

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载铜或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗肿内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)

上海夏季 PM_{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源

高雅琴^{1,2}, 王红丽^{1,2*}, 景盛翱², 乔利平^{2*}, 李莉², 朱书慧², 楼晟荣², 陶士康², 冯加良³, 李想^{1,2}, 陈长虹²

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 2. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 有机物是大气细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分, 其来源和组分非常复杂, 是大气科学研究的难点和热点. 本研究定量表征了上海地区夏季 3 个不同功能站点 PM_{2.5} 中 78 种有机组分, 分析了其组成特征及空间差异, 并采用后向轨迹、指示物、特征比值等方法对其来源进行了探讨. 结果表明, 上海西部郊区青浦和徐汇的有机组分检出浓度相近, 约为(317 ± 129) ng·m⁻³, 高于东部沿海. 78 种有机组分中, 脂肪酸类物质的占比最高, 之后依次为左旋葡萄糖、正构烷烃和多环芳烃, 藿烷的占比最低. 基于示踪物比值法初步分析结果表明, 上海地区的颗粒有机物主要来源于汽油车尾气排放, 此外中心城区和西部郊区在观测期间受到了一定程度的生物质燃烧污染, 可能与西北方向的污染输送有关. 就具体组分而言, 在西部郊区青浦, 脂肪酸主要来自于陆生植物排放, 而在东部沿海地区临港, 其还会受到海洋浮游植物和微生物的影响; PAH 特征比值的分析表明煤燃烧和机动车尾气对多环芳烃具有重要贡献. 相关研究结果有助于对上海有机气溶胶的污染特征及来源的深入认识, 为开展颗粒有机物的防治提供一定的基础支撑.

关键词: 颗粒有机物; 组成特征; 空间差异; 源分析; 上海

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-1978-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708197

Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in PM_{2.5} in summertime Shanghai, China

GAO Ya-qin^{1,2}, WANG Hong-li^{1,2*}, JING Sheng-ao², QIAO Li-ping^{2*}, LI Li², ZHU Shu-hui², LOU Sheng-rong², TAO Shi-kang², FENG Jia-liang³, LI Xiang^{1,2}, CHEN Chang-hong²

(1. Department of Environment Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Particulate organic matter (POM) has attracted increasing attention recently due to its great contribution to fine particles (PM_{2.5}) and complex components and sources. In the present study, 78 particulate organic compounds in PM_{2.5} were quantified at three sites in Shanghai during summer; these sites were located in urban (Xuhui), suburban (Qingpu), and coastal (Lingang) areas of the city. Accordingly, the chemical composition and spatial distribution were investigated and sources were explored based on the indicators and diagnostic ratios combined with backward trajectory. The results showed that during the period of observation, the quantified organic matter in the suburban area is about 319 ng·m⁻³, close to the urban area but much higher than that of the coastal areas. Fatty acids were the largest contributors, followed by levoglucosan, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *n*-alkanes, and hopanes. Source analysis based on tracer methods indicates that gasoline vehicle emissions were the main source of POM in Shanghai. Biomass burning from the northeast impacted somewhat on the urban area and western suburbs during the observation period. Terrestrial plant emissions played an important role in the source of fatty acids at Qingpu and Lingang, and emissions of marine phytoplankton and microorganisms were also important for fatty acids at Lingang. Coal combustion and motor vehicle exhaust made an important contribution to PAHs according to an analysis of diagnostic ratios. This study presented the characteristics and sources of POM in summertime Shanghai, which facilitates the development of an effective control strategy on PM_{2.5} pollution.

Key words: particulate organic matter (POM); chemical composition; space differences; source analysis; Shanghai

颗粒有机物 (particulate organic matters, POM) 是大气气溶胶的重要成分^[1], 占大气细颗粒物

收稿日期: 2017-08-23; 修订日期: 2017-10-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21607104); 上海市 2017 年人才发展基金项目 (2017075); 上海市科委扬帆计划项目 (14YF1413200); 上海市科委科技攻关项目 (16DZ1204604); 上海市重大环保科研项目 (2017-02); 国家科技支撑计划项目 (2014BAC22B03)

作者简介: 高雅琴 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气 VOCs 在线监测及其对二次污染的贡献, E-mail: gaoyq16@fudan.edu.cn

* 通信作者, E-mail: wanghl@saes.sh.cn; qiaolp@saes.sh.cn

($\text{PM}_{2.5}$, 空气动力学直径 $< 2.5 \mu\text{m}$) 的 20% ~ 90%^[2,3], 组分和来源非常复杂, 是大气科学研究的难点. 在高度工业化的城市中, POM 是大气细颗粒物的重要贡献者^[4,5], 主要来自各种人为和生物排放源, 如生物质燃烧、餐饮、汽油或柴油内燃机等, 包括一次排放和大气转化二次生成. 无论是一次排放的一次 POM 还是气态前体物原位生成的二次 POM, 一旦排放到大气中, 会发生各种大气化学反应生成具有不同的化学结构和物理性质的化合物^[6-9], 导致 POM 的组成更加复杂, 也使得其对人类健康、生物地球化学循环和净辐射强迫等的影响理解起来更加困难^[10,11], 此外 POM 的组成影响着气溶胶的吸湿性、光吸收和沉降特性^[12-14]. POM 的组成和相对含量受不同排放输入和大气传输的影响, 在时间和空间分布上有很大不同. 因此, POM 组成的分配、气溶胶排放源的影响和老化过程是大气研究的一个重要方向. 许多研究针对不同气溶胶排放源的组成特征的相似和不同之处以及季节性和昼夜变化进行开展^[15-18], 但完全理解这个复杂的问题仍然需要大量的研究工作.

上海是中国特大城市之一, 位于长江三角洲入海口. 随着城市化进程的加快、经济的快速发展和大规模能源消耗, 上海的空气污染不容乐观. Chen 等^[19]通过主成分分析和多元线性回归分析得到, 上海市区和郊区的多环芳烃主要来自地面蒸发、机动车排放、木材和生物质燃烧、煤燃烧等 4 个主要来源. Wang 等^[20]测定了上海城区和背景区东海花鸟岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中 16 种多环芳烃、20 种正构烷烃、10 种藿烷和 12 种甾烷, 并对碳质气溶胶的浓度、组成和来源做了综合性探究, 发现上海城区的多环芳烃、藿烷和甾烷主要来自机动车排放, 正构烷烃主要来自生物源. Cao 等^[5]通过研究浦东城区的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 TSP 中的有机物正构烷烃、多环芳烃和 OC、EC 及其同位素, 发现上海市煤燃烧(41%)和机动车尾气(21%)对碳质气溶胶的贡献最大. 然而, 目前对于上海整个区域的空间分布差异、相应的传输模式以及来源差异的相关研究还有待进一步开展.

本研究在上海从东到西分别选取了东部上风向沿海站、城区源排放密集站以及西部下风向郊区站, 同时采集夏季的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 并分析了其中典型的 78 种有机物; 围绕颗粒有机物的污染特征、空间分布和污染来源, 对比分析了上海城区和郊区颗粒有机物的污染特征及差异, 并采用指示物、特征比值等方法探讨了上海颗粒有机物的来源. 本研究

结果有助于更加深入了解上海颗粒有机物的污染来源.

1 材料与方法

1.1 地点及采样

本研究在夏季典型大气光化学污染期间, 分别在上海城区、西部郊区和东部沿海郊区这 3 个观测点同步开展 $\text{PM}_{2.5}$ 采样. 采样点的分布如图 1 所示, 在文献[21]中有其详细的介绍. 简单来说, 城区站点(XH, 31.170°N , 121.431°E)位于徐汇区, 采样高度约为 15 m. 周围主要排放源为交通、商业和居民活动. 西部郊区站点(QP, 31.136°N , 121.092°E)位于上海市青浦区, 采样高度约 10 m, 周围主要为大量农田和少量住宅, 无明显局地污染源. 由于受东南季风影响, 该站点为上海市大气污染的汇. 东部沿海郊区(LG, 30.881°N , 121.915°E)位于临港新城, 采样高度约 10 m, 周围以住宅为主.

观测时间主要集中在 2014 年 8 月 3 ~ 7 日, 具体采样时间分早晚两个时段, 即 07:30 ~ 19:30 和 19:30 ~ 次日 07:30. 本研究采用流量为 $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的大流量采样器将细颗粒物富集在石英滤膜上, 共获得有效样品 10 组. 滤膜使用前在 450°C 下预处理 5 h, 膜样品采集完毕, 立即在 -20°C 下冷冻, 并及时进行化学分析.

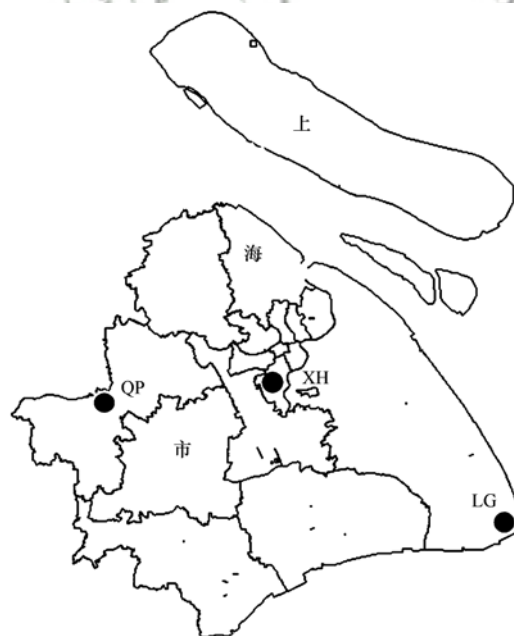


图 1 观测期间 3 个站点的空间分布示意

Fig. 1 Monitoring sites in the present study

1.2 分析方法

本研究中对 $\text{PM}_{2.5}$ 的处理采用的仪器分析方法,

包括碳质组分元素碳 EC、有机碳 OC 和弱极性有机组分的分析。

PM_{2.5}中的有机碳(OC)和元素碳(EC)采用热光法有机碳/元素碳分析仪(DRI 2001A)进行测定,分析协议采用美国 IMPROVE_A 协议,光学校正采用热光反射法(TOR)。

PM_{2.5}中弱极性有机组分的分析方法见文献[22],主要包括样品前处理和气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析两部分。具体而言,取 30 cm² 采样膜放入玻璃瓶中,加入包含 1 000 ng 氘代二十四烷、1 000 ng 氘代脂肪酸和 500 ng 氘代多环芳烃(16 种)的回收率指示物于膜上,放置约 30 min 待其被滤膜充分吸收,以使其在样品中的存在形式与待测物接近。加入 20 mL 二氯甲烷溶剂浸没样品膜,室温下超声抽提 20 min,重复超声提取 3 次,抽提液合并收集入茄形瓶。将抽提液旋转浓缩至约 1 mL (70 r·min⁻¹, 32℃)左右,用塞有石英棉的滴管过滤、转移到 4 mL 样品瓶中(CNW, 德国),用二氯甲烷润洗茄形瓶至少 3 次,直至溶剂透明茄形瓶中无明显残留为止。再用高纯氮气缓缓地吹至近干,而后加入新鲜制备的重氮甲烷衍生其中的游离脂肪酸成对应的酯。然后,加入内标六甲基苯(HMB),正己烷定容后进行 GC-MS 分析,对主要分子标志物如正构烷烃、藿烷、多环芳烃、脂肪酸等进行定量。所用仪器为安捷伦(Agilent)气相色谱-质谱联用仪(7890/5975, GC-MS),色谱柱为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管色谱柱,载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL·min⁻¹。质谱以 EI 模式运行,电子能量为 70 eV。升温程序为:初始温度 60℃,保持 2 min,然后以 5℃·min⁻¹的速率升至 300℃,最后在 300℃下保持 10 min。极性组分左旋葡聚糖的分析采用硅烷衍生化法^[23]。取 15 cm² 采样膜放入玻璃瓶中,加入内标物甲基-β-D-木糖吡喃糖苷(MXP)于膜上,放置约 15 ~ 30 min 待标样被滤膜充分吸收,以使其在样品中的存在形式与待测物接近。加入 20 mL 二氯甲烷与甲醇的混合溶剂(1:1),置于超声仪中室温下超声抽提,重复超声提取 3 次,抽提液全部转移至鸡心瓶中。用旋转蒸发器将抽提液旋转浓缩,再用塞有石英棉的玻璃滴管过滤至反应瓶中。然后,将反应瓶中抽提液用柔和的高纯氮气吹至干,用 N,Q-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺/三甲基氯硅烷(99:1, BSTFA/TMS)在恒温加热器上 75℃下反应 45 min 进行硅烷化衍生处理,然后进行 GC/MS 分析。

本研究共定量了 78 种有机化合物,包括左旋葡聚糖、21 种多环芳烃(PAHs)、19 种 C₁₈ ~ C₃₆ 正构烷烃、10 种 C₂₉ ~ C₃₂ 藿烷、25 种 C₈ ~ C₃₂ 正构烷酸以及 2 种不饱和脂肪酸油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)等共 6 大类化合物。其中,多环芳烃包括:三环的菲(Phe)、蒽(Ant)、蒽烯(Ret),四环的荧蒽(Flu)、醋菲(Ace)、芘(Pyr)、䓑(Chr)、苯并[a]蒽(BaA)、1,3,5-三苯基苯(TPB),五环的苯并[ghi]荧蒽(BghiF)、环戊并[cd]芘(CcdP)、苯并[b+k]荧蒽(BbkF)、苯并[a]荧蒽(BaF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、芴(Per)、二苯并[ah]蒽(DBahA),六环的蒽嵌蒽(Anth)、茚并[123-cd]芘(IcdP)、苯并[ghi]芴(BghiP)和七环的晕苯(Cor)。藿烷有:18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(Ts)、17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm)、17α(H),21β(H)-降藿烷(C29H)、17β(H),21α(H)-降藿烷(βα-C29H)、17α(H),21β(H)-藿烷(C30H)、17β(H),21α(H)-藿烷(βα-C30H)、22S-17α(H),21β(H)-升藿烷(C31H-S)、22R-17α(H),21β(H)-升藿烷(C31H-R)、22S-17α(H),21β(H)-双高藿烷(C32H-S)和 22R-17α(H),21β(H)-双高藿烷(C32H-R)。

1.3 质量控制和质量保证

由于有机物在大气中的含量很低,测量会存在较大误差,因此采用回收率的方法来确定测定的准确度。采用与实际样品相同的方法处理分析野外空白和实验室空白样品,均未检测到目标化合物,回收率指示物 MXP 的回收率范围为 70% ~ 110%,满足环境样品分析的要求。平行样的分析结果显示本方法具有良好的重现性,检测偏差小于 15%,也表明仪器具有良好的精密度。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}中有机物浓度和组成特征

图 2 为观测期间 3 个站点 PM_{2.5} 中 OC、EC 及主要有机物种的变化趋势和组成特征。观测期间,徐汇和青浦站点 OC 的平均质量浓度分别为(6.63 ± 3.29) μg·m⁻³和(6.70 ± 2.71) μg·m⁻³,临港站点 OC 的平均浓度仅为(1.73 ± 1.22) μg·m⁻³,分别可以占到 PM_{2.5} 质量浓度的 23.3%、15.3% 和 9.67%。EC 主要由生物质或化石燃料不完全燃烧产生,是一次人为大气污染很好的指示物^[24]。观测期间徐汇和青浦站点 EC 的平均浓度分别为(3.05 ± 1.21) μg·m⁻³和(3.27 ± 0.94) μg·m⁻³,高于临

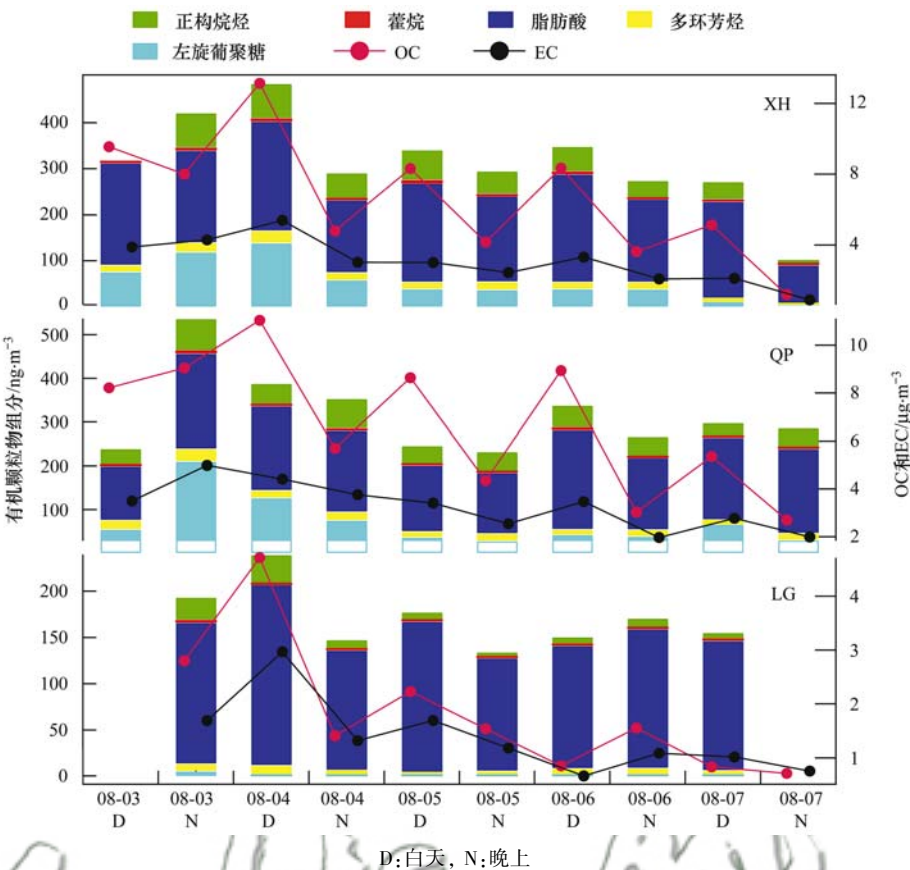
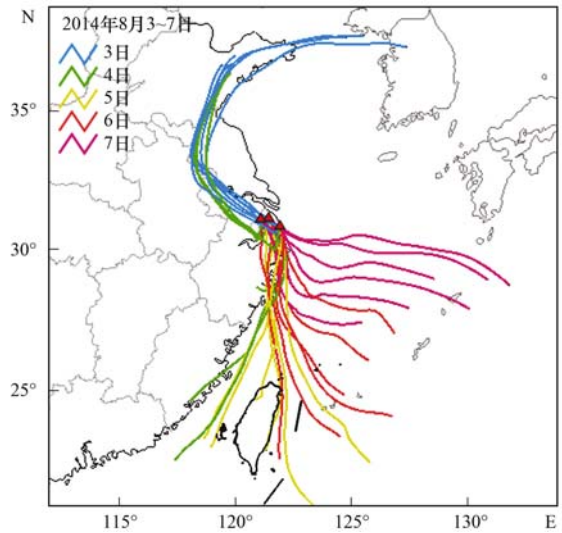


图2 观测期间3个站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC、EC 及主要有机组分的时间序列
Fig. 2 Time series of OC, EC, and detected organic species in $\text{PM}_{2.5}$ during the measurement

港站点的 $(1.34 \pm 0.69) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，这可能主要是由于徐汇和青浦地区机动车尤其是柴油车排放比东部沿海的临港地区更为突出。

为了识别上海颗粒有机物污染的传输模式，对上海3个站点作后向轨迹分析。如图3所示，到达3个受体站点的气团48 h后向轨迹主要来自西北、南和东南方向，分布较为均匀。来自西北方向的气团起源于山东，历经苏-锡-常城市群等中国中东部污染比较严重的地区^[25]，主要发生在8月3~4日。相应地，上海徐汇、青浦和临港这3个站点该方向观测到的颗粒有机物浓度也最高，分别为408、388和200 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。来自东南方向的气团起源于东海，较其他两个方向的气团最为清洁。但由于青浦位于城市下风向，对于夏季以东南季风为主的上海来说，青浦是一个受到严重污染的汇。

OC和可定量有机物浓度都在8月3日晚上或次日白天达到了最大值；由后向轨迹可知该时段内风向主要来自西北方向，上风向苏-锡-常城市群的污染可能对上海有一定影响，同时风速明显降低，气象扩散条件整体变差^[21]。指征生物质燃烧排放的左旋葡萄糖，在城市和西部郊区的浓度上升明显



图例中不同颜色的线代表不同日期的后向轨迹
图3 采样期间3个站点海拔500 m的48 h后向轨迹

Fig. 3 Backward trajectory analysis over 48 h beginning at 500 m altitude at the three sites during the sampling period

(图2)；而上海夏季的生物质燃烧排放是四季中贡献最低的，秋季才是生物质燃烧的高排放、高污染的时期^[26]，也进一步证实了西北风输送的气团对上海本地的影响。

图4为观测期间3个站点PM_{2.5}中主要有机物种的组成特征。从中可知,观测期间青浦站点细颗粒物中定量的78种有机物浓度略高于徐汇站点,平均浓度分别为(319 ± 87.6) ng·m⁻³和(315 ± 95.9) ng·m⁻³,临港站点颗粒有机物浓度最低,平均浓度为(167 ± 30.1) ng·m⁻³。3个站点定量有机物的总质量分别可以占到OC的4.75% (徐汇点)、4.76% (青浦点)和9.65% (临港点)。就可定量有机物的物种组成占比而言,徐汇和青浦站点的主要物种依次为脂肪酸、左旋葡聚糖和正构烷烃,临港站点的主要物种依次为脂肪酸、正构烷烃和多环芳烃,其他物种相对较少。可以明显看到,在临港站

点脂肪酸的贡献远高于其他两个站点,相反地,左旋葡聚糖和正构烷烃的贡献远低于其他两站点,表明临港站点有不同于其他两站点的有机颗粒物来源或传输途径。徐汇站点和青浦站点之间仍存在一定差异。相对于青浦站点而言,徐汇站点的藿烷、正构烷烃和脂肪酸的浓度贡献更高而左旋葡聚糖和多环芳烃的浓度贡献较低。徐汇站点藿烷的占比是其他站点的两倍,藿烷虽然在颗粒物中占比非常低,但是非常好的机动车排放示踪物,进一步证实了徐汇城区站点周围大量的机动车尾气排放对细颗粒物中藿烷和正构烷烃有重要贡献^[22,24],而青浦站点相对来说受到生物质燃烧源排放的影响更大。

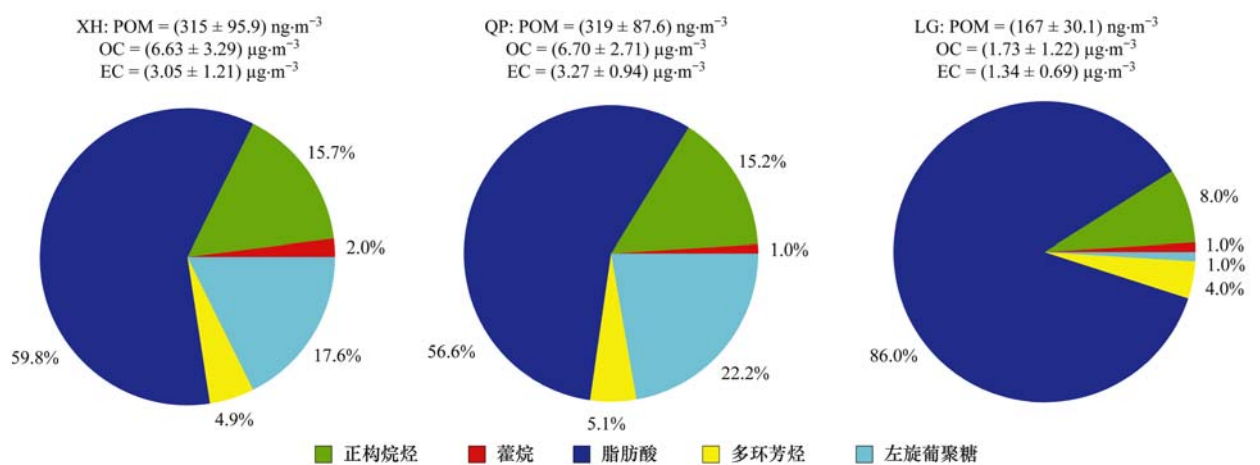


图4 观测期间3个站点PM_{2.5}中主要有机物种的组成特征

Fig. 4 Composition of detected organic species in PM_{2.5} during the measurement period

2.2 脂肪酸

脂肪酸是可定量有机组分中最丰富的物质,临港站点脂肪酸的占比高达86.0%,另外两个站点的脂肪酸占比为56%~60%左右。本研究中定量的脂肪酸包括C₈~C₃₂的正构烷酸以及不饱和脂肪酸油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)。高分子量的正构烷酸(HMW, > C₂₀)主要由陆生高等植物排放;低分子量的脂肪酸(LMW, < C₂₀)的来源较为多样,主要有维管植物、微生物、海洋浮游植物以及餐饮等的排放^[27,28]。研究表明中国餐饮会排放大量亚油酸和油酸^[29]。此外,机动车和工业排放对大气颗粒物中的正构烷酸有一定的贡献^[24]。LMW/HMW脂肪酸的浓度比值可以用来指征脂肪酸的主要来源^[27]。图5为LMW/HMW脂肪酸比值在不同站点间的对比。可以看到,LMW/HMW脂肪酸在徐汇城区站点和西部青浦郊区站点分别为11.7 ± 4.70和7.00 ± 2.00,低于北京的城市站点(PKU, 16.9 ± 7.23)和郊区站点(Yufa, 17.2 ± 10.0)的比值^[27];但明显高

于背景地区泰山(Mt. Tai)气溶胶中LMW/HMW脂肪酸的比值(1.00 ± 0.80)^[30]以及印度(India)金奈气溶胶中的LMW/HMW脂肪酸浓度比值(5.30 ± 1.80)^[31]。说明上海在一定程度上受到了微生物、海洋以及餐饮等人为排放源的污染。临港作为一个沿海郊区站点,LMW/HMW脂肪酸的比值高达20.4 ± 6.20,是徐汇城区站点的两倍之高,从东部沿海到西部郊区,比值呈明显下降趋势。由此可以推断上海夏季从东部沿海到西部郊区,受到来自海

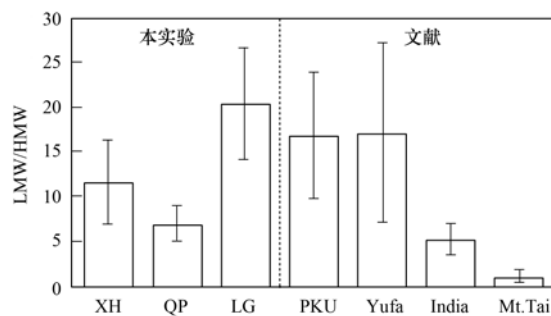


图5 LMW/HMW脂肪酸比值在不同站点间的对比

Fig. 5 Comparison of LMW/HMW ratios of fatty acid at different sites

洋的浮游植物和微生物等排放的有机酸的贡献在逐渐减小，而陆生高等植物对环境颗粒物的贡献在逐渐增加。

2.3 正构烷烃和藿烷

如表 1 所示，城区徐汇、西部郊区青浦和东部沿海临港这 3 个站点总定量正构烷烃的平均浓度分别是 (52.6 ± 19.5) 、 (47.9 ± 12.3) 和 $(13.3 \pm 8.00) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这 3 个站点的正构烷烃的最高平均浓度与 OC、EC 的峰值出现时间一致，都在 8 月 3 日或 8 月 4 日。由图 3 后向轨迹分析可知，这两日的风向为西北风，因此与严重的污染过程相关的碳质气溶胶烟羽，可能与来自西北方向的污染输送有关。本研究城区/西部郊区总定量正构烷烃的平均浓度与 Feng 等^[22]在冬季测定的浓度相比较低，但略高于 Cao 等^[5]和 Feng 等^[22]在上海夏季测定的平均浓度。徐汇和青浦站点的正构烷烃浓度水平为北京地区^[22,24]的 2~3 倍左右，与 Feng 等^[22]的研究结果相符。

PM_{2.5} 中 C₁₈~C₃₆ 正构烷烃的浓度如图 6 所示。可以看出，3 个站点测量的正构烷烃呈现奇数碳优势，峰值为 C₂₉（平均浓度 $7.10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ），其次是 C₂₇、C₃₁。与之前上海^[11]及北京^[24]等其他国内地区的研究中有相似趋势。碳优势指数（CPI），即奇数碳和偶数碳正构烷烃的浓度比值，一般可用于评估生物源和人为源的相对优势。CPI 值接近于 1 表示主要是人为源如石油，10 左右为生物源。在本次观测期间，3 个站点的 CPI 值均在 1.5 左右（图 7），与 Cao 等^[5]的结果（平均值 1.33）相近。上海夏季 3 个站点相对较低的 CPI 值表明，不管是在上海城区还是郊区，人为源如机动车排放、煤燃烧等是颗粒物有机物的主要一次排放源。

最大浓度碳指数(C_{max})是指在正构烷烃同系物

中浓度最高的烷烃碳数目，是另一种评价生物源和人为源对颗粒有机物相对贡献大小的方法。低 C_{max} 值表示石油渣油的相对贡献较大，高 C_{max} 值表示生物源的贡献相对较高^[2,32]。具体来说，相关研究发现 C_{max} 在 C₂₀附近时一般来自化石燃料燃烧，C₂₁ 为机动车尾气排放，C₂₃ 为居民燃煤排放，C₂₉、C₃₁、C₃₃ 附近，为生物源颗粒物如植物碎屑、生物质燃烧等^[33]。本研究中 C_{max} 为 C₂₉，C₂₅~C₃₁ 都有较高浓度，与其他类似研究相一致^[20,24,27,34]，但不同于上海冬季的 C_{max}（C₂₃或 C₂₄）^[22]。由此可见，夏季上海生物源对上海大气颗粒有机物的贡献相对冬天来说更加显著。此外，由图 6 可知，C₂₁~C₂₅ 的正构烷烃在徐汇的浓度高于青浦和临港。同样地，机动车排放最丰富的藿烷 C₂₉H 和 C₃₀H^[24] 在徐汇、青浦、临港这 3 个站点呈现依次降低的趋势（图 6），呈现明显的城市人为源排放特征，说明徐汇受到人为源机动车的影响更加明显。

表 1 观测期间 3 个站点总定量正构烷烃的平均浓度

Table 1 Average concentration of detected *n*-alkanes at the three sites during the measurement period

地点	总定量正构烷烃的平均浓度/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	文献
徐汇	52.6 ± 19.5 (夏季)	本研究
青浦	47.9 ± 12.3 (夏季)	本研究
临港	13.3 ± 8.00 (夏季)	本研究
徐汇	(22 ± 10) (夏季) / (149 ± 107) (冬季)	[22]
青浦	(28 ± 15) (夏季) / (133 ± 35) (冬季)	[22]
浦东	32.2 (夏季)	[5]
北京	$95.8 \sim 132$ (夏季)	[22]

2.4 多环芳烃

徐汇、青浦和临港这 3 个站点 PM_{2.5} 中的 $\sum \text{PAHs}$ 平均质量浓度分别为 (15.3 ± 5.80) 、 (16.9 ± 4.80) 和 $(0.17 \pm 0.10) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 $\sum \text{PAHs}$

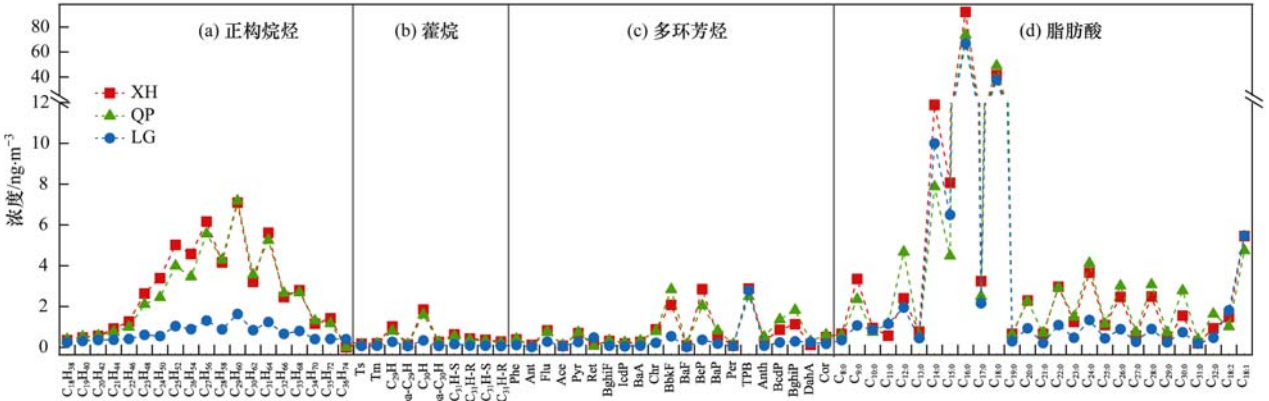


图 6 观测期间 3 个站点定量各有机物种的浓度

Fig. 6 Concentrations of detected organic species at the three sites during the measurement period

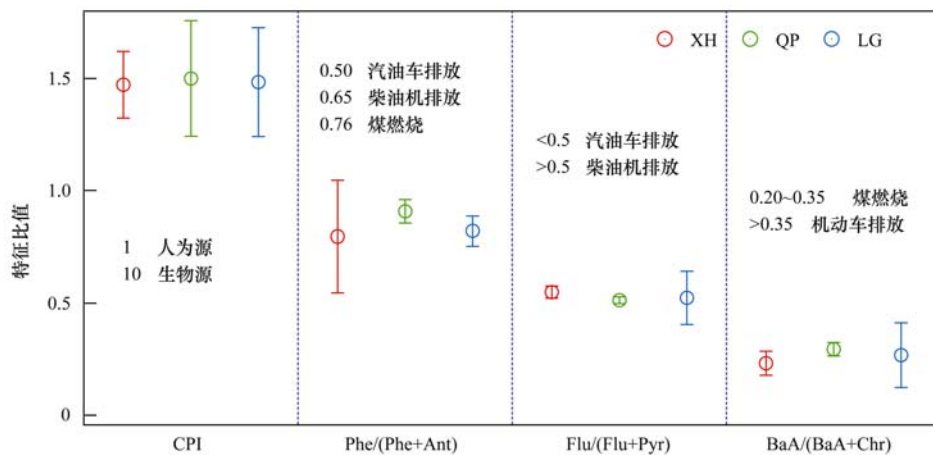


图 7 正构烷烃碳优势指数 (CPI) 和多环芳烃的特征比值

Fig. 7 Carbon preference index (CPI) and diagnostic ratios of PAHs at the three sites

质量浓度在青浦有最高值, 徐汇略小于青浦, 而临港有最低值. $\sum$ PAHs 浓度峰值与正构烷烃、OC、EC 一致, 出现在 8 月 3 ~ 4 日之间 (图 2). 本研究徐汇和青浦的多环芳烃浓度高于之前上海的相关研究结果^[5,22], 也高于其他国内外城市如香港、西班牙瓦伦西亚和美国洛杉矶等^[5], 说明上海的细颗粒物中多环芳烃污染较为严重.

就具体组分而言 (图 6), TPB、BeP 和 BbkF 在徐汇和青浦站点占主要地位, 其次是 BghiP、IcdP 等. 在徐汇站点, 质量浓度大小排序为 TPB ($2.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > BeP ($2.85 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > BbkF ($2.08 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 占比分别为 18.8%、18.6% 和 13.6%; 在青浦站点, 质量浓度大小排序为 BbkF ($2.83 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > TPB ($2.49 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) > BeP ($2.04 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 占比分别为 16.8%、14.8% 和 12.1%. 对于临港站点, TPB 的质量浓度 ($2.78 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 远高于其他多环芳烃, 占多环芳烃总量的 41.9%,

其次是 BbkF ($0.54 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、Ret ($0.48 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 等.

本研究使用 Phe/(Phe + Ant)、Flu/(Flu + Pyr)、BaA/(BaA + Chr) 等特征比值来识别多环芳烃的来源^[4,19,20]. 其中, Phe/(Phe + Ant) 在 0.50 左右为汽油车排放, 0.65 左右为柴油车排放, 0.76 左右主要为煤燃烧^[35]; Flu/(Flu + Pyr) 大于 0.5 主要来自于柴油发动机排放, 小于 0.50 主要为汽油车排放^[36]; BaA/(BaA + Chr) 在 0.20 ~ 0.35 之间为煤燃烧, 大于 0.35 为机动车排放^[37]. 如图 7 所示, 上海 3 个站点的 Phe/(Phe + Ant) 比值均大于 0.80, 说明上海多环芳烃的主要来源为煤燃烧. 此外, Flu/(Flu + Pyr) 比值均大于 0.50, BaA/(BaA + Chr) 比值在 0.20 ~ 0.35 之间, 与 Wang 等^[20]的研究结果相似, 表明上海地区煤燃烧和机动车尾气对多环芳烃具有重要贡献.

颗粒有机物的来源可以通过茚并[123-cd]芘和

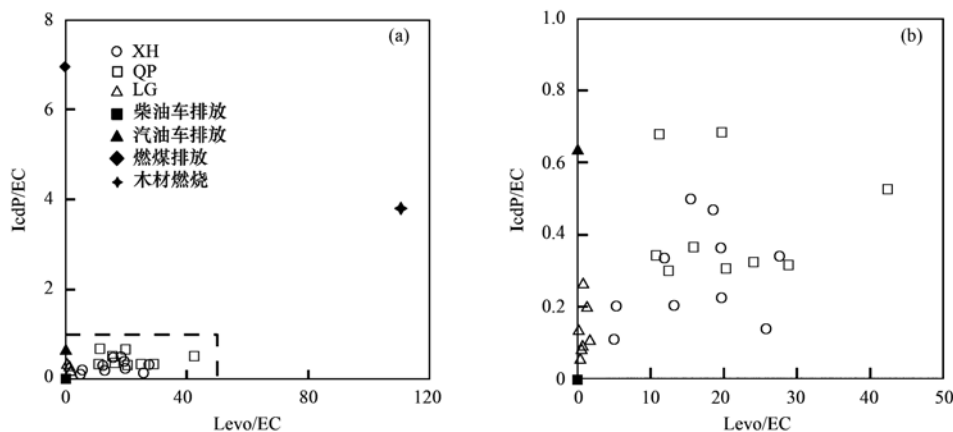


图 (a) 黑虚线方框内的图放大如图 (b) 所示, IcdP: 茚并[123-cd]芘, Levo: 左旋葡聚糖

图 8 3 个站点 IcdP/EC 和 Levo/EC 的比值与源排放的比较

Fig. 8 Comparison of IcdP/EC and Levo/EC at the three sites with source emissions

EC 的比值 (IcdP/EC) 与左旋葡聚糖和 EC 的比值 (Levo/EC) 作初步的简单解析^[24]。源谱相关研究发现, 柴油车、汽油车、燃煤、木材燃烧 4 种源排放的颗粒物中 IcdP/EC 的比值分别为 0、0.63、6.95、110.52, 只有木材燃烧排放的颗粒物中含有左旋葡聚糖, Levo/EC 的比值为 110.5。图 8 将徐汇、青浦和临港这 3 个站点环境大气颗粒物中 IcdP/EC 和 Levo/EC 比值与上述 4 个源进行了比较。从中可以看出, 3 个站点都与汽油车排放相近, 表明 3 个站点均受到汽车尾气的影响, 与北京市区与郊区的研究结果相似^[24]。但是, 青浦站点有几个比值略高于机动车排放的值, 说明青浦也受到轻微的燃煤排放影响。从图 8 中还可以明显看到, 徐汇和青浦的 Levo/EC 比值大多数集中在 10~30 之间, 而临港的 Levo/EC 比值均在 5 以下, 表明徐汇和青浦都一定程度上受到了生物质燃烧的影响, 而临港受到的影响非常小, 与前文的分析结果一致。

3 结论

(1) 上海夏季从西到东 3 个典型地区大气细颗粒物中可定量有机物的平均浓度分别是青浦 (319.3 ± 87.6) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、徐汇 (315.1 ± 95.9) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和临港 (167.3 ± 30.1) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 徐汇和青浦浓度水平较临港高。

(2) 上海夏季大气细颗粒物中可定量有机组分主要包括脂肪酸、正构烷烃、左旋葡聚糖、多环芳烃及藿烷; 其中脂肪酸占总可定量有机组分的 56%~86%, 是最主要的组分; 其次是正构烷烃及左旋葡聚糖。3 个站点可定量有机组分组成存在一定差异, 徐汇和青浦站点的主要有机颗粒物组分依次为脂肪酸、左旋葡聚糖和正构烷烃, 临港站点的主要组分依次为脂肪酸、正构烷烃和多环芳烃, 其他组分相对较少。临港站点脂肪酸的相对贡献远高于其他两个站点, 其他组分的相对质量贡献明显较其他两个站点低; 徐汇城区站点藿烷的相对贡献是其他两个站点的 2 倍; 徐汇城区以及青浦站点左旋葡聚糖质量相对贡献在 20% 左右, 远高于临港站点的 1.0%。

(3) 基于示踪物比值法的初步分析结果表明上海地区的颗粒有机物主要来源于汽油车尾气排放, 此外城区和西部郊区在观测期间受到了一定程度的生物质燃烧污染, 可能与西北方向的污染输送有关。就具体组分而言, 在西部郊区青浦, 脂肪酸主要来自陆生植物排放, 而在东部沿海地区临港,

其还会受到海洋浮游植物和微生物的影响; 煤燃烧和机动车尾气对多环芳烃具有重要贡献; 机动车排放对城区贡献更大。本研究关于上海有机气溶胶污染特征及来源的探讨, 能够为开展颗粒有机物的防治提供一定的基础支撑。

参考文献:

- [1] Salvador C M, Ho T T, Chou C C K, *et al.* Characterization of the organic matter in submicron urban aerosols using a thermo-desorption proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (TD-PTR-TOF-MS) [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **140**: 565-575.
- [2] Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(1): 51-67.
- [3] Willoughby A S, Wozniak A S, Hatcher P G. Detailed source-specific molecular composition of ambient aerosol organic matter using ultrahigh resolution mass spectrometry and ¹H NMR [J]. *Atmosphere*, 2016, **7**(6): 79.
- [4] Mikuška P, Krůmal K, Večeřa Z. Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **105**: 97-108.
- [5] Cao J J, Zhu C S, Tie X X, *et al.* Characteristics and sources of carbonaceous aerosols from Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(2): 803-817.
- [6] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al.* VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8815-8832.
- [7] Yuan B, Shao M, De Gouw J, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117** (D24): D24302.
- [8] Ji Y M, Zhao J, Terazono H, *et al.* Reassessing the atmospheric oxidation mechanism of toluene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, **114** (31): 8169-8174.
- [9] Ng N L, Kroll J H, Chan A W H, *et al.* Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7** (14): 3909-3922.
- [10] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(4): 1053-1123.
- [11] Lv Y, Li X, Xu T T, *et al.* Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere: sorption mechanism and source contributions to respiratory deposition [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(5): 2971-2983.
- [12] Tang X, Zhang X S, Wang Z W, *et al.* Water-soluble organic carbon (WSOC) and its temperature-resolved carbon fractions in atmospheric aerosols in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **181**: 200-210.
- [13] Violaki K, Sciare J, Williams J, *et al.* Atmospheric water-soluble organic nitrogen (WSON) over marine environments: a

- global perspective[J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(10): 3131-3140.
- [14] Matsumoto K, Ishii Y, Kim S, *et al.* Volatility of water-soluble organic carbon in ambient aerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, **67**: 38-47.
- [15] Mancilla Y, Herckes P, Fraser M P, *et al.* Secondary organic aerosol contributions to PM_{2.5} in Monterrey, Mexico: temporal and seasonal variation[J]. *Atmospheric Research*, 2015, **153**: 348-359.
- [16] Liu Y Z, Jia R, Dai T, *et al.* A review of aerosol optical properties and radiative effects[J]. *Journal of Meteorological Research*, 2014, **28**(6): 1003-1028.
- [17] Ding X, He Q F, Shen R Q, *et al.* Spatial distributions of secondary organic aerosols from isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and aromatics over China during summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(20): 11877-11891.
- [18] Hayes P L, Ortega A M, Cubison M J, *et al.* Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 calnex campaign[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(16): 9233-9257.
- [19] Chen Y J, Feng Y L, Xiong S C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **172**(1-4): 235-247.
- [20] Wang F W, Lin T, Li Y Y, *et al.* Comparison of PM_{2.5} carbonaceous pollutants between an urban site in Shanghai and a background site in a coastal East China Sea island in summer: concentration, composition and sources[J]. *Environmental Science Processes & impacts*, 2017, **19**(6): 833-842.
- [21] 王红丽. 上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [22] Feng J L, Hu M, Chan C K, *et al.* A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(21): 3983-3994.
- [23] Feng J L, Guo Z G, Chan C K, *et al.* Properties of organic matter in PM_{2.5} at Changdao Island, China—A rural site in the transport path of the Asian continental outflow[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(9): 1924-1935.
- [24] 郭松. 分子示踪法解析生物源和人为源二次有机气溶胶[D]. 北京: 北京大学, 2011.
- [25] Fu X, Wang S, Zhao B, *et al.* Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **70**(70): 39-50.
- [26] Feng J L, Li M, Zhang P, *et al.* Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 614-622.
- [27] Yang F, Kawamura K, Chen J, *et al.* Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 166-175.
- [28] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [29] Hou X M, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(18): 3251-3262.
- [30] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al.* Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 863-872.
- [31] Fu P Q, Kawamura K, Pavuluri C M, *et al.* Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of primary emissions and secondary photooxidation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(6): 2663-2689.
- [32] Simoneit B R T. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1985, **22**(3-4): 203-233.
- [33] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(13): 2700-2711.
- [34] Lyu Y, Xu T T, Yang X, *et al.* Seasonal contributions to size-resolved *n*-alkanes (C₈-C₄₀) in the Shanghai atmosphere from regional anthropogenic activities and terrestrial plant waxes[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1918-1928.
- [35] Fernández P, Carrera G, Grimalt J O, *et al.* Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(15): 3261-3267.
- [36] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(13): 2895-2921.
- [37] Simcik M F, Eisenreich S J, Liou P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(30): 5071-5079.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)