

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, 丁铖, 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	丁铖, 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, 李莉, 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)	

南京北郊四季 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机胺的污染特征及来源解析

李栩婕^{1,2}, 施晓雯^{1,2}, 马嫣^{1,2}, 郑军^{1,2*}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 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)

摘要: 2017年12月至2018年11月在南京北郊采集了大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 对其中的有机胺、主要水溶性离子、有机碳和元素碳进行了定量分析. 共测定南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中5种有机胺: 甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺. 有机胺年平均总浓度为 $(54.2 \pm 29.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中最丰富的物种为二甲胺 [年均值: $(20.2 \pm 13.7) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], 其次为甲胺 [年均值: $(13.1 \pm 6.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], 三甲胺 [年均值: $(8.6 \pm 4.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], 乙胺 [年均值: $(6.3 \pm 4.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$] 和苯胺 [年均值: $(5.9 \pm 3.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], 有机胺总浓度呈现出明显的季节变化, 表现为夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季. 污染天有机胺的浓度大于清洁天, 主要是受大气颗粒物酸性影响大气有机胺气/粒转换所致, 并且大气颗粒物酸性也是导致夏季高温条件下颗粒态有机胺仍高于其它季节的另一原因. 在新粒子生长天, 发现有机胺的浓度会有所增加. PMF法溯源结果显示南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要有6种有机胺排放源: 即工业源、农业源、生物质燃烧、机动车排放、二次源和道路扬尘. 其中甲胺、乙胺主要来源于二次源和机动车排放; 二甲胺、三甲胺主要来源于生物质燃烧、二次源和机动车排放; 苯胺主要来源于工业排放和生物质燃烧. 有机胺的来源具有显著的季节差异, 春季秋季道路扬尘源占比较高, 夏季二次源为有机胺主要的污染源, 冬季机动车排放源和生物质燃烧源有一定提升. 而有机胺的昼夜差异并不明显, 二次源、机动车排放源以及生物质燃烧源是3个主要影响因素.

关键词: 有机胺; 离子色谱; 新粒子生成; 正交矩阵因子解析 (PMF); 源解析

中图分类号: X131; X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0537-17 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201908212

Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines ($\text{PM}_{2.5}$) in Northern Suburb of Nanjing

LI Xu-jie^{1,2}, SHI Xiao-wen^{1,2}, MA Yan^{1,2}, ZHENG Jun^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China)

Abstract: $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected from December 2017 to November 2018 at a northern suburb site of Nanjing. The concentrations of five amines, major water-soluble ions, organic carbon, and elemental carbon were determined. The five amines measured were methylamine, ethylamine, dimethylamine, trimethylamine, and aniline. The annual average of the total amine concentration was $(54.2 \pm 29.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Among these, dimethylamine was the most abundant [annual average: $(20.2 \pm 13.7) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], followed by methylamine [annual average: $(13.1 \pm 6.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], trimethylamine [annual average: $(8.6 \pm 4.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], ethylamine [annual average: $(6.3 \pm 4.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$], and aniline [annual average: $(5.9 \pm 3.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$]. The total amine concentration showed explicit seasonal variations: summer > autumn > spring > winter. The amine concentration on polluted days was higher than that on clean days. This may be influenced by aerosol acidity, promoting the partitioning of gaseous amine into the particulate phase. Aerosol acidity was also the major reason for the higher concentration of amine observed in summer than in other seasons. During new particle formation events, the concentrations of amines increased substantially. Positive matrix factorization (PMF) was utilized to identify the potential sources of amines, identifying six sources: industrial emission, agriculture emission, biomass burning, automobile emission, secondary formation, and dust. Methylamine and ethylamine mainly originated from secondary formation and automobile emissions. Dimethylamine and trimethylamine mainly originated from biomass burning, secondary formation, and automobile emissions; Aniline mainly originated from industrial emissions and biomass burning. A significant seasonal difference is observed with respect to the sources of amines. In spring and autumn, road dust sources account for a relatively high proportion. In summer, secondary sources are the main sources of amines. However, the diurnal variations of amine are not evident, and the secondary source, motor vehicle emission, and biomass combustion are the three main influencing factors.

Key words: amines; ion chromatography; new particle formation; positive matrix factorization (PMF); source apportionment

有机胺是氨分子(NH_3)的一个或多个氢原子被脂肪或芳香族基团所取代的衍生物, 比氨分子具有更强的碱性, 也是大气气溶胶中重要的化学组分. 大气中有机胺来源比较广泛, 主要分为天然源和人为源两种^[1]. 胺的排放以人为活动 (主要是农业) 为主, 约占一半左右^[2], 其它 30% 排放来自海洋有机

物分解^[3], 20% 来自生物质燃烧^[4] 和土壤挥发^[5].

收稿日期: 2019-08-26; 修订日期: 2019-09-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202402, 2016YFC0202401); 国家自然科学基金项目 (41575122, 91644213, 41730106)

作者简介: 李栩婕 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: 871715975@qq.com

* 通信作者, E-mail: junzheng70@163.com

近年来在工业园区的观测研究表明,工业锅炉使用氨水进行的催化脱硫脱硝过程会造成大量氨和有机胺的人为排放^[6]. 另外,在南京、上海等城市区域的监测表明城市大气环境中存在大量有机胺^[7]. 近期研究表明^[8~10],有机胺可显著促进大气成核过程^[11],并参与二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的形成. Barsanti 等^[12]的研究发现,有机胺在气粒分配过程中显示了对颗粒态的强亲和力,尤其在强酸性条件下,可迅速与硫酸和硝酸反应生成胺盐. Qiu 等^[13]发现含有有机胺的颗粒物并没有固定的潮解点,在较低的相对湿度下即显著吸湿增长. 显然,有机胺在气溶胶的吸湿增长和异相转化中承担着相对重要的角色. 这可极大地促进大气颗粒物的异相化学过程,对灰霾污染的发生提供有利条件. 近年来为了应对气候变暖,降低大气二氧化碳(CO_2)含量,有人提出了利用有机胺吸收大气 CO_2 的方案,这很可能会造成大气环境中有机胺浓度的大量提高^[14]. 因此有机胺已经成为大气环境科学领域的研究热点之一.

目前国内外对大气颗粒物中化学成分的研究主要集中于无机水溶性离子、含碳组分(OC/EC)、微量金属元素以及一些非水溶性有机物^[15],但对于颗粒物中的水溶性有机成分(例如有机胺)研究较少. 对颗粒态有机胺的分析主要是基于色谱分离、检测的方法. 刘凤娴等^[16]建立了大气颗粒物中 13 种有机胺的气质联用(GC-MS)检测方法. 刘庆阳等^[17]建立了测定大气颗粒物中一甲胺、二甲胺和三甲胺的固相萃取离子色谱的分析方法. Shen 等^[18]利用 HPLC 分析长三角地区气溶胶中甲胺、二甲胺和乙胺的含量并指出该地区有机胺主要以硝酸盐形式存在以及煤炭燃烧是有机胺的一个重要来源. Zhou 等^[19]通过调整 18-crown-6 填充物的浓度和洗脱程序,建立了大气烷基胺的测定方法.

作为我国第一大经济区的长江三角洲地区(Yangtze River Delta, YRD)是我国重要的工业带,是国际公认的六大世界级城市群之一,经济发达,人口密集,空气质量却显著低于我国平均水平,灰霾污染治理已刻不容缓. 已有研究表明工业过程是一个不可忽视的有机胺来源,而且南京地区具有特有的高湿环境,尤其有利于有机胺颗粒物的大气化学过程发生. 尽管如此,人们对南京工业园区颗粒物中有机胺的含量、种类以及季节变化都还知之甚少. 基于此,本文通过在南京信息工程大学大气观测场设置 $\text{PM}_{2.5}$ 采样点,利用离子色谱对南京北郊四季大气颗粒物中甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺以及苯胺这 5 种有机胺进行定量测定. 通过使用正交矩阵因子

解析(PMF)受体模型分析,以南京为例,深化中国主要城市大气颗粒物中有机胺的研究,以期全面了解我国颗粒物有机胺的污染特征和来源进行分析.

1 材料与方法

1.1 采样地点

采样点设在中国气象局南京信息工程大学观测场(118.7°E , 32.2°N)距离市中心约 15 km(图 1). 该地向东约 2 000 m 为南京市宁六高速公路,南部 1 500 m 左右坐落着龙王山,西部分布着农田村庄,向北 1 km 为盘城镇,东部还分布着南京钢铁厂、扬子石化、华能电厂等大型化工企业,因此观测场可作为南京北郊复合污染地区的代表点. 该地的气象数据(风向、风速)来自南京信息工程大学观测场内的气象观测站.

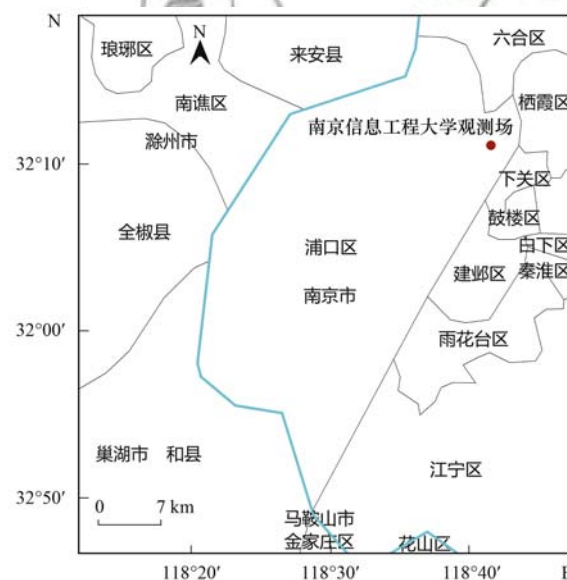


图 1 采样点地理位置示意

Fig. 1 Map of sampling site

1.2 样品采集

在采样点对大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 进行石英滤膜采样,采样仪器为青岛旭宇 XY-2200 型 $\text{PM}_{2.5}$ 中流量采样器,采样流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 采样膜选用石英滤膜(QM-Whatman, $20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$, $\Phi 90 \text{ mm}$). 滤膜称重保存前需在 450°C 的马弗炉中焙烧 4 h 并置于 25°C 、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h. 采样时间为 2017 年 12 月至 2018 年 11 月,以 12 月~次年 1 月、3~4 月、7~8 月和 10~11 月分别代表南京市郊的冬、春、夏和秋四季. 期间采样频率为每天采集两个 $\text{PM}_{2.5}$ 样品(每采集 12 h 更换一次滤膜,分别为每天早 07:00 和晚 19:00),同时记录温度、湿度、风速和风向等气象数据. 除去暴雨、

断电等特殊情况,共采集 282 个样品,采样滤膜置于恒温恒湿箱中平衡 24 h 后称重,低温(−4℃)保存。

1.3 仪器分析介绍

有机胺以及其它水溶性离子由 PIC-10A 离子色谱仪(青岛普仁公司)测定。样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC)是利用美国 Sunset Laboratory 生产的有机碳元素碳分析仪(Model-4)进行定量分析。大气中的 PM_{2.5} 质量浓度由 Met One Instruments 公司的 PM_{2.5} 在线监测仪进行实时在线监测,时间分辨率为 1 h。

颗粒物粒径分布和数浓度采用扫描电迁移率粒径谱仪(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI 3936)来实时监测。SMPS 由一个静电分级器(EC, TSI 3080),一个差分电迁移率分析仪(Long Differential Mobility Analyzer, LDMA, TSI 3081)以及一个凝聚核粒子计数器(Ultra-fine Condensation Particle Counter CPC, TSI 3776)组成,时间分辨率为 3 min。

1.4 膜样品前处理与离子色谱(IC)测定条件

将采集的南京北郊四季的大气颗粒物 PM_{2.5} 石英滤膜裁取 1/4,置于 30 mL 离心管中,加入超纯水 15 mL,超声提取 10 min,重复提取 3 次,取上清液过 0.22 μm 微孔滤膜,再进离子色谱仪进行分析检测。对于空白膜用同样的方法进行前处理。

其中阳离子色谱条件:阳离子色谱柱为瑞士万通 Metrosep C4-250/2.0,保护柱为 Metrosep C4 Guard/2.0;淋洗液为 1.8 mmol·L^{−1} 的吡啶-2, 6-羧酸和 0.8 mmol·L^{−1} 的 HNO₃;流速设为 0.2 mL·min^{−1};柱温箱温度 36℃。阴离子色谱条件:阴离子色谱柱为日本昭和电工 Shodex IC SI-52 4E,保护柱为 Shodex IC SI-92G;淋洗液为 3.0 mmol·L^{−1} Na₂CO₃ 和 1 mmol·L^{−1} 的 NaHCO₃;流速为 0.8 mL·min^{−1};柱温箱温度 36℃。

10 种阳离子和 7 种阴离子的分析与测定是根据标准物质的保留时间进行定性分析,利用外标法进行定量分析。首先准确配置 5 种无机阳离子[钠离子(Na⁺)、铵离子(NH₄⁺)、钾离子(K⁺)、钙离子(Ca²⁺)、镁离子(Mg²⁺)]和 5 种有机胺[甲基胺(MA)、乙基胺(EA)、二甲基胺(DMA)、三甲基胺(TMA)、苯胺(AN)]的混合标准溶液,无机阳离子浓度分别为 0.2、0.5、1、3、5 和 7 mg·L^{−1},有机胺浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.05、0.07 和 0.10 mg·L^{−1},分别进样 3 次,以峰面积和阳离子的质量浓度得到了阳离子的标准工作曲线。以无机阳离子 0.2 mg·L^{−1}、有机胺 0.01 mg·L^{−1} 为例,阳离子的峰面积、分离度如表 1 所示。

表 1 阳离子色谱的峰面积以及分离度

Table 1 Peak area and peak separation of cation chromatogram				
保留时间/min	名称	浓度/mg·L ^{−1}	峰面积	分离度
10.349	Na ⁺	0.2	11 372	2.13
11.346	NH ₄ ⁺	0.2	7 348	4.45
13.379	MA	0.01	388	1.59
14.176	K ⁺	0.2	3 762	5.23
16.343	EA	0.01	332	2.57
17.868	DMA	0.01	301	10.09
28.291	AN	0.01	190	3.29
31.034	TMA	0.01	231	1.04
32.052	Ca ²⁺	0.2	11 290	3.85
37.639	Mg ²⁺	0.2	7 002	2.14

准确配置 7 种阴离子[氟离子(F[−])、乙酸根阴离子(CH₃COO[−])、甲酸根阴离子(HCOO[−])、氯离子(Cl[−])、硝酸根阴离子(NO₃[−])、硫酸根阴离子(SO₄^{2−})和草酸根阴离子(C₂O₄^{2−})]的混合标准溶液,阴离子浓度分别为 0.2、0.5、1、3、5 和 7 mg·L^{−1},同样进样 3 次得到了阴离子的标准工作曲线,以无机阴离子 1 mg·L^{−1} 为例,阴离子的峰面积、分离度如表 2 所示。

表 2 阴离子色谱的峰面积以及分离度

Table 2 Peak area and peak separation of anion chromatogram				
保留时间/min	名称	浓度/mg·L ^{−1}	峰面积	分离度
5.996	F [−]	1	657 090	1.71
6.787	CH ₃ COO [−]	1	7 807	1.19
7.664	HCOO [−]	1	172 060	4.72
10.351	Cl [−]	1	457 398	14.7
21.581	NO ₃ [−]	1	239 399	6.99
28.302	SO ₄ ^{2−}	1	306 639	6.34
35.188	C ₂ O ₄ ^{2−}	1	223 876	5.26

1.5 质量控制

为保证仪器的精密度,同时进行了加标回收率的测定;取浓度为 1 mg·L^{−1} 的标准溶液进样 6 次,分别求出阴阳离子的平均相对标准偏差。以 5 种有机胺为例,列出了所测离子的标准曲线方程、加标回收率和相对标准偏差,如表 3 所示。

其中有机胺标准溶液的相关系数(*r*) 在 0.999 0 ~ 0.999 7 之间;平均加标回收率在 80.71% ~ 87.24% 之间,标准溶液的平均相对标准偏差为 1.38% ~ 4.51%,说明本研究测定方法的精密度良好,且 5 种有机胺在空白膜中均未被检出。

1.6 PMF 源解析模型

正定矩阵因子分解法(PMF)是由 Paatero 等^[20]于 1993 年提出的一种无需源谱的溯源数据分析方法,本质是一种多变量因子分析工具,它将观测数据看作两个矩阵的乘积,即源谱分布矩阵和源贡献矩

表 3 所测离子的标准曲线方程
Table 3 Standard curve equation for ions

名称	标准曲线	相关系数 (r)	相对标准偏差/%	加标回收率/%
Na ⁺	$y = 5.686 \times 10^4 x$	0.999 7	4.12	91.24
NH ₄ ⁺	$y = 3.674 \times 10^4 x$	0.999 5	4.73	82.67
MA	$y = 3.88 \times 10^4 x$	0.999 7	2.32	87.24
K ⁺	$y = 1.881 \times 10^4 x$	0.999 7	5.72	91.27
EA	$y = 3.32 \times 10^4 x$	0.999 5	3.08	82.57
DMA	$y = 3.01 \times 10^4 x$	0.999 7	2.22	81.13
AN	$y = 1.9 \times 10^4 x$	0.999 5	1.38	83.22
TMA	$y = 2.31 \times 10^4 x$	0.999 5	4.51	80.71
Ca ²⁺	$y = 5.645 \times 10^4 x$	0.999 3	5.33	90.13
Mg ²⁺	$y = 3.501 \times 10^4 x$	0.999 8	3.29	93.61
F ⁻	$y = 6.570 9 \times 10^5 x$	0.999 1	2.76	82.57
CH ₃ COO ⁻	$y = 7.807 \times 10^3 x$	0.999 3	3.51	84.5
HCOO ⁻	$y = 1.720 6 \times 10^5 x$	0.999 4	3.92	82.74
Cl ⁻	$y = 4.573 98 \times 10^5 x$	0.999	1.52	90.28
NO ₃ ⁻	$y = 2.393 99 \times 10^5 x$	0.999 8	2.81	88.71
SO ₄ ²⁻	$y = 3.066 39 \times 10^5 x$	0.999 2	2.49	93.18
C ₂ O ₄ ²⁻	$y = 2.238 76 \times 10^5 x$	0.999 7	4.39	81.9

阵,然后依据掌握的源谱分布信息来决定分解出的源类型,源的数量依据分析者对污染源的理解给定.

正定矩阵因子分解法(PMF)的模型原理如公式(1)所示:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \times F_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

式中, X 为*i*×*j*的矩阵,*i*代表时间,*j*代表物种,*k*代表贡献源,其中*G*为源谱矩阵,*F*为贡献强度矩阵.*E*为残差矩阵,即实测值与预测值之差.

该方法首先将颗粒物各化学组分的浓度、总质量以及各化学组分的测量偏差输入模型,然后利用权重计算出颗粒物中各化学组分的误差,通过最小二乘法来确定出颗粒物的主要污染源及其贡献率;与其它源解析方法相比,PMF具有不需要预知源成分谱,分解矩阵中元素分担率规定为非负值,可以利用数据标准偏差来进行优化,且可处理遗漏、缺失数据和不确定数据等特点.

因为PMF模型少有局限性、更具稳定性,且是美国国家环保局(USEPA)推荐使用的大气颗粒物源解析模型,所以本研究使用EPA-PMF V5.0版进行.

1.7 PMF 分析条件

在PMF模型计算过程中尝试将因子数设置为3~10进行分析,结果表明当因子数为6时,各因子特征值和源谱能相对独立和完整的指示源种类,PMF运行的一些重要参数包括信噪比(S/N)、斜率(*K*)和相关系数(*r*)等信息参见表4,这些参数都可以用来评价PMF运行的效果.由表4可见,残差是用来确定模型结果是否适用于各个物种的标准,当残差很大时,表明了模型结果与各物种匹配性较差,当残差较小

时,说明结果较适合建模,一般情况下残差在-3和3之间时结果较好.本次模型运算的残差均很小,残差绝对值超为3的离子只有Ca²⁺一个,大部分数据都满足PMF运行条件(S/N>1,*r*²>0.75).PMF得到的*Q*_{turb}输入数据为10 372.1,*Q*_{robust}有效数据为10 075.2,即*Q*_{turb}/*Q*_{robust}=1.02,远小于1.5,代表结果收敛,源的个数和误差部分的估计比较合理,该模型结果可靠.因此,6个源的解比较合理.

表 4 PMF 对 PM_{2.5} 中水溶性离子拟合的参数判据

物种	S/N	K	<i>r</i> ²	残差数 ¹⁾
Na ⁺	9	0.92	0.97	0
NH ₄ ⁺	9	0.87	0.98	0
CH ₃ NH ₃	7.3	0.82	0.94	0
K ⁺	9	0.97	0.98	0
CH ₃ CH ₂ NH ₃	3.3	0.75	0.93	0
(CH ₃) ₂ NH ₂	8.2	0.81	0.88	0
C ₆ H ₇ N	3.3	0.84	0.78	1
Ca	9	0.82	0.99	3
(CH ₃) ₃ NH	5.4	0.69	0.95	0
Mg ²⁺	9	0.95	0.98	0
F ⁻	9	0.88	0.89	0
CH ₃ COO ⁻	7.5	0.83	0.88	1
HCOO ⁻	8.9	0.84	0.86	2
Cl ⁻	9	0.96	0.89	1
NO ₃ ⁻	9	0.92	0.78	0
SO ₄ ²⁻	9	0.82	0.98	0
C ₂ O ₄ ²⁻	8.7	0.78	0.88	0
OC	8.6	0.91	0.93	1
EC	7.8	0.92	0.95	0

1)残差绝对值超过3的样品个数

2 结果与讨论

2.1 南京北郊气溶胶中有机胺的季节变化
PM_{2.5}样品中共检测出5种有机胺,甲胺、乙胺、

二甲胺、三甲胺和苯胺年平均值分别为: (13.1 ± 6.3) 、 (6.3 ± 4.1) 、 (20.2 ± 13.7) 、 (8.6 ± 4.1) 和 $(5.9 \pm 3.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由图 2 可以看出, 在 5 种有机胺中, 二甲胺和甲胺含量最高, 三甲胺次之, 乙胺和苯胺含量最低。采样期间大气 PM_{2.5} 平均值为 $(34.87 \pm 17.61) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 低于我国 GB 3095-2012 二级标准限值 $(75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$, 南京北郊 PM_{2.5} 分布表现出明显的季节特征, 与温度成反比 (图 4): 冬季最高为 $(59.3 \pm 28) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季最低为 $(18 \pm 8.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 春季 $[(37.5 \pm 22) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 略大于秋季 $[(24.7 \pm 11.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 。主要水溶性组分 (NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 与 PM_{2.5} 趋势基本一致, 是 PM_{2.5} 的主要成分。颗粒物质量浓度与大气温度成反相关, 主要原因是冬季气温低、多静稳天气且边界层较低, 大气扩散条件显著差于其它 3 个季节, 加上冬季取暖对化石燃料的需求会导致大量污染物的排放。

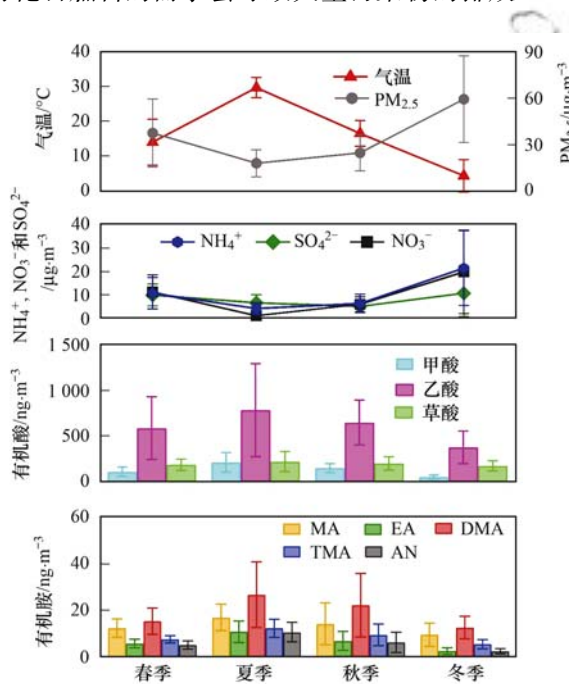


图 2 5 种有机胺和 3 种有机酸、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、PM_{2.5} 以及气温的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations of five amines, three organic acids, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , PM_{2.5}, and ambient temperature

南京北郊颗粒物中的有机胺也表现出较为明显的季节变化。PM_{2.5} 中有机胺的含量总体表现出夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季的变化趋势并且 5 种胺与总胺含量的变化基本一致。2018 年夏季气温最高, 夏季的有机胺总量也达到最大值, 为 $(77.1 \pm 27.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 2017 年冬季, 平均气温最低, 冬季有机胺的平均含量也降至 4 个季节的最低值, 为 $(32.8 \pm 14.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 而到了春季秋季随着气温上升含量又升至 $(46.1 \pm 14.8) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(59 \pm 35.5) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

南京北郊的颗粒态有机酸中乙酸浓度最高, 其次是草酸和甲酸。夏季有机酸浓度为 $(1214.8 \pm 722.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 秋季和春季分别为 $(997.8 \pm 367.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(880.9 \pm 457.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季为 $(602.9 \pm 255.7) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 有机酸与有机胺的季节变化一致。夏季温度高、湿度大、光照强等气象条件造成地表升温, 适合土壤等环境中微生物的繁殖, 从而导致更多的有机胺产生并挥发至大气中^[21]。尽管高温不利于有机胺的气/粒转化, 然而夏季大气氧化能力显著提升, 加快了硫氧化物和氮氧化物的大气转化过程, 即颗粒物中的无机酸浓度会显著提升, 进而导致颗粒物中碱性物质 (如有机胺) 的大量中和、积累。

表 5 列出了国内外大气颗粒物中有机胺浓度与本研究比较。可知国内外大气颗粒物中的甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺的浓度大约在几个到几十 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 在南京北郊 PM_{2.5} 中测出的 5 种有机胺浓度在这一水平范围内, 但属于浓度较高区域, 这主要和研究区域内的工业活动有关。其中二甲胺占总质量的 37.3%, 甲胺占 24.2%, 乙胺、三甲胺以及苯胺分别占 11.6%、15.9% 和 10.9%。尤其南京北郊夏季苯胺浓度显著高于其它研究结果, 这是因为苯胺是生产农药、染料的主要化工原料和合成中间体, 而夏季高温更易于造成生产过程中的挥发损失。

2.2 有机胺与主要气溶胶成分以及气体污染物之间的相关性分析

近年来, 相关性分析法被广泛应用于初步探讨大气颗粒中特定成分 (如有机胺) 的可能来源和各组分相互之间的结合方式中^[18,22], 表 6 为所测 5 种有机胺与主要气溶胶成分以及气体污染物进行线性拟合得到的两两之间相关性 (r)。对各种有机胺之间的相关性分析可得: 甲胺、乙胺和二甲胺三者间有着显著的相关性 (r 为 0.71 ~ 0.85, $P < 0.001$), 说明三者之间有密切的联系, 很可能具有相似的来源和传播途径。此外, 三甲胺和二甲胺也表现出较强相关性 ($r = 0.82$, $P < 0.001$), 而苯胺与其它有机胺相关性较弱 (r 为 0.36 ~ 0.57, $P < 0.05$), 说明苯胺与其它有机胺的来源可能存在差异。

从有机胺与主要颗粒物成分和气体污染物相关性分析可知, 甲胺、乙胺均与二次无机离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 表现出相对较高的相关系数 (r 为 0.75 ~ 0.91, $P < 0.001$), 因为 NO_x 和 SO_2 主要通过大气氧化过程形成强酸并与有机胺结合转化为二次离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ^[28]; 而与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等地壳元素没有表现出显著相关性。受大气二次反应条件的共同影响, Shen 等^[18] 在研究中也发现了甲胺、乙胺与二次无机离子的强相关性。甲胺除了与二次无机离

表 5 国内外大气颗粒物中有机胺浓度与本研究比较

Table 5 Comparison of concentration of amines in atmospheric particulate matters from various field measurements with that of this study

地点	采样类型	采样日期(年-月)	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$					分析方法	文献
			MA	EA	DMA	TMA	AN		
南京	工业园区	2017-12 ~ 2018-01	9.6 ± 5	2.6 ± 1.4	12.6 ± 4.8	5.5 ± 2	2.5 ± 1.1	IC	本研究
		2018-03 ~ 2018-04	12.3 ± 3.9	5.8 ± 1.9	15.3 ± 5.6	7.6 ± 1.6	5.1 ± 1.7		
		2018-07 ~ 2018-08	16.9 ± 5.6	10.8 ± 4.6	26.6 ± 14	12.3 ± 3.9	10.6 ± 4.2		
		2018-10 ~ 2018-11	14.2 ± 9	6.9 ± 4	22.2 ± 13.6	9.5 ± 4.6	6.3 ± 4.3		
广州	山区	2016-10	8.79 ± 7.80	— ¹⁾	2.37 ± 3.15	—	—	GC-MS	[22]
		2017-05 ~ 2017-06	11.9 ± 9.77	—	5.03 ± 2.23	—	—		
南京,扬州	城区	2015-11 ~ 2016-04	5.7 ± 3.2	20.3 ± 16.6	7.9 ± 5.4	—	—	HPLC	[18]
北京	城区	2013-01 ~ 2013-02	31 ± 10.8	14.8 ± 6.5	4.3 ± 1.7	—	5.7 ± 2.2	HPLC	[23]
西安	城区	2013-01 ~ 2013-02	24.7 ± 9.7	12.6 ± 5.6	3.8 ± 1.6	—	5.1 ± 2.2		
厦门	城区	2013-01 ~ 2013-02	10.2 ± 2.0	5.3 ± 1.4	1.7 ± 0.4	—	2.5 ± 0.8		
中国香港	城区	2013-01 ~ 2013-02	12.1 ± 2.4	4.5 ± 1.1	1.5 ± 0.5	—	2.0 ± 0.6		
中国东部	海洋	2015-08	—	—	34.2 ± 5.4	55.8 ± 7.8	—	IC	[24]
		2015-04	—	—	9.9 ± 5.4	16.8 ± 9.8	—		
西安	城区	2009-03 ~ 2009-05	16.9 ± 5.5	9.7 ± 3.9	—	—	—	HPLC	[25]
		2009-06 ~ 2009-08	6.2 ± 2	3.8 ± 1.4	—	—	—		
		2008-09 ~ 2008-11	14.7 ± 9.9	8.4 ± 4.2	—	—	—		
		2008-12 ~ 2009-02	22.3 ± 10.4	11.5 ± 4.1	—	—	—		
Zonguldak 省,土耳其	海洋	2006-10 ~ 2007-04	4.48 ± 1.75	4.37 ± 2.27	4.58 ± 2.28	—	5.52 ± 2.05	HPLC	[26]
		2007-05 ~ 2007-09	2.33 ± 1.30	2.19 ± 1.13	2.79 ± 1.55	—	3.63 ± 2.36		
Tampa, 美国	海洋	2005-06 ~ 2005-08	—	—	31 ± 28	—	—	IC	[3]
Jeju 岛, 韩国	海洋	2001-03 ~ 2001-04	13.5	3.1	—	—	—	HPLC	[27]

1) “—”表示文章中没有相关数据

子有较强相关性外,还与 OC、EC(r 为 0.77 ~ 0.87, $P < 0.001$)以及 NO_2 ($r = 0.67$, $P < 0.001$)有较强的相关性,EC 是机动车尾气排放的示踪物^[29],说明部分有机胺来源于机动车尾气排放。

二甲胺与 K^+ 和 Cl^- 的相关性很高(r 为 0.82 ~ 0.94, $P < 0.001$), K^+ 主要来自于秸秆等生物质燃烧过程^[30], Cl^- 主要来自于生物质的燃烧或工业排放^[31],说明二甲胺主要可能来自生物质燃烧,其与二次无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)也有相对较高的相关系数(r 为 0.64 ~ 0.75, $P < 0.001$)说明二甲胺主要与二次无机离子结合在一起.三甲胺本身和二甲胺有着较强的相关性,又与 K^+ 有较高的相关系数($r = 0.75$, $P < 0.001$),说明三甲胺可能与二甲胺一样来源于生物质燃烧。

苯胺与 Cl^- 和 F^- 有显著的相关性(r 为 0.79 ~ 0.88, $P < 0.001$),说明苯胺可能来源于工业排放,除了 Cl^- 和 F^- 离子外苯胺与甲酸(FA)、乙酸(AA)也有的较强相关系数(r 为 0.66 ~ 0.71, $P < 0.05$),有机酸的来源研究一直是国内外关注的热点,人们在研究过程中发现,甲酸与乙酸的质量比(FA/AA)与不同排放源之间存在一定联系,可以用来判断有机酸来自人为源还是自然源^[32].一般认为,当 FA/AA > 1 时,有机酸主要来自自然源;当 FA/AA < 1

表 6 采样期间 5 种有机胺之间以及其与主要气溶胶成分和微量气体之间的相关性¹⁾

Table 6 Correlation between five amines and main aerosol constituents and trace gases during sampling period

项目	MA	EA	DMA	TMA	AN
有机胺	MA	1	0.85	0.78	0.65
	EA	0.85	1	0.71	0.63
	DMA	0.78	0.71	1	0.82
	TMA	0.65	0.63	0.82	1
	AN	0.5	0.36	0.57	0.51
水溶性离子	Na^+	-0.1	-0.3	-0.14	-0.24
	NH_4^+	0.78	0.84	0.65	0.67
	K^+	0.6	0.63	0.94	0.78
	Ca^{2+}	-0.14	-0.04	-0.4	-0.31
	Mg^{2+}	0.1	0.1	0.36	0.36
	F^-	0.41	0.28	0.42	0.35
	CH_3COO^-	0.22	0.24	0.14	0.2
	HCOO^-	0.59	0.43	0.59	0.37
	Cl^-	0.63	0.63	0.82	0.75
	NO_3^-	0.91	0.85	0.75	0.61
	SO_4^{2-}	0.75	0.82	0.64	0.46
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.71	0.51	0.69	0.36
	OC	0.77	0.55	0.73	0.31
	EC	0.87	0.65	0.65	0.36
污染气体	NO_2	0.82	0.72	0.6	0.33
	SO_2	0.59	0.66	0.57	0.48
	CO	0.71	0.65	0.65	0.36
	O_3	-0.2	-0.1	-0.02	-0.01

1) MA、EA、DMA、TMA 和 AN 的浓度分别为(13.1 ± 6.3)、(6.3 ± 4.1)、(20.2 ± 13.7)、(8.6 ± 4.1)和(5.9 ± 3.9) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

时,主要来自人为源^[33]. 在本研究观测的地区,南京北郊的 FA/AA 值为 0.33 小于 1,说明南京北郊整个观测期间的 PM_{2.5} 中低分子量有机胺来源受人为源主导,本研究的采样地点周围分布着钢铁厂、电厂等大型化工企业,甲酸和乙酸可能来源于工业排放.

2.3 南京北郊四季 PM_{2.5} 中有机胺的污染特征

图 3 ~ 10 给出了观测期间 4 个季节 5 种有机胺和总胺的质量浓度 (ng·m⁻³)、PM_{2.5} 浓度 (μg·m⁻³) 以及气象数据 [风向 (°)、风速 (m·s⁻¹)、相对湿度 (%)、温度 (°C)、降水量 (mm) 和气压 (hPa)] 的变化特征以及污染阶段的风玫瑰图.

从图 3 可以看出冬季整个观测期间处于低温高湿的气象条件,主要以东风和西风为主,平均风速为 1.7 m·s⁻¹,最大风速不超过 4.5 m·s⁻¹,有机胺总浓度在 14.3 ~ 75.2 ng·m⁻³,甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺平均浓度依次为 (9.6 ± 5)、(2.6 ± 1.4)、(12.6 ± 4.8)、(5.5 ± 2) 和 (2.5 ± 1.1) ng·m⁻³. 期间有机胺有两次污染过程,一次在 2017 年 12 月 23 ~ 24 日,在西南风和西风影响下,有机胺逐渐累积,在 12 月 23 日白天达到这次污染中有机胺浓度的峰值 67.8 ng·m⁻³,观测点西部是农庄,南部为龙王山和公路说明这次污染可能是农业源和交

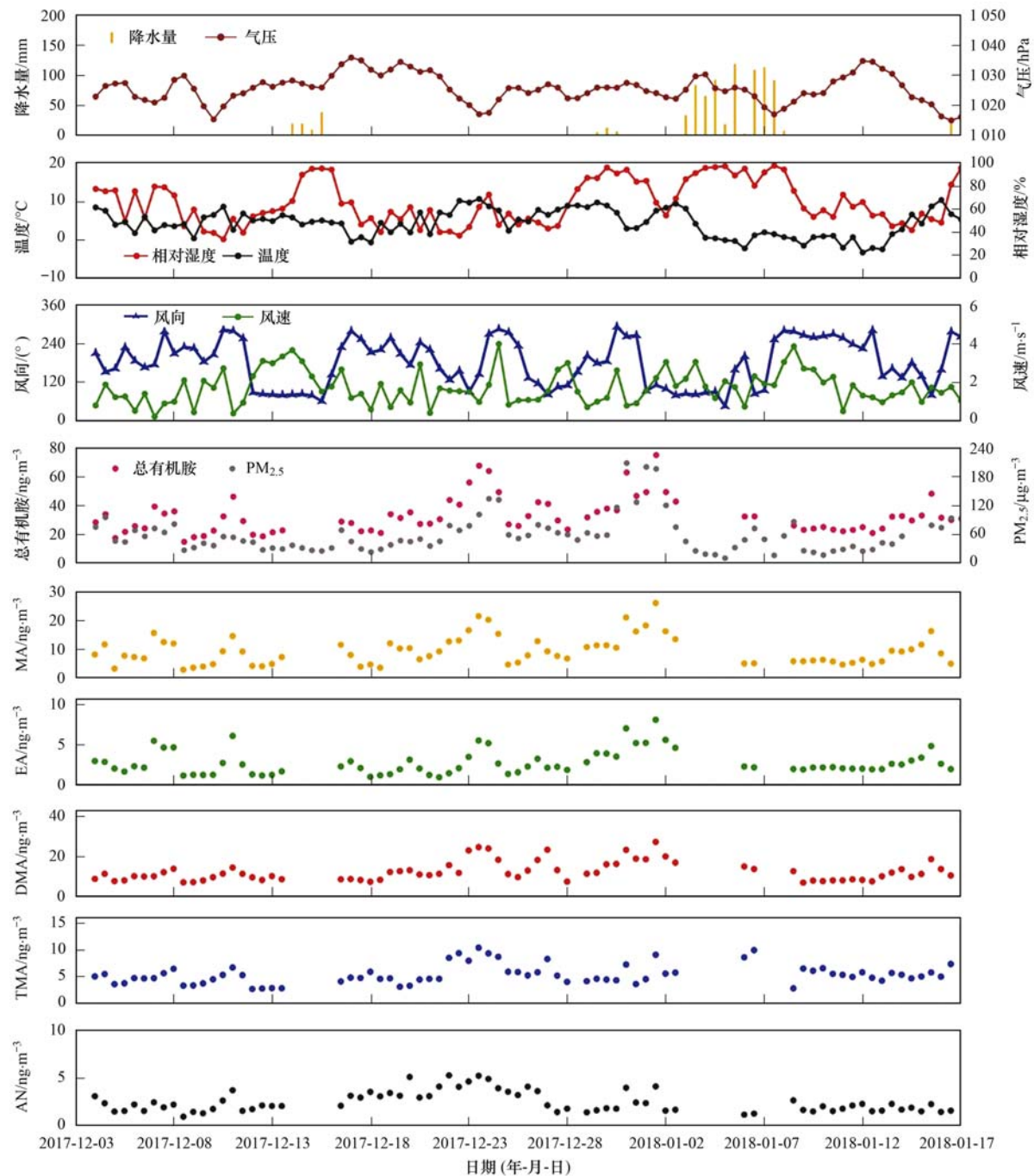


图 3 冬季气象参数和有机胺时间序列

Fig. 3 Meteorological parameters and amine variations during winter

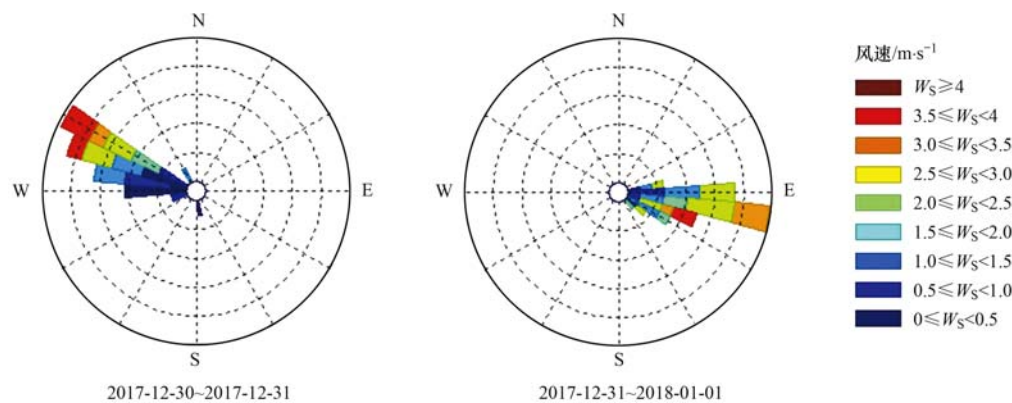


图 4 冬季两个污染阶段(2017-12-30~2017-12-31 和 2017-12-31~2018-01-01) 的风玫瑰图

Fig. 4 Wind roses for two pollution stages (2017-12-30 ~2017-12-31 and 2017-12-31 ~2018-01-01) in winter

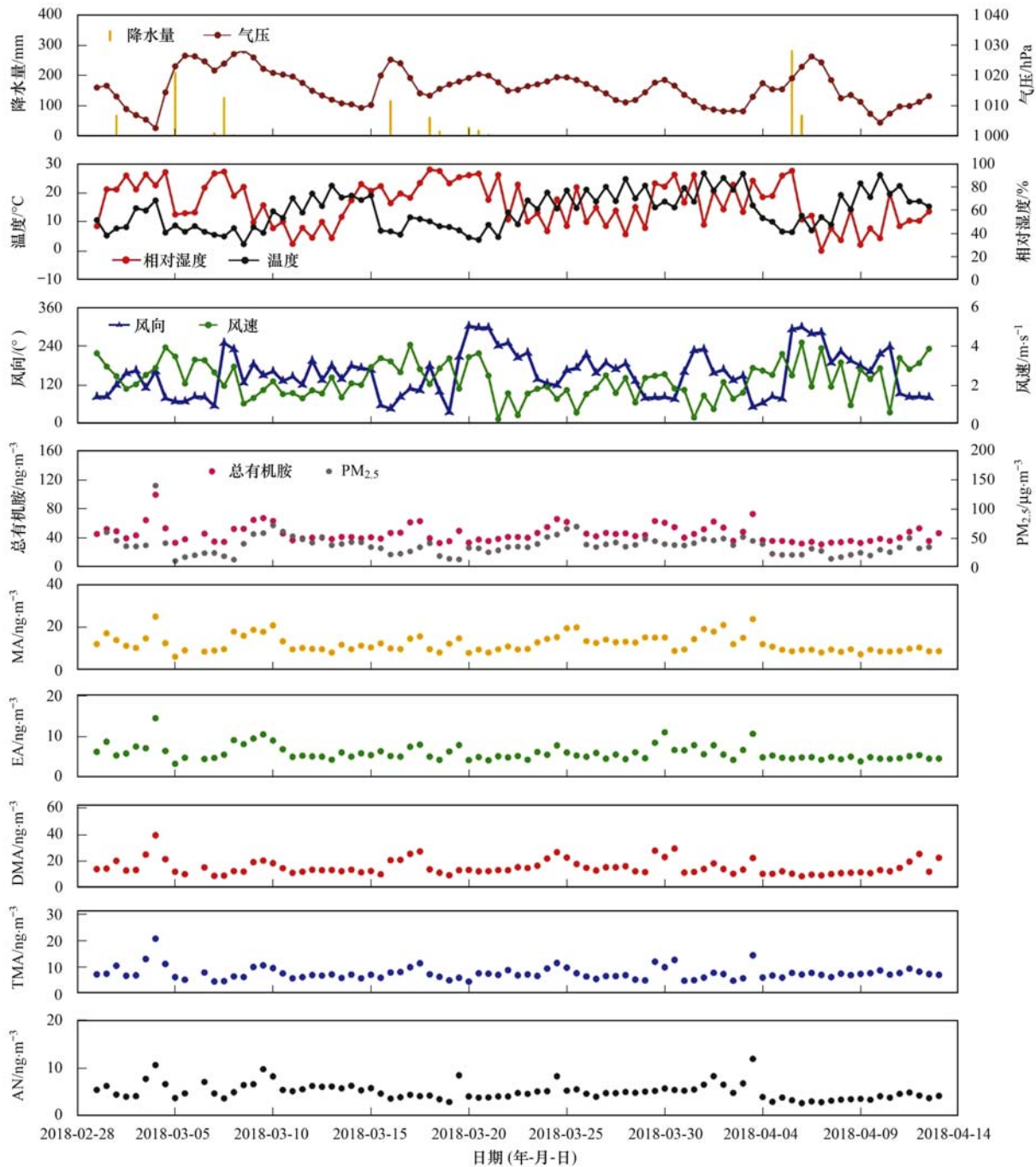


图 5 春季气象参数和有机胺时间序列

Fig. 5 Meteorological parameters and amine variations during spring

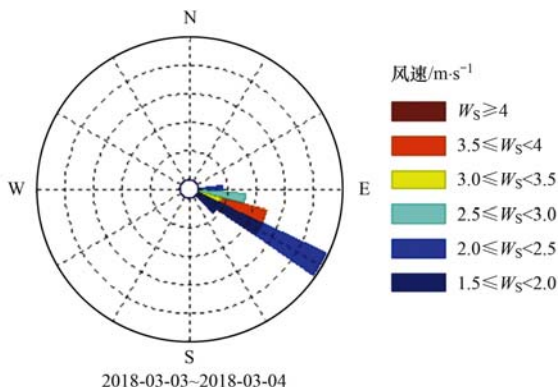


图 6 春季污染阶段(2018-03-03 ~ 2018-03-04)的风玫瑰图

Fig. 6 Wind roses for pollution stage (2018-03-03 ~ 2018-03-04) in spring

通源主导. 在 2017 年 12 月 30 日至 2018 年 1 月 2 日之间有一次重污染过程, 冬季有机胺浓度的最高值 $75.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 在这个过程中出现, 观测到的 PM_{2.5} 最高值 $209 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-3}$ 也在这个重污染过程中出现, 对这个重污染过程进行分析, 发现此次重污染过程分为两个阶段, 图 4 为两个污染阶段的风玫瑰图, 第一阶段时间为 2017 年 12 月 30 ~ 31 日, 第二阶段时间为 2017 年 12 月 31 日 ~ 2018 年 1 月 1 日. 第一阶段是在西风和西偏北风下有机胺浓度在 12 月 31 日晚上达到这个污染过程的第一个高峰 $63.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 观测点北部为盘城镇, 说明第一阶段的污染可能来源于农业和生活排放, 后浓度短暂下降到

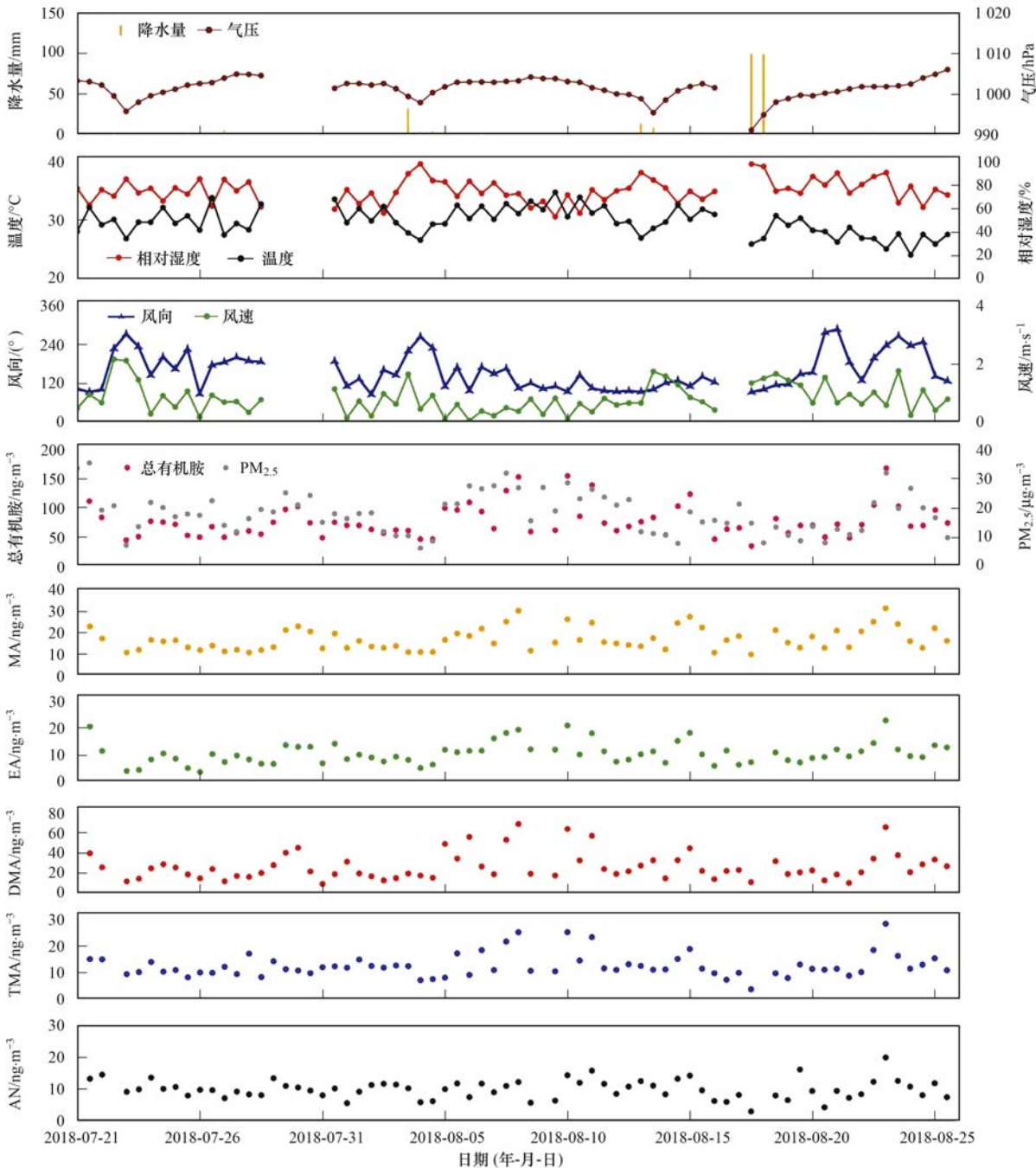


图 7 夏季气象参数和有机胺时间序列

Fig. 7 Summer meteorological parameters and amine time series

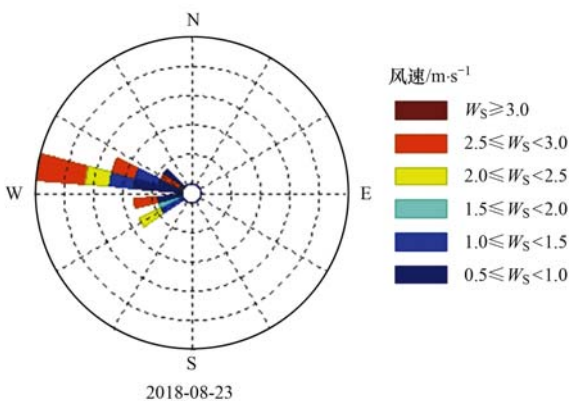


图 8 夏季污染阶段(2018-08-23)的风玫瑰图

Fig. 8 Wind roses for pollution stage (2018-08-23) in summer

46.8 ng·m⁻³,而第二阶段是主要在东和东偏南风下有机胺浓度在1月1日白天达到这个污染过程的第二个高峰75.2 ng·m⁻³,观测场东边分布着钢铁厂、扬子石化等化工企业,说明第二阶段的污染可能来源于工业排放,随后1月3~7日有连续较大的雨雪天气,对大气颗粒物有明显的清洁作用。

如图5所示春季风向较为多变,平均风速为2.26 m·s⁻¹,有机胺总浓度在31.5~100 ng·m⁻³,甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺平均浓度依次为(12.3±3.9)、(5.8±1.9)、(15.3±5.6)、(7.6±1.5)和(5.1±1.7) ng·m⁻³.从中可以看出在2018年3月3~5日之间有一次重污染过程,在东偏南风

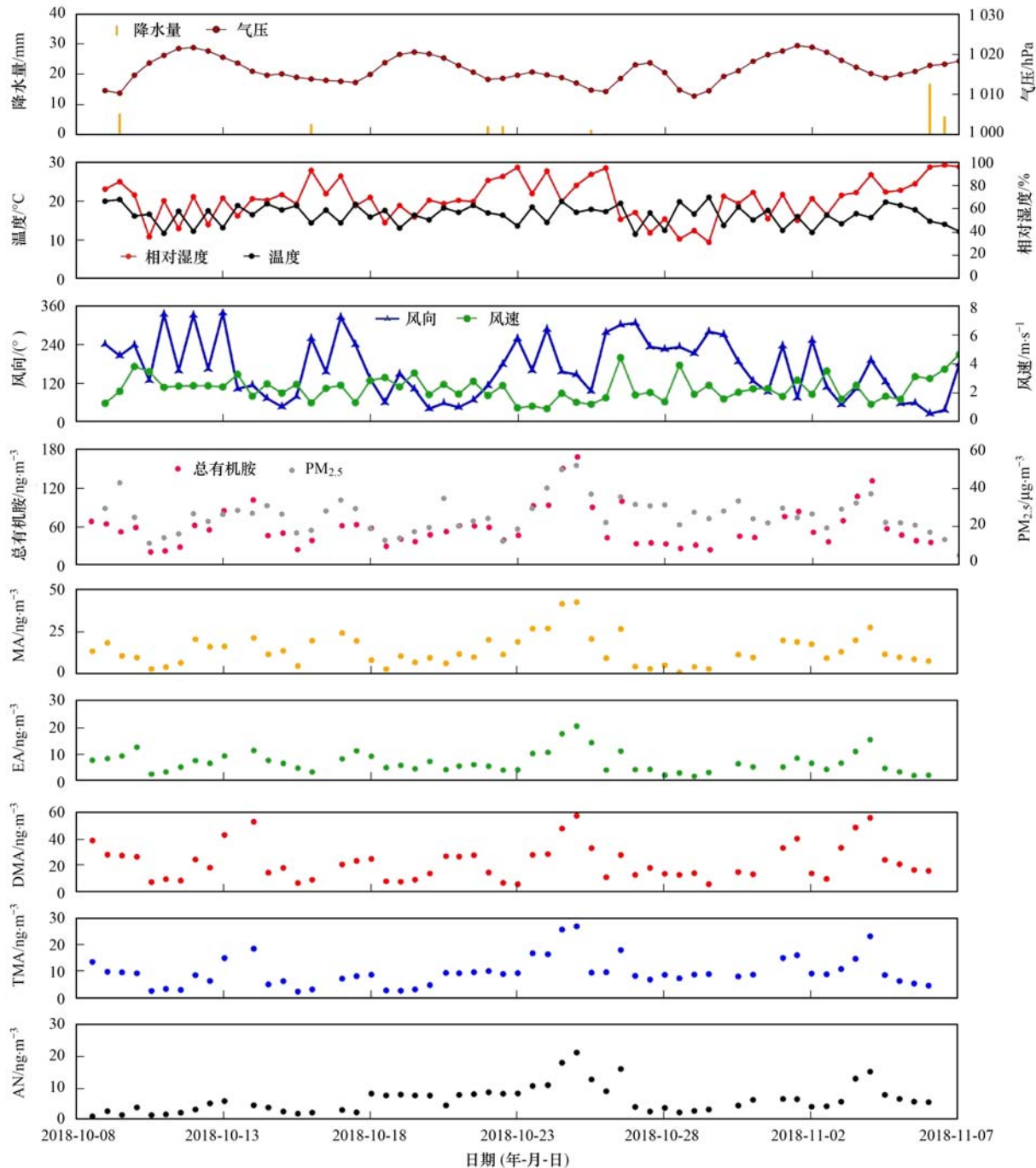


图 9 秋季气象参数和有机胺时间序列

Fig. 9 Meteorological parameters and amine variations in autumn

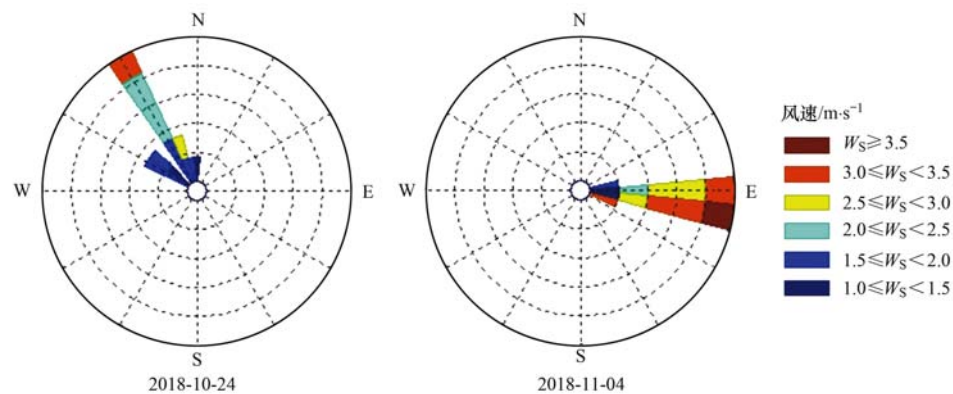


图 10 秋季两个污染阶段(2018-10-24 和 2018-11-04)的风玫瑰图

Fig. 10 Wind roses for two pollution stages (2018-10-24 and 2018-11-04) in autumn

主导(图 6),可能是工业排放的影响下在 3 月 4 日晚上春季观测到的 PM_{2.5} 最高值 140.7 μg·m⁻³,此时春季有机胺浓度的最高值 100 ng·m⁻³也同时出现,3 月 5 日晚观测点下雨,颗粒物浓度下降。

从图 7 可以看出夏季整个观测期间处于高温高湿的气象条件,主要以东风和西风为主,平均风速仅为 0.8 m·s⁻¹,最大风速不超过 2.5 m·s⁻¹,夏季的有机胺浓度最高,有机胺总浓度为 37.2 ~ 185.3 ng·m⁻³,甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺平均浓度依次为 (16.9 ± 5.6)、(10.8 ± 4.6)、(34.4 ± 19.8)、(12.3 ± 3.9) 和 (10.6 ± 4.2) ng·m⁻³。图 8 为 2018 年 8 月 23 日的风玫瑰图,主要受西风主导,可能是在农业排放的影响下,晚上有机胺浓度达到夏季的最高值 185.3 ng·m⁻³。

从图 9 可以看出秋季温度变化较小,风向较为多变,平均风速为 2.3 m·s⁻¹,有机胺总浓度在 20.9

~168.5 ng·m⁻³,甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺平均浓度依次为 (14.2 ± 9)、(6.9 ± 4)、(22.2 ± 13.6)、(9.5 ± 4.6) 和 (6.3 ± 4.3) ng·m⁻³。从中可以看出在 2018 年 10 月 24 ~ 26 日之间有一次重污染过程,同时结合图 10 可知当观测点主导风向为西北风时,可能在农业源和生活排放的影响下 10 月 25 日晚上观测到秋季 PM_{2.5} 最高值 51.7 μg·mg⁻³,秋季有机胺浓度的最高值 168.5 ng·m⁻³也在此时出现。在 2018 年 11 月 3 ~ 5 日之间也有一次重污染过程,11 月 4 日观测点主导风向为东风(图 10),可能是在工业源的影响下 PM_{2.5} 升至 31.7 μg·m⁻³,有机胺也达到 131.4 ng·m⁻³。

2.4 清洁天与污染天的有机胺浓度比较

为了进一步分析不同污染情况下有机胺浓度的变化特征,本文根据 PM_{2.5} 的浓度划分出清洁天和污染天(图 11)。由于采样期间大气 PM_{2.5} 平均值为

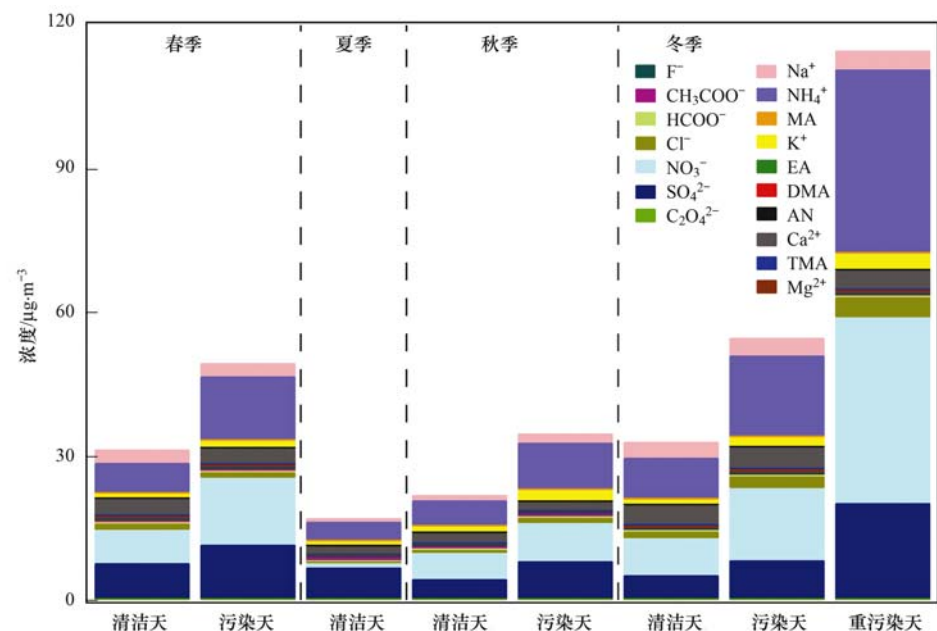


图 11 清洁天与污染天所测离子的浓度变化对比

Fig. 11 Changes of ion content on clean and polluted days

$(34.87 \pm 17.61) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 远低于我国 GB 3095-2012 二级标准限值 ($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 所以将 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度在 $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 空气质量等级优, 作为清洁天的代表; 而 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度介于 $35 \sim 75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 空气质量等级良, 作为污染天的代表; $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度大于 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 作为重污染天的代表. 图 11 所示为 4 个季节中清洁天与污染天所测离子的含量变化, 由于夏季观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的日均浓度均在 $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 只有清洁天的离子含量. 从中可以看出另外 3 个季节清洁天的有机胺、SNA 浓度均小于污染天的浓度, 这可能与不同季节, 不同污染程度下的大气气溶胶粒子的酸碱度有关.

为了验证该理论, 本研究使用阴阳离子的电荷平衡法计算了大气气溶胶粒子的酸碱度, 所用水溶性离子的阴阳离子平衡公式^[34]如下:

$$\text{AE} = \frac{[\text{F}^-]}{19} + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} \quad (2)$$

$$\text{CE} = \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{[\text{K}^+]}{39} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12} \quad (3)$$

式中, AE 和 CE 分别为阴和阳离子电荷浓度 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$); $[X]$ 表示 X 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 当 $\text{AE}/\text{CE} > 1$ 时, 表示阴离子未被全部中和, 此时颗粒物呈酸性; 当 $\text{AE}/\text{CE} < 1$ 时, 表示阳离子未被全部中和, 此时颗粒物呈碱性.

图 12 是清洁天与污染天中冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子的电荷平衡与有机胺浓度之间的关系, 其中斜率代表 AE/CE , 从中可以看出, 清洁天 $\text{AE}/\text{CE} = 0.68$, 污染天 $\text{AE}/\text{CE} = 0.89$, 重污染天 $\text{AE}/\text{CE} = 1.22$, 斜率逐渐变大, 说明颗粒物的酸性逐渐增强, 有机胺浓度也随着颗粒物酸性增强逐渐增加. 研究发现, 气态有机胺由于其强碱性, 在大气酸性物质存在的条件下, 可以发生快速地酸碱中和反应形成有机胺盐^[35]. 即大气中有机胺通过与颗粒相硫酸盐、硝酸盐等酸性物质发生酸碱中和反应, 发生有机胺气/粒转换, 可能促使更多的颗粒态有机胺生成, 同时这也可能是致使颗粒态有机胺与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 具有较强相关性的原因之一.

春、夏、秋和冬 AE/CE 的值分别为 1.27 (r^2 为 0.92)、1.36 (r^2 为 0.95)、1.23 (r^2 为 0.90) 和 1.1 (r^2 为 0.90), 均大于 1, 因此南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 组分偏酸性, 并且夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸性最强, 在美国加州进行的研究也显示: 由于夏季颗粒酸度更强, 造成有机胺硝酸盐和有机胺硫酸盐占颗粒物的质量夏季高于秋季, 夏季占到 6% ~ 9%, 而秋季所占比例少于 1%^[36]. 说明大气气溶胶粒子的酸碱度也可能是导

致大气有机胺由气相转移到颗粒相的重要因素, 直接导致夏季颗粒态有机胺高于其它季节. 而有机胺对大气颗粒物异相化学反应的促进作用, 使得其在污染物水平较高时更容易发挥其催化作用, 促进二次生成, 进一步导致颗粒物污染事件的形成.

2.5 有机胺在新粒子生长日的研究

Smith 等^[37]指出, 有机胺对于大气中新粒子的产生和成长有重要作用. 为了观察新粒子生长天有机胺浓度的变化, 本研究在采样的同时, 通过 SMPS 实时检测大气气溶胶颗粒物的数浓度来观察是否发生新粒子生长现象. 本研究找出了新粒子生长天与非新粒子生长天对应的有机胺浓度, 从图 13 中可以

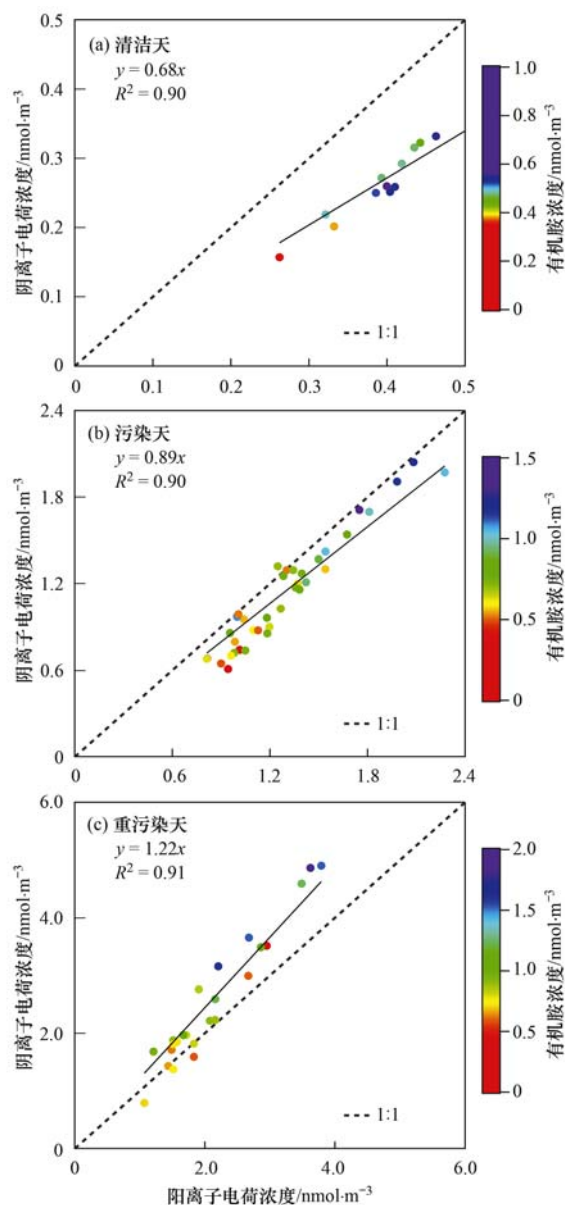


图 12 清洁天与非清洁天中冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子电荷平衡与有机胺摩尔浓度之间的关系

Fig. 12 Relationship between balance of anion and cation charges and concentration of amines in air $\text{PM}_{2.5}$ during winter on clean days and non-clean days

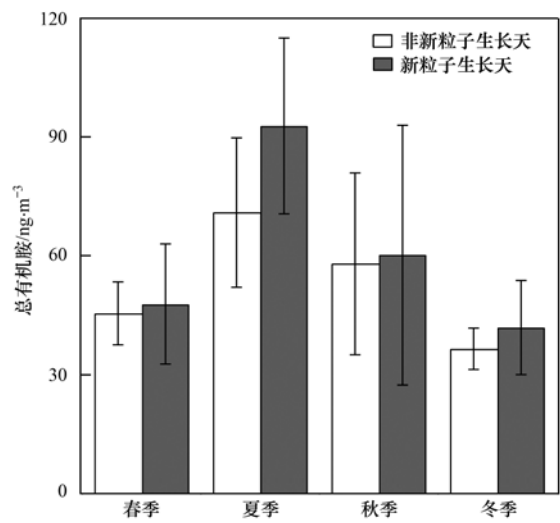


图 13 非新粒子生长天与新粒子生长天有机胺的含量变化
Fig. 13 Content of amines in non-novel particle growing days and novel particle growing days

看出在新粒子生长天有机胺的浓度高于非新粒子生长天浓度. 尤其夏季新粒子生长天二甲胺的浓度含量明显高于非新粒子生长天, 说明在新粒子生长天有机胺的浓度会有所增加. 成核研究也表明二甲胺

可显著促进成核发生^[11].

2.6 颗粒态有机胺 PMF 来源解析

图 14 表示 6 类主要因子对不同化学组分的相对贡献率和贡献浓度, 根据每种因子的特征组分, 对 6 类因子进行来源识别. 第一个确定的源因子是二次源, 判断的主要原因是因子 1 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 贡献较高因此判断为二次源. 因子 2 中 EC、OC 和 NO_3^- 占比较高, 因此判断其为机动车排放源; 因子 3 中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 扬尘类颗粒占比较大, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是判断该因子为道路扬尘源; 因子 4 中 K^+ 和 Cl^- 等离子体的贡献高于其他因子, 因此确定为生物质燃烧源; 因子 5 中 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 占比较高, Na^+ 和 Mg^{2+} 贡献高可能来自土壤微生物的降解和动物饲养场的排放^[36,38,39], 氮肥的施用会使 NH_4^+ 贡献较高, 因此因子 5 判断为农业排放源; 因子 6 中 F^- 、 Cl^- 、甲酸以及乙酸都有较高占比, 尤其是 F^- 和 Cl^- , 因此可确定为工业排放源.

通过因子确定及各污染源对 5 种有机胺的贡献率结果, 可以分别得到每种有机胺的首要污染源. 图

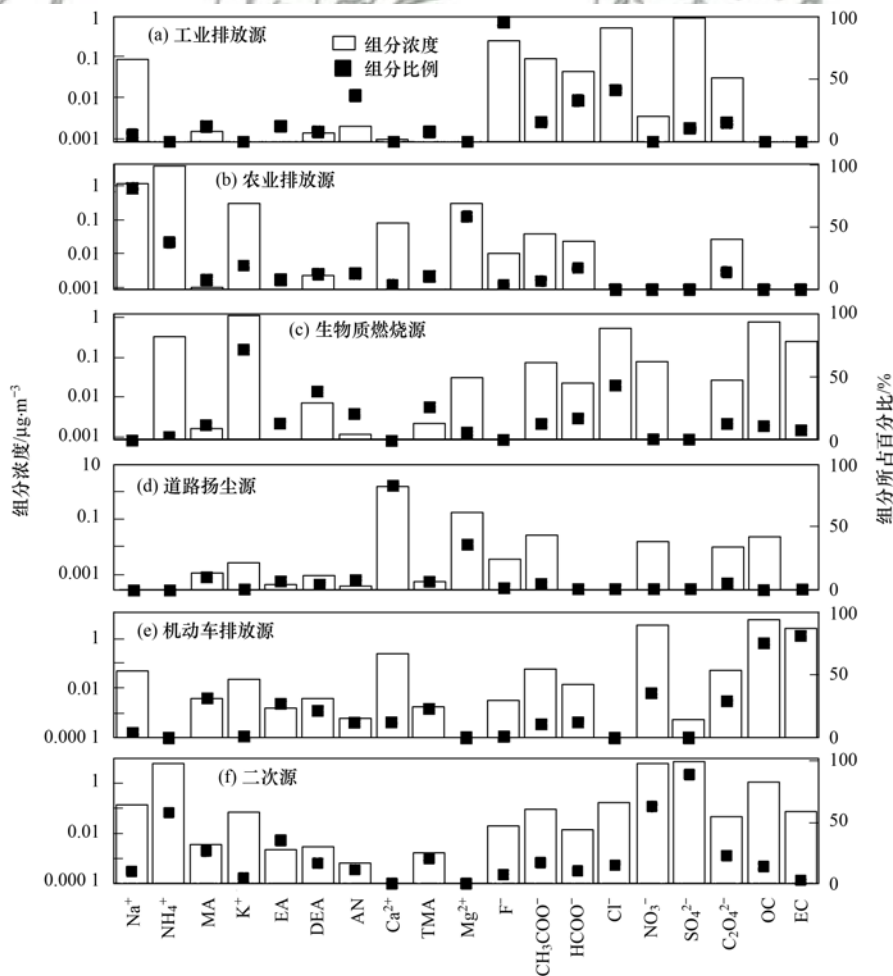


图 14 四季中各污染源因子对颗粒物组分的贡献率及贡献浓度

Fig. 14 Contribution rate and contribution concentration of pollution sources to particulate matter components during four seasons

15 贡献率结果表明,甲胺中机动车排放源占 31%,其次是二次源占比 26%;乙胺中二次源占比 35%,交通排放源占比 27%,说明甲胺和乙胺主要来源于二次源和机动车排放.二甲胺中生物质燃烧占比 38.0%,其次是机动车排放 21%和二次源 17%,说明二甲胺主要来源于生物质燃烧,还有部分来源于机动车排放和二次源.三甲胺中生物质燃烧 27%,机动车排放 23%,二次源 20%,说明三甲胺主要来源于生物质燃烧,机动车排放和二次源.苯胺中工业排放占 37%,生物质燃烧占比 21%,说明苯胺主要来源于工业排放和生物质燃烧.

根据 PMF 解析结果(图 16),南京北郊 2017 年 12 月至 2018 年 11 月采样期间,颗粒态有机胺的最大来源为生物质燃烧源,对有机胺的贡献浓度为 $13.3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,贡献率为 25%;其次是机动车排放源和二次源,贡献浓度分别为 $12.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $11.3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,贡献率分别为 23%和 21%;工业排放源和农业排放源的贡献相对较小,浓度贡献值为 $7.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $5.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,贡献率分别为 14%和 10%;道路扬尘源贡献率最低为 7%,贡献浓度为 $3.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

从表 7 可看出,有机胺的来源具有显著的季节差异,春季秋季由于大风天气较为频繁,道路扬尘源占比为 10%和 13%,显著高于冬季和夏季;夏季颗粒物的酸性最强,大气中有机胺通过与颗粒相硫酸盐、硝酸盐等酸性物质发生酸碱中和反应,由气相转移到颗粒相,可能促使更多的颗粒态有机胺生成,使得二次源占比升至 38%,显著高于其它季节;冬季由于天气寒冷,且不易扩散,使得冬季机动车排放占比 30%,位居第二;生物质燃烧的贡献率在冬季达到最高值,这可能是南京周边秸秆燃烧导致的,图 17 为 2017 年 12 月 3 日至 2018 年 1 月 17 日的火点图(<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>),显示了观测点周边存在较多火点,这表明了生物质

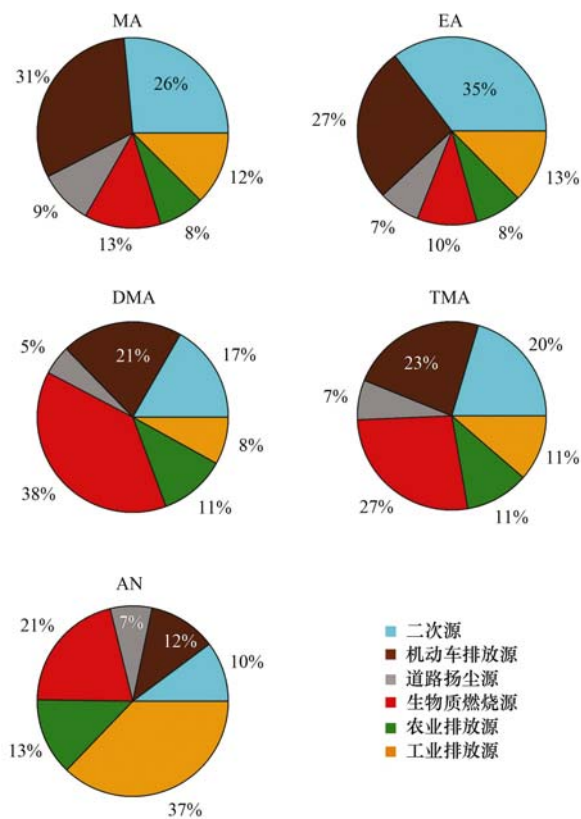


图 15 采样期间各污染源对五种有机胺的贡献率结果

Fig. 15 Contribution rate of different pollution sources to five kinds of amines during sampling period

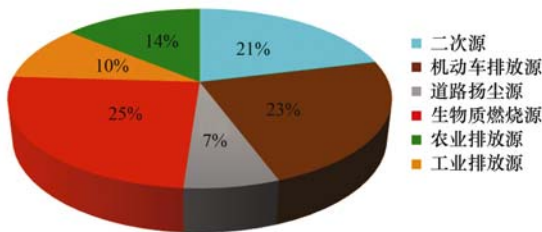


图 16 2017 年 12 月至 2018 年 11 月,南京北郊有机胺主要来源的年均贡献率

Fig. 16 Annual relative contributions of amine sources in northern suburb of Nanjing from December, 2017 to November, 2018

表 7 南京北郊有机胺来源的季节变化

来源	春季		夏季		秋季		冬季	
	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/%	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/%	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/%	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/%
二次源	7.2	16	33.2	38	7.7	13	6.7	19
机动车排放源	11.2	25	14.8	17	11.8	20	10.6	30
道路扬尘源	4.5	10	1.7	2	7.7	13	1.1	3
生物质燃烧源	9.0	20	20.1	23	14.2	24	11.6	33
农业排放源	5.8	13	5.2	6	8.8	15	2.1	6
工业排放源	7.2	16	12.2	14	8.8	15	3.2	9

燃烧在本次观测中可能有较大贡献.对有机胺昼夜浓度进行比较,四季昼夜浓度差异不显著,根据源解

析结果发现昼夜有机胺来源相似,都主要来自于二次源、机动车排放源、生物质燃烧源.

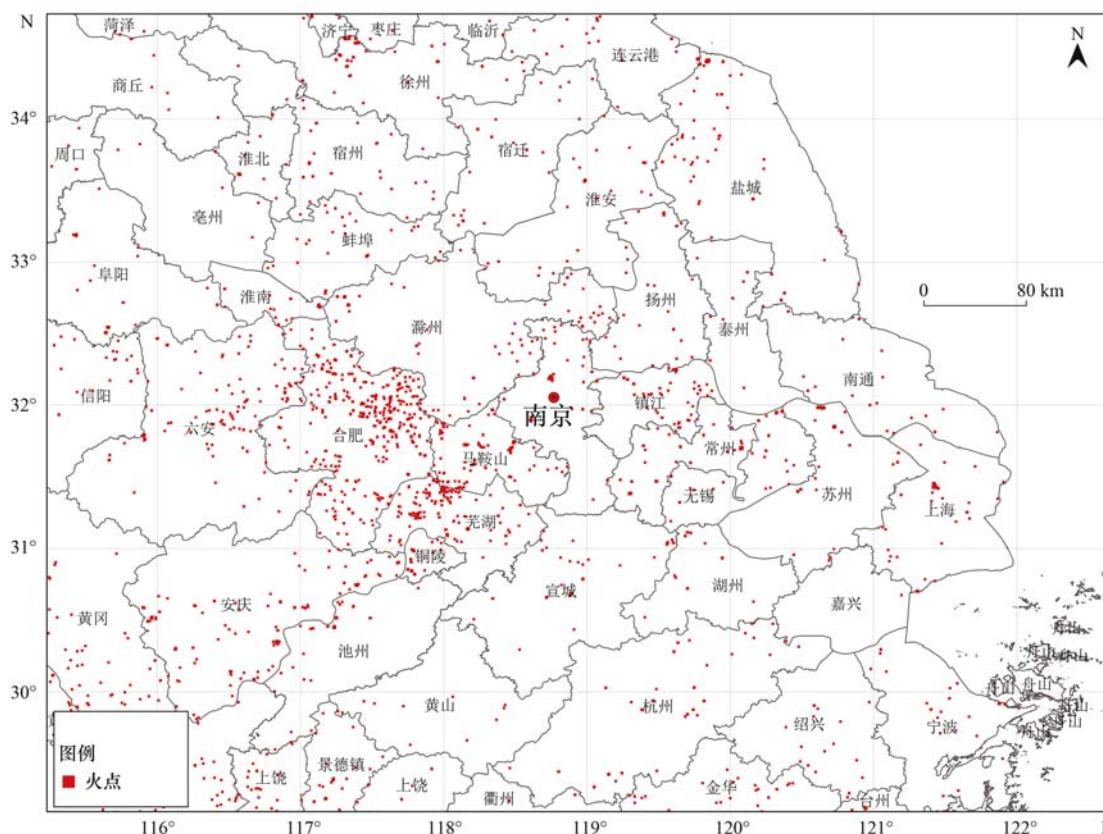


图 17 2017 年 12 月 3 日至 2018 年 1 月 17 日期间火点图

Fig. 17 Fire map during December 3, 2017 to January 17, 2018

3 结论

(1) 采用膜采样和 IC 分析方法对 2017 年 12 月至 2018 年 11 月南京北郊地区 PM_{2.5} 中的 5 种有机胺进行了定量分析, 测得有机胺总平均浓度为 $(54.2 \pm 29.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺和苯胺平均浓度依次为 (13.1 ± 6.3) 、 (6.3 ± 4.1) 、 (20.2 ± 13.7) 、 (8.6 ± 4.1) 和 $(5.9 \pm 3.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 有机胺总浓度呈现出明显的季节变化: 夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季.

(2) 污染天有机胺的浓度大于清洁天, 主要是大气颗粒物的酸碱度促进的大气有机胺气/粒转换导致的, 大气颗粒物酸碱度也是导致夏季颗粒态有机胺高于其它季节的主要原因. 有机胺与 SNA 浓度在各个季节均是污染天高于清洁天; 而有机胺对大气颗粒物异相化学反应的促进作用, 使得其在污染物水平较高时更容易发挥其催化作用, 促进二次生成, 进一步导致颗粒物污染事件的形成.

(3) 在新粒子生长天, 有机胺的浓度会有所增加, 对大气新粒子生成有显著促进作用.

(4) 源解析结果表明: 甲胺、乙胺主要来源于二次源和机动车排放; 二甲胺、三甲胺主要来源于生物质燃烧、二次源和机动车排放; 苯胺主要来源于

工业排放和生物质燃烧.

(5) 有机胺的来源具有显著的季节差异, 春秋季节道路扬尘源占比为 10% 和 13%, 显著高于冬季和夏季; 夏季, 二次源为有机胺的主要污染源, 贡献率达 33%; 冬季, 机动车排放源和生物质燃烧源有一定提升, 分别为 30% 和 33%. 而有机胺的昼夜差异并不明显, 二次源、机动车排放源以及生物质燃烧源是 3 个主要影响因素.

参考文献:

- [1] Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines-Part I. A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(3): 524-546.
- [2] O'Neill D H, Phillips V R. A review of the control of odour nuisance from livestock buildings: part 3, properties of the odorous substances which have been identified in livestock wastes or in the air around them[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1992, **53**: 23-50.
- [3] Calderón S M, Poor N D, Campbell S W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(20): 4281-4290.
- [4] Lobert J M, Scharffe D H, Hao W M, et al. Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases[J]. *Nature*, 1990, **346**(6284): 552-554.
- [5] Schulten H R, Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1997, **26**(1): 1-15.
- [6] Zheng J, Ma Y, Chen M D, et al. Measurement of atmospheric

- amines and ammonia using the high resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 249-259.
- [7] Yao L, Wang M Y, Wang X K, *et al.* Detection of atmospheric gaseous amines and amides by a high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer with protonated ethanol reagent ions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (22): 14527-14543.
- [8] Almeida J, Schobesberger S, Kürten A, *et al.* Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere[J]. *Nature*, 2013, **502**(7471): 359-363.
- [9] Berndt T, Stratmann F, Sipilä M. Laboratory study on new particle formation from the reaction OH + SO₂: influence of experimental conditions, H₂O vapour, NH₃ and the amine tert-butylamine on the overall process[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(15): 7101-7116.
- [10] Glasoe W A, Volz K, Panta B, *et al.* Sulfuric acid nucleation: an experimental study of the effect of seven bases[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120** (5): 1933-1950.
- [11] Lei Y, Garmash O, Bianchi F, *et al.* Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity [J]. *Science*, 2018, **361**(6399): 278-281.
- [12] Barsanti K C, McMurry P H, Smith J N. The potential contribution of organic salts to new particle growth [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(9): 2949-2957.
- [13] Qiu C, Zhang R Y. Physicochemical properties of alkylammonium sulfates: hygroscopicity, thermostability, and density [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (8): 4474-4480.
- [14] Nielsen C J, Herrmann H, Weller C. Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS)[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(19): 6684-6704.
- [15] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 6-10.
- Duan J C, Bi X H, Tan J H, *et al.* The particle diameter distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particle during haze period in Guangzhou[J]. *China Environmental Science*, 2006, **26**(1): 6-10.
- [16] 刘凤娟, 毕新慧, 任照芳, 等. 气相色谱-质谱法测定大气颗粒物中的有机胺类物质[J]. *分析化学*, 2017, **45**(4): 477-482.
- Liu F X, Bi X H, Ren Z F, *et al.* Determination of amines in particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, **45** (4): 477-482.
- [17] 刘庆阳, 张婷婷. 固相萃取-离子色谱测定大气颗粒物的甲胺类及其氧化产物[J]. *分析化学*, 2018, **46** (4): 524-529.
- Liu Q Y, Zhang T T. Determination of methylamines and methylamine-N-oxides in particulate matter using solid phase extraction coupled with ion chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, **46**(4): 524-529.
- [18] Shen W C, Ren L L, Zhao Y, *et al.* C1-C2 alkyl aminiums in urban aerosols: insights from ambient and fuel combustion emission measurements in the Yangtze River Delta region of China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **230**: 12-21.
- [19] Zhou S Q, Lin J, Qin X F, *et al.* Determination of atmospheric alkylamines by ion chromatography using 18-crown-6 as mobile phase additive[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, **1563**: 154-161.
- [20] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1993, **18**(2): 183-194.
- [21] Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines - Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(3): 561-577.
- [22] Liu F X, Bi X H, Zhang G H, *et al.* Gas-to-particle partitioning of atmospheric amines observed at a mountain site in southern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **195**: 1-11.
- [23] Ho K F, Ho S S H, Huang R J, *et al.* Chemical composition and bioreactivity of PM_{2.5} during 2013 haze events in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **126**: 162-170.
- [24] Yu P R, Hu Q J, Li K, *et al.* Characteristics of dimethylammonium and trimethylammonium in atmospheric particles ranging from supermicron to nanometer sizes over eutrophic marginal seas of China and oligotrophic open oceans[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **572**: 813-824.
- [25] Ho K F, Ho S S H, Huang R J, *et al.* Characteristics of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter in the continental area of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **106**: 252-261.
- [26] Akyüz M. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(16): 3809-3819.
- [27] Yang H, Xu J H, Wu W S, *et al.* Chemical characterization of water-soluble organic aerosols at Jeju Island collected during ACE-Asia[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, **1**(1): 13-17.
- [28] Yin L Q, Niu Z C, Chen X Q, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in the coastal urban agglomeration along the western Taiwan Strait Region, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21** (7): 5141-5156.
- [29] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian S, *et al.* Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method special issue of *Aerosol science and technology* on findings from the fine particulate matter supersites program[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2004, **38**(S1): 140-155.
- [30] Cheng Y, Engling G, He K B, *et al.* The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes: impacts of biomass burning and fireworks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **185**: 149-157.
- [31] Zhao M F, Huang Z S, Qiao T, *et al.* Chemical characterization, the transport pathways and potential sources of PM_{2.5} in Shanghai: seasonal variations[J]. *Atmospheric Research*, 2015, **158-159**: 66-78.
- [32] Fornaro A, Gutz I G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: part 2—contribution of formic and acetic acids [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(1): 117-128.
- [33] Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, *et al.* Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1988, **93**(D2): 1638-1652.
- [34] Deng X L, Shi C E, Wu B W, *et al.* Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **42**: 32-40.
- [35] Murphy S M, Sorooshian A, Kroll J H, *et al.* Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(9): 2313-2337.

- [36] Pratt K A, Hatch L E, Prather K A. Seasonal volatility dependence of ambient particle phase amines[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(14): 5276-5281.
- [37] Smith J N, Barsanti K C, Friedli H R, *et al.* Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, **107**(15): 6634-6639.
- [38] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [39] 黄雄凤. 典型大城市大气中有机胺的特性、来源及其对二次气溶胶的可能影响[D]. 上海: 复旦大学, 2011. 1-51.

欢迎订阅 2020 年《环境科学》

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

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

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

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

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

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

CONTENTS

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)