

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态

黄子龙¹, 曾立民^{1*}, 董华斌^{1,2}, 李梅³, 朱彤¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530)

摘要: 利用单颗粒气溶胶飞行时间质谱(SPAMS)于 2013 年 6 月 30 日~7 月 8 日对华北地区乡村站点曲周大气单颗粒粒径及其化学组成进行了在线测量,共采集到同时含有正负离子谱图的颗粒 230 152 个,其粒径主要集中在 0.2~2.0 μm 。结果表明,该地区的大气颗粒物主要分为 8 类:元素碳(EC, 55.5%)、有机碳(OC, 10.7%)、钠、钾等碱金属颗粒(alkalis, 17.4%)、其他金属颗粒(other metals, 1.7%)、富铁颗粒(Fe-rich, 6.3%)、富铅颗粒物(Pb-rich, 3.1%)、沙尘颗粒(dust, 4.8%), other 颗粒(0.8%)。观测得到的 8 类气溶胶颗粒中绝大部分包含⁴⁶NO₂⁻、⁶²NO₃⁻、⁸⁰SO₃⁻、⁹⁶SO₄⁻、⁹⁷HSO₄⁻等二次组分离子,说明这些颗粒都经历了不同的老化过程或与二次组分进行了不同程度的混合。从气溶胶类型的谱分布看,各类型颗粒数浓度峰值基本出现在 700~800 nm 之间, dust、Fe 颗粒主要集中在粗粒径段, EC 颗粒子类研究表明随着表面不断吸附 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻等二次组分, EC 颗粒逐步演化成老化程度较低的 NO₃⁻ 吸附型 EC(ECN)和严重老化的 SO₄²⁻ 吸附型 EC(ECS)混合态,两者日变化呈现明显的负相关性,也可能随着二次有机物在 EC 表面吸附,形成 OC/EC 混合态。

关键词: 单颗粒; 化学组成; 粒径; 混合状态; 单颗粒气溶胶飞行时间质谱(SPAMS)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1188-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.002

Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer

HUANG Zi-long¹, ZENG Li-min^{1*}, DONG Hua-bin^{1,2}, LI Mei³, ZHU Tong¹

(1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Guangzhou He Xin Analytical Instrument Company Limited, Guangzhou 510530, China)

Abstract: To characterize the size distribution and chemical compositions of ambient particles at an agriculture site in the North of Chinese Plain, a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) was deployed from June 30 to July 8, 2013. A total of 230 152 particles in the size range of 0.2-2.0 μm were chemically analyzed with both positive and negative ion spectra. The results revealed that aerosol could be classified into eight dominant groups, including elemental carbon (EC, 55.5%), organic carbon (OC, 10.7%), alkalis (Na-K, 17.4%), other metals (1.7%), Fe-rich (6.3%), Pb-rich (3.1%), dust (4.8%), and other (0.8%). The observed eight types of particles contained secondary components such as ⁴⁶NO₂⁻, ⁶²NO₃⁻, ⁸⁰SO₃⁻, ⁹⁶SO₄⁻, ⁹⁷HSO₄⁻, showing that they probably went through different aging processes. The analysis of particle size distribution showed that 700-800 nm was the peak value of all particles, and that dust and Fe particles were mainly in the coarse size range. EC particles subtype group research revealed EC particles tended to be aging with the above mentioned secondary ions and eventually led to a particle type conversion from EC to the less aging ECN and the more serious aging ECS, the diurnal variation of which was obviously negatively correlated, and there was a possibility of forming OC/EC mixture with the adsorption of secondary organic matter on EC surface.

Key words: single particle; aerosol composition; particle size; mixing state; single particle aerosol mass spectrometry (SPAMS)

大气细颗粒物通过吸收和散射太阳辐射或经过云凝结核过程直接或间接地影响气候系统,同时能

降低大气能见度、危害人体健康^[1,2]。由于来源和化学转换过程不同,导致其形态、颗粒尺寸、化学

收稿日期: 2015-08-19; 修订日期: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(21190050, 21190051); 国家自然科学基金创新群体项目(41121004); 环境保护部大气颗粒物化学成分在线监测设备研制与应用示范项目(2013YQ060569); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41205090); 国家环境监测网空气质量自动监测(PM_{2.5}; O₃)质量保证与质量控制技术体系研究与示范项目(201409011)

作者简介: 黄子龙(1988~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学与环境监测, E-mail: 906264663@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: lmzeng@pku.edu.cn

组成和混合态存在明显特征,因此从单颗粒气溶胶尺度上进行研究对认识气溶胶的形成机制、气溶胶老化过程特征和混合态及识别和解析排放来源具有重要意义。

气溶胶在线质谱技术^[3]能够同时在线分析大气气溶胶粒子的粒径及其化学组成,具有时间分辨率高、信息量大,且样品变化非常小^[4]。目前大致分为两类,一类用于分析总体颗粒物成分,如 ARI 公司生产的商品化仪器 HR-TOF-AMS,其特点是定量能力较强,由于将颗粒信息完全平均化,不能获得单个颗粒的质谱特征^[5];另一类用于分析单个颗粒,如广州禾信分析仪器有限公司生产的 SPAMS,能够从单颗粒尺度获取组分信息,能更全面地了解单个颗粒物来源及混合状态等^[6],侧重于定性分析。目前国内外利用气溶胶质谱做了不少研究,涉及颗粒物源谱特征、混合态、化学反应机制等, Silva 等^[7]利用 ATOFMS 得到了南加州生物质燃烧排放颗粒物的粒径和化学特征;在国内,中国科学院地球化学研究所、上海大学和复旦大学等单位也在该领域开展了一些研究, Zhang 等^[8]对广州大气含氮颗粒进行了研究,表明含三甲基胺颗粒百分比由清洁天的 7% 提高为雾霾天的 35%,且同无机铵比,雾霾天更易与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 结合,牟莹莹等^[9]利用 SPAMS 对上海秋季气溶胶颗粒物的老化与混合状态进行了研究,发现雾霾天颗粒物二次转化严重,清洁天来自海洋的暖湿气团将有机胺带入内陆,生成一种新的有机胺颗粒。

曲周县位于河北省南部,是一个典型的华北平原农业县,曲周站点周围主要是农田和村庄,本地工业排放较少,能够代表华北乡村站点细颗粒物的污染情况。因此,本研究利用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)分析了曲周县夏季单颗粒气溶胶的粒径分布、化学组成及混合状态,并根据其质谱特征对粒子进行了分类,从单个颗粒物的角度解释曲周气溶胶粒子污染特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集

图 1 是观测期间曲周采样点的位置情况,其设置在华北平原南部邯郸市曲周县中国农业大学曲周试验站内($36^\circ 51' 51.79''\text{N}$, $115^\circ 0' 42.24''\text{E}$),该点距离重污染地区邯郸、邢台市区均为 50 km 左右,具有较好的周边区域污染源代表性,作为一个典型的乡村站点,附近主要是农田和村庄,没有明显工业

源。广州禾信分析仪器有限公司生产的单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS)放置在集装箱内,使用一个 $\text{PM}_{2.5}$ 旋风分离器(URG)预分离大气粗颗粒物,防止采样孔堵塞,切割头位于集装箱顶部,距离地面约 5 m。为了减少颗粒在采样管中的停留时间,使用一个外加泵引入空气样品,经导电硅胶管输送到 SPAMS 测量。在 2013 年 6 月 30 日~7 月 8 日夏季连续观测期间,使用 SPAMS 共采集同时含有粒径和正负离子信息的颗粒 230 152 个。为了保证观测数据的可靠性,利用北京大学自主研制的 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性组分在线测量系统(gas and aerosol collector-ion chromatograph, GAC-IC)同步测量 $\text{PM}_{2.5}$ 主要水溶性无机组分,时间分辨率为 30 min,对 SPAMS 的测量结果进行验证。

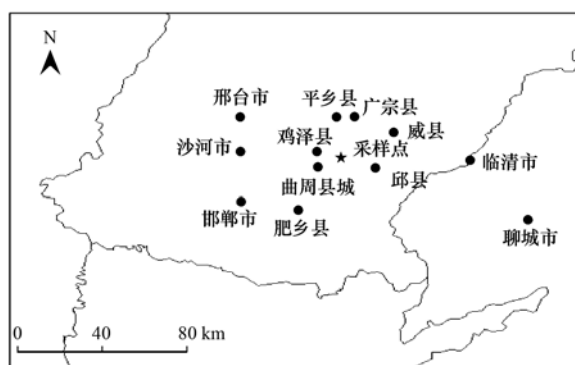


图 1 曲周实验站示意

Fig. 1 Map of Quzhou experimental site

1.2 SPAMS 工作原理

Li 等^[10]曾对 SPAMS 的工作原理、基本性能进行了详细的阐述,故本文仅对仪器原理做简单介绍。气溶胶颗粒通过 0.1 mm 的进样微孔引入到空气动力学透镜,颗粒聚焦成极细的粒子束,随后逐一进入测径区,通过 Nd-YAG 激光器发射的波长为 532 nm 的双激光粒径测量系统检测颗粒的飞行速度,该速度与颗粒的空气动力学粒径相对应;同时由颗粒的飞行速度确定触发紫外脉冲电离激光的时间,电离产生的正负离子分别被双极飞行时间质量分析器分离检测,从而实现对气溶胶颗粒化学组分的测量。SPAMS 采集的有效粒径范围 0.2~2.0 μm ,质量分辨率达到 500,质谱测量范围 m/z 最大为 ± 250 。

1.3 质量控制与质量保证

为了保证监测数据的可靠性,观测期间与 GAC-IC 进行仪器比对,其具体工作原理详见文献[11]。质量控制与保证对整个数据采集至关重要,因此采样期间严格控制 SPAMS 的运行参数:①采样流量稳定在 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,定期利用皂膜流量计(Gilian;

Gilibrator-2, SENSIDYNE 公司) 进行标定; ②为保证采样微孔的洁净度, 需定期进行孔片的更换和清洗, 防止孔膜的堵塞导致进样压力的变化, 影响测径系统的测径准确度; ③仪器的粒径标定, 使用标准的聚苯乙烯乳胶小球 (PSL) 产生特定粒径, 获取粒径标定曲线, 作为实际大气颗粒物的测径依据; ④保证系统自身的运行参数条件稳定, 如质谱真空度、测径激光强度、电离激光强度及稳定性、微通道板 (MCP) 检测器的稳定性等。

同时观测期间 GAC-IC 的运行参数得到严格控制, 主要包括: ①采样流量控制在 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每隔两天使用上述皂膜流量计进行标定, 以保证采样头对气溶胶的粒径切割点在 $2.5 \mu\text{m}$; ②气溶胶收集液在进入收集瓶前和进入离子色谱前都需要过滤, 以防止离子色谱堵塞, 观测期间每两天更换一次收集瓶前过滤膜, 每隔一周更换一次离子色谱进样前滤膜, 滤膜更换前需使用去离子水冲洗 3 次; ③每天记录离子色谱的柱压、基线数据, 防止高压泵压力过大导致输液系统自动关闭; ④所用试剂均为优级纯, 去离子水均经超纯水系统 (Milli-Q, 美国 MILIPORE 公司) 净化制造, 25°C 时, 出水电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 标液母液与淋洗液母液储存于 4°C 的冰箱内, 淋洗液需在使用前 24 h 配置, 并使其混合

均匀; ⑤每次更换淋洗液后需要重新标定, 更新标准曲线, R^2 均要求大于 0.999, 室内温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 以减少温度波动对离子色谱分离柱柱效的影响。

2 结果与讨论

2.1 与 GAC 仪器比对结果

为保证观测期间 SPAMS 运行稳定性及可靠性, 进行了仪器的数据验证。图 2 是本研究利用 SPAMS 获得的颗粒中主要无机组分小时个数, 及利用 GAC 获得的 $\text{PM}_{2.5}$ 主要水溶性无机离子质量浓度的时间序列变化图。通过比对发现, SPAMS 检测到的 4 种主要无机离子组分与 GAC 之间具有很好的相关性, 线性拟合度 (R^2) 为 0.4~0.6。从时间序列变化看, NH_4^+ 的质量浓度与小时个数变化规律基本一致, $R^2 = 0.624$, 且二次组分 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 之间具有相似的变化规律, 说明三者主要由光化学二次转化生成, 体现了区域性的污染特征; 从具体的时间段分析, 6 月 30 日~7 月 1 日是一个典型的污染累积过程, 4 种离子质量浓度或小时个数都处于较高水平, 且两者相关性显著; 7 月 5~8 日又是一个污染累积过程, 两者变化趋势基本一致; 7 月 4 日 08:00~12:00, 各离子小时个数呈现出快速的升高, 质量

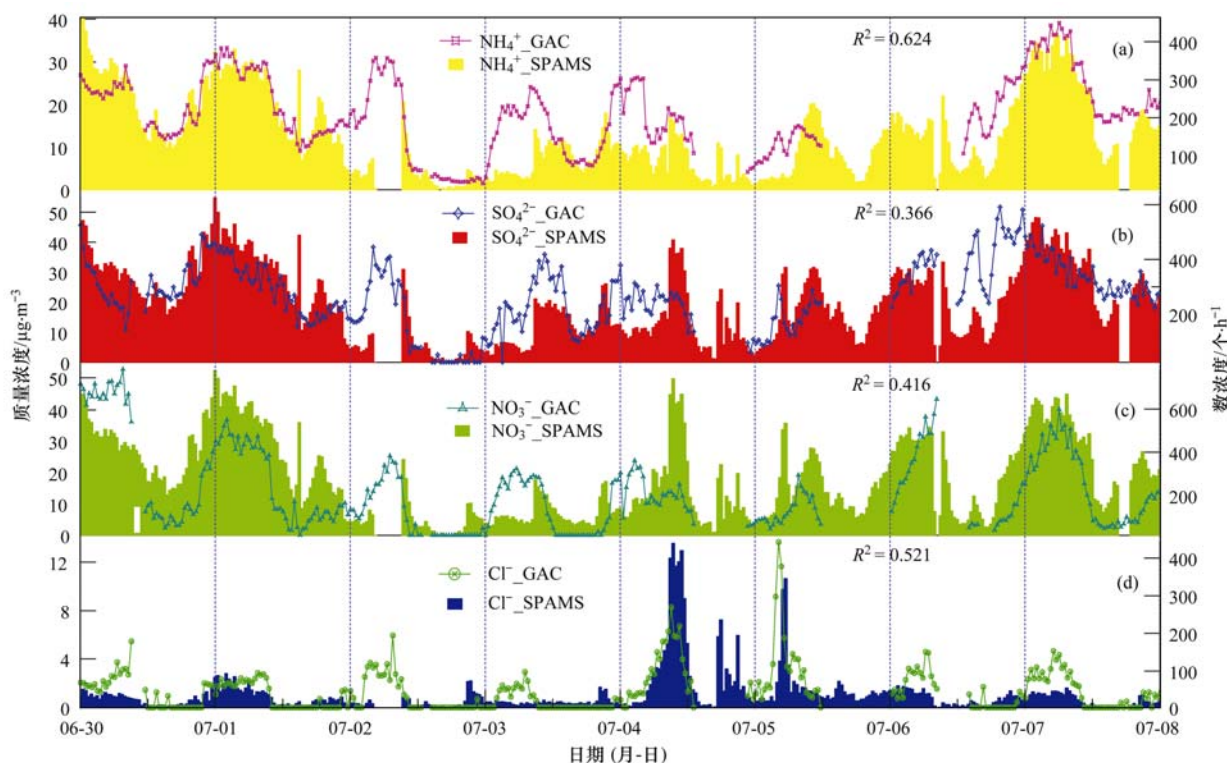


图 2 SPAMS 与 GAC-IC 测得的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的时间序列比对

Fig. 2 Inter-comparison of NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- measured by SPAMS and GAC-IC

浓度并没有相应的变化,两者变化规律明显不同,可能由于受到当地局部排放源的短时影响,导致颗粒个数急剧升高,但由于新鲜排放的颗粒粒径较小,相应的化学组分质量较小,换算成的质量浓度变化不明显. 综合整个观测期间来看,SPAMS 和 GAC 之间具有较好的相关性,基本可以保证观测数据的有效性、可靠性.

2.2 气溶胶粒子的分类及化学组成

为了研究夏季光化学期间颗粒物的污染特征,本研究利用 SPAMS 获得了 6 月 30 日~7 月 8 日期间颗粒物的粒径分布及其化学组成. 利用自适应共振算法(Art-2a 法)对测得的颗粒进行分类,共获得 398 种不同类型的颗粒,根据颗粒的质谱特征相似

性,手动归类获得 47 类,再次合并得 8 类,表 1 是利用 SPAMS 获得的 8 类气溶胶颗粒及其主要的子类,图 3(a)是 8 类颗粒在大气颗粒的比例分布,可以看出,曲周大气颗粒物主要为 EC 颗粒(128 355 个),约为总颗粒数的 55.51%,其次是 alkalis 颗粒(38 292)和 OC 颗粒(21 498),分别占到总颗粒数的 17.42%、10.69%,三者总和约为 83.62%;从子类信息看,大部分粒子都吸附 N、S 元素,说明受到较强烈的光化学二次转化作用. 为了进一步研究 EC 颗粒,图 3(b)列举了 EC 粒子的子类分布比例,NO₃⁻、SO₄²⁻ 等二次组分吸附特征明显,比例最高的 4 个 EC 颗粒子类全部吸附 N、S 元素,约占 76.90%,说明 EC 在大气传输过程受到一定的老化现象.

表 1 曲周观测期间颗粒物的分类及子类的汇总¹⁾

Table 1 Summary of the different classes and subtypes of particulate matter obtained during the field experiment in Quzhou					
序号	类型	颗粒数/个	子类	子类颗粒数/个	备注
1	EC	128 355	ECNS	31 540	
			ECN	27 843	
			ECS	20 196	
			ECSN	19 129	
			EC-other	29 647	
2	other-metals	4 308	MnN	2 202	
			Cr	734	
			metal-other	1 372	
3	Fe-rich	17 395	Fe	17 395	
4	Pb-rich	8 348	Pb	8 348	
5	alkalis	38 292	KN	10 593	亚硝酸离子信号高于硝酸离子 硝酸离子信号高于亚硝酸离子
			NaKN1	3 077	
			KN2	3 016	
			NaKN	11 266	
6	dust	10 415	other	10 340	硅酸盐信号和磷酸盐信号都很强
			silicate	5 277	
			phosphate	2 410	
7	OC	21 498	dust	2 728	
			LOCS	7 880	
			LOCSN	4 754	
			LOCN	2 295	
			LOCNS	1 190	
			OC	1 594	
			HOC	2 801	

1) XN:表示吸附硝酸根离子的 X 颗粒物; XS:表示吸附硫酸根离子的 X 颗粒物; XNS:表示吸附在 X 颗粒物的硝酸根离子信号远大于硫酸根离子信号; XSN:表示吸附在 X 颗粒物的硫酸根离子信号远大于硝酸根离子信号

图 4 为观测期间 8 类颗粒数百分比的时间序列变化,图 5 为 7 月 1~4 日利用 NOAA-hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory(HYSPLYT)反向轨迹模型做出的气团传输分布,每隔 1 h 对轨迹进行 24 h 反向模拟,每日分别获得 24 条轨迹. 可以看出,7 月 1~4 日气团来源变化较大,7 月 1 日主要受西南方向气团传输控制,白天风速较小,不利于污

染物扩散,颗粒物小时个数均值高达(20 446 ± 6 645)个·h⁻¹. 从颗粒物比例变化序列看,6 月 30 日~7 月 1 日这 2 d, Fe-rich 颗粒数分数显著增加,Fe 一般来源于土壤自然源和人为排放源钢铁冶炼等能源工业的排放^[12],本站点 Fe-rich 颗粒质谱图[图 6(e)]并未发现土壤源的特征离子,表明主要受到来自西南方向气团短距离缓慢传输影响,尤其

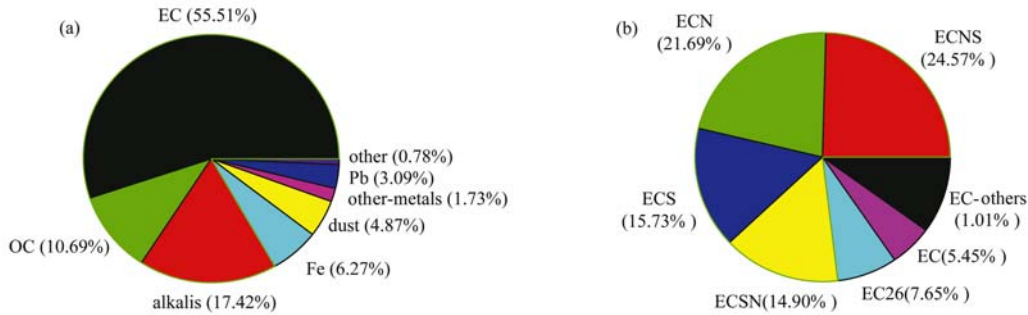


图 3 8 类颗粒在大气颗粒和 EC 粒子的子类组分比例分布

Fig. 3 Proportion distribution of eight types of particles in atmosphere and EC particle subtype

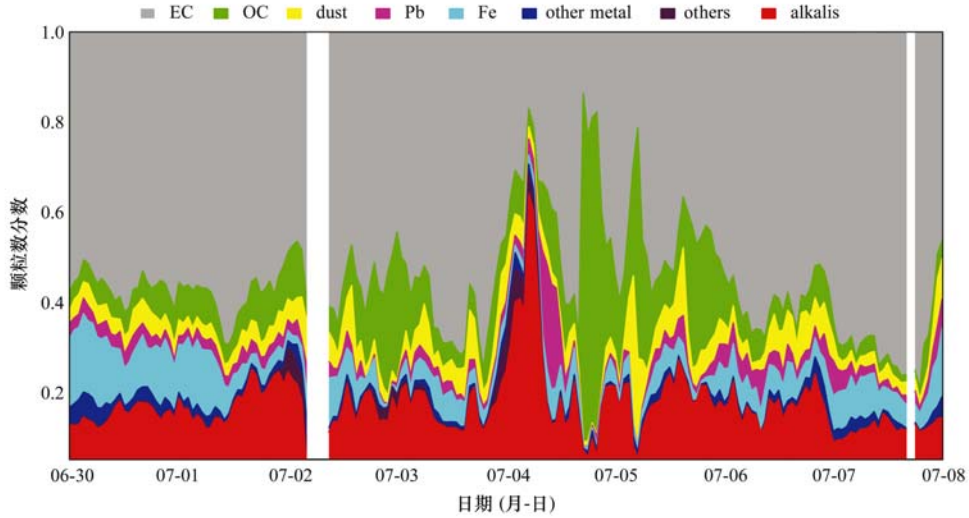


图 4 8 类颗粒百分比的时间序列变化

Fig. 4 Time series of the proportion distribution of eight types of particles

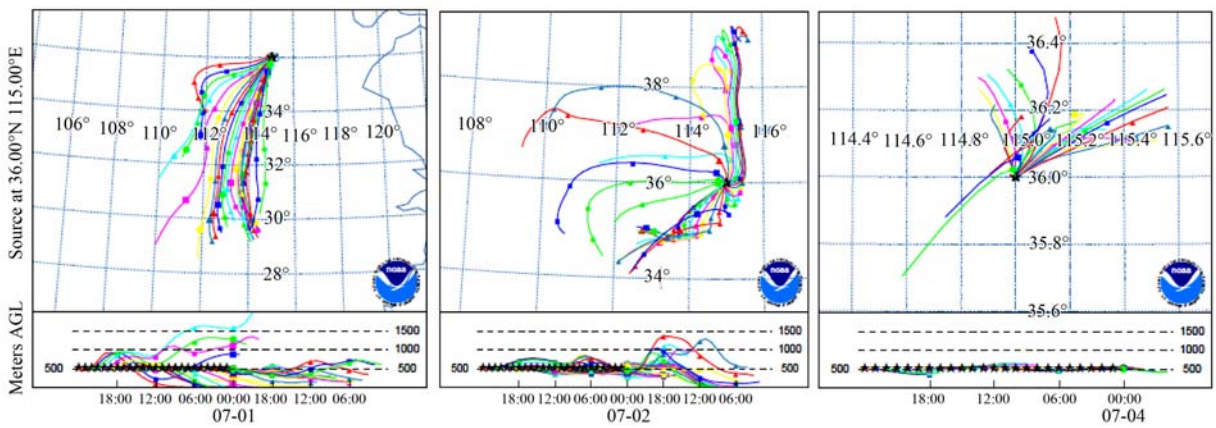


图 5 7 月 1 日、7 月 2 日和 7 月 4 日气团反向轨迹

Fig. 5 Air mass back trajectory on 1th and 2th, 4th July

是来自周边邯郸市等重污染城市钢铁冶炼工业排放的传输^[13],但 Pb-rich 颗粒作为一个人为排放源,保持一个相对稳定的比例,相关性分析表明 Fe-rich、Pb-rich 颗粒之间具有一定的相关性, $R^2 = 0.432$,两者具有一些相似的排放源,表明 Fe 颗粒除

受到人为排放作用外,还可能受到土壤等其他金属颗粒的影响;7 月 2 日气团主要来自北方长距离传输,气团相对清洁,导致颗粒物小时个数显著下降,小时均值仅为 (6425 ± 5220) 个 $\cdot h^{-1}$,OC 颗粒数分数在午后明显上升,dust 和 Fe-rich 颗粒下降,可能

受到当地较新鲜 OC 排放源的二次转化影响及来自东北方向气团长距离传输过程颗粒物的长大老化。

7月4日主要受到来自3个方向的气团控制,分别来自东南海洋清洁气团的远距离传输及部分来自西南及北方,颗粒物数浓度有所下降,小时均值仅为 $(7\,340 \pm 2\,513)$ 个 $\cdot\text{h}^{-1}$,从00:00开始一直到中午左右,EC颗粒占比急剧降低,相反 alkalis (Na-K) 比例迅速增加,可能由于当地正处于玉米等农作物收割农忙高峰时段,受到一次短暂强烈的秸秆等生物质露天燃烧事件^[14],也可能受到东部沿海海盐粗颗粒气团的传输带入;08:00~12:00时间段,Pb-rich颗粒迅速攀升,高达20%左右,表明受到局地人为源的短时剧烈排放,采样点周围(3~4 km)村庄马路边有个露天垃圾焚烧点,很可能与其集中燃烧有关^[15]。

2.3 气溶胶粒子的质谱指纹特征

图6是本研究在夏季光化学反应期间获得的8类颗粒物的平均质谱图。在这8类颗粒物的质谱图中大部分出现 $^{18}\text{NH}_4^+$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{80}\text{SO}_3^-$ 、 $^{96}\text{SO}_4^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 等二次组分的质谱峰,说明获得的颗粒绝大部分都经历了不同程度的二次转化过程。

图6(a)所示为EC颗粒,质谱特征明显,谱图中含有一系列信号较强的元素碳特征信号($m/z = \pm 12n$),其 m/z 主要集中在10~70,且大多数含1~5个碳原子,负质谱图含有明显的 $^{26}\text{CN}^-$ 信号, $^{26}\text{CN}^-$ 作为生物质燃烧的特征离子,表明生物质燃烧源对EC颗粒有一定的贡献。谱图中存在大量的 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 和 $^{80}\text{SO}_3^{2-}$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$,且 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 信号强度明显高于 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$,表明EC颗粒经历了明显的老化过程。

图6(b)所示为OC颗粒,其正质谱图含有一些常见的有机碳峰: $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ ^[16,17]、 $^{29}\text{C}_2\text{H}_5^+$ 、 $^{43}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $^{43}\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 、 $^{63}\text{C}_5\text{H}_3^+$ 、 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ ^[18],其中 $^{43}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $^{43}\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ 是光化学反应生成的SOA特征峰^[19],同时负质谱图中含有很强的 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 和 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 信号,表明OC与EC一样,存在严重老化过程;另外还含有系列元素碳 C_n^+ (n 为1~5),说明OC颗粒的一个重要来源是EC的老化,通过光化学氧化反应转化的二次有机物在EC颗粒上冷凝形成了OC/EC混合物^[20]。

图6(c)所示为dust颗粒,负质谱图具有很强的 $^{46}\text{NO}_2^-$ 信号,表明经历了严重的老化过程,而 $^{35}\text{Cl}^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 信号强度很低,说明颗粒经历长距离

传输时, CaCO_3 等地壳元素优先与 NO_x 发生多相反应生成 $^{46}\text{NO}_2^-$,Sullivan等^[21]在研究亚洲矿尘颗粒大气转化过程时得到了类似的结论;较强的 $^{76}\text{SiO}_3^-$ 和 $^{60}\text{SiO}_2^-$ 、 $^{79}\text{PO}_3^-$ 信号说明Si在土壤地壳颗粒中含量丰富,dust-Si颗粒约占总dust气溶胶粒子的51.00%;正质谱图 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{56}\text{CaO}^+$ 信号强度低,此外还出现 $^{27}\text{Al}^+$ 信号,Al是dust颗粒的主要成分,Al和其他金属的比值常用来识别尘土颗粒^[22]。

Pb-rich颗粒约占总金属颗粒数的27.80%,正质谱图中含有明显的 $^{206}\sim^{208}\text{Pb}^+$ 特征离子信号,负质谱图重要含有较强的 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{35}\text{Cl}^-$ 信号,Pb主要来源于钢铁冶炼等工业排放,Zhang等^[23]也发现上海市富铅颗粒主要来源于工业排放。图7为Pb-rich与Fe-rich颗粒的散点分布情况,两者具有一定的相关性, $R^2=0.423$,表明两者可能具有一些相似的排放源。

图6(e)所示为Fe-rich颗粒,在总金属颗粒中的丰度很高(57.76%),正质谱图中含有明显的 $^{56}\text{Fe}^+$ 信号和较弱的 $^{39}\text{K}^+$ 和 $^{23}\text{Na}^+$ 信号,负质谱图含有较强的 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{35}\text{Cl}^-$ 信号。尽管 Fe^+ 的第一电离能(7.9 eV)高于 K^+ 和 Na^+ (5.1 eV)^[24],Fe的峰面积远高于K和Na,说明Fe在此类颗粒中含量最高。谱图上未发现Al信号,表明土壤尘粒源对富Fe颗粒贡献很小。已知当气团来自西南部邯郸等重污染城市的缓慢传输时,富Fe颗粒数目显著抬升,很可能来自周边钢铁等能源工业的排放。

图6(f)为other-metals颗粒,该气溶胶粒子中含有信号较强的 $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{51}\text{V}^+$ 、 $^{52}\text{Cr}^+$ 、 $^{55}\text{Mn}^+$ 等金属离子峰,同时还含有弱的 $^{24}\text{Mg}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{67}\text{VO}^+$ 信号,而Mg、Al主要来源于土壤矿尘,表明金属粒子部分来自地壳源。含V颗粒主要由重油燃烧如船舶排放产生^[25],站点周边公路有大货车等柴油车经过,很可能来自周边柴油车排放。

图6(g)是alkalis (Na-K)颗粒,正质谱图中 $^{39}\text{K}^+$ 信号非常显著,已有的研究普遍认为钾可作为生物质燃烧的示踪物^[26];其次含有一定强度的 $^{23}\text{Na}^+$,负质谱图含有一些元素碳峰,表明此类气溶胶粒子内部混合了元素碳; $^{26}\text{CN}^-$ 、 $^{42}\text{CNO}^-$ 、 $^{35}\text{Cl}^-$ 信号较明显,很可能受到生物质燃烧与海水溅沫蒸发形成的海盐颗粒共同排放影响。

2.4 气溶胶类型的粒径谱分布

颗粒粒径谱分布情况可反映其光学性质及老化状态,颗粒在大气传输过程中发生复杂的化学反应,导致其粒径差异化。图8是观测期间8种颗粒的粒

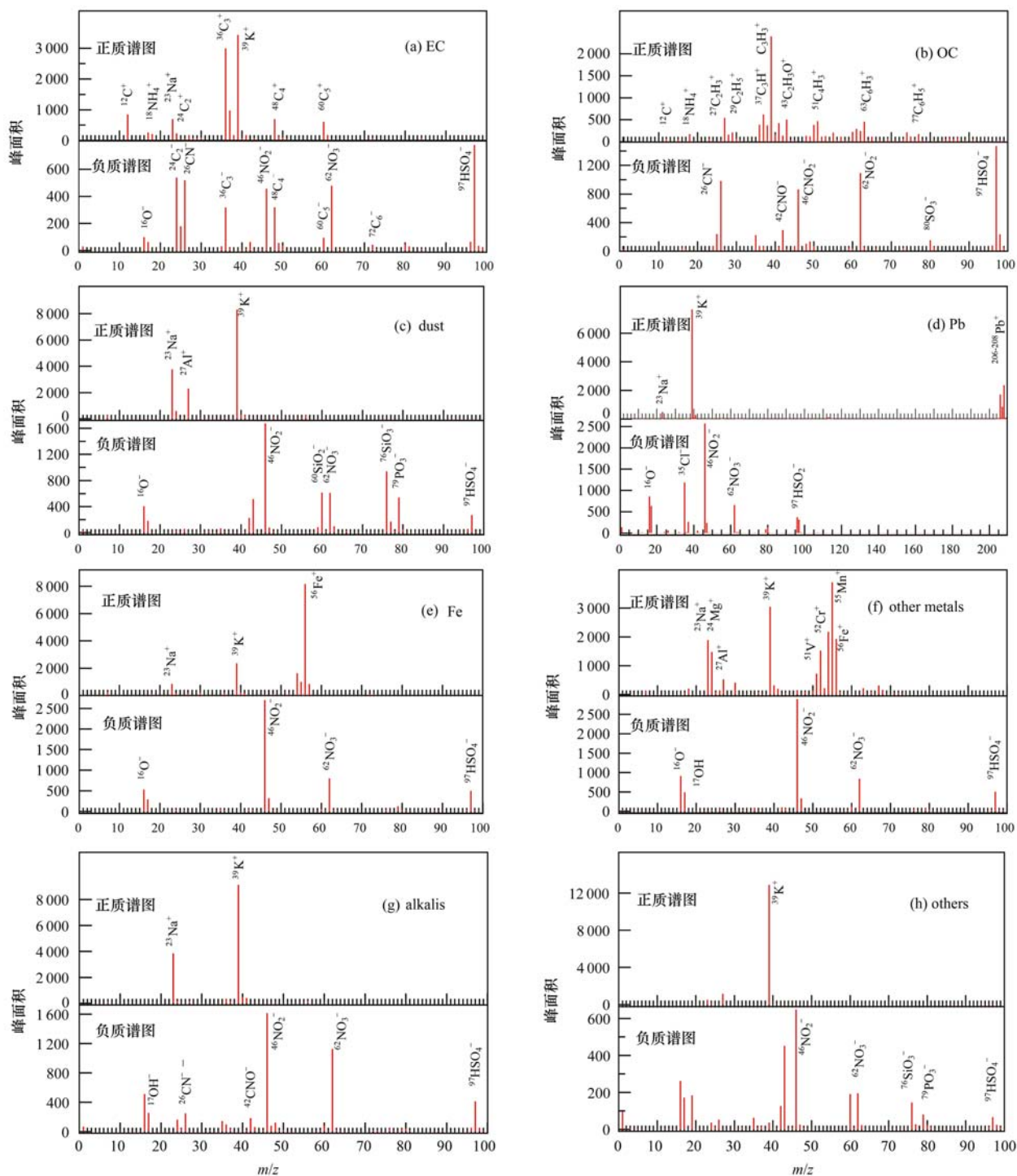


图6 8类颗粒平均质谱

Fig. 6 Average spectra of eight types of particles

径分布情况,由图8(a)可知,颗粒数峰值粒径段约为 $600\text{ nm} < D_p < 1\,000\text{ nm}$,含有颗粒数124 443个,占总颗粒数(230 152个)的54.10%,其中EC颗粒(73 234个)占该粒径段粒子总数(124 443个)的58.90%;OC颗粒在 $300\text{ nm} < D_p < 500\text{ nm}$ 粒径段还有明显的小峰,主要来自一次有机物排放源。

从图8(b)颗粒数比例分布可知,颗粒类型与粒

径相关,为便于分析将颗粒粒径划分为细粒子(凝聚模态)和粗粒子(液滴模态)2种,细粒径段碳质颗粒数(OC + EC)丰度最高,约为70%~80%,且EC颗粒数随着粒径增大,比例减小。其中在 $120\text{ nm} < D_p < 300\text{ nm}$,EC颗粒比例最高,约为60.00%~75.00%,该粒径段气溶胶相对较新鲜,EC作为化石燃料燃烧的示踪物^[27],也有可能来自柴油发动

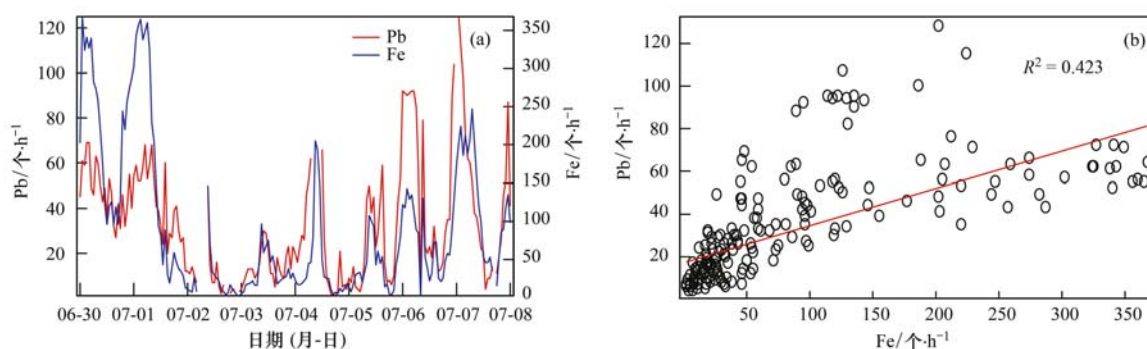


图7 Fe-rich、Pb-rich 颗粒时间序列及相关性分析

Fig. 7 Time Series and correlation analysis of Fe-rich and Pb-rich particles

机燃烧排放的颗粒物^[28],本站点 2 km 范围内有一条较宽的公路,EC 可能来自这条公路上的柴油机车燃油释放的颗粒物;在 $300 \text{ nm} < D_p < 500 \text{ nm}$, OC 颗粒比例显著升高, OC 颗粒数(6 497 个)占 30.90%,而 EC 颗粒数(9 818 个)占该粒径段的粒子总数由 70.00% 下降到 48.70%,主要可能受到当地村道汽车排放源早晚高峰时段短暂强烈影响;随着气溶胶粒子的不断老化,粒径不断增大,在 $500 \text{ nm} < D_p < 800 \text{ nm}$,由于汽车排放影响减弱,OC 颗粒数快速降低,EC 颗粒数比例回升。可以发现,EC 颗粒数比例峰值粒径段小于 EC 颗粒数峰值粒径段。

在粗粒径段,颗粒主要由无机颗粒组成,其中 dust 粒子数比例明显升高,其主要来源于土壤等地壳元素,由于当地乡村道路灰尘较大,很可能受到乡村道路的扬尘影响;在 $800 \text{ nm} < D_p < 1400 \text{ nm}$ 的 Fe-rich、Pb-rich 颗粒数比例平稳升高,Fe-rich 颗粒最高约为 10.00%;相应地随着粒径增大 EC 颗粒数比例减小,可能是 EC 颗粒在传输过程中,由于表面不断被二次组分包裹,达到吸附饱和,导致在大粒径段 EC 颗粒难以生成。

2.5 EC 颗粒子类混合态特征

颗粒物的混合态能够改变其吸光性和表面性质。研究表明, SO_4^{2-} 包裹的 EC 颗粒和 OC 包裹的 OC/EC 颗粒吸光系数增强,吸光能力约为未包裹的 EC 颗粒 3 倍^[29],且理化性质由疏水性向亲水性转化^[30]。为了研究 EC 颗粒混合态特征,选取质谱相对峰面积 relative peak area (RPA) > 0.05 作为识别 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的依据。研究表明,66.20% 和 55.20% EC 颗粒分别与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 形成内混,仅 SO_4^{2-} 吸附型 EC 颗粒数分数为 15.70%,仅 NO_3^- 吸附型 EC 颗粒数分数约为 21.70%。OC、EC 颗粒质谱图中 SO_4^{2-} 信号大于 NO_3^- , Na-K、Fe-rich、Pb-rich、而 dust 等无机离子型颗粒 NO_3^- 信号大于 SO_4^{2-} ,表明 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 生成途径不同, SO_4^{2-} 主要来自于 SO_2 云雾过程的液相氧化反应, NO_3^- 主要来自气态硝酸及前体物的气固分配平衡及阴阳离子反应,Zhang 等^[31]发现广州 90% 碳质颗粒包含 SO_4^{2-} 。 SO_4^{2-} 在无机碳颗粒比例 $< 40.00\%$, NO_3^- 在无机碳颗粒中 $> 80.00\%$ 。图 9(a) 为 ECN、ECS 颗粒 RPA 的日变化趋势,ECN、ECS 均呈现出明显的日变化规律,且具

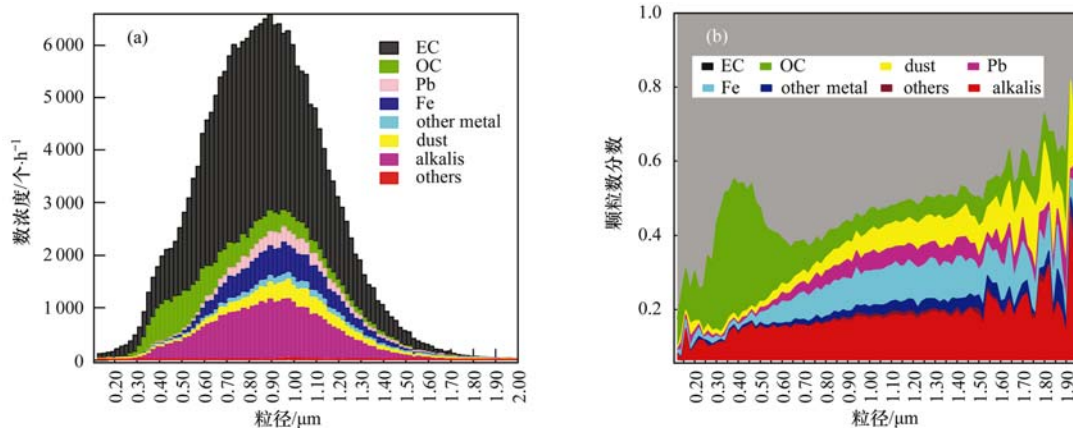


图8 观测期间各类颗粒物颗粒数的粒径数及比例分布

Fig. 8 Size distributions for all types of particles observed during the observation period

有显著的反相关性,ECN 表现为夜间高,白天低,而 ECS 表现为夜间低,白天高,Zhang 等^[32]也得出在冷凝模态(200 ~ 500 nm), SO_4^{2-} 的 RPA 呈现出午后峰

值状态, NO_3^- 白天处于低谷. 通过图 9(b) 的 EC、OC 颗粒日变化,可知两者呈现出非常一致的日变化规律,峰值出现在早晚高峰时段.

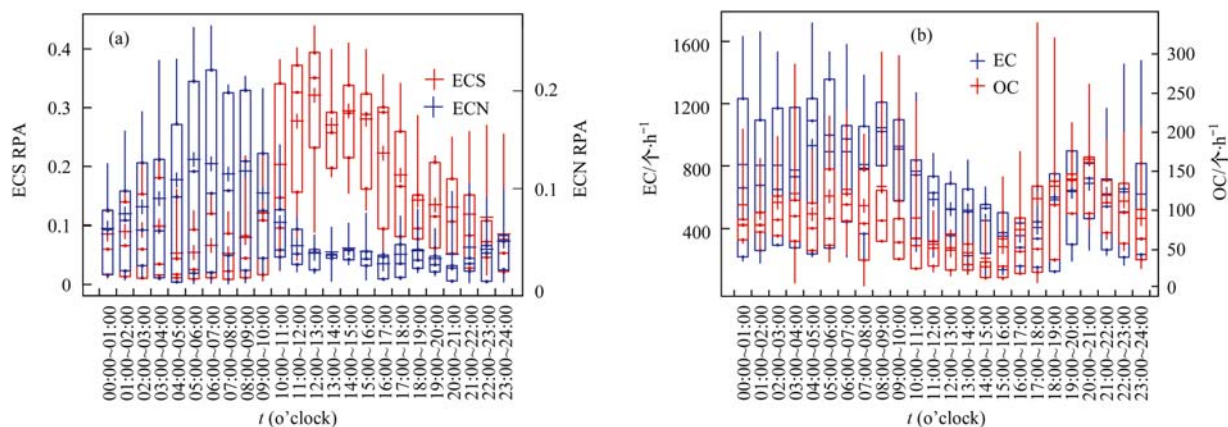


图 9 ECS、ECN 及 EC、OC 颗粒的日变化规律

Fig. 9 Diurnal variations of ECS, ECN and EC, OC particles

入夜后 ECN 粒子在夜间低温高湿的环境下不断积累提高,峰值出现在 06:00 ~ 07:00,这与夜间大气湿度高,边界层降低,颗粒物含水量高,气态 HNO_3 附着在 EC 气溶胶表面同碱金属离子及二次组分发生液相反应有关. 07:00 以后,随着光照增强,大气边界层抬升,吸附的 NO_3^- 颗粒由于扩散稀释显著降低,白天时间段, NO_3^- 受多种转化机制共同影响,白天太阳辐射强烈, NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的光化学反应快速进行,导致白天 ECN 颗粒增加;同时白天高温低湿,半挥发性组分 NH_4NO_3 大量分解,导致吸附在 EC 颗粒的 NO_3^- 数目降低,综合两方面作用导致白天 ECN 数目比例逐渐降低;晚上 20:00 后,大气边界层回落,相对湿度增加, NO_2 经氧化生成的 N_2O_5 气体前体物与 EC 颗粒表面液相水分反应,生成的 HNO_3 发生中和反应,导致 ECN 数目比例又有

所升高. ECS 颗粒比例夜间很低,早上 08:00 后,有一个稳定的增长过程,并于 13:00 ~ 15:00 左右达到峰值,这可能与白天发生强烈二次转化有关,虽然白天边界层抬升,同时光化学反应剧烈,白天 SO_4^{2-} 维持较高浓度可能与 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 的反应有关,主要包括 SO_2 与 $\text{OH}\cdot$ 自由基的光化学反应和 SO_2 在颗粒物表面与 O_3 和 H_2O_2 的反应^[33].

EC 颗粒与 OC 颗粒变化规律基本一致,呈现出两峰一谷的特点,早晚高峰分别出现在 07:00 ~ 09:00、19:00 ~ 21:00. 白天时段,随着温度升高,颗粒扩散稀释作用加强,导致白天数浓度下降,最低值出现 14:00 ~ 16:00. 两者日变化趋势一致,相关性较强,说明可能 OC、EC 颗粒具有一些相似的人为排放源,二次有机物在 EC 表面吸附混合,形成 OC/EC 混合颗粒^[34].

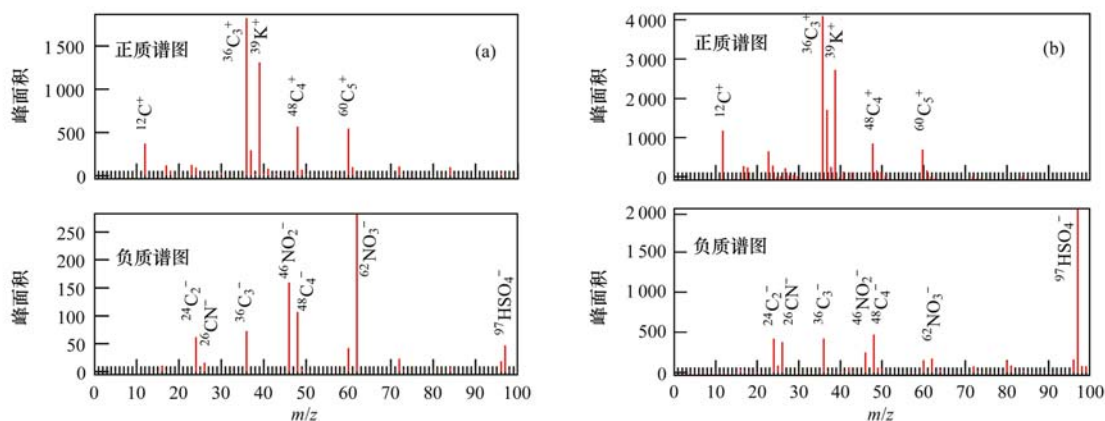


图 10 EC 颗粒子类型颗粒平均质谱

Fig. 10 Averaged mass spectra of EC particle sub type

ECN、ECS 表示硝酸盐、硫酸盐吸附的 EC 颗粒,分别代表着 EC 颗粒在大气中的老化程度差异,图 10 分别是 ECN、ECS 的特征谱图,两者具有相似的特征碎片离子,绝大部分 ECS 特征离子信号强度大于相应的 ECN 离子信号,且 $^{97}\text{HSO}_4^-$ (ECS)/ NO_3^- (ECS)信号比值显著高于对应的 ECN 二者比值,说明 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 吸附的 EC 在大气光化学反应条件下,二次转化剧烈,老化程度严重,代表着低挥发性的老化 EC 颗粒;硝酸盐吸附的 EC 二次转化较轻,老化程度较弱,代表着半挥发性的较新鲜 EC 颗粒。

3 结论

(1)通过与 GAC-IC 测量数据的比对,SPAMS 获得的 4 种组分 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 与 GAC-IC 具有较好的相关性,相关系数为 0.4 ~ 0.6,保证了 SPAMS 测得的数据有效性。

(2)研究期间,大气颗粒物主要分为 8 类,且绝大部分含有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等二次组分,表明曲周夏季大气光化学反应强烈,颗粒经历了不同程度的老化过程或与二次组分进行了不同程度的混合。

(3)采样点位于典型的农村背景地区,但 EC 颗粒丰度最高,占总颗粒数分数的 55.5%,rich-Fe 颗粒数比例为 6%,HYSPLYT 轨迹模型表明颗粒类型和数浓度受到气团区域传输影响较大,体现了华北平原颗粒物具有区域性人为排放源污染特征。

(4)OC、EC 颗粒 SO_4^{2-} 信号大于 NO_3^- ,Na-K、Fe-rich、Pb-rich、dust 等颗粒 NO_3^- 信号大于 SO_4^{2-} ,表明 2 种组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 生成途径不同, SO_4^{2-} 主要由 SO_2 在气溶胶表面发生多相液相反应生成, NO_3^- 由气态 HNO_3 在颗粒表面经过气固分配平衡形成,与离子型颗粒中阳离子结合。

(5)EC 颗粒混合态表明,新鲜的 EC 颗粒排入大气后,其表面不断吸附着 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等二次组分,随着老化程度的不同,逐步演变成老化程度较低的 ECN 和严重老化的 ECS,也可能随着二次有机物的表面吸附,形成 OC/EC 混合态。

致谢:感谢中国农业大学曲周实验室站在试验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Houghton J, Ding Y, Griggs D, *et al.* Climate change 2001: the scientific basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [2] Prather K A. Our current understanding of the impact of aerosols on climate change[J]. ChemSusChem, 2009, **2**(5): 377-379.
- [3] Chapman R S, Watkinson W P, Dreher K L, *et al.* Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 1997, **4**(3-4): 331-338.
- [4] Prather K A, Hatch C D, Grassian V H. Analysis of atmospheric aerosols[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2008, **1**(1): 485-514.
- [5] Hinz K P, Spengler B. Instrumentation, data evaluation and quantification in on-line aerosol mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2007, **42**(7): 843-860.
- [6] Murphy D M. The design of single particle laser mass spectrometers[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2007, **26**(2): 150-165.
- [7] Silva P J, Liu D Y, Noble C A, *et al.* Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local Southern California Species[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(18): 3068-3076.
- [8] Zhang G H, Bi X H, Chan L Y, *et al.* Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **55**: 121-126.
- [9] 牟莹莹,楼晟荣,陈长虹,等. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2071-2080.
- [10] Li L, Huang Z X, Dong J G, *et al.* Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, **303**(2-3): 118-124.
- [11] Dong H B, Zeng L M, Hu M, *et al.* Technical Note: The application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(21): 7753-7791.
- [12] Silva P J, Carlin R A, Prather K A. Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(11): 1811-1820.
- [13] Guo S, Hu M, Wang Z B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(3): 947-959.
- [14] Bi X H, Zhang G H, Li L, *et al.* Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(20): 3447-3453.
- [15] 张雅萍,杨帆,汪明明,等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术研究上海大气重金属(Zn, Cu)污染[J]. 复旦学报(自然科学版), 2010, **49**(1): 51-59.
- [16] Silva P J, Prather K A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2000, **72**(15): 3553-3562.
- [17] Spencer M T, Prather K A. Using ATOFMS to determine OC/EC mass fractions in particles[J]. Aerosol Science and Technology, 2006, **40**(8): 585-594.

- [18] Li L, Li M, Huang Z X, *et al.* Ambient particle characterization by single particle aerosol mass spectrometry in an urban area of Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **94**: 323-331.
- [19] Qin X Y. Characterization of ambient aerosol composition and formation mechanisms and development of quantification methodologies utilizing ATOFMS[D]. San Diego: University of California, 2007.
- [20] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (2nd ed.)[M]. New York: Wiley, 2006. 489-536.
- [21] Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, *et al.* Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(5): 1213-1236.
- [22] Yuan H, Zhuang G S, Li J, *et al.* Mixing of mineral with pollution aerosols in dust season in Beijing: revealed by source apportionment study[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(9): 2141-2157.
- [23] Zhang Y P, Wang X F, Chen H, *et al.* Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(4): 501-507.
- [24] Furutani H, Jung J Y, Miura K, *et al.* Single-particle chemical characterization and source apportionment of iron-containing atmospheric aerosols in Asian outflow[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2011, **116**(D18): D18204, doi: 10.1029/2011JD015867.
- [25] Ault A P, Gaston C J, Wang Y, *et al.* Characterization of the single particle mixing state of individual ship plume events measured at the port of Los Angeles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(6): 1954-1961.
- [26] Hudson P K, Murphy D M, Cziczko D J, *et al.* Biomass-burning particle measurements: characteristic composition and chemical processing[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, **109**(D23): D23S27, doi: 10.1029/2003JD004398.
- [27] Dall'Osto M, Harrison R M. Chemical characterisation of single airborne particles in Athens (Greece) by ATOFMS [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(39): 7614-7631.
- [28] Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis G N, *et al.* Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece [J]. *Environment International*, 2005, **31**(5): 651-659.
- [29] Bond T C, Habib G, Bergstrom R W. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111**(D20): D20211, doi: 10.1029/2006JD007315.
- [30] Rose D, Nowak A, Achtert P, *et al.* Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China-part I: size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(7): 3365-3383.
- [31] Zhang G H, Han B X, Bi X H, *et al.* Characteristics of individual particles in the atmosphere of Guangzhou by single particle mass spectrometry [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **153**: 286-295.
- [32] Zhang G H, Bi X H, He J J, *et al.* Variation of secondary coatings associated with elemental carbon by single particle analysis[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **92**: 162-170.
- [33] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al.* Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **132-133**: 309-321.
- [34] 何俊杰, 张国华, 王伯光, 等. 鹤山灰霾期间大气单颗粒气溶胶特征的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(8): 2098-2104.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行