207/208}Pb^+$	$^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$
其他	$^{23}Na^+$ 和 $^{39}K^+$	$^{26}CN^-$ 、 $^{46}NO_2^-$ 和 $^{62}NO_3^-$

如图 1 所示为采样期间 7 类颗粒物的平均质谱图,从中可看出 EC-aged 颗粒的正负离子谱图中含有明显的碳簇离子以及二次无机离子;Sec 颗粒的正谱图中除 $^{23}Na^+$ 和 $^{39}K^+$ 之外无明显离子信号,负谱图中含有很强的二次无机离子信号;OC-aged 颗粒的正谱图中出现明显的碳氢有机物离子信号,负谱图中含有明显的 $^{26}CN^-$ 和二次无机离子;ECOC-aged 颗粒的质谱图中同时包含元素碳和碳氢碎片离子以及较强的二次无机离子;EC-fresh 颗粒仅含有元素碳信号;HM 颗粒的正谱图中出现明显的铁和铅等重金属离子,负谱图中也有较强信号的二次无机离子;剩余的单颗粒归为其他类别的单颗粒。

图 2 为采样期间总颗粒物和主要类别颗粒物的粒径分布,其中纵坐标“ $dc/d\lg D_p$ ”代表颗粒物的归一化数浓度(dc : 颗粒物数浓度; D_p : 颗粒物直径),横坐标为颗粒物的对数直径.从中可知,总颗粒物、EC-aged、Sec 和 OC-aged 颗粒的粒径都呈单峰分布,EC-aged 颗粒物的峰值在 0.6 μm ,Sec 和 OC-aged 颗粒的粒径峰值则处于 0.5 μm ,表明观测期间 Sec 和 OC-aged 颗粒粒径小于 EC-aged 颗粒.尽管三者都

是较为老化的单颗粒,但是粒径分布的差异表明他们的来源和老化过程可能不同。

2 结果与讨论

2.1 污染概况及时段划分

采样期间利用 SPAMS 获得测径颗粒 8 969 915 个,电离颗粒 1 295 541 个,有正负谱图的颗粒 1 108 777 个,由于 SPAMS 每秒都有数据输出,时间分辨率过高,为了能结合 AQI 六参数和气象数据一起讨论 O_3 分布与单颗粒化学组分的关系,本研究把单颗粒的数据平均到 1h. 采样期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度和有正负谱图颗粒物数浓度的小时变化趋势较一致($r^2=0.42$),说明采样期间单颗粒数浓度变化可反映气溶胶质量浓度的变化.采样期间主要气象参数、 $PM_{2.5}$ 浓度、 O_3 浓度和颗粒物数浓度的时间序列如图 3 所示,整个观测期间平均风速在 1 $m \cdot s^{-1}$ 左右,以静稳天气为主,不利于污染物的扩散和外地污染物的输入,大气颗粒物主要来自于本地排放源的累积和老化.整个观测期间 $PM_{2.5}$ 浓度变化范围为 11~

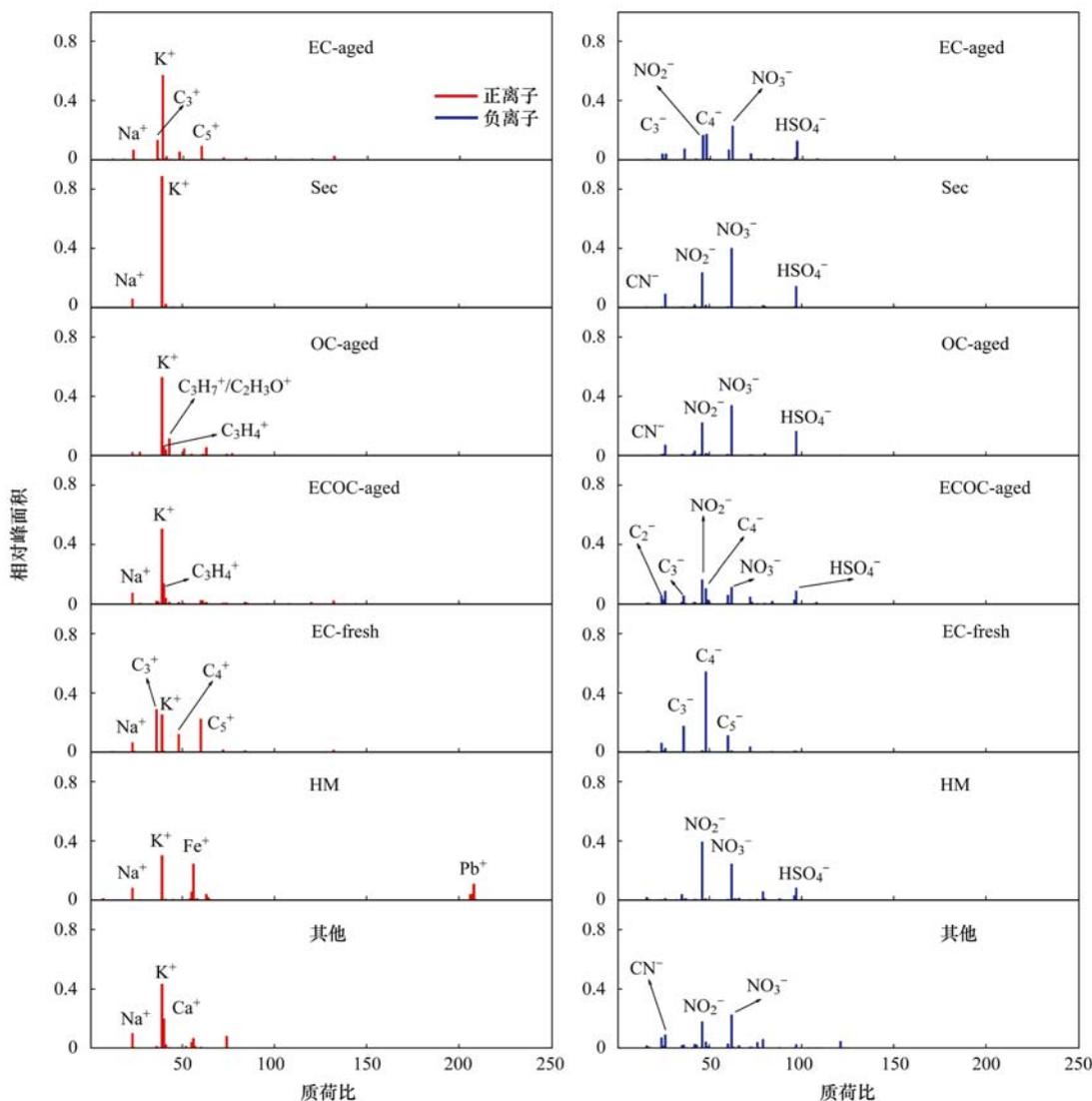


图 1 采样期间单颗粒组分质谱图

Fig. 1 Mass spectra of major-type single particles during sampling period

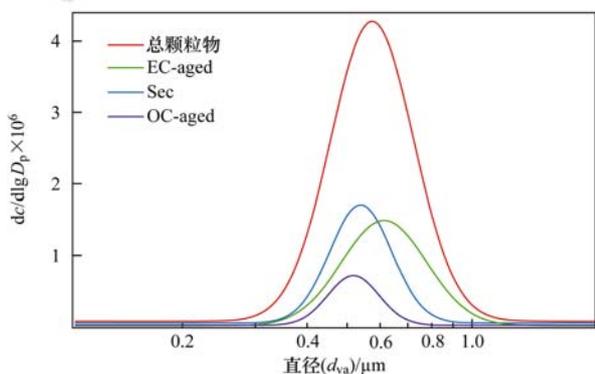


图 2 采样期间主要类别单颗粒的粒径分布特征

Fig. 2 Unscaled size distributions of EC-aged, Sec, OC-aged, and total detected single particles during sampling period

84 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 并未造成 $\text{PM}_{2.5}$ 污染(根据 GB 3095-2012 中 $\text{PM}_{2.5}$ 每日平均一级浓度限值: 75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), O_3 浓度变化范围为 2 ~ 194 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 10 月 1 ~ 9 日和 10 月 27 ~ 31 日明显超标(根据 GB 3095-2012 中 O_3

小时平均一级浓度限值: 160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 根据 O_3 浓度选取了采样期间浓度高低两个时段: 在 10 月 1 ~ 9 日, O_3 浓度的平均值为 117 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值为 265 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这一时段定义为大气高臭氧浓度时段(P_H 时段); 在 10 月 10 ~ 18 日, O_3 浓度的平均值为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最高值为 78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这一时段定义为低臭氧浓度时段(P_L 时段).

由图 3 可知, P_H 时段 O_3 浓度有显著的日变化特征, 在午后出现高峰, 该时段温度变化范围为 (25.6 ± 3.3) °C, 湿度变化范围为 (52.2 ± 15.8) %, 处于发生光化学反应的最佳气象状态^[17-20], 而 P_L 时段 O_3 浓度显著降低, 温度变化范围为 (21.8 ± 1.9) °C, 湿度变化范围为 (74.6 ± 9.3) %, 温度降低和湿度的升高都不利于 O_3 生成, 由此说明 P_H 时段温度和湿度有利于 O_3 的生成.

为了解研究区域大气污染外源的相对位置和影响程度, 对采样期间大气污染物的传输过程进行模

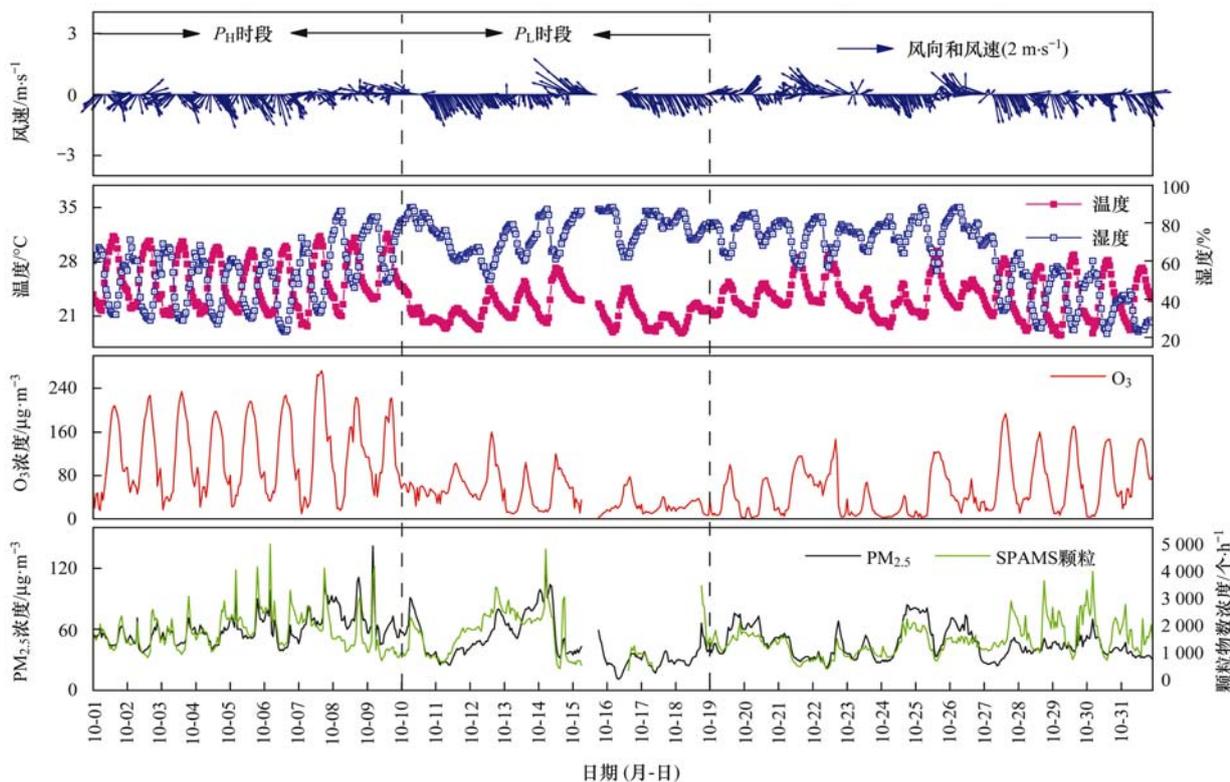


图3 采样期间气象参数、 O_3 浓度、 $PM_{2.5}$ 浓度和颗粒物数浓度的时间序列

Fig. 3 Time series of meteorological parameters, O_3 concentration, $PM_{2.5}$ concentration, and particle number concentration during sampling period

拟,利用 Meteo Info 绘制 P_H 和 P_L 时段 1 km 高空气团后推 72 h 的后向轨迹图,该图能有效反映污染物的空间变化特点^[21,22]。

如图 4 所示,聚类后分为 4 类(分别用红色、蓝色、绿色和青色线条表示):C1、C2、C3 和 C4。 P_H 时段 4 条气团轨迹分别占比: C1 (45%)、C2 (24%)、C3 (10%) 和 C4 (21%),由图 4 可看出 P_H 时段气团主要来自采样点东北方的广州和佛山; P_L 时段 4 条气团轨迹方向不一致,主要来自东莞、深圳和珠海,表明 P_H 时段 O_3 前体物的量多于 P_L 时段,是 P_H 时段 O_3 浓度升高的一个因素。

2.2 颗粒物特征分析

2.2.1 颗粒物质谱特征

P_H 时段和 P_L 时段大气颗粒物的质谱特征如图

5 所示,可看出两个时段颗粒物的质谱特征相似,正谱图除 $^{23}Na^+$ 和 $^{39}K^+$ 等金属离子信号外,都包含 $^{36}C_3^+$ 、 $^{48}C_4^+$ 和 $^{60}C_5^+$ 等元素碳离子信号;负谱图中二次离子如 $^{26}CN^-$ 、 $^{46}NO_2^-$ 、 $^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$ 等的信号很强,此外还有 $^{48}C_5^-$ 、 $^{60}C_4^-$ 和 $^{72}C_5^-$ 等元素碳离子信号。整体看来,两个时段单颗粒气溶胶的化学组成相似,都含有较多的二次无机离子,说明整个采样时段单颗粒气溶胶都较为老化。

2.2.2 单颗粒的化学组成

本研究中所有单颗粒分为 7 类(表 2): EC-aged、Sec、OC-aged、ECOC-aged、EC-fresh、HM 和其他,共占小时总颗粒数的 95% 以上,其中前 3 类颗粒为主要颗粒,共占 7 类颗粒物的 81.5%。

表 2 为 P_H 时段和 P_L 时段颗粒物数浓度及占

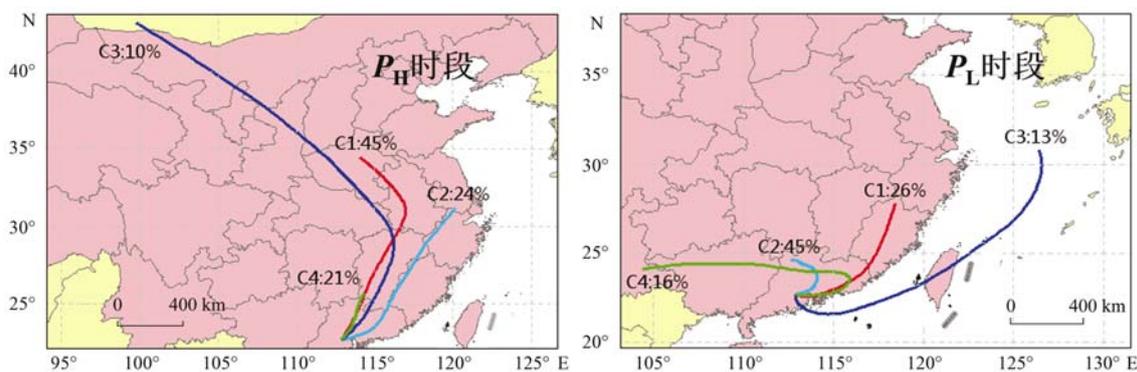


图4 P_H 和 P_L 时段气团后向轨迹

Fig. 4 Backward trajectories of air masses in P_H and P_L period

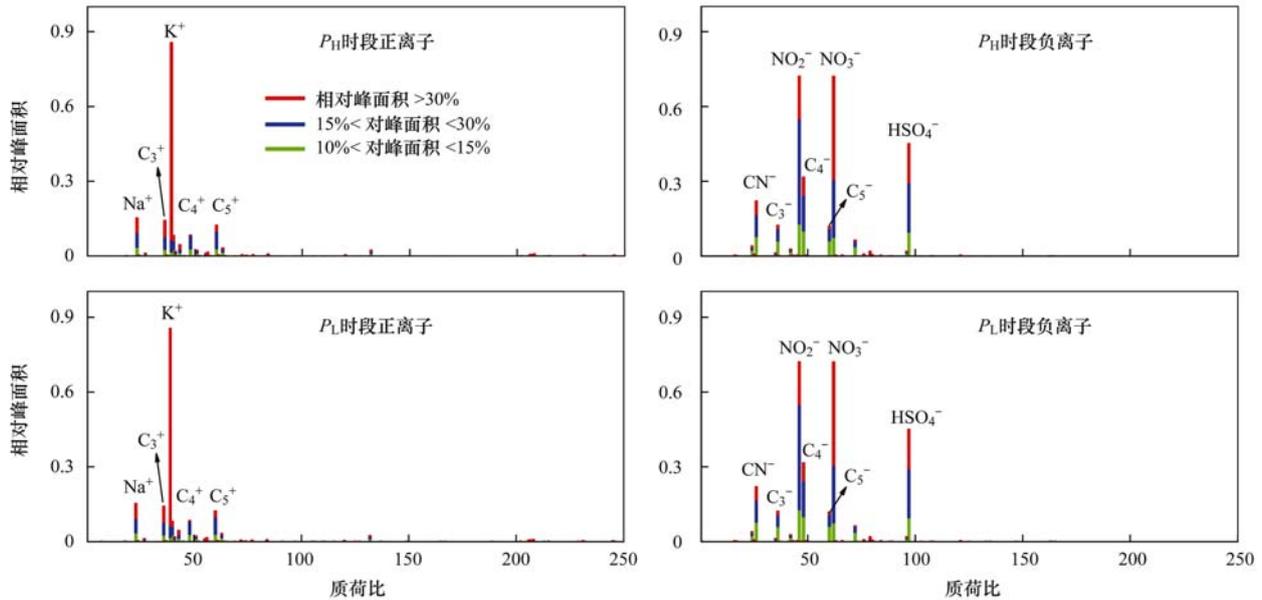


图 5 P_H 和 P_L 时段颗粒物数字化质谱图

Fig. 5 Digitized mass spectra of particles in P_H and P_L periods

比情况,从颗粒数方面来看, P_H 时段颗粒物总数 (348 085) 和各化学组分小时颗粒数基本都显著高于 P_L 时段 (224 797), 尤其是前三类化学组分,但是从占比方面来看, P_H 时段 EC-aged 颗粒 (32.1%) 显著低于 P_L 时段 (44.1%), P_H 时段 Sec 颗粒和 OC-aged 颗粒占比高于 P_L . P_H 时段和 P_L 时段单颗粒占比的不同表明两段时期内单颗粒的来源或者形成过程不同,表 2 中两个时段的单颗粒类别无显著差别,因此相近时期内单颗粒的来源上不会有很大差别,同时 Sec 颗粒占比的变化最为显著,表明不同 O_3 浓度下,大气氧化环境的变化对于单颗粒中 Sec 颗粒的生成有重要影响。

图6为为主要单颗粒的数浓度在采样期间的时

表 2 P_H 和 P_L 时段不同类型颗粒物的颗粒数及占比

Table 2 Number count and proportion of different particle types in P_H and P_L periods

颗粒	P_H 时段	百分比/%	P_L 时段	百分比/%
EC-aged	111 567	32.10	99 082	44.10
Sec	129 156	37.10	62 435	27.80
OC-aged	46 895	13.50	23 309	10.40
ECOC-aged	32 478	9.30	17 229	7.70
EC-fresh	15 055	4.30	10 973	4.90
HM	11 285	3.20	9 544	4.20
其他	1 649	0.50	2 225	1.00

序列.从中可知, P_H 时段和 P_L 时段 EC-aged 颗粒、Sec 颗粒和 OC-aged 颗粒数浓度大小的变化趋势相对一致,虽然三类颗粒物的来源不同,但是质谱图

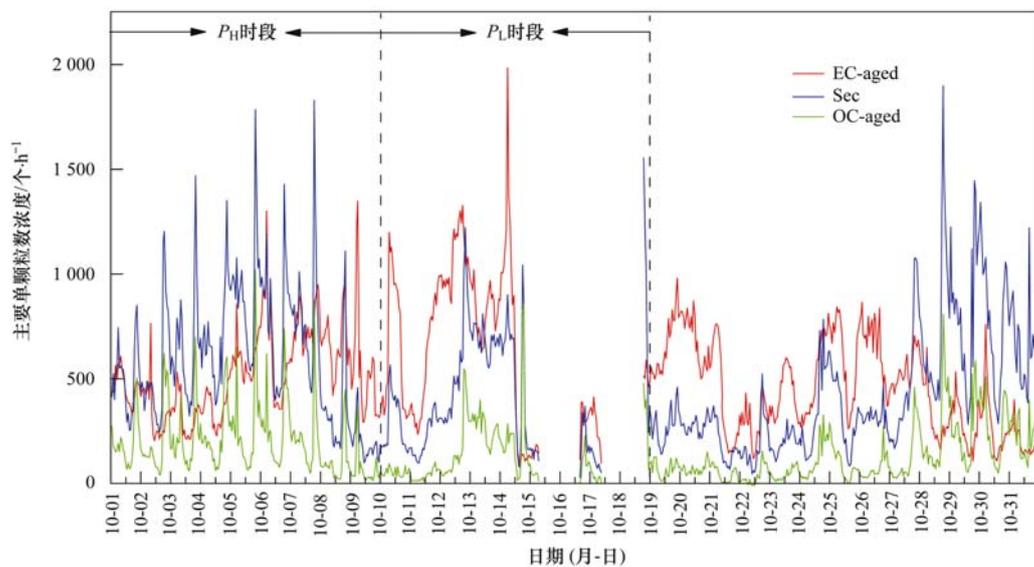


图 6 采样期间主要单颗粒数浓度时间序列

Fig. 6 Time series of major single particle concentration during sampling period

中都含有较强的二次离子信号,因此三类颗粒物相同的变化趋势表明它们经历了相同的老化过程。 P_H 时段三类单颗粒有显著的昼夜变化特征,受到光化学反应影响; P_L 时段三类单颗粒的变化趋势与 $PM_{2.5}$ 的变化特征一致,无昼夜变化特征,表明光化学反应对3类单颗粒生成与老化的影响减弱。

2.3 高臭氧浓度对二次气溶胶生成的影响

图7是不同时段 O_3 主要化学组分浓度的昼夜变化,利用吴晟编写的基于Igor Pro的数据可视化工具HistBox绘制^[23]。从中可知, P_H 时段 O_3 浓度呈现明显的日变化趋势,浓度高峰在下午16:00左右出现,高 O_3 浓度表明了较强的光化学反应; P_L 时段 O_3 浓度显著下降且下午16:00左右浓度增加的幅度很小,光化学反应的强度显著弱于 P_H 时段。EC-

aged颗粒在 P_H 时段和 P_L 时段都无显著的昼夜变化,Sec颗粒和OC-aged颗粒的昼夜变化趋势相似,都在18:00~22:00之间升高,且 P_H 时段增加的幅度高于 P_L 时段。

硝酸盐(nitrate)和硫酸盐(sulfate)是细颗粒物中二次气溶胶的主要成分,它们的浓度变化趋势可反映二次气溶胶的老化特征^[24~26]。图8为 P_H 时段和 P_L 时段 O_3 浓度与EC-aged颗粒和Sec颗粒中含硝酸盐和硫酸盐的颗粒数浓度及峰面积的变化趋势。由图8(b)可以看出,同一种类型的单颗粒中硝酸盐颗粒和硫酸盐颗粒的数浓度变化趋势一致,表明硝酸盐和硫酸盐有相似的生成过程。含硝酸盐颗粒和硫酸盐颗粒在 P_H 时段有显著地与 O_3 浓度相应的昼夜变化特征,而在 P_L 时段与 O_3 浓度一样无

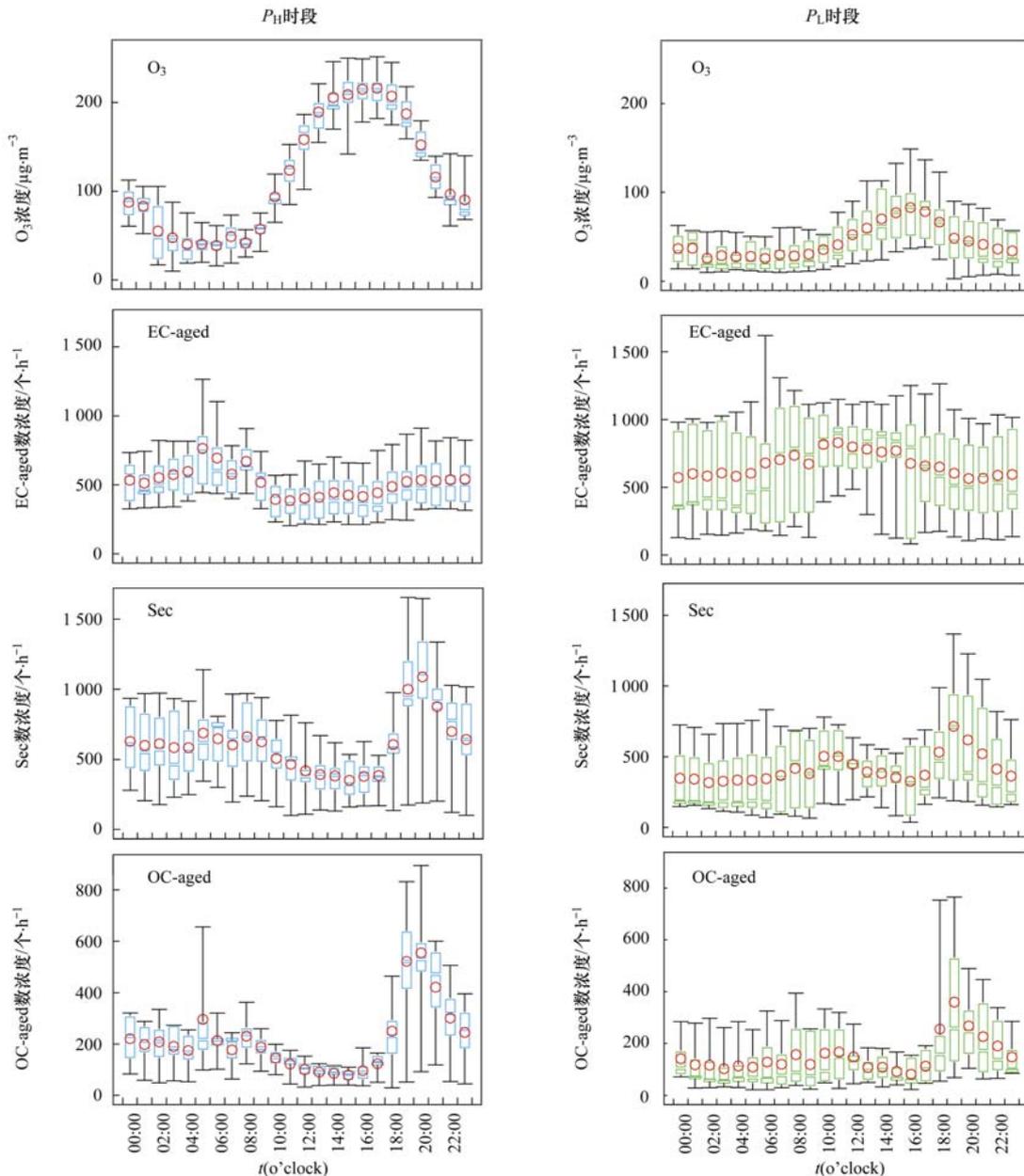


图7 P_H 和 P_L 时段 O_3 和主要化学组分浓度昼夜变化

Fig. 7 Diurnal variation of O_3 and major chemical component concentrations during P_H and P_L periods

昼夜变化特征,表明硫酸盐和硝酸盐在 P_H 时段和 P_L 时段有不同的生成过程. 此外,在 EC-aged 颗粒与 Sec 颗粒中含硝酸盐颗粒和硫酸盐颗粒的数浓度变化趋势不同,EC-aged 颗粒中含硫酸盐和硝酸盐颗粒的峰值出现在 03:00 ~ 09:00 之间,而在 Sec 颗粒中含硫酸盐和硝酸盐颗粒的峰值出现在 18:00 ~ 22:00 之间,不同的变化特征表明硫酸盐和硝酸盐在 EC-aged 颗粒与 Sec 颗粒中的老化过程也不同. EC-aged 颗粒与 Sec 颗粒中硫酸盐和硝酸盐的峰面积高低可近似反映两者在单颗粒中的含量变化特征. 由图 8(c) 可以看出,硫酸盐和硝酸盐的峰面积在两类单颗粒中都是 P_H 时段高于 P_L 时段,表明在 P_H 时段通过二次反应过程生成硫酸盐和硝酸盐的量多于 P_L 时段,结合硫酸盐和硝酸盐在 P_H 时段显著的昼夜变化特征,表明在 P_H 时段通过二次反应生成硫酸盐和硝酸盐的量显著增加. 此外,笔者还发现 Sec 颗粒中硫酸盐和硝酸盐的峰面积显著高于 EC-aged 颗粒,表明 Sec 颗粒的老化程度更深. 在 2.2 节讨论部分 P_H 时段 Sec 颗粒的数浓度与占比 (37.1%) 高于 P_L 时段 (27.8%), 结合硫酸盐和硝酸盐的分析结果,可以发现光化学反应对 Sec 颗粒生成与老化的影响大于 EC-aged 颗粒.

2.4 高臭氧浓度对有机气溶胶生成的影响

小分子醛酮类化合物是 VOCs 光化学反应中的重要产物,也是二次有机气溶胶的前体物,小分子醛酮类化合物在气溶胶中的含量变化可以反映有机气

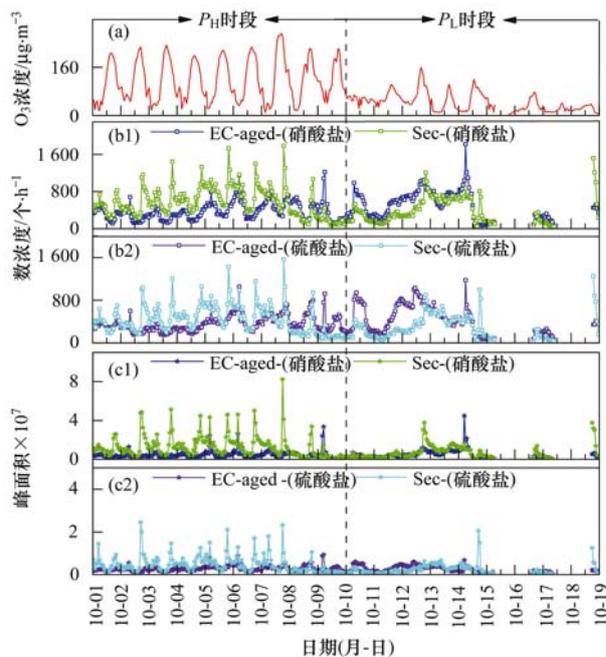


图 8 P_H 和 P_L 时段 O_3 浓度与 EC-aged 颗粒和 Sec 颗粒中含硫酸盐和硝酸盐单颗粒的数浓度与峰面积变化趋势

Fig. 8 Trends in the concentration of O_3 and trends in the concentration and peak area of sulfate and nitrate-containing single particles in EC-aged and Sec particles during P_H and P_L periods

溶胶的老化程度^[27~29]. 根据已有的单颗粒气溶胶研究报告,本研究选取了乙酸根($^{59}CH_3CO_2^-$)和乙二醛($^{73}C_2HO_3^-$)来代表醛酮化合物在单颗粒气溶胶中的变化特征.

图 9 为 P_H 和 P_L 时段 O_3 浓度与含乙酸根和乙

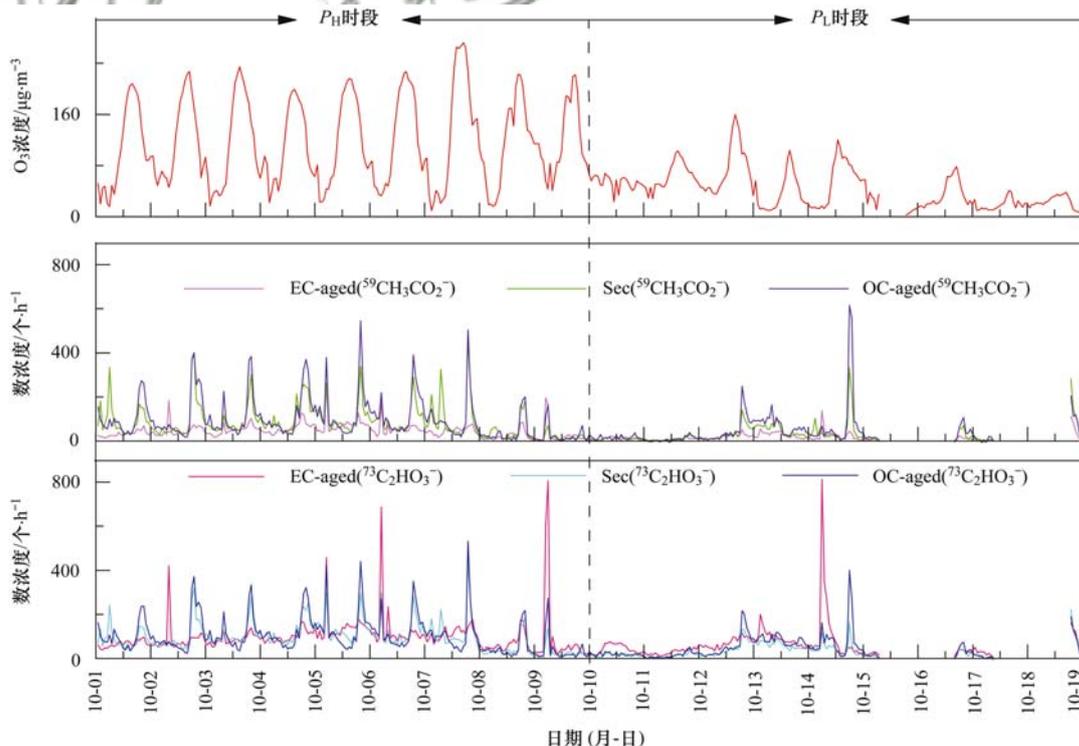


图 9 P_H 和 P_L 时段 O_3 浓度与有机物数浓度的时间序列

Fig. 9 Time series of O_3 concentration and organic matter concentration in P_H and P_L periods

二醛单颗粒数浓度的时间变化趋势,从中可以看出,含 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 颗粒和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 颗粒在不同类型化学组分单颗粒中变化趋势相似,说明有机物 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 的生成过程与单颗粒的形成密切相关。同时可以看出,在 P_H 时段 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度明显高于 P_L 时段(P_H 时段: $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度平均值分别是328个 $\cdot\text{h}^{-1}$ 和447个 $\cdot\text{h}^{-1}$; P_L 时段: $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度平均值分别是101个 $\cdot\text{h}^{-1}$ 和171个 $\cdot\text{h}^{-1}$)。此外, $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度的变化趋势在 P_H 时段呈现明显的日变化特征,高峰都在 O_3 浓度高峰出现后续出现;在 P_L 时段变化趋势相对变得平缓,说

明 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 在 P_H 时段和 P_L 时段的生成受到不同条件的影响,高浓度 O_3 的大气环境可能催化加速了有机物的生成速率。

图10和图11是 P_H 和 P_L 时段含乙酸根和乙二醛单颗粒数浓度的昼夜变化趋势。从中可知, $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度在 P_H 时段显著高于 P_L 时段, P_H 时段和 P_L 时段Sec和OC-aged颗粒中含 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 颗粒和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 颗粒的数浓度有显著的昼夜变化,浓度峰值出现在18:00~22:00之间;并且 P_H 时段的峰值显著高于 P_L 时段。 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 主要来自VOCs的氧化降解,两者的浓度高峰没有出现在光化学最强的16:00是两个原因导

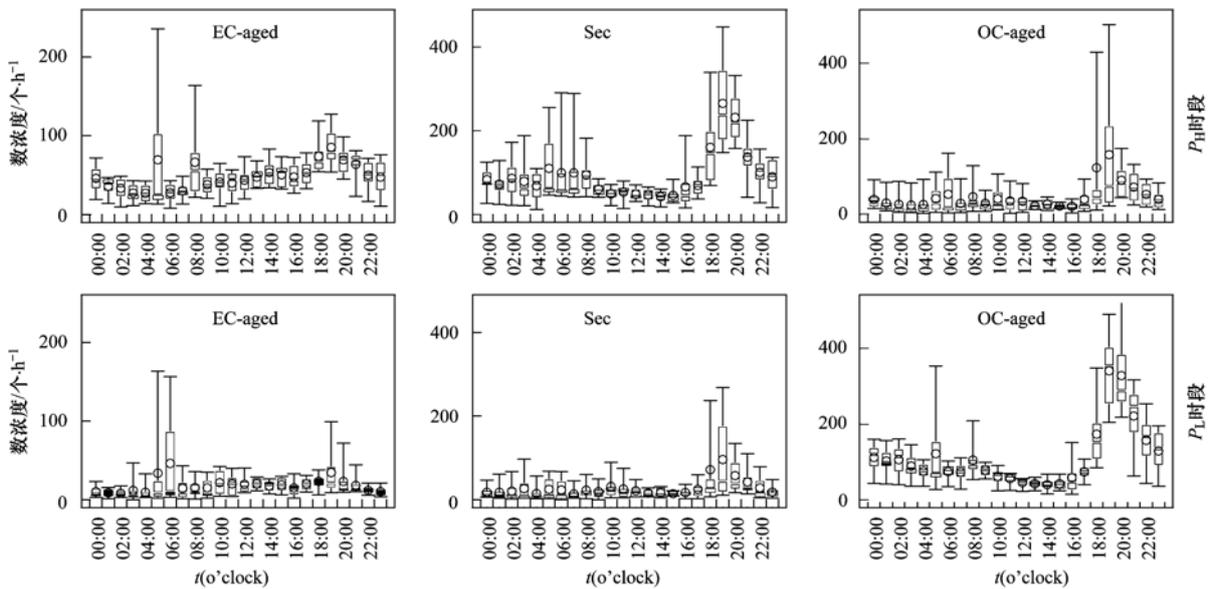


图10 P_H 和 P_L 时段有机物 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 数浓度的昼夜变化

Fig. 10 Diurnal variation of $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ concentration of organic matter in P_H and P_L periods

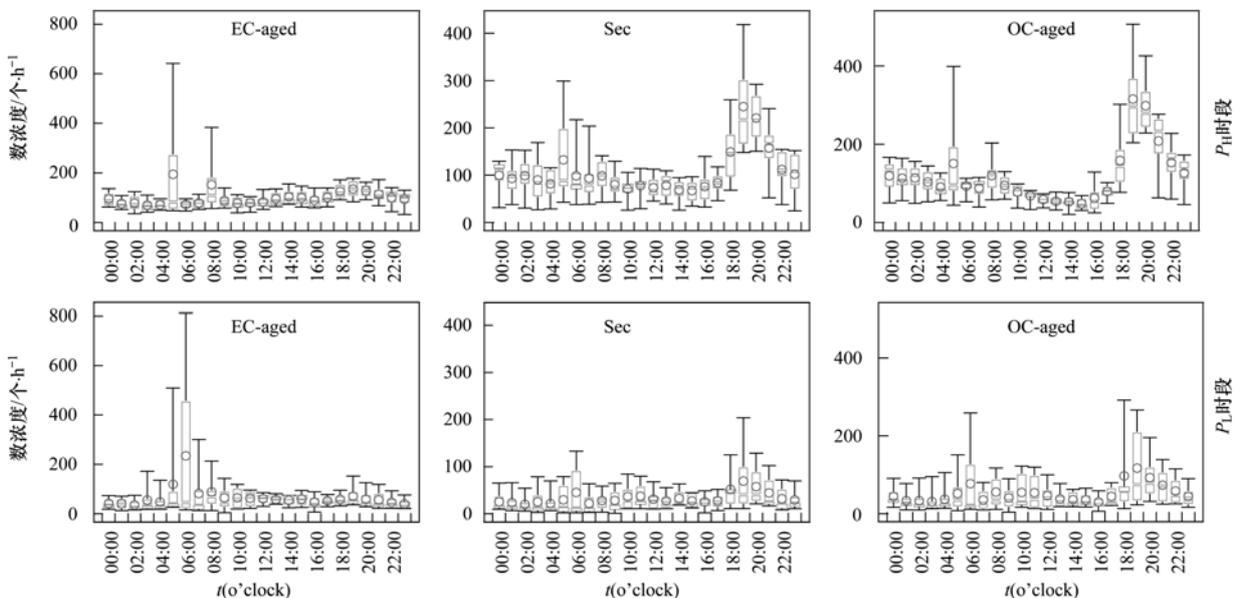


图11 P_H 和 P_L 时段有机物 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 数浓度的昼夜变化

Fig. 11 Diurnal variation of $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ number concentration of organic matter in P_H and P_L periods

致: 首先下午边界层抬升, 稀释了大气颗粒物的浓度; 其次光化学反应形成的小分子醛酮化合物挥发性高、易溶于水, 从气相分配到颗粒物中需要一段时间的平衡, 时间差导致了颗粒物中 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 的数浓度与峰面积高值的出现晚于 O_3 浓度的峰值, 类似的现象也出现在其他的外场观测活动中^[30-32]. 本研究中 P_{H} 时段 Sec 和 OC-aged 颗粒中 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 的数浓度与峰面积显著高于 P_{L} 时段, 且 Sec 和 OC-aged 颗粒的数浓度占比也表现出相同的变化规律, 表明高浓度 O_3 有利于 VOCs 氧化生成 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$.

3 结论

(1) 观测期间单颗粒主要包含老化元素碳颗粒(EC-aged)、二次颗粒(Sec)和老化有机碳颗粒(OC-aged). P_{H} 时段 Sec 颗粒(37.1%)的占比显著高于 P_{L} 时段(27.8%), 而 EC-aged 颗粒(32.1%)则低于 P_{L} 时段(44.1%), OC-aged 颗粒(13.5%)略高于 P_{L} 时段(10.4%).

(2) P_{H} 时段通过二次反应过程生成硝酸盐和硫酸盐的量多于 P_{L} 时段, 且在 P_{H} 时段呈现显著的日变化特征, 说明高臭氧浓度利于硝酸盐和硫酸盐等二次无机气溶胶的生成; P_{H} 时段单颗粒中 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$ 的数浓度与峰面积显著高于 P_{L} 时段, 且在 P_{H} 时段呈现显著的日变化特征, 说明高浓度 O_3 有利于 VOCs 氧化生成 $^{59}\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 和 $^{73}\text{C}_2\text{HO}_3^-$.

(3) 综上, 高臭氧浓度时段光化学反应较强, 二次气溶胶组分的含量显著增加, 光化学反应增强是 P_{H} 时段臭氧浓度升高和单颗粒中二次组分增加的主要原因.

参考文献:

[1] 段晓瞳, 曹念文, 王潇, 等. 2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 4976-4982.
Duan X T, Cao N W, Wang X, *et al.* Characteristics analysis of the surface ozone concentration of China in 2015 [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4976-4982.

[2] 张倩倩, 张兴赢. 基于卫星和地面观测的 2013 年以来我国臭氧时空分布及变化特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1132-1142.
Zhang Q Q, Zhang X Y. Ozone spatial-temporal distribution and trend over China since 2013: insight from satellite and surface observation[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1132-1142.

[3] 程艳丽, 王雪松, 刘兆荣, 等. 大气氧化性定量表征方法的建立及其应用[J]. 中国科学(B辑: 化学), 2008, **38**(10): 938-946.

[4] 韩冲. 大气氧化性气体与黑碳的非均相化学反应研究[D]. 北京: 中国科学院大学生态环境研究所, 2013.
Han C. Heterogeneous reactions of atmospheric oxidizing gases

with soot [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.

[5] 杜欢欢, 孔令东, 王雪梅, 等. 大气氧化性对硫酸盐气溶胶形成的影响研究[A]. 见: 中国颗粒学会第七届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会论文集[C]. 北京: 中国颗粒学会, 2010.

[6] 张琼玮, 成春雷, 李梅, 等. 两种典型污染时段鹤山市大气细颗粒污染特征及来源[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(4): 657-668.
Zhang Q W, Cheng C L, Li M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of single particles during two typical pollution events in Heshan city [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(4): 657-668.

[7] 李明华, 姜帅, 甘泉, 等. 惠州市夏秋季臭氧污染特征和典型污染过程[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2018, **57**(5): 29-37.
Li M H, Jiang S, Gan Q, *et al.* Characteristics of ozone pollution and analysis of typical pollution processes in summer and autumn in Huizhou [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2018, **57**(5): 29-37.

[8] 张璘, 孟晓艳, 秦玮, 等. 南京市臭氧、VOCs 和 PANs 污染特征及变化趋势[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 68-76.
Zhang L, Meng X Y, Qin W, *et al.* Characteristics and variation tendency of O_3 , VOCs and PANs pollutant in Nanjing [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 68-76.

[9] Bao F X, Li M, Zhang Y, *et al.* Photochemical aging of Beijing urban $\text{PM}_{2.5}$: HONO production [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(11): 6309-6316.

[10] García-Berrios Z I, Arce R, Burgos-Martínez M, *et al.* Phototransformations of environmental contaminants in models of the aerosol: 2 and 4-Nitropyrene [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, **332**: 131-140.

[11] 张琼玮. 鹤山两种典型大气污染过程大气细颗粒物污染特征及来源解析[D]. 广州: 暨南大学, 2018.
Zhang Q W. Characteristics and source analysis of atmospheric fine particle pollution in two typical air pollution processes in Heshan [D]. Guangzhou: Jinan University, 2018.

[12] Gard E, Mayer J E, Morrical B D, *et al.* Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: design and performance of a portable ATOFMS [J]. Analytical Chemistry, 1997, **69**(20): 4083-4091.

[13] Sullivan R C, Prather K A. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation [J]. Analytical Chemistry, 2005, **77**(12): 3861-3886.

[14] 黄正旭, 高伟, 董俊国, 等. 实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2010, **31**(6): 331-336, 341.
Huang Z X, Gao W, Dong J G, *et al.* Development of a real-time single particle aerosol time-of-flight mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, **31**(6): 331-336, 341.

[15] 李梅, 李磊, 黄正旭, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染[J]. 环境科学研究, 2011, **24**(6): 632-636.
Li M, Li L, Huang Z X, *et al.* Preliminary study of mineral dust particle pollution using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) in Guangzhou [J]. Research of Environmental Sciences, 2011, **24**(6): 632-636.

[16] 马乾坤, 成春雷, 李梅, 等. 鹤山气溶胶光学性质和单颗粒化学组分的研究[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(7): 2710-

- 2720.
- Ma Q K, Cheng C L, Li M, *et al.* The aerosol optical characteristics and chemical composition of single particles in Heshan [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39** (7): 2710-2720.
- [17] 刘建, 吴兑, 范绍佳, 等. 前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (3): 813-820.
- Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 813-820.
- [18] 夏冬, 陈均, 罗翎羽, 等. 珠三角臭氧重污染天气的气象条件研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2019, **55** (4): 505-512.
- Xia D, Chen J, Luo X Y, *et al.* Analysis of meteorological factors during ozone pollution days in Pearl River Delta Region from 2015-2016 [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2019, **55**(4): 505-512.
- [19] 赵伟, 高博, 刘明, 等. 气象因素对香港地区臭氧污染的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 55-66.
- Zhao W, Gao B, Liu M, *et al.* Impact of meteorological factors on the ozone pollution in Hong Kong [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 55-66.
- [20] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系[J]. *环境科学*, 2016, **37** (6): 2041-2051.
- Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, *et al.* Characteristics of ozone over standard and its relationships with meteorological conditions in Beijing city in 2014 [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (6): 2041-2051.
- [21] Wang Y Q. MeteInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis [J]. *Meteorological Applications*, 2014, **21**(2): 360-368.
- [22] Coburn W G. An enhanced PM_{2.5} air quality forecast model based on nonlinear regression and back-trajectory concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (25): 3015-3023.
- [23] Wu C. Histbox. Zenodo [EB/OL]. <https://doi.org/10.5281/zenodo.832411>, 2017-07-20.
- [24] Zhang J K, Sun Y, Liu Z R, *et al.* Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 2887-2903.
- [25] 王笑非. 上海市大气二次气溶胶的单颗粒质谱研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- Wang X F. Secondary aerosol formation in highly polluted urban area: field study by single particle mass spectrometry in Shanghai [D]. Shanghai: Fudan University, 2009.
- [26] Zhang Y N, Xue L K, Dong C, *et al.* Gaseous carbonyls in China's atmosphere: tempo-spatial distributions, sources, photochemical formation, and impact on air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **214**: 116863.
- [27] Zhang Y J, Mu Y J, Liang P, *et al.* Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008-2010 in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 186-191.
- [28] 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 等. 京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (9): 3942-3948.
- Liu W W, Fang L, Guo X R, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs in printing enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (9): 3942-3948.
- [29] 王俏丽, 董敏丽, 李素静, 等. 舟山市臭氧污染分布特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1143-1151.
- Wang Q L, Dong M L, Li S J, *et al.* Characteristics of ozone pollution distribution and source apportionment in Zhoushan [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1143-1151.
- [30] Huang X F, He L Y, Hu M, *et al.* Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(18): 8933-8945.
- [31] Qin Y M, Li Y J, Wang H, *et al.* Particulate Matter (PM) episodes at a suburban site in Hong Kong: evolution of PM characteristics and role of photochemistry in secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (22): 14131-14145.
- [32] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115** (10): 3803-3855.

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of PM _{2.5} in Shanghai; Using Hourly Resolved PM _{2.5} Chemical Composition Data	ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles	WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, <i>et al.</i> (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core; Based on Micro-scale Single Particle Analysis	ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, <i>et al.</i> (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas	LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, <i>et al.</i> (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with PM _{2.5} and PM ₁₀ in Linyi	LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, <i>et al.</i> (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China	XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, <i>et al.</i> (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants	HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, <i>et al.</i> (2050)
PM _{2.5} Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model	XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, <i>et al.</i> (2057)
Spatio-temporal Variation of PM _{2.5} Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention	YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, <i>et al.</i> (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data	WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment	TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir	TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, <i>et al.</i> (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, <i>et al.</i> (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation	FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake	LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, <i>et al.</i> (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China	SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios	ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, <i>et al.</i> (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir	LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir	WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, <i>et al.</i> (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir	ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River	GUO Yan-mi, LI Yuan-peng, SHI Yu, <i>et al.</i> (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer	LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, <i>et al.</i> (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China	JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, <i>et al.</i> (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on <i>Daphnia magna</i>	XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with <i>Eucalyptus</i> Plantation, Southern China	ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, <i>et al.</i> (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning	LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, <i>et al.</i> (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed	LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff	NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, <i>et al.</i> (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions	WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ System for Degradation of Benzoic Acid	SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine; Kinetics and Mechanism Investigations	DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, <i>et al.</i> (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou	YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, <i>et al.</i> (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers	ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers	WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR)	QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions	JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, <i>et al.</i> (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, <i>et al.</i> (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils	WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, <i>et al.</i> (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization	ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties	FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, <i>et al.</i> (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland	WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil	WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, <i>et al.</i> (2425)
N ₂ O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills	ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, <i>et al.</i> (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain	WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields	GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils	CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest	WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, <i>et al.</i> (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments	LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013	ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)