Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策
孟博文，李永波，孟晶，李倩倩，史斌，周喜斌，李金灵，苏贵金

主办 中国科学院生态环境研究中心
出版 科学出版社

2021年3月
第42卷 第3期
Vol.42 No.3

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 42 卷 第 3 期
2021 年 3 月 15 日

目 次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑
我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策 …… 孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征 …… 代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征 …… 陶誉铭, 孟晶, 李倩倩,史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析 …… 马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李珞嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系 …… 柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析 …… 顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟 …… 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析 …… 曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析 …… 王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例 …… 李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估 …… 张佩萱, 高丽荣,宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郑明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估 …… 胡吉成, 邬静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响 …… 宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积 …… 郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征 …… 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征 …… 郭俊姗, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响 …… 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响 …… 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响 …… 于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析 …… 赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟 …… 刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 $PM_{2.5}$ 中有机组分的吸光性质及来源 …… 尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类 …… 陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子载带金属元素的来源与健康风险评价 …… 郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王歆华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 $PM_{2.5}$ 污染的健康效益评估 …… 杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征 …… 刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征 …… 袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征 …… 王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡磬遥, 安静宇, 吴宇航,高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析 …… 刘倬诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献 …… 王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛潇萱, 马建民 (1315)
2012～2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析 …… 华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单 …… 马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌藿多醇及对低氧区的响应判别 …… 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估 …… 徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霁 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析 …… 刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征 …… 潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价 …… 黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质(DOM)光谱特征的影响 …… 李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区域河道碳氮磷类污染物的分布特征 …… 白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因 …… 唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用 …… 徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫渺, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向 …… 王丽莎, 李希, 李裕元, 张满意, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂 …… 刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧峪, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 …… 马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 $La@MgFe_2O_4$ 的制备及其吸附水中磷的性能 …… 白润英, 宋博文, 张彧, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能 …… 邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品晶 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制 …… 毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性 …… 贺赟, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学 …… 殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价 …… 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素 …… 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峥, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 …… 方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响 …… 陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性 …… 王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH_4 和 N_2O 排放的影响 …… 熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉轮作系统 N_2O 排放的影响 …… 唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域水生态空间管控下生境监测方法概述 …… 阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事(1151) 《环境科学》征稿简则(1342) 信息(1402, 1415, 1580)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第42卷第3期 2021年3月
Vol.42, No.3 Mar., 2021

南京北郊 $PM_{2.5}$ 中有机组分的吸光性质及来源

尚玥[1], 余欢[2], 茅宇豪[1], 王成[1*], 谢鸣捷[1*]
(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院大气科学系, 武汉 430074)

摘要: 对南京北郊 2018 年 9 月 ~2019 年 9 月 $PM_{2.5}$ 中有机组分的吸光性质进行了研究,并利用 $PM_{2.5}$ 化学组成及主成分分析法分析该地区吸光性有机碳(棕碳,brown carbon,BrC)的主要来源. 结果表明,水溶性有机碳(water-soluble organic carbon,WSOC)和甲醇可提取有机碳(methanol extractable organic carbon,MEOC)在 365 nm 处光吸收系数($Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$)的平均值分别为(3.22 ± 2.18) Mm^{-1} 和(7.69 ± 4.93) Mm^{-1}. $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 分别与 WSOC($r = 0.72$, $P < 0.01$)和 MEOC($r = 0.62$, $P = 0.04$)的质量浓度显著相关,均表现为冬高夏低,夜高昼低的时间变化特征. 这可归结于冬季和夜间的气象特征(例如边界层高度降低和大气稳定度升高)、冬季一次源排放的增加以及夏季和白天更强的"光漂白作用". $Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ 的年均值(2.60 ± 0.92)远高于 MEOC/WSOC(质量浓度比值,1.37 ± 0.30),表明 MEOC 中非水溶性组分的吸光作用更强,在 BrC 的吸光作用中占主导地位. WSOC、MEOC、$Abs_{365,m}$ 和 K^+ 均未表现出强相关性($r < 0.60$),因此生物质燃烧不是该地区 BrC 的主要一次来源. WSOC 和 MEOC 质量吸收效率($MAE_{365,w}$ 和 $MAE_{365,m}$)及其比值($MAE_{365,m}/MAE_{365,w}$)的季节变化和 Abs_{365} 相同. MEOC 中非水溶性组分的 MAE_{365} [(4.10 ± 5.15) $m^2 \cdot g^{-1}$] 分别是 $MAE_{365,w}$ 和 $MAE_{365,m}$ 的 6.0 和 2.9 倍,支持 BrC 的吸光作用受非水溶性有机组分主导这一推断. 和 WSOC 的埃氏吸收指数($Å_{WSOC}$)相比,MEOC 的埃氏吸收指数($Å_{MEOC}$)随时间变化更显著,这可能与非水溶性吸光组分排放的季节变化有关. 主成分分析结果显示,本研究 $PM_{2.5}$ 中有机组分的吸光作用主要来源于二次形成过程和人为活动相关的一次排放,而不是生物质燃烧.

关键词: 棕碳(BrC); 化学组分; 吸光性质; 时间变化; 来源
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2021)03-1228-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202006219

Light-absorbing Properties and Sources of $PM_{2.5}$ Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing

SHANG Yue[1], YU Huan[2], MAO Yu-hao[1], WANG Cheng[1*], XIE Ming-jie[1*]
(1. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Department of Atmospheric Sciences, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The light absorption of organic components in $PM_{2.5}$ was investigated at a suburban site in northern Nanjing from September 2018 to September 2019, and $PM_{2.5}$ compositional data and principal component analysis (PCA) were used to identify the sources of light-absorbing organic carbon (brown carbon, BrC). The results showed that the average light absorption coefficients of water-soluble organic carbon (WSOC) and methanol extractable organic carbon (MEOC) were (3.22 ± 2.18) Mm^{-1} ($Abs_{365,w}$) and (7.69 ± 4.93) Mm^{-1} ($Abs_{365,m}$), respectively. Significant correlations were observed between $Abs_{365,w}$ and mass concentrations of WSOC ($r = 0.72$, $P < 0.01$) and between $Abs_{365,m}$ and mass concentrations of MEOC ($r = 0.62$, $P = 0.04$). Both $Abs_{365,w}$ and $Abs_{365,m}$ exhibited seasonal variations, with higher values during winter than during summer, and higher diel variations at night than during the day. This can be attributed to meteorological characteristics during the winter and nighttime, i.e., decreased boundary layer height and increased atmospheric stability, enhanced primary emissions in winter, and stronger photobleaching effects during the summer and during the day. The annual average $Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ ratio (2.60 ± 0.92) was much larger than the average mass ratio of MEOC/WSOC (1.37 ± 0.30), indicating that the water-insoluble fraction of MEOC had a stronger light absorption effect and dominated BrC absorption. No strong correlation ($r < 0.60$) was observed between WSOC, MEOC, $Abs_{365,m}$, and mass concentrations of K^+, indication that biomass burning was not the main source of BrC in the study location. The mass absorption efficiency of WSOC ($MAE_{365,w}$) and MEOC ($MAE_{365,m}$) and their ratios ($MAE_{365,m}/MAE_{365,w}$) showed similar seasonal variations to Abs_{365}. The average MAE_{365} value of the water-insoluble fraction of MEOC (4.10 ± 5.15) $m^2 \cdot g^{-1}$ was 6.0 and 2.9 times higher than that of $MAE_{365,w}$ and $MAE_{365,m}$, respectively, suggested that BrC absorption was primarily attributable to water-insoluble components. In comparison to the absorption Ångström exponent of WSOC ($Å_{WSOC}$), $Å_{MEOC}$ displayed marked temporal variability, which might be related to the seasonal variation in the emission of water-insoluble chromophores. According to the PCA results, the light absorption of $PM_{2.5}$ organic was mainly attributed to secondary formation and anthropogenic primary emissions rather than biomass burning.

收稿日期: 2020-06-22; **修订日期**: 2020-08-26
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41701551)
作者简介: 尚玥(1995 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学,E-mail:791594311@qq.com
* 通信作者,E-mail:wangcheng118@163.com; mingjie.xie@nuist.edu.cn

Key words: brown carbon (BrC); chemical component; light-absorbing property; temporal variation; source

大气颗粒物可通过吸收和散射太阳辐射影响地球热平衡，还能直接影响大气能见度、区域灰霾污染的形成和人体健康[1~3]. 有机气溶胶是大气颗粒物的重要组分，在我国诸多地区其平均质量浓度占总颗粒物的(15 ± 5)%[4]. 黑碳(black carbon, BC)是气溶胶中最主要的吸光组分，主要来源于生物质和化石燃料燃烧[5]. 有机碳(organic carbon, OC)的吸光作用在大气模式研究中常被忽略[6]，但大量研究表明具有吸光作用的 OC(棕碳，brown carbon, BrC)在源排放和大气颗粒物中普遍存在[7~10]. 典型 BrC 的吸光范围包括近紫外和可见光区域(300 ~ 550 nm)，其吸光作用对波长有很强的依赖性[11]. 因 BrC 吸光作用导致的增温效应约占大气中总碳质气溶胶的 20% ~ 24%[12~14].

根据现有研究，生物质燃烧是 BrC 的主要一次来源[5,11]. 煤和石油等化石燃料燃烧以及大气中的多相反应过程也是 BrC 的重要来源[15~19]. 我国有关 BrC 吸光性质的研究主要集中在京津冀[20,21]、珠江三角洲[22]和关中平原[23]等区域的城市地带. 这些研究均发现生物质燃烧对 BrC 的吸光作用有显著影响. 尽管南京及周边地区的家庭能源主要为电力和天然气，且秸秆焚烧已于 2014 年被全面禁止，生物质燃烧排放仍可通过大气传输影响该地区 BrC 的吸光作用. 已有研究表征了南京北郊 BrC 的吸光作用[24]，但目前对该地区 BrC 的来源和时间变化规律仍缺乏深入认识. 为进一步了解我国东部地区 BrC 的吸光特征和来源，本研究分析了南京北郊 2018-09 ~ 2019-09 $PM_{2.5}$ 的化学组成及有机组分的吸光作用，并结合主成分分析判定 BrC 的主要来源，以期为探究和细化我国东部地区大气 BrC 的来源提供参考.

1　材料与方法

1.1　样品采集

采样点位于南京信息工程大学图书馆楼顶(32.203 024 °N, 118.713 513 °E)，距地面约 35 m，周边主要为居住区和交通干道，东北方向约 5 km 处为化工园区. 采用 $PM_{2.5}$-PUF-300 型大气采样器(广州铭野)以 300 L·min^{-1} 的流速将 $PM_{2.5}$ 收集于 18 cm × 11 cm 的石英纤维滤膜上(MK360，瑞典 Munktell). 从 2018-09-28 ~ 2019-09-28 每 6 d 采集一次，每次采样分为 19:00 ~ 07:00(次日，12 h)和 08:00 ~ 19:00(11 h)两个时间段. 滤膜在采样前于 550℃ 下烘烤 5 h，冷却后称重(QUINTIX125D-1CN 天平，德国 Sartorius)待用. 采样期间共收集 110 个 $PM_{2.5}$ 滤膜样品和 8 个场地空白样品，在控温控湿环境中(20 ~ 25℃，RH ≈ 50%)平衡 24 h 后称重并密封保存在 −20℃ 条件下.

1.2　化学组成和吸光性质分析

$PM_{2.5}$ 样品中的 OC 和 EC 采用热/光碳分析仪(2001A，美国 DRI)在 IMPROVE-A 方法条件下定量. 分别用超纯水(18.25 MΩ·cm)和甲醇(HPLC 级)提取 $PM_{2.5}$ 中具有吸光作用的有机组分，并测量其吸收光谱，具体分析过程如下.

水提取：取 1/4 滤膜(49.5 cm^2)在 40 mL 超纯水中超声萃取 30 min，然后用孔径为 0.22 μm 的聚四氟乙烯亲水性滤头(上海安谱)过滤. 采用紫外可见分光光度计(UV-1900，日本岛津)在 200 ~ 900 nm 的波长(λ)范围内测量水溶性有机碳(water-soluble organic carbon, WSOC)的吸收光谱. 样品溶液中的 WSOC 采用总有机碳分析仪(TOC-$L_{CPH/CPN}$，日本岛津)测定，水溶性无机离子组分(NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}、K^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+})采用离子色谱仪(ICS-2000，ICS-3000，美国 Dionex)分析.

甲醇提取：取 6 cm^2 滤膜在 10 mL 甲醇中超声萃取 30 min 并过滤(疏水性滤头). 甲醇可提取有机碳(methanol extractable organic carbon, MEOC)的吸收光谱测定范围和 WSOC 相同. 将经甲醇提取后的滤膜在通风橱中晾干，采用热/光碳分析仪以同样的方法测定残留的 OC. 以上所有分析过程均扣除场地空白.

1.3　吸光性质特征参数计算

样品水提取液的吸光度($A_{\lambda,w}$)通过公式(1)转换为光吸收系数($Abs_{\lambda,w}$, Mm^{-1})[25]：

$$Abs_{\lambda,w} = (A_{\lambda,w} - A_{700,w}) \cdot \frac{V_1}{V_a \cdot L} \ln 10 \quad (1)$$

式中，$A_{700,w}$ 代表基线漂移，V_1 为萃取溶剂体积(m^3)，V_a 是样品滤膜对应的采样体积(m^3)，L 是光程长度(0.01 m). 质量吸收效率(mass absorption efficiency, $MAE_{\lambda,w}$, m^2·g^{-1})可用来表征吸光组分的吸收效率[10]，其计算公式(2)为：

$$MAE_{\lambda,w} = Abs_{\lambda,w}/C_{WSOC} \quad (2)$$

式中，C_{WSOC} 表示样品中 WSOC 的质量浓度(μg·m^{-3}). 埃氏吸收指数(absorption Ångström exponent, $Å$)常用于表征 BrC 吸光作用对波长的依赖程度. 本研究中 $Å_{WSOC}$ 由 lg $Abs_{\lambda,w}$ 与 lg λ 在波长 300 ~ 550 nm 的线性回归斜率确定. 水对 OC 的提取效率(η_w, %)用公式(3)计算：

$$\eta_w = (C_{WSOC}/C_{OC}) \times 100\% \quad (3)$$

式中,C_{OC}为 OC 的质量浓度($\mu g \cdot m^{-3}$).

对样品的甲醇提取溶液,光吸收系数($Abs_{\lambda,m}$, Mm^{-1})和 $\mathring{A}_{MEOC}$的计算方法和水提取液相同. MEOC 的质量浓度 C_{MEOC}($\mu g \cdot m^{-3}$)用公式(4)计算:

$$C_{MEOC} = C_{OC} - r_{OC} \quad (4)$$

式中,r_{OC}是甲醇提取后滤膜上残留 OC 的质量浓度($\mu g \cdot m^{-3}$). 质量吸收效率($MAE_{\lambda,m}$, $m^2 \cdot g^{-1}$)由公式(5)计算:

$$MAE_{\lambda,m} = Abs_{\lambda,m}/C_{MEOC} \quad (5)$$

甲醇对 OC 的提取效率(η_m,%)由公式(6)计算:

$$\eta_m = (C_{MEOC}/C_{OC}) \times 100\% \quad (6)$$

本研究采用 365 nm 处的吸光特征参数代表 BrC 的吸光性质. 已有研究表明 BrC 在该波长处具有显著的吸光作用,而无机组分(硝酸盐等)的干扰可忽略[25]. 另外,以往研究重点关注 BrC 在 365 nm 的吸光特征[18,20,23,26],选择该波长有利于和国内外同类研究对比.

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$化学组成

由表 1 可知,采样期间 $PM_{2.5}$平均质量浓度为(81.6 ± 36.4) $\mu g \cdot m^{-3}$,远高于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)规定的年均二级质量浓度限值(35 $\mu g \cdot m^{-3}$). 如图 1(a)所示,$PM_{2.5}$质量浓度在不同季节表现为冬季[(85.7 ± 35.7) $\mu g \cdot m^{-3}$]和春季[(98.9 ± 38.5) $\mu g \cdot m^{-3}$]高于夏季[(68.0 ± 26.1) $\mu g \cdot m^{-3}$]和秋季[(74.5 ± 37.6) $\mu g \cdot m^{-3}$]. 冬季除气象条件有利于污染物积累外(例如,边界层高度降低,大气稳定),化石燃料燃烧排放急剧增加; 受相对湿度降低[采样期间平均 RH:春(61.2%) < 秋(68.6%) < 冬(72.6%) < 夏(73.7%)]和沙尘暴影响,春季扬尘对该地区 $PM_{2.5}$的贡献升高[27,28]. 夏季边界层顶升高,大气湍流运动强烈,且降水量大,污染物的清除速率加快. 由于夜间边界层高度的降低和大气稳定度的升高均可导致 $PM_{2.5}$积累,$PM_{2.5}$在夜间的平均质量浓度[(84.0 ± 37.7) $\mu g \cdot m^{-3}$]略高于白天[(79.2 ± 35.4) $\mu g \cdot m^{-3}$],但昼夜差异不显著($P = 0.62$).

无机离子和碳质组分是 $PM_{2.5}$的主要化学成分. NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的平均质量浓度分别为(4.99 ± 3.32)、(12.0 ± 10.3)和(8.83 ± 4.08) $\mu g \cdot m^{-3}$(表 1). 如图 1(b) ~ 1(d),这 3 种离子的质量浓度均在冬季达到最大. 所有组分中,仅有 NO_3^- 质量浓度存在显著的昼夜差异($P = 0.047$). $PM_{2.5}$中 NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的形成过程主要包括 NO_x 和 SO_2 的均相和非均相反应、反应产物(HNO_3 和 H_2SO_4)和大气中碱性组分(例,NH_3)的中和反应. 除边界层高度降低和大气稳定度升高外,冬季和夜

表 1 采样期间 $PM_{2.5}$中化学组分的质量浓度及有机组分的吸光性质[1)]

Table 1 Mass concentrations of $PM_{2.5}$ components and light-absorbing properties of bulk organics during the sampling period

类型	项目	夜间(N = 55)	白天(N = 55)	2018-09 ~ 2019-09(N = 110)
$PM_{2.5}$化学组成	$PM_{2.5}/\mu g \cdot m^{-3}$	84.0 ± 37.7(19.2 ~ 170)	79.2 ± 35.4(23.7 ~ 157)	81.6 ± 36.4(19.2 ~ 170)
	$NH_4^+/\mu g \cdot m^{-3}$	5.09 ± 3.06(1.17 ~ 14.0)	4.89 ± 3.60(1.08 ~ 21.7)	4.99 ± 3.32(1.08 ~ 21.7)
	$NO_3^-/\mu g \cdot m^{-3}$	13.9 ± 9.90(1.23 ~ 53.3)	10.2 ± 10.4(0.86 ~ 43.6)	12.0 ± 10.3(0.86 ~ 53.3)
	$SO_4^{2-}/\mu g \cdot m^{-3}$	8.37 ± 3.94(2.99 ~ 20.3)	9.29 ± 4.20(3.05 ~ 21.0)	8.83 ± 4.08(2.99 ~ 21.0)
	$K^+/\mu g \cdot m^{-3}$	1.00 ± 0.74(0.077 ~ 3.66)	0.94 ± 0.73(0.16 ~ 3.56)	0.97 ± 0.73(0.077 ~ 3.66)
	$Mg^{2+}/\mu g \cdot m^{-3}$	0.14 ± 0.10(0.035 ~ 0.43)	0.16 ± 0.10(0.016 ~ 0.44)	0.15 ± 0.10(0.016 ~ 0.44)
	$Ca^{2+}/\mu g \cdot m^{-3}$	1.82 ± 1.35(0.12 ~ 7.05)	2.22 ± 1.36(0.59 ~ 6.36)	2.02 ± 1.36(0.12 ~ 7.05)
	$OC/\mu g \cdot m^{-3}$	8.41 ± 3.89(2.44 ~ 18.8)	8.11 ± 3.11(3.11 ~ 16.8)	8.26 ± 3.51(2.44 ~ 18.8)
	$EC/\mu g \cdot m^{-3}$	2.87 ± 1.17(0.97 ~ 5.57)	2.86 ± 1.03(1.13 ~ 5.23)	2.87 ± 1.10(0.97 ~ 5.57)
	$WSOC/\mu g \cdot m^{-3}$	5.14 ± 2.44(1.45 ~ 11.7)	4.75 ± 2.05(1.68 ~ 10.8)	4.95 ± 2.25(1.45 ~ 11.7)
	$MEOC/\mu g \cdot m^{-3}$	6.68 ± 3.03(1.84 ~ 14.9)	6.67 ± 2.83(2.41 ~ 15.8)	6.67 ± 2.92(1.84 ~ 15.8)
	$\eta_w/\%$	60.8 ± 9.73(33.3 ~ 86.4)	59.0 ± 10.7(28.3 ~ 86.4)	59.9 ± 10.2(28.3 ~ 86.4)
	$\eta_m/\%$	80.1 ± 8.85(54.9 ~ 95.3)	80.3 ± 8.27(63.0 ~ 95.7)	80.2 ± 8.51(54.9 ~ 95.7)
BrC 吸光特征参数	$Abs_{365,w}/Mm^{-1}$	3.47 ± 2.36(0.60 ~ 13.7)	2.97 ± 1.97(0.47 ~ 9.40)	3.22 ± 2.18(0.47 ~ 13.7)
	$Abs_{365,m}/Mm^{-1}$	8.63 ± 5.51(2.62 ~ 31.3)	6.76 ± 4.14(0.95 ~ 18.5)	7.69 ± 4.93(0.95 ~ 31.3)
	$Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$	2.77 ± 1.04(1.30 ~ 6.15)	2.43 ± 0.77(0.99 ~ 4.06)	2.60 ± 0.92(0.99 ~ 6.15)
	$MAE_{365,w}/m^2 \cdot g^{-1}$	0.67 ± 0.30(0.20 ~ 1.47)	0.62 ± 0.28(0.18 ~ 1.30)	0.64 ± 0.29(0.18 ~ 1.47)
	$MAE_{365,m}/m^2 \cdot g^{-1}$	1.31 ± 0.56(0.39 ~ 2.87)	1.07 ± 0.59(0.29 ~ 3.08)	1.19 ± 0.59(0.29 ~ 3.08)
	$MAE_{365,m}/MAE_{365,w}$	2.14 ± 0.90(0.67 ~ 5.57)	1.77 ± 0.60(0.67 ~ 3.54)	1.95 ± 0.79(0.67 ~ 5.57)
	$\mathring{A}_{WSOC}$	7.12 ± 1.18(4.42 ~ 9.54)	7.06 ± 1.07(4.17 ~ 8.78)	7.09 ± 1.12(4.17 ~ 9.54)
	$\mathring{A}_{MEOC}$	6.07 ± 1.40(4.26 ~ 10.3)	6.26 ± 1.52(4.29 ~ 10.6)	6.17 ± 1.46(4.26 ~ 10.6)
	$\mathring{A}_{MEOC}/\mathring{A}_{WSOC}$	0.88 ± 0.29(0.48 ~ 1.79)	0.91 ± 0.26(0.56 ~ 1.78)	0.89 ± 0.27(0.48 ~ 1.79)

1)数值表示平均值 ± 标准偏差(最小值 ~ 最大值)

间低温且高湿的条件有利于 NO_x 和 SO_2 的二次反应过程；而夏季和白天温度较高，硝酸铵更容易分解挥发. SO_4^{2-} 的质量浓度在白天比夜间高约 10%，和白天更强的光化学反应有关. 如图 1(e)～1(g)，K^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 质量浓度低，其总质量浓度约为上述 3 种二次离子的 12%. K^+ 质量浓度没有明显的季节变化，而 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 质量浓度在春季因扬尘贡献升高而增加.

表 1 中碳质组分 OC 和 EC 的平均质量浓度分别为 (8.26 ± 3.51) μg·m^{-3} 和 (2.87 ± 1.10) μg·m^{-3}. 其中 OC 的质量浓度高于 2014～2018 年南京地区 $PM_{2.5}$ OC 的平均质量浓度 (6.38 μg·m^{-3})，而 EC 则低于往年(3.12 μg·m^{-3})[29]. 南京地区 $PM_{2.5}$ 碳质组分的质量浓度低于北方城市，例如北京(OC 12.4 μg·m^{-3}，EC 3.7 μg·m^{-3})和天津(OC 12.0 μg·m^{-3}，EC 3.1 μg·m^{-3})，高于东南沿海城市，例如上海(OC 7.19 μg·m^{-3}，EC 2.37 μg·m^{-3})和广州(OC 7.6 μg·m^{-3}，EC 1.7 μg·m^{-3})[29,30]. 另外，OC 与 EC 的质量浓度比值(OC/EC = 2.92 ± 0.69)延续了 2014～2018 逐年升高的趋势[29]，表明二次贡献持续增加. 如图 1(h)～1(j)所示，OC、EC 和 WSOC 的质量浓度变化趋势相似. 其中 OC 与 EC 有强相关性($r = 0.83$，$P < 0.01$)，并且在冬季达到最高($r = 0.92$，$P < 0.01$)，表明 OC 的质量浓度也和一次源排放密切相关. 因二次有机气溶胶(secondary organic aerosol，SOA)形成的影响，OC 与 EC 的相关性在夏季最低($r = 0.76$，$P < 0.01$). 受一次和二次源排放的影响，WSOC 与 EC 的相关性也存在类似的季节变化(冬季 $r = 0.89$，$P < 0.01$；夏季 $r = 0.60$，$P < 0.01$). 另

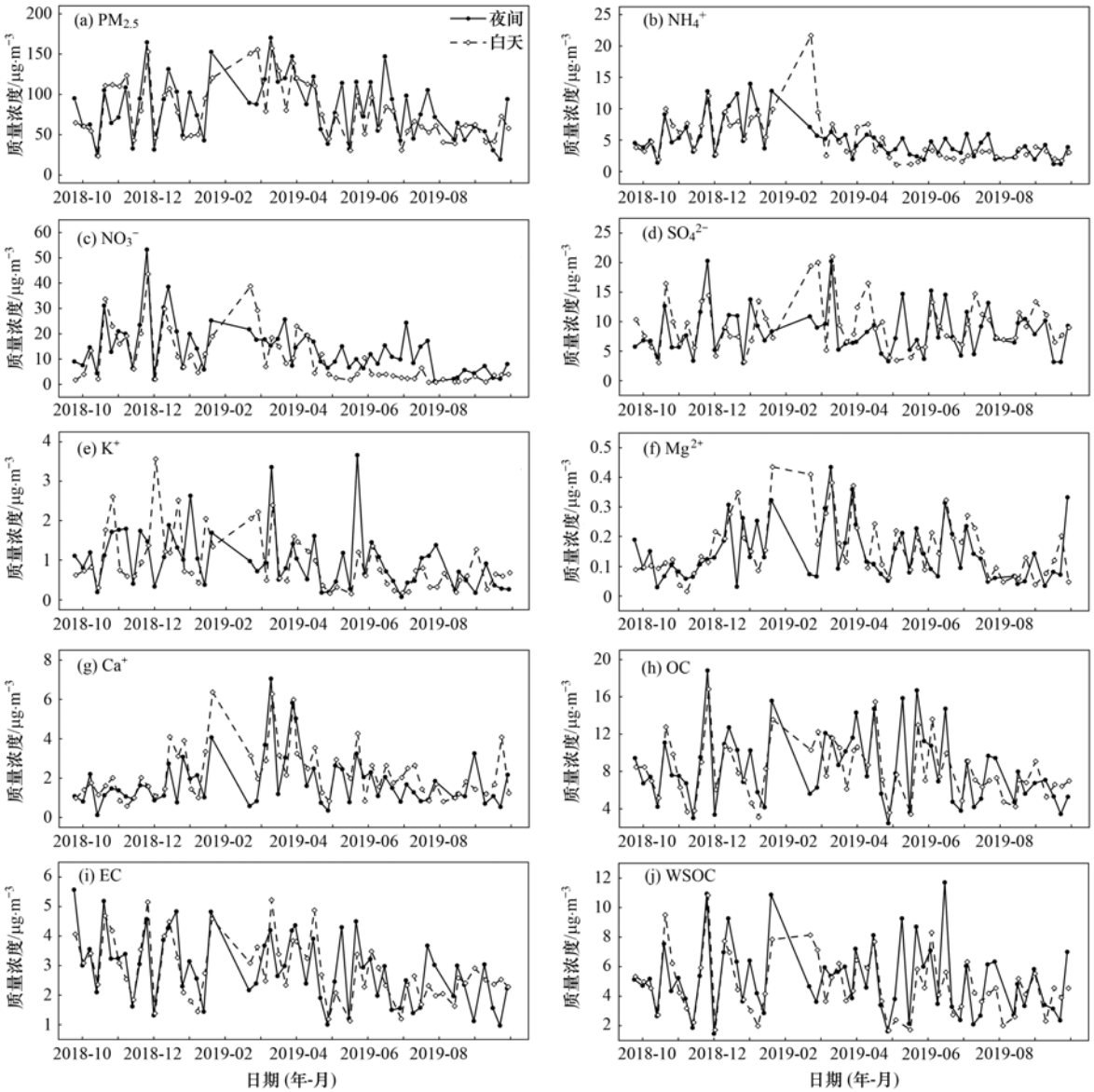

图 1　采样期间 $PM_{2.5}$ 中化学组分的质量浓度变化

Fig. 1　Mass concentration time-series of $PM_{2.5}$ components during the sampling period

外,WSOC 与 K^+ 在冬季未表现出强相关($r=0.52$,$P<0.01$),接近于春季($r=0.58$,$P<0.01$)和秋季($r=0.53$,$P<0.01$),稍高于夏季($r=0.40$,$P<0.01$). 笔者推测该地区 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 的主要一次源为化石燃料燃烧,而非生物质燃烧. 除气象因素外,WSOC 的季节分布由化石燃料燃烧和二次形成主导.

2.2 BrC 的吸光性质

2.2.1 光吸收系数(Abs_{365})

如表 1 所示,采样期间 $Abs_{365,m}$ 的均值[(7.69 ± 4.93) Mm^{-1}]为 $Abs_{365,w}$[(3.22 ± 2.18) Mm^{-1}]的 2.60 倍,与美国洛杉矶[31]、美国东南部[26]、北京[20]和西安[23]的研究结果相似($Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ 2.0 ~ 3.2). 因为和水相比,甲醇能提取更多的有机物,且 MEOC 中非水溶性组分的吸光作用比 WSOC 更强[17,31]. 表 2 比较了国内外不同地区 $PM_{2.5}$ $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 的差异. 本研究 $Abs_{365,w}$ 在不同季节的均值比该地区上一年低 27.4% ~ 36.1%[24],主要和 WSOC 质量浓度下降有关. 尽管本研究中 MEOC 的平均质量浓度较上一年降低 13.9%[24],$Abs_{365,m}$ 的均值却未降低,说明该地区具有强吸光作用的非水溶性 MEOC 排放并未减少. 和西安类似,$Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 在冬季的平均值[(5.41 ± 3.06) Mm^{-1} 和 (12.2 ± 6.34) Mm^{-1}]分别为夏季[(1.86 ± 1.01) Mm^{-1} 和 (4.57 ± 2.86) Mm^{-1}]的 2.91 和 2.67 倍. 美国城市地区 $PM_{2.5}$ 的 $Abs_{365,w}$(0.21 ~ 1.27 Mm^{-1})和 $Abs_{365,m}$(0.52 ~ 2.82 Mm^{-1})水平远低于我国城市地区,而南京地区的 $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 则远低于北京(10.2 Mm^{-1} 和 26.2 Mm^{-1})和西安(5.0 ~ 25.2 Mm^{-1} 和 8.3 ~ 46.3 Mm^{-1}). 已有研究表明,北京冬季 BrC 的吸光作用显著受生物质燃烧影响[20,21],而南京北郊 MEOC、$Abs_{365,m}$ 与 K^+ 质量浓度在冬季的弱相关(r 为 0.42 和 0.28,$P<0.01$)说明生物质燃烧并不是该地区冬季 BrC 的主要一次源. 图 2(a)给出了 $Abs_{365,w}$、$Abs_{365,m}$ 以及 $Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ 比值随时间的变化. $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 分别与 WSOC($r=0.72$,$P<0.01$)和 MEOC($r=0.62$,$P=0.04$)的质量浓度显著相关,因此 $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 的季节和区域性差异与 $PM_{2.5}$ 中有机组分质量浓度的时空分布密切相关. $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 在夜间的平均值[(3.47 ± 2.36) Mm^{-1} 和 (8.63 ± 5.51) Mm^{-1}]均高于白天[(2.97 ± 1.97) Mm^{-1} 和 (6.76 ± 4.14) Mm^{-1}]. 一方面,夜间不利的气象条件有利于有机组分的积累;另一方面 $PM_{2.5}$ 中的吸光性组分在白天因光解反应易发生损耗("光漂白作用")[32]. 与 $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 的季节变化不同,$Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ 在夏季(2.62 ± 1.06)高于冬季(2.39 ± 0.59),这是因为夏季 WSOC 受更多"光漂白作用"的影响导致对总吸光作用的贡献降低. $Abs_{365,m}/Abs_{365,w}$ 的年均值(2.60 ± 0.92)远高于 MEOC/WSOC(1.37 ± 0.30),表明 MEOC 中非水溶性组分的吸光作用更强,在 BrC 的吸光作用中占主导地位.

表 2 南京与其它地区 BrC 吸光性质对比

Table 2 Comparisons of BrC absorption between Nanjing and other areas

地点(年份)	季节	$Abs_{365,w}$ /Mm^{-1}	$Abs_{365,m}$ /Mm^{-1}	$MAE_{365,w}$ /$m^2 \cdot g^{-1}$	$MAE_{365,m}$ /$m^2 \cdot g^{-1}$	$Å_{WSOC}$	$Å_{MEOC}$	文献
洛杉矶(2010)	夏季	0.88 ± 0.71	2.82	0.71	1.58	7.6 ± 0.5	4.8 ± 0.5	[18,31]
亚特兰大(2012)	春季	0.33	1.34	0.14	0.39	—	—	[17]
	夏季	0.32	1.39	0.13	0.41	—	—	
	秋季	1.27	1.80	0.53	0.27	—	—	
美国东南部(2013)	夏季	0.21 ± 0.097	0.52 ± 0.23	0.29 ± 0.13	0.36 ± 0.16	9.33 ± 1.13	5.49 ± 0.88	[26]
北京(2011)	冬季	10.2 ± 6.93	26.2 ± 18.8	1.22 ± 0.11	1.45 ± 0.26	7.28 ± 0.24	7.10 ± 0.45	[20]
西安(2008 ~ 2009)	春季	6.7 ± 3.6	11.4 ± 6.8	1.1 ± 0.32	0.95 ± 0.27	6.1	6.3	[23]
	夏季	5.0 ± 1.3	8.3 ± 2.3	0.98 ± 0.21	0.78 ± 0.23	5.7	6.0	
	秋季	9.7 ± 6.1	20.0 ± 9.6	1.41 ± 0.34	1.26 ± 0.44	5.8	6.0	
	冬季	25.2 ± 11.6	46.3 ± 20.3	1.65 ± 0.36	1.33 ± 0.34	5.7	6.0	
南京(2017 ~ 2018)	春季	4.97 ± 2.36	7.13 ± 2.58	0.80 ± 0.20	0.77 ± 0.21	5.75	5.02	[24]
	夏季	2.91 ± 1.15	5.54 ± 2.17	0.67 ± 0.20	0.93 ± 0.21	5.81	5.33	
	秋季	4.55 ± 2.52	8.15 ± 3.94	0.89 ± 0.21	1.02 ± 0.28	5.97	4.95	
	冬季	7.45 ± 3.73	10.8 ± 5.00	1.17 ± 0.30	1.04 ± 0.24	5.79	5.26	
南京(2018 ~ 2019)	春季	3.25 ± 1.63	6.69 ± 3.81	0.62 ± 0.19	0.93 ± 0.29	7.14 ± 1.16	6.31 ± 1.43	本研究
	夏季	1.86 ± 1.01	4.57 ± 2.86	0.40 ± 0.14	0.79 ± 0.47	7.16 ± 1.32	7.09 ± 1.68	
	秋季	2.96 ± 1.50	8.31 ± 3.96	0.61 ± 0.19	1.38 ± 0.52	7.25 ± 1.05	5.52 ± 1.13	
	冬季	5.41 ± 3.06	12.2 ± 6.34	1.05 ± 0.25	1.86 ± 0.44	6.69 ± 0.79	5.58 ± 0.73	

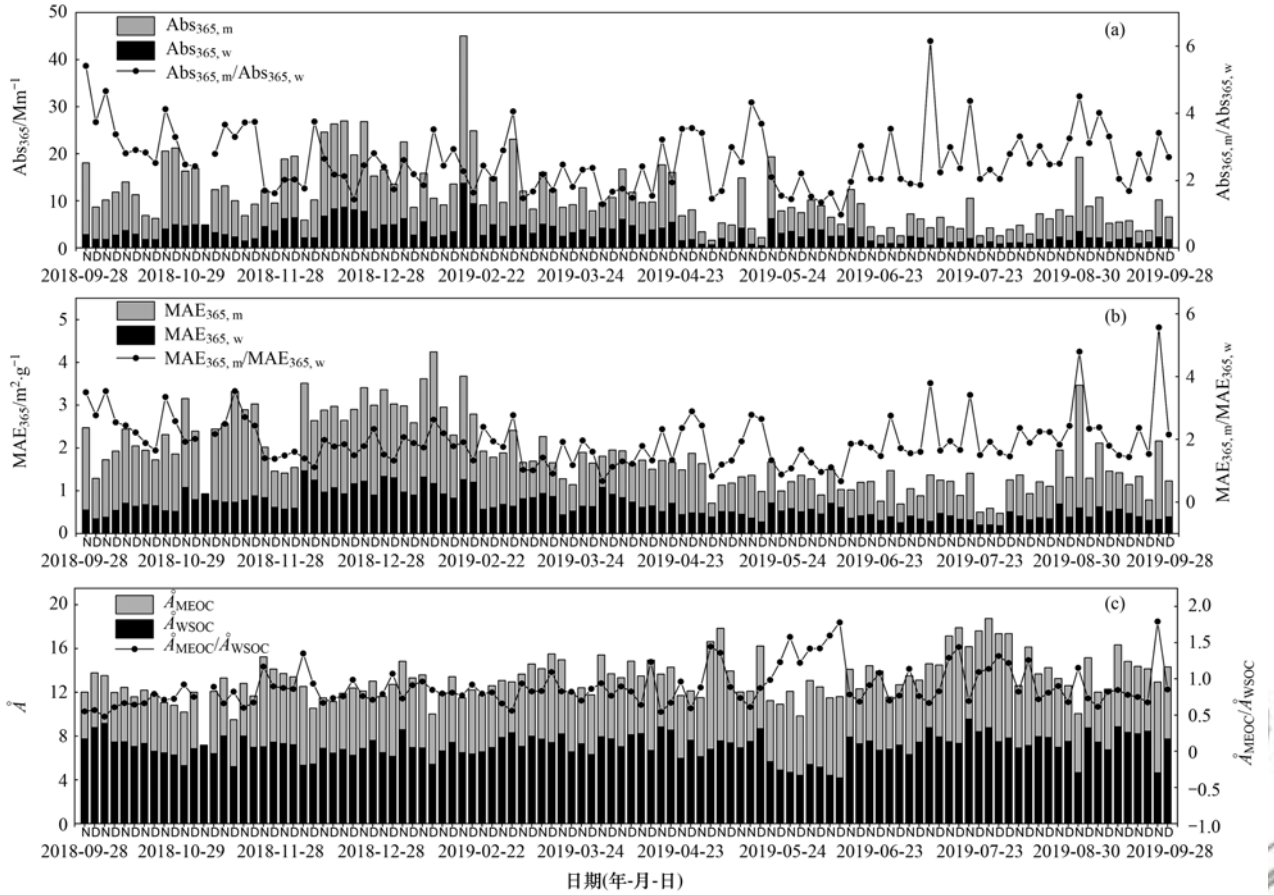

图 2　采样期间 BrC 吸光性质变化

Fig. 2　Temporal variations in light-absorbing properties of BrC during the sampling period

2.2.2　质量吸收效率(MAE_{365})

如表 1 所示,BrC 的 $MAE_{365,w}$[(0.64 ± 0.29) $m^2·g^{-1}$]和 $MAE_{365,m}$[(1.19 ± 0.59) $m^2·g^{-1}$]均值远小于 BC(11.3 $m^2·g^{-1}$)[31]. $MAE_{365,w}$、$MAE_{365,m}$ 和 $MAE_{365,m}/MAE_{365,w}$的季节变化与 Abs_{365}相同,MAE_{365} 均表现为冬高[(1.05 ± 0.25) $m^2·g^{-1}$ 和(1.86 ± 0.44) $m^2·g^{-1}$]夏低[(0.40 ± 0.14) $m^2·g^{-1}$和(0.79 ± 0.47) $m^2·g^{-1}$],而 $MAE_{365,m}/MAE_{365,w}$ 为冬低(1.82 ± 0.38)夏高[1.99 ± 0.85,图 2(b)]. 与 $Abs_{365,w}$类似,本研究 $MAE_{365,w}$在不同季节的均值均低于该地区上一年水平,而 $MAE_{365,m}$在春、秋和冬季均高于上一年(表 2)[24]. 主要可归结于吸光性 WSOC 质量浓度的显著降低,而 MEOC 中主导 BrC 吸光作用的非水溶性组分却未减少. 另外,本研究中夏季 MAE_{365}的数值远低于以生物质燃烧和人为排放为主导的洛杉矶($MAE_{365,w}$ = 0.71 $m^2·g^{-1}$ 和 $MAE_{365,m}$ = 1.58 $m^2·g^{-1}$)[31],而更接近于美国东南部地区的夏季(0.29 $m^2·g^{-1}$ 和 0.36 $m^2·g^{-1}$)[26]. 冬季 $MAE_{365,w}$ 和 $MAE_{365,m}$ 的均值与北京(1.22 $m^2·g^{-1}$ 和 1.45 $m^2·g^{-1}$)处于同一水平(表 2)[20]. 表 1 中水和甲醇对 OC 的提取效率(η_w 和 η_m)分别为(59.9 ± 10.2)% 和(80.2 ± 8.51)%. 假设 WSOC 亦可溶于甲醇,MEOC-WSOC 即为 MEOC 中的非水溶性部分. 由($Abs_{365,m}$ - $Abs_{365,w}$)/(C_{MEOC}-C_{WSOC})计算得到该部分 OC 的 MAE_{365} 高达(4.10 ± 5.15) $m^2·g^{-1}$,分别是 $MAE_{365,w}$ 和 $MAE_{365,m}$ 的 6.0 和 2.9 倍,进一步证明 MEOC 中非水溶性组分的吸光强度远高于 WSOC,在 BrC 的吸光作用中占主导地位.

2.2.3　埃氏吸收指数($Å$)

$Å$ 常用于表征 BrC 吸光作用对波长的依赖性,$Å$ 越大表示吸光作用对波长变化越敏感. 如表 1,$Å_{WSOC}$ 和 $Å_{MEOC}$ 的平均值分别为 7.09 ± 1.12 和 6.17 ± 1.46,表明 WSOC 的吸光作用随波长的变化比 MEOC 更大. 本研究中 $Å_{WSOC}$的季节(6.69 ± 0.79 ~ 7.25 ± 1.05)与昼夜(7.06 ± 1.07 ~ 7.12 ± 1.18)变化均不显著[P 为 0.05 ~ 0.95,图 2(c)],与美国东南部地区(6 ~ 9)[25,26]、洛杉矶(7.6)[31] 和北京(7.28)[20]的观测结果一致(表 2);$Å_{MEOC}$则体现出较明显的季节(冬季 5.58 ± 0.73,夏季 7.09 ± 1.68)和空间变化(表 2). 实验室模拟研究表明,SOA 的 $Å_{WSOC}$对前体物类型和氧化程度的依赖性较低[33]. 因此笔者推测 $Å_{WSOC}$在不同时间和空间范围内的一致性和 WSOC 中 SOA 的贡献有关,而 $Å_{MEOC}$

的时空分布特征由 MEOC 中非水溶性组分的来源差异决定.

2.3 主成分分析

利用主成分分析法(principal component analysis,PCA)定性识别 $PM_{2.5}$ 各丰量组分和有机组分吸光作用的主要来源. 表 3 给出了在特征值大于 1 的条件下,5 个主因子在各组分上的负荷. 所有因子的方差累积贡献率达到 91.7%,较完整地解释了输入数据的方差. 因子 1 中 NH_4^+ 和 NO_3^- 负荷最高,该因子可代表硝酸铵的二次形成过程. $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 也在该因子中有最高的因子负荷. 由于 NO_3^- 的前体物 NO_x 可通过氧化芳香类有机化合物生成具有强吸光作用的 BrC[34],铵盐或 NH_3 介导作用下的液相反应也是 BrC 的重要二次来源[35],笔者推测南京北郊大气中 BrC 主要来自 NO_x 和 NH_3 参与的各种二次反应过程. 因子 2 中的特征组分包括 OC、EC 和 WSOC. 城市地区的人为活动是 $PM_{2.5}$ 中含碳物质的主要来源,且采样点靠近交通干道,交通排放的贡献更加突出,所以因子 2 可代表和人为活动相关的一次排放源(例,机动车排放). $Abs_{365,w}$ 与 $Abs_{365,m}$ 在因子 2 中负荷仅次于因子 1,说明人为活动相关的一次排放也是该地区 BrC 的重要来源. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在因子 3 中负荷最高. 南京市位于内陆地区,$PM_{2.5}$ 中的 Mg^{2+} 主要来自地壳而非海洋,而 Ca^{2+} 是扬尘的重要标志物[36]. 因此,因子 3 体现了采样点附近建筑和交通扬尘的贡献. 值得注意的是,$Abs_{365,m}$ 在因子 3 中的负荷远低于 $Abs_{365,w}$,潜在原因为扬尘中的 HULIS 具有较强吸光作用,是 WSOC 的重要组成部分(9%~72%)[37]. SO_4^{2-} 主要由工业排放的 SO_2 通过液相氧化或非均相过程产生,从因子 4 中各组分负荷分布可知,该因子代表工业排放相关的二次硫酸盐生成. 因子 5 中 K^+ 的负荷最大,且 $PM_{2.5}$ 中 K^+ 被认为是生物质燃烧的示踪物,但 $Abs_{365,w}$ 和 $Abs_{365,m}$ 的负荷仅有 0.23 和 0.32,说明因子 5 所代表的生物质燃烧不是该地区 BrC 的主要来源.

表 3 基于 $PM_{2.5}$ 组成和 BrC 吸光作用的主成分分析结果1)

Table 3 PCA results of $PM_{2.5}$ components and BrC absorption

项目	主成分					共同度
	1	2	3	4	5	
NH_4^+	**0.87**	0.12	0.069	0.39	0.14	0.95
K^+	0.27	0.24	0.23	0.20	**0.86**	0.97
Mg^{2+}	0.17	0.13	**0.94**	0.070	0.063	0.93
Ca^{2+}	−0.014	0.27	**0.90**	0.039	0.19	0.92
NO_3^-	**0.78**	0.33	0.0021	0.36	0.058	0.85
SO_4^{2-}	0.23	0.28	0.085	**0.88**	0.17	0.93
OC	0.21	**0.86**	0.30	0.21	0.17	0.95
EC	0.31	**0.77**	0.19	0.15	0.31	0.85
WSOC	0.39	**0.82**	0.17	0.27	0.010	0.92
$Abs_{365,w}$	**0.70**	**0.51**	0.35	−0.11	0.23	0.93
$Abs_{365,m}$	**0.75**	0.46	0.092	−0.13	0.32	0.89
特征值	2.85	2.82	2.03	1.27	1.12	—
贡献/%	25.9	25.7	18.5	11.5	10.1	—
累计贡献/%	25.9	51.5	70.0	81.5	91.7	—

1)黑体字表示负荷值 >0.5 时数值

3 结论

(1)受气象条件、源排放和“光漂白作用”的影响,南京北郊 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 和 MEOC 的吸光作用均表现为冬高夏低,夜高昼低的时间变化特征.

(2)通过比较 WSOC 和 MEOC 的质量浓度和吸光性质,得出 MEOC 中非水溶性组分的吸光强度远高于 WSOC,在 BrC 的吸光作用中占主导地位.

(3)和 MEOC 相比,WSOC 的吸光作用对波长变化更加敏感,而 MEOC 吸光作用对波长的依赖性随时间变化更显著,这和 MEOC 中非水溶性组分的来源变化有关.

(4)相关性和主成分分析结果均表明,生物质燃烧不是该地区 $PM_{2.5}$ 中 BrC 的主要一次来源. 该地区 BrC 的吸光作用主要和 NO_x 相关的光氧化反应、铵盐或 NH_3 参与的气相或非均相反应以及人为活动相关的一次排放源(例,机动车排放)有关.

参考文献:

[1] Peng J F, Hu M, Guo S, *et al*. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, **113**(16): 4266-4271.

[2] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. Nature Geoscience, 2008, **1**(4): 221-227.

[3] 张小曳. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究[J]. 地球科学进展, 2007, **22**(1): 12-16.
Zhang X Y. Aerosol over China and their climate effect[J]. Advances in Earth Science, 2007, **22**(1): 12-16.

[4] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, *et al*. Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(2): 779-799.

[5] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, *et al*. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, **109**(D14), doi: 10.1029/2003JD003697.

[6] Myhre G, Samset B H, Schulz M, *et al*. Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase Ⅱ simulations[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(4): 1853-1877.

[7] Saleh R, Hennigan C J, McMeeking G R, *et al*. Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(15): 7683-7693.

[8] Xie M J, Hays M D, Holder A L. Light-absorbing organic carbon from prescribed and laboratory biomass burning and gasoline

vehicle emissions[J]. Scientific Reports, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-06981-8.

[9] Iinuma Y, Böge O, Gräfe R, *et al*. Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(22): 8453-8459.

[10] Liu J M, Lin P, Laskin A, *et al*. Optical properties and aging of light-absorbing secondary organic aerosol[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(19): 12815-12827.

[11] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon[J]. Chemical Reviews, 2015, **115**(10): 4335-4382.

[12] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(17): 8607-8621.

[13] Zhang Y Z, Forrister H, Liu J M, *et al*. Top-of-atmosphere radiative forcing affected by brown carbon in the upper troposphere[J]. Nature Geoscience, 2017, **10**(7): 486-489.

[14] Chung C E, Ramanathan V, Decremer D. Observationally constrained estimates of carbonaceous aerosol radiative forcing[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, **109**(29): 11624-11629.

[15] Yang M, Howell S G, Zhuang J, *et al*. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China-interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(6): 2035-2050.

[16] Lu Z, Zhang Q, Streets D G. Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996-2010[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(18): 9839-9864.

[17] Liu J, Bergin M, Guo H, *et al*. Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(24): 12389-12404.

[18] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, *et al*. Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: a contrast in secondary organic aerosol[J]. Geophysical Research Letters, 2011, **38**(21), doi: 10.1029/2011GL049385.

[19] Xie M J, Chen X, Hays M D, *et al*. Light absorption of secondary organic aerosol: composition and contribution of nitroaromatic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(20): 11607-11616.

[20] Cheng Y, He K B, Du Z Y, *et al*. The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2016, **127**: 355-364.

[21] Li X R, Yang Y, Liu S Q, *et al*. Light absorption properties of brown carbon (BrC) in autumn and winter in Beijing: composition, formation and contribution of nitrated aromatic compounds[J]. Atmospheric Environment, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117289.

[22] Yuan J F, Huang X F, Cao L M, *et al*. Light absorption of brown carbon aerosol in the PRD region of China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(3): 1433-1443.

[23] Huang R J, Yang L, Cao J J, *et al*. Brown carbon aerosol in urban Xi'an, northwest China: the composition and light absorption properties[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(12): 6825-6833.

[24] Xie X C, Chen Y F, Nie D Y, *et al*. Light-absorbing and fluorescent properties of atmospheric brown carbon: a case study in Nanjing, China[J]. Chemosphere, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126350.

[25] Hecobian A, Zhang X, Zheng M, *et al*. Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the southeastern United States[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(13): 5965-5977.

[26] Xie M J, Chen X, Holder A L, *et al*. Light absorption of organic carbon and its sources at a southeastern U.S. location in summer[J]. Environmental Pollution, 2019, **244**: 38-46.

[27] Yu Y Y, He S Y, Wu X L, *et al*. $PM_{2.5}$ elements at an urban site in Yangtze River Delta, China: high time-resolved measurement and the application in source apportionment[J]. Environmental Pollution, 2019, **253**: 1089-1099.

[28] Yu Y Y, Ding F, Mu Y F, *et al*. High time-resolved $PM_{2.5}$ composition and sources at an urban site in Yangtze River Delta, China after the implementation of the APPCAP[J]. Chemosphere, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127746.

[29] 丁峰, 朱志锋, 陆晓波, 等. 2014—2018 年南京 $PM_{2.5}$ 中碳组分污染特征分析[J]. 中国环境监测, 2020, **36**(2): 165-172.
Ding F, Zhu Z F, Lu X B, *et al*. Characteristics analysis of carbon components in $PM_{2.5}$ in Nanjing from 2014 to 2018[J]. Environmental Monitoring in China, 2020, **36**(2): 165-172.

[30] Wang J Z, Ho S S H, Ma S X, *et al*. Characterization of $PM_{2.5}$ in Guangzhou, China: uses of organic markers for supporting source apportionment[J]. Science of the Total Environment, 2016, **550**: 961-971.

[31] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, *et al*. Sources, composition and absorption Ångström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles Basin[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(8): 3685-3693.

[32] Fasnacht M P, Blough N V. Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(24): 5767-5772.

[33] Lambe A T, Cappa C D, Massoli P, *et al*. Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(12): 6349-6357.

[34] Jacobson M Z. Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, **104**(D3): 3527-3542.

[35] Bones D L, Henricksen D K, Mang S A, *et al*. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O_3 secondary organic aerosol due to NH_4^+-mediated chemical aging over long time scales[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, **115**(D5), doi: 10.1029/2009JD012864.

[36] Shen Z X, Sun J, Cao J J, *et al*. Chemical profiles of urban fugitive dust $PM_{2.5}$ samples in Northern Chinese cities[J]. Science of the Total Environment, 2016, **569-570**: 619-626.

[37] 项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖酸的研究进展[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 401-409.
Xiang P, Tan J H, Ma Y L, *et al*. Research progress of humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles[J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(3): 401-409.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 42 No. 3

Mar. 15, 2021

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas ····· MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, *et al.* (1023)

VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt ····· DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, *et al.* (1039)

Sources and Distribution Characteristics of HCBD in Rapid Economic Development Areas ····· TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, *et al.* (1053)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors ····· MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, *et al.* (1065)

Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China ····· CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, *et al.* (1073)

Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors ····· GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, *et al.* (1081)

Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City ····· SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, *et al.* (1093)

Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park ····· ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, *et al.* (1105)

Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City ····· WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, *et al.* (1114)

Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development ····· LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, *et al.* (1123)

Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area ····· ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, *et al.* (1131)

Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter ····· HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, *et al.* (1141)

Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil ····· SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing (1152)

Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment ····· ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, *et al.* (1158)

Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings ····· SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, *et al.* (1166)

Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of *Hylotelephium spectabile* Under Salt Stress ····· GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, *et al.* (1177)

Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil ····· TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, *et al.* (1185)

Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice ····· YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, *et al.* (1191)

Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes ····· YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, *et al.* (1197)

Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic ····· ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, *et al.* (1205)

Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ ····· LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, *et al.* (1215)

Light-absorbing Properties and Sources of $PM_{2.5}$ Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing ····· SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, *et al.* (1228)

Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an ····· CHEN Qian, CHEN Qing-cai (1236)

Source and Health Risk Assessment of $PM_{2.5}$-Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City ····· GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yan, *et al.* (1245)

Health Benefit Assessment of $PM_{2.5}$ Pollution Control in Beijing ····· DU Pei, WANG Jian-zhou (1255)

Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City ····· LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian (1268)

Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region ····· YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue (1280)

Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangzte River Delta Region of China ····· WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, *et al.* (1298)

Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter ····· LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, *et al.* (1306)

Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China ····· WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, *et al.* (1315)

VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019 ····· HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, *et al.* (1328)

Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste ····· MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, *et al.* (1333)

Response of Bacteriohopanepolyols to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas ····· YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, *et al.* (1343)

Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin ····· XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, *et al.* (1354)

Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake ····· LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, *et al.* (1361)

Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries ····· PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, *et al.* (1372)

Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir ····· HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, *et al.* (1380)

Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season ····· LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, *et al.* (1391)

Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou ····· BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, *et al.* (1403)

Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring ····· TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, *et al.* (1416)

Adsorption Behavior of Phosphate by CaO_2 Remolded Sediment ····· XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, *et al.* (1424)

Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with *Myriophyllum elatinoides* Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China ····· WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, *et al.* (1433)

Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO_3^{2-} Advanced Reduction Process ····· LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, *et al.* (1443)

Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate ····· MA Meng, XU Lu, JIN Xin, *et al.* (1451)

One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions ····· BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, *et al.* (1461)

Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility ····· SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, *et al.* (1469)

Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia ····· BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong (1477)

Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons ····· HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, *et al.* (1488)

Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (*Danio rerio*) ····· YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, *et al.* (1496)

Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia ····· WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, *et al.* (1503)

Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China ····· MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, *et al.* (1514)

Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields ····· FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang (1523)

Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice ····· CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan (1535)

Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics ····· WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong (1545)

Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field ····· XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, *et al.* (1559)

Effects of Biochar and Straw on Soil N_2O Emission from a Wheat Maize Rotation System ····· TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, *et al.* (1569)

Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management ····· YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, *et al.* (1581)