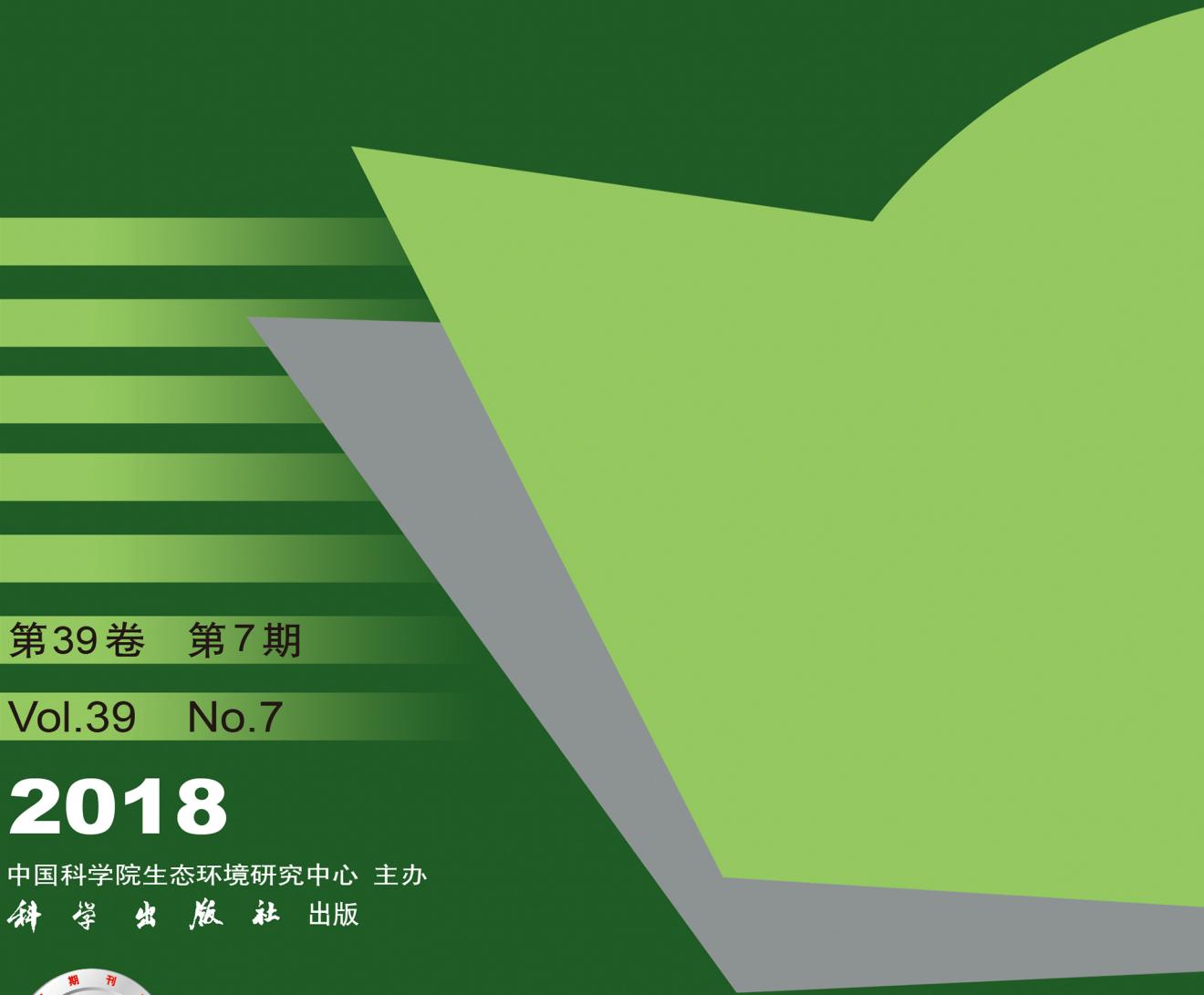


环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE



第39卷 第7期

Vol.39 No.7

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

近20年来中国典型区域PM _{2.5} 时空演变过程	罗毅, 邓琼飞, 杨昆, 杨扬, 商春雪, 喻臻钰 (3003)
西安市PM _{2.5} 健康损害价值评估	魏国茹, 史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析	江琪, 王飞, 孙业乐 (3022)
南京北郊秋季PM _{2.5} 碳质组分污染特征及来源分析	徐足飞, 曹芳, 高嵩, 鲍孟盈, 石一凡, 章炎麟, 刘晓妍, 范美益, 张雯淇, 卞航, 刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气PM _{2.5} 化学组成特征比较	梁林林, 孙俊英, 张养梅, 刘畅, 徐婉筠, 张根, 刘旭艳, 马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节PM _{2.5} 中碳组分特征及来源解析	张蕾, 姬亚芹, 张军, 王士宝, 李越洋, 赵静琦, 张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应	黄聪聪, 马娟, 郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量	李鹏志, 李茜, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源	叶艾玲, 程明超, 张璐, 何秋生, 郭利利, 王新明 (3075)
杭州地区大气CO ₂ 体积分数变化特征及影响因素	浦静姣, 徐宏辉, 姜瑜君, 杜荣光, 齐冰 (3082)
典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征	景盛翱, 王红丽, 朱海林, 杨强, 卢滨, 夏阳, 余传冠, 陶士康, 李莉, 楼晟荣, 黄成, 唐伟, 井宝莉 (3090)
地市级工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状: 以秦皇岛市为例	胡旭睿, 虎啸宇, 王灿 (3096)
青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价	郭斌, 么瑞静, 张硕, 马磊, 康汇, 王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究	黄成, 胡磬遥, 鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价	田春晖, 杨若籽, 吉丽扎尔·依力哈木, 钱新, 王金花, 李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析	石栋奇, 卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季pCO ₂ 及其影响因素	罗佳宸, 毛瑢, 李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素	寇永朝, 华琨, 李洲, 李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径	李立青, 刘雨情, 杨佳敏, 王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系	杨丽, 张玮, 尚光霞, 张军毅, 王丽卿, 魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系	李蕊, 陈光杰, 康文刚, 陈丽, 王教元, 陈小林, 刘园园, 冯钟, 张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水界面的影响	王永平, 谢瑞, 晁建颖, 姬昌辉, 于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响	徐德福, 潘潜澄, 李映雪, 陈晓艺, 王佳俊, 周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能	张兰河, 高伟国, 陈子成, 张海丰, 王旭明 (3194)
Fe/Cu 双金属活化过硫酸盐降解四环素的机制	李晶, 鲍建国, 杜江坤, 冷一非, 孔淑琼 (3203)
铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制	康丽, 刘文, 刘晓娜, 刘宏芳, 李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响: 共沉淀法与机械物理混合法	仲艳, 王建燕, 陈静, 张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响	陆宇琴, 刘金梦, 王新华, 李秀芬, 李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求	李冬, 曹美忠, 郭跃洲, 梅宁, 李帅, 张杰 (3247)
基质浓度对 ABR 反应器 SAD 协同脱氮除碳效能影响	张敏, 姜滢, 汪瑶琪, 韦佳敏, 陈重军, 沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除	付炳炳, 潘建新, 马景德, 王丰, 吴海珍, 韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性	高春娣, 孙大阳, 安冉, 赵楠, 焦二龙, 祝海兵 (3271)
基于高通量测序的 SBR 反应器丝状膨胀污泥菌群分析	洪颖, 姚俊芹, 马斌, 徐双, 张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响	苏润华, 丁丽丽, 任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响	张千, 吉芳英, 付旭芳, 陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较	孙秀玥, 唐珠, 杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性	蔡茜, 何腾霞, 冶青, 李振轮 (3314)
PFOS 前体物质(PrefOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性	赵淑艳, 周涛, 王博慧, 梁田坤, 柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布	蔡萍萍, 宁卓, 何泽, 张敏, 石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征	王瑞宏, 贾彤, 曹苗文, 柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险	郭颖, 李玉冰, 薛生国, 廖嘉欣, 王琼丽, 吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素	李珊, 李启权, 王昌全, 张浩, 肖怡, 唐嘉玲, 代天飞, 李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性	赵晶晶, 贡璐, 安申群, 李杨梅, 陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系	安申群, 贡璐, 李杨梅, 陈新, 孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响	朱毅, 孙国新, 陈正, 胡莹, 郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析	胡雪芳, 田志清, 梁亮, 陈俊德, 张志民, 朱祥民, 王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估	赵辉, 郑有飞, 魏莉, 关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析	程楠, 谢青, 樊宇飞, 王永敏, 张成, 王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性	时红蕾, 王晓昌, 李倩 (3434)
COD/SO ₄ ²⁻ 对青霉素菌渣厌氧消化影响	强虹, 李玉友, 裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征	何品晶, 蒋宁羚, 徐贤, 韦顺艳, 邵立明, 吕凡 (3452)
兽用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH ₃ 挥发的影响	庞炳坤, 张敬沙, 吴杰, 李志琳, 蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141)	《环境科学》征稿简则(3202)
信息(3229, 3433, 3451)	

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析

江琪¹, 王飞², 孙业乐^{3*}

(1. 国家气象中心, 北京 100081; 2. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 3. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 霾的形成发展与细颗粒物化学组分变化紧密相关。本文利用颗粒物化学组分监测仪(ACSM)、黑碳仪等对河北香河夏季亚微米气溶胶(PM_1)化学组分、来源及其演变规律进行详细分析。结果表明, PM_1 平均占到 $PM_{2.5}$ 的约 71%, PM_1 主要分布在 $20 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 间; 观测期间有显著的秸秆燃烧事件, 秸秆燃烧时段 PM_1 质量浓度显著升高, 其中有机物质量分数迅速升高, 平均约占到 47%; 秸秆燃烧使得大气气溶胶由弱碱性转变为弱酸性; 整个观测期间, 正交矩阵因子分解法(PMF)共识别出 4 类有机气溶胶, 分别为两种一次有机气溶胶(类烃类有机气溶胶和生物质燃烧有机气溶胶)和两种二次有机气溶胶(低挥发、高氧化性的有机气溶胶和低氧化、半挥发性的有机气溶胶), 有机气溶胶氧化程度较高。其中二次有机气溶胶的贡献远大于一次有机气溶胶, 平均占到有机物的 ~69%, 而去除秸秆燃烧时段后 PMF 结果中未解析出生物质燃烧有机气溶胶。

关键词: 颗粒物化学组分监测仪(ACSM); PM_1 ; 化学组分; 有机气溶胶; 正交矩阵因子分解法; 秸秆燃烧

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3022-11 DOI: 10.13227/j.hjkx.201712083

Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province

JIANG Qi¹, WANG Fei², SUN Ye-le^{3*}

(1. National Meteorological Centre, Beijing 100081, China; 2. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China;
3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Haze formation is closely related to the chemical composition of fine particles. An aerosol chemical speciation monitor (ACSM), aethalometer, etc. were used to investigate the chemical components, source, and evolution of submicron particles at Xianghe, a suburban site located between the megacities of Beijing and Tianjin from May 31 to June 30, 2013. The results suggest that the air quality in Xianghe has suffered severe deterioration, which is imminent to improve air quality and pollution. On average, PM_1 accounted for ~71% of $PM_{2.5}$ and PM_1 distributed in $20 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ mainly. Organic aerosols had a high degree of oxidation. Significant straw burning events were observed during June 2013 in Xianghe. During the straw burning period, the mass concentration of PM_1 significantly increased and the mass fraction of organic aerosols in PM_1 rapidly increased to about 47%, on average. The contribution of nitrate was generally greater than that of other inorganic components. Affected by the straw burning events, the aerosol acidity turns from weak alkaline to weak acid. Positive matrix factorization was performed on the ACSM OA mass spectra, which identified two primary OA (POA), i.e., BBOA and HOA, and two secondary OA (SOA), i.e., LV-OOA and SV-OOA, factors. The SOAs dominated the OAs during the observation, contributing ~69% of OAs. However, after the straw burning period was removed, the positive matrix factorization (PMF) results did not reveal biomass combustion organic aerosols.

Key words: aerosol chemical speciation monitor (ACSM); PM_1 ; chemical composition; organic aerosol; positive matrix factorization (PMF); straw burning

20世纪以来, 人类排放的大气气溶胶及气态前体物急剧增加, 对气候变化、环境空气质量、健康等众多方面产生了影响^[1, 2]。我国中东部, 特别是京津冀地区^[3, 4]区域污染问题突出, 大气污染问题逐渐成为制约我国经济可持续发展的瓶颈因素^[5]。许多人为因素对大气组成的改变使得在量化气溶胶尤其是影响辐射平衡而产生的气候效应时, 存在着巨大的不确定性^[6]。大气气溶胶中, 特别是细粒子($PM_{2.5}$), 对于增加人体呼吸及心血管疾病以及减少

人类寿命方面有重要的影响^[7]。大气中亚微米气溶胶(PM_1)在 $PM_{2.5}$ 中所占的比例约为 60% ~ 70%, 是大气细粒子的重要组成部分^[8], 由于颗粒物粒径越小, 比表面积就越大, 越容易吸附更多的有害物质,

收稿日期: 2017-12-12; 修订日期: 2018-01-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0203301); 国家自然科学基金重大研究计划项目(91644223)

作者简介: 江琪(1989~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气物理与大气环境, E-mail: jiangqi89@163.com

* 通信作者, E-mail: sunyele@mail.iap.ac.cn

且在大气中的停留时间长于 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} , 更易被吸入并沉积在人体肺部, 因此, PM_1 对于能见度、人体健康、空气质量、气候变化等方面的影响表现最为突出。迄今为止, 气溶胶对人体健康不利的化学组分未被完全识别, 对气候的影响也很难被量化, 部分原因是细粒子, 特别是细粒子的理化特性和治霾机理方面的研究还没有完全解析清楚。霾的形成与细颗粒物化学组分密切相关。2007年Zhang等^[9]通过对北半球37套AMS数据进行集成分析, 结果发现各种环境大气中的亚微米气溶胶主要由有机物、硫酸铵、硝酸铵和氯化铵组成, 而其中有机物是最主要的化学组分, 平均占~45%。更为重要的是, 该研究明确了二次有机气溶胶(SOA)在世界范围内的重要性。2009年Sun等^[10]通过对纽约大都市有机气溶胶高分辨质谱进行正交矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)解析, 结果发现二次有机气溶胶主要包括低挥发高氧化有机气溶胶(LV-OOA)和低氧化、半挥发性的有机气溶胶(SV-OOA), 而一次有机气溶胶如来自烹饪源的餐饮类有机气溶胶(COA)和机动车排放的烃类有机气溶胶(HOA)氧化性普遍较低。2007年Lanz等^[11]通过正交矩阵因子分解法(PMF)表明瑞士苏黎世夏季有机气溶胶质谱解析结果中二次有机气溶胶在有机气溶胶总质量中占主导地位, 总体贡献60%~69%。Sun等^[12]首次利用颗粒物化学组分在线监测仪(aerosol chemical speciation monitor, ACSM)对北京地区2012年夏季气溶胶进行了连续两个月的观测, 并利用PMF对ACSM所得的有机气溶胶谱得到了可靠的解析结果, 在中国实现了对气溶胶高时间分辨率、低成本的长时间连续观测。本研究证实了有机物是北京夏季亚微米气溶胶的主要组成成分。在各类污染源中, 生物质燃烧排放的烟气粒子被认为是大气污染的重要组分之一^[13], 约贡献颗粒物(PM)总量的26%, 而其中一半来自于露天秸秆燃烧^[14]。在不利于污染物扩散的气象条件下, 秸秆燃烧将导致空气质量显著下降。

香河隶属河北省廊坊市, 位于北京和天津两个大型城市大气污染的缓冲地带和传输通道上^[15], 其独特的地理位置使之成为北京大气污染预警系统中必不可少的平台。2013年5月31日至6月30日, 运用ACSM对河北省香河站亚微米气溶胶化学组分进行了实时在线连续观测, 并结合污染气体、大气消光等数据对香河地区大气污染的理化特性及其来源解析做出进一步的分析, 同时结合观测期间出现

的规模较大的秸秆燃烧事件, 对这样的典型污染过程做进一步的研究说明, 以期加深对京津冀城市群之间大气污染传输规律的认知。

1 材料与方法

1.1 采样点和数据采集

本研究观测地点设置于中国科学院大气物理研究所香河大气综合观测试验站($39.75^{\circ}\text{N}, 116.95^{\circ}\text{E}$)内, 年平均气温约为 11°C , 属暖温带大陆性季风气候。观测站点地势较为平坦, 海拔高度15 m, 周围为农田及居民区, 无高大建筑物遮挡和明显的局地排放源, 周边轻工业较为密集, 采样点设置在集装箱顶部(距地面3 m)。采样时间为2013年5月31日至6月30日, 期间, 运用ACSM对亚微米气溶胶化学组分, 包括有机物(Org)、铵盐(NH_4^+)、硝酸盐(NO_3^-)、硫酸盐(SO_4^{2-})和氯化物(Chl)的质量浓度进行实时在线测定(时间分辨率约为5 min); 双波段黑碳仪(Model AE22, Magee Scientific Corporation)实时测定黑碳(BC)浓度; 腔衰减相移式颗粒物消光系数监测仪(CAPS PMext, Aerodyne Research Inc.)实时观测细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的总消光系数(630 nm)及Thermo仪器在线测量 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 及 SO_2 、 O_3 、 CO 、 NO_x 等痕量气体。本研究所用到的气象要素数据, 包括温度、湿度、风速、风向、能见度等来自试验站内102 m气象铁塔观测。

1.2 ACSM介绍和数据分析

颗粒物化学组分在线监测仪(ACSM)是美国Aerodyne公司基于先前气溶胶质谱仪(AMS)^[16], 专门设计用于少维护、低成本条件下颗粒物化学组分的长期连续观测。ACSM主要由粒子进样系统、气化和离子化系统及粒子化学组分检测3部分组成。ACSM的工作原理在文献[17]有详细的介绍。粒径约为40~1 000 nm的粒子通过AMS前端的空气气动力透镜后汇聚成非常窄的粒子束, 粒子束经过真空腔室后到达检测室, 其中非难熔性亚微米气溶胶(NR- PM_1)在 600°C 的高温条件下瞬间气化, 并通过轰击源(70 eV, 钨丝)发射的电子进行离子化, 产生带正电荷的碎片离子随后进入到四级残气分析仪中进行检测和定量, 从而实现对大气中有机物、硝酸盐、硫酸盐、铵盐和氯化物的实时在线测定。ACSM去除了AMS真空腔室前端的斩波器(Chopper), 因而无法获取颗粒物粒径分布的信息。受到空气动力透镜的限制, ACSM主要检测 $1\ \mu\text{m}$ 以下的粒子(PM_1), 其中60~600 nm粒径范围的粒子具有

100%的传输效率^[18]。同时,受热气化温度的限制,ACSM 无法对大气中的非挥发性组分如黑碳和沙尘气溶胶等进行检测。ACSM 检测室下方加入内标识别物-萘。根据萘分子信号的变化,可弥补长期观测仪器老化所造成的信号衰减。受四极杆质谱离子传输效率的限制,ACSM 只针对 10~150 之间的质荷比(m/z)进行检测、扫描和定量。本研究中,质谱的扫描频率设定为 $500 \text{ ms} \cdot \text{u}^{-1}$, 范围为 $m/z 10 \sim 150$, 这样一次全谱扫描需要约 70 s。同时,ACSM 采样循环设定为 2 个,时间分辨率约为 5 min。

气溶胶质谱数据处理采用写于 ACSM 的标准数据处理软件(Version 1.5.3.0, <https://sites.google.com/site/ariacsm/mytemplatesw>)进行处理和分析。对其中有机气溶胶质谱图的源解析运用正矩阵因子分解法 PMF^[19]。

2 结果与讨论

2.1 数据整体介绍

图 1 给出了观测期间 PM_1 ($\text{Org} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{Chl} + \text{BC}$) 及 PM_1 各化学组分浓度, TEOM $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 质量浓度, 消光、能见度以及气象要素的逐日变化。其中数据的缺失是由于停电关机或仪器故障及数据质控进行的数据剔除导致。观测期间,各仪器运行状态良好, PM_1 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 的变化趋势基本一致, PM_1 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度均值分别为: 67.2、95.7 和 $138.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 PM_1 平均占到 $\text{PM}_{2.5}$ 的 ~70%。与潘月鹏等^[20]于 2008 年夏季的观测结果相近, 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 均约占 PM_{10} 的 69%, 意味着粗粒子对 PM_{10} 的贡献远小于细粒子, 其可能原因为夏季的光化学反应较强, 大量如硫酸盐、有机碳等二次有机物的生成加大了细粒子的浓度, 同时, 夏季降水对粗粒子也有一定的冲刷作用。将观测得到的 $\text{PM}_{2.5}$ 日平均值进行统计分析, 2013 年 6 月共有 12 d 超过了国家细颗粒物空气质量二级标准($\text{PM}_{2.5}$ 日平均浓度 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 超标率为 40%, 27 d 超过世界卫生组织颗粒物空气质量准则($\text{PM}_{2.5}$ 日平均浓度 $25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 超标率为 90%, 能见度和细颗粒物总消光系数[图 1(c)]呈现负相关性, 能见度小于 10 km 出现的概率 ~76%。此结果充分地说明了香河地区颗粒物污染的严重性, 因而, 对其空气质量和污染程度的改善迫在眉睫。

整个观测期间, PM_1 化学组分中有机物所占比重最大, 且质量浓度变化非常剧烈, 在 PM_1 中的比例平均达到 ~38%。华北平原是秸秆燃烧的集中区

域,发生时间主要集中在 6、7 月。秸秆的燃烧过程产生大量烟尘及有害物质, 而其中产生的细粒子更是对区域空气质量、能见度的降低、人体健康甚至全球气候产生重要的影响。根据 6 月 23~28 日期间生物质燃烧标记物(左旋葡萄糖及 K^+)和有机物含量急剧上升以及 PMF 解析结果(解析出生物质燃烧有机气溶胶), 将这一时段定义为本次观测的秸秆燃烧时段。秸秆燃烧时段, 由于燃烧产生大量的有机物, 有机气溶胶最高浓度达到 $241.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 PM_1 中平均所占比例升至 ~47%。同时, PM_1 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比例亦显著升高, 达到 78% [图 2(a)]。 PM_1 各组分中, 硝酸盐的贡献其次, 占到 ~25%, 在个别污染天气时(如: 6 月 4 日 02:35~09:55, NO_3^- 质量浓度最大值为 $52 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 硝酸盐对 PM_1 的贡献甚至超过了有机物。在秸秆燃烧时段, 硝酸盐的贡献亦仅次于有机物, 平均占 PM_1 的 22%。硫酸盐、铵盐、黑碳在整个观测时段和秸秆燃烧时段分别占到 PM_1 的 14%、14%、6% 及 12%、11%、5%, 整个观测期间的氯化物贡献最小, 约为 3%。

6 月 5 日 18:00 至 6 月 10 日 02:00, 大气能见度在大部分时刻不足 1km, 大气的相对湿度一直维持一个较高的水平, 均值为 88%, 然而, 在这样高的相对湿度下, PM_1 质量浓度的平均值只有 $47 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 并没有出现严重的污染天气, 仅是雾而非霾的出现导致了能见度的下降。通常, 在较为干净的时段, PM_1 中有机物的贡献最大, 且显著高于污染时段, 而上述时段污染较轻, PM_1 各化学组分比例与清洁天差异较大, 有机物的比例仅占到 ~27%, 其可能原因为在相对湿度增大时, 液相化学反应对硫酸盐和硝酸盐等无机组分的形成产生重要的作用^[21], Sun 等^[22]对北京的研究结果认为, 夏季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值与相对湿度成正比, 说明 NO_3^- 的增长速率快于 SO_4^{2-} , 而冬季恰好相反^[21]。本次夏季香河的观测结果中 6 月 5 日 18:00 至 6 月 10 日 02:00 相对湿度较大, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在 PM_1 中所占比重均有所增加, 其中 NO_3^- 质量浓度的贡献与有机物接近, 占到 26%, 而硫酸盐的平均贡献增至 19%, 小于硝酸盐。

整体而言, 香河站夏季污染情况较北京市更为严重。与北京夏季观测结果相对比, 香河站 6 月的 PM_1 平均质量浓度($73.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)显著高于 2012 年北京市夏季的观测结果($57.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 且污染天数也显著增加。 PM_1 各化学组分中, 两站点有机

物的平均值比例较为接近, 香河站硝酸盐的贡献显著高于北京, 整个观测时段平均值达 $17.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为北京市同期观测结果(2012年7~8月)的1.4

倍。同时, 由于秸秆燃烧事件, 加大了香河站的污染力度, 秸秆燃烧时段亚微米气溶胶均值达 $140.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值超过 $410 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

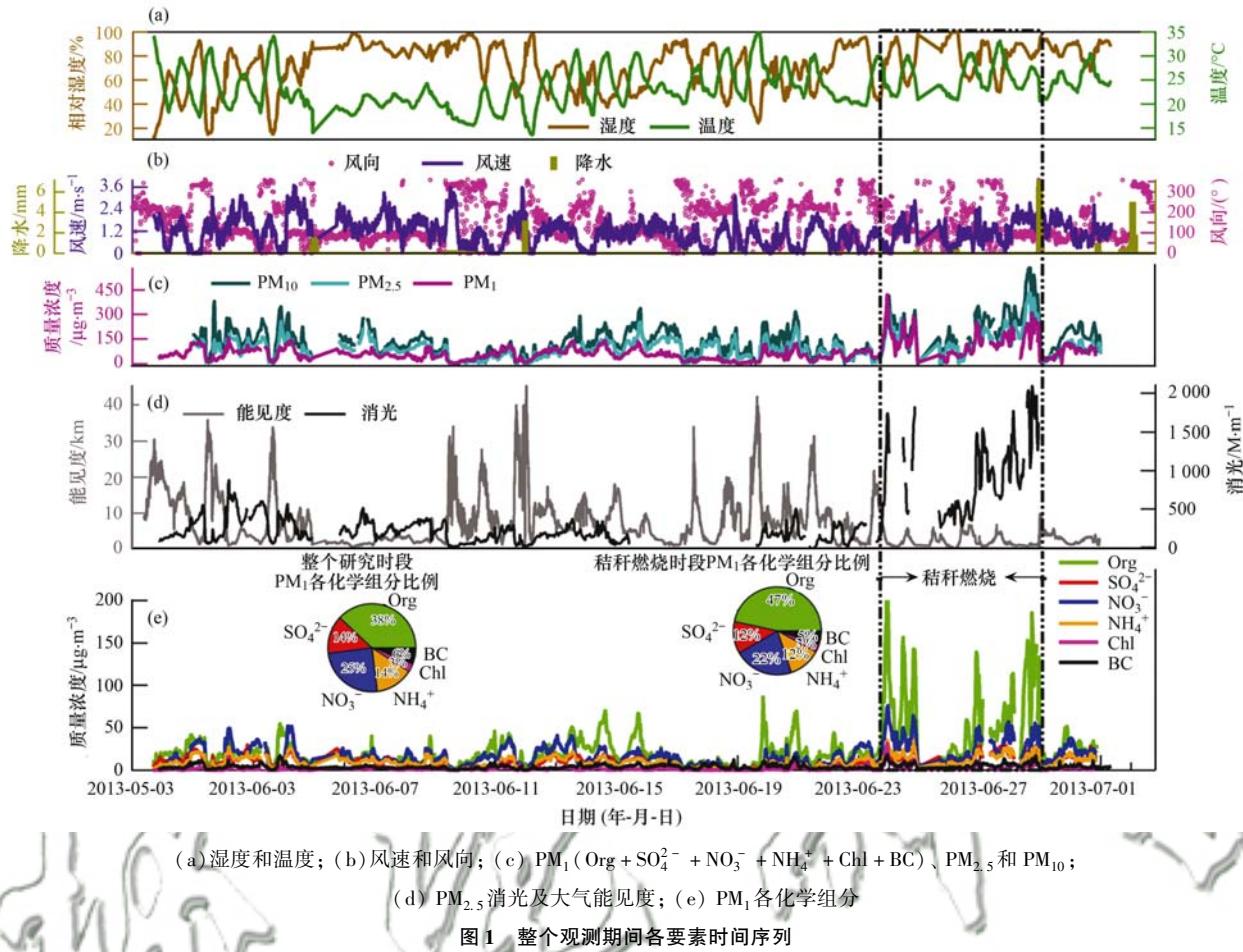


Fig. 1 Time series of the various elements for the entire observation period

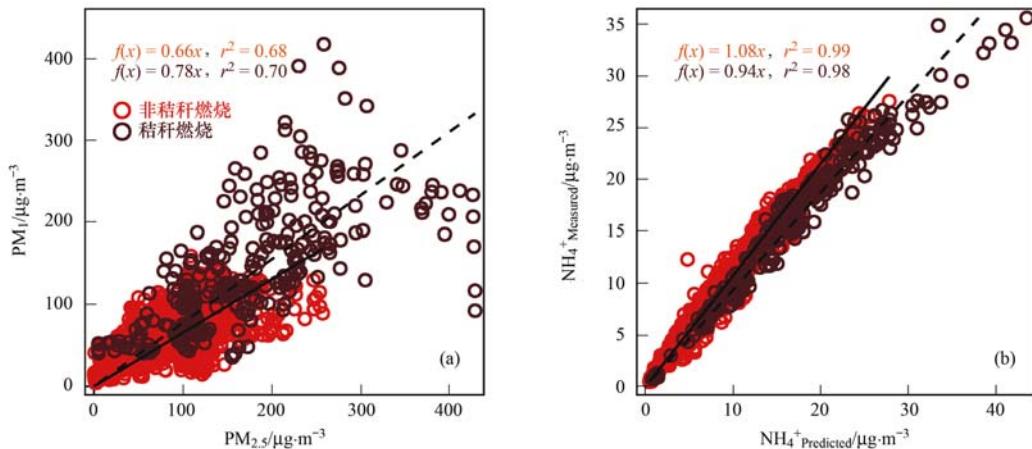
2.2 气溶胶酸度

采用气溶胶酸度计算公式 $\text{NH}_4^+_{\text{Predicted}} = 18 \times (2 \times \text{SO}_4^{2-}/96 + \text{NO}_3^-/62 + \text{Cl}^-/35.5)$ 分别对香河站观测期间的秸秆燃烧和非秸秆燃烧时段的气溶胶酸度进行对比, 比较结果如图2(b), 其中, $\text{NH}_4^+_{\text{Predicted}}$ 为完全中和阴离子所需要的 NH_4^+ 质量浓度, $\text{NH}_4^+_{\text{Measured}}$ 为ACSM测得的 NH_4^+ 质量浓度。由图2(b)可见, 秸秆燃烧和非秸秆燃烧时段的 $\text{NH}_4^+_{\text{Predicted}}$ 和 $\text{NH}_4^+_{\text{Measured}}$ 的相关性均表现出优度极高的正相关趋势($r^2 > 0.98$), 但斜率有一定差异: 在没有秸秆燃烧时, 大气呈现弱碱性, 斜率为1.08, 其可能原因为周围居民生活及耕种排放的 NH_3 量增多, 少量 NH_4^+ 没有被中和, 使大气呈弱碱状态; 而在秸秆燃烧时段, 斜率显著降低至0.94, 为弱酸性, 推测其可能原因为秸秆燃烧产生大量的 SO_2 、 NO_x 等酸性气态前体物, 环境大气发生气粒转化时, 大气中存在的

NH_4^+ 量不足以与 SO_2 或 NO_x 反应生成硫酸铵或者硝酸铵, 同时, 秸秆燃烧可能产生了部分有机酸, 使环境大气表现出了弱酸性的特点。

2.3 PM_1 各化学组分分布特征

如图3(a), 整个观测期间, 有机物对 PM_1 的贡献在绝大部分时间高于任一无机组分, 而无机组中, 硝酸盐的贡献普遍大于其它无机组分, 且表现出显著的日变化趋势。由于秸秆燃烧时段各化学组分尤其是有机物的质量浓度骤然增大, 对整个观测期间的日变化趋势产生影响, 因而, 在研究香河地区 PM_1 各组分日变化时, 去除了秸秆燃烧时段, 只针对一般情况下的各组分日变化进行分析, 同时, 边界层白天高, 夜晚低, 对气溶胶质量浓度有一定的影响, 虽然边界层高度变化对CO产生相同的影响, 但因为CO非常惰性, 在大气中很稳定, 所以可以用来作为稀释因子的参比。如果本地源对CO有重要贡献, 该方法会有一定的局限。由于缺乏PBL数据, 本文对各化



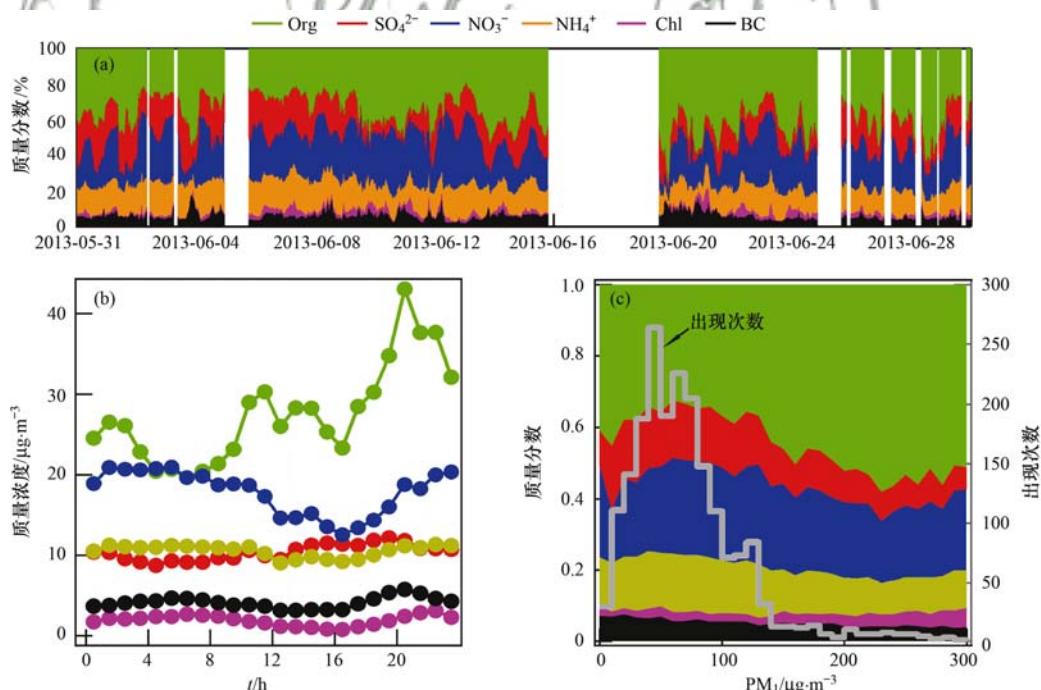
(a) 秸秆燃烧与非秸秆燃烧时段 PM_1 与 $\text{PM}_{2.5}$ 线性回归图; (b) 秸秆燃烧与非秸秆燃烧时段完全中和阴离子所需要的 NH_4^+ 质量浓度 ($\text{NH}_4^+ \text{Predicted}$) 与 ACSM 测得的 NH_4^+ 质量浓度 ($\text{NH}_4^+ \text{Measured}$) 线性回归图; 虚线为 1:1 线, 实线为拟合线

图 2 PM_1 与 $\text{PM}_{2.5}$ 以及 $\text{NH}_4^+ \text{Predicted}$ 与 $\text{NH}_4^+ \text{Measured}$ 线性回归图

Fig. 2 Linear regression of PM_1 versus $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{NH}_4^+ \text{Predicted}$ versus $\text{NH}_4^+ \text{Measured}$

学组分数据除以 CO 质量浓度后再进行日变化分析, 可将边界层的稀释作用考虑进来。如图 3(b), 在考虑了边界层的稀释作用后, 有机物的日变化曲线中, 白天有两个明显的峰值, 出现在上午 11:00 和下午 20:00 左右, 分别对应了两个就餐高峰时段, 且 20:00 出现的峰值浓度大致为 11:00 峰值的 2 倍以上, 其一部分原因与香河观测站周边建设有关: 香河观测站周围分布有较为密集的烧烤摊, 且营业时

间主要在晚上, 观测站点周围在晚间常弥漫有烧烤产生的刺激性气味, 而烧烤在高温下产生大量的热气化分解产物, 即有机烟气, 可以长期悬浮于空气中^[23], 使得晚间有机物峰值显著高于中午。硝酸盐在上午 08:00 ~ 10:00 时处于累积状态, 10:00 左右达到峰值, 这一峰值的出现可能与早上交通高峰期汽车尾气中大量的气态前体物 NO_x 经过均相或非均相氧化过程与 OH 生成硝酸后, 再与氨气反应生



(a) PM_1 各化学组分比例时间序列; (b) PM_1 各组分日变化(去除秸秆燃烧时段, 考虑边界层影响);

(c) PM_1 出现频次、各化学组分随 PM_1 总质量浓度变化分布

图 3 PM_1 及其各化学组分分布特征

Fig. 3 PM_1 and its chemical composition distribution characteristics

成 NH_4NO_3 颗粒所导致。同时, 硝酸盐易挥发, 08:00~10:00 是一个温度逐渐升高的时间段, 硝酸盐受温度升高的影响部分通过蒸发损失掉, 但硝酸盐的质量浓度在这一时段呈现增长的趋势, 由此说明, 光化学反应生成的硝酸盐一方面弥补了其蒸发损失, 同时使得硝酸盐浓度进一步升高达到峰值。与北京夏季观测结果相一致^[17, 19], 河北香河观测期间的硝酸盐在无机组分中占主要地位, 其原因可能有两个, 一个是由于香河夏季大气中充足 NH_3 的存在, 使得 HNO_3 中和成为 NH_4NO_3 粒子, 这与非秸秆燃烧时大气呈现弱碱性的结论相一致; 同时, 香河夏季的相对湿度较大, 使得 HNO_3 和 NH_3 溶于水中, 以液相存在, 加强了硝酸铵的生成^[24]; 硫酸盐的日变化相对于有机物和硝酸盐较为平缓, 下午 16:00 左右达到极大值, 此结果与 Huang 等^[25] 在 2008 年奥运会期间的观测结果一致; 黑碳气溶胶在晚上 20:00 有一个比较明显的峰值存在, 其可能原因为观测期间, 以燃烧柴油为主的渣土车等大型载重车频繁往返于附近的公路, 燃烧不充分, 对黑碳气溶胶有较为显著的贡献。

图 3(c) 为 PM_1 质量浓度统计分布及各化学组分随 PM_1 总质量浓度变化的分布比例。由图可见, 在 PM_1 质量浓度小于 $130 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 随 PM_1 质量浓度的升高, 有机物的比例有一定的降低趋势, PM_1 中其它化学组分比重则变化不大; 但当 PM_1 质量浓度大于 $130 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, PM_1 质量浓度与有机物所占的比重呈正相关, 而 PM_1 质量浓度超过 $130 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的时段主要分布在观测期间的秸秆燃烧时期, 秸秆燃烧产生大量的有机物, 使有机物的贡献显著增大, 而其它组分所占比例相应减少。 PM_1 质量浓度主要集中于 $20 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 $40 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 出现的频率占到总数的 13.2%。

2.4 有机气溶胶形成及其来源解析

2.4.1 香河 6 月有机气溶胶来源解析

有机气溶胶(OA)是亚微米气溶胶重要的组成部分^[9], 河北香河观测期间, OA 平均占到 PM_1 的 38%~47%, 对 OA 的来源进行解析溯源后控制 OA 的排放对于减轻大气污染现状具有重要的现实意义。利用 PMF 对整个观测期间的有机气溶胶质谱数据进行解析, 共识别出四类质谱和时间序列显著不同的有机气溶胶组分, 根据质谱图的特征[图 4(a)]、日变化规律[图 4(b)]与示踪物的相关性(图 5)等信息将其分别识别为: ①低挥发高氧化有

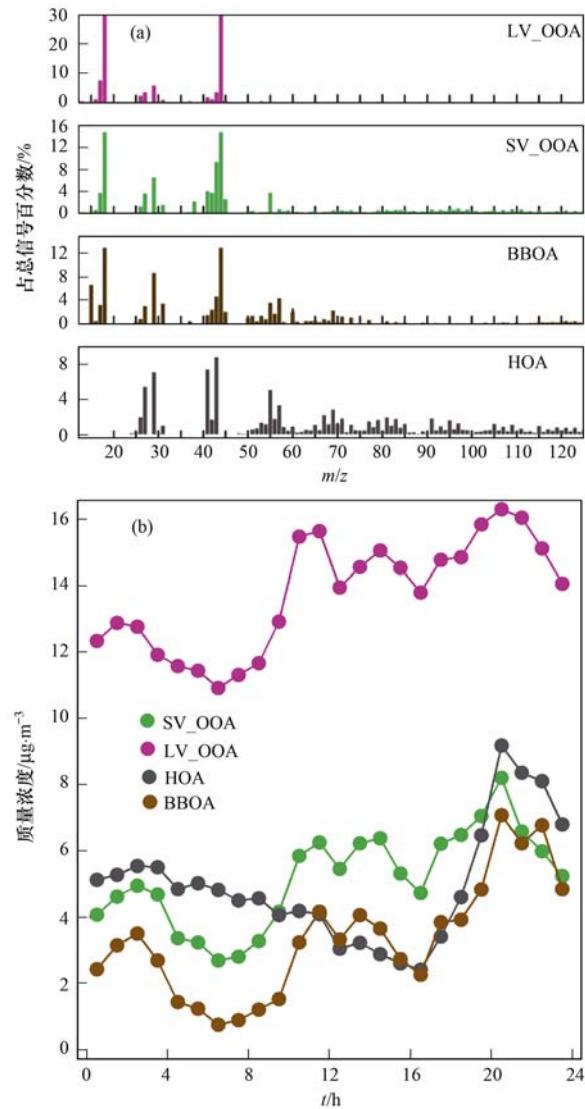
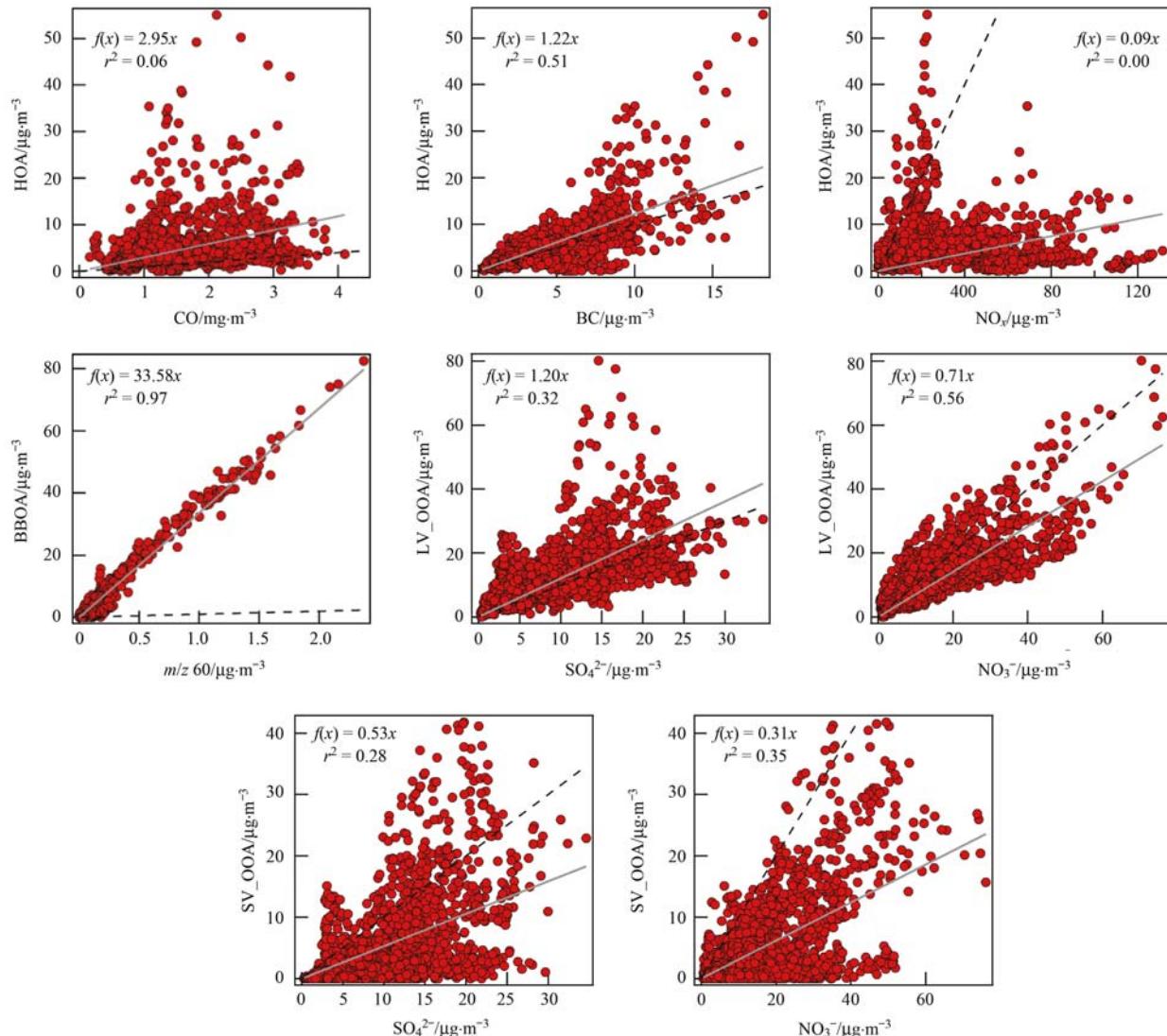


图 4 整个观测期间 PMF 解析的有机组分质谱及其日变化

Fig. 4 Mass spectra and diurnal variation of organic factors analyzed by PMF during the observation period

机气溶胶(LV-OA); ②低氧化、半挥发性的有机气溶胶(SV-OA); ③生物质燃烧有机气溶胶(BBOA); ④类烃类有机气溶胶(HOA)。其中 HOA 的质谱结构特征是主要由烃类有机碎片 $\text{C}_n\text{C}_{2n+1}^+$ ($29, 43, 57, 71 \dots$) 和 $\text{C}_n\text{C}_{2n-1}^+$ ($27, 41, 55, 69 \dots$) 组成, 在 HOA 信号中分别约占 27% 和 28%^[26]。LV-OA 和 SV-OA 的质谱中以 m/z 44(以 CO_2^+ 为主) 的贡献最为突出, CO_2^+ 主要来源于羧基在 ACSM 中经过电子轰击离子化形成的粒子碎片, 反映了其氧化程度的高低, 是 OOA 的主要示踪离子^[27]。其中, LV-OA 的氧化程度高于 SV-OA, 主要由含羧基的有机物粒子碎片组成, 代表了大气中氧化充分的老化有机物, 而 SV-OA 的氧化程度较低, CO_2^+ 在质谱中的比例约为 9.7%, 除此外, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}^+$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$



图中虚线为1:1线,实线为拟合曲线

图5 整个观测期间PMF解析出的有机物与示踪物的相关关系

Fig. 5 Correlation between OA and tracers resolved by PMF during the observation period

等)类型的离子也对其质谱产生主要的贡献,其主要来自于氧化程度较低的“新鲜”有机物。BBOA 主要的谱图特征是由左旋葡萄糖断键产生的 m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) 和 m/z 73 ($C_3H_5O_2^+$) , 同时, m/z 44 在 BBOA 中的比例(平均为 0.03) 高于其在 HOA 中的比例(0.01), 表明了 BBOA 的氧化程度略高于 HOA^[27]。

整个观测过程中[图6(a)], 解析出的4种有机气溶胶中 LV-OOA 的贡献最大, 平均占到 OA 的~50%, HOA 和 SV-OOA 所占比例接近, 分别为~18% 和~19%, BBOA 占到总有机物的 13%, 因而秸秆燃烧对于整个观测时段的有机物具有显著的贡献。在秸秆燃烧时段[图6(b)], 各有机组分的质量浓度均有所升高, 且 LV-OOA 的贡献仍最大, 占到

~36%, 其次为 SV-OOA (~26%), BBOA 的贡献升高至~23%。在解析出的4种有机物中, LV-OOA 的氧化程度最高, 整个观测期间, CO_2^+ 的贡献均约占到质谱谱图的 30%, 略高于北京市 2011 年夏季 26.8% 的观测结果^[28], 加之 LV-OOA 在 OA 中较高的比例, 反映出河北香河夏季有机气溶胶较高的氧化程度, 而香河较为稳定的气象条件可能是导致香河有机气溶胶不断被氧化的重要原因之一。图5给出了整个观测时段各有机组分和其示踪物之间的相关关系。LV-OOA 与 NO_3^- 反映出优度较高的正相关趋势, 相关性 r^2 达到 0.56, 与硫酸盐的相关性较好, $r^2 = 0.32$ 。SV-OOA 的质谱图中, CO_2^+ 约占质谱谱图的~14.7%, 其氧化性远小于 LV-OOA, SV-OOA 与硝酸盐 ($r^2 = 0.35$) 的相关性好于硫酸盐 ($r^2 =$

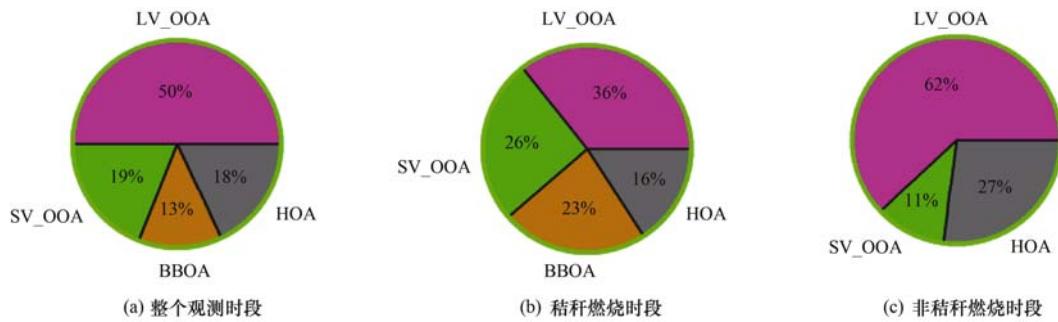


图 6 PMF 解析出的各有机组分比例

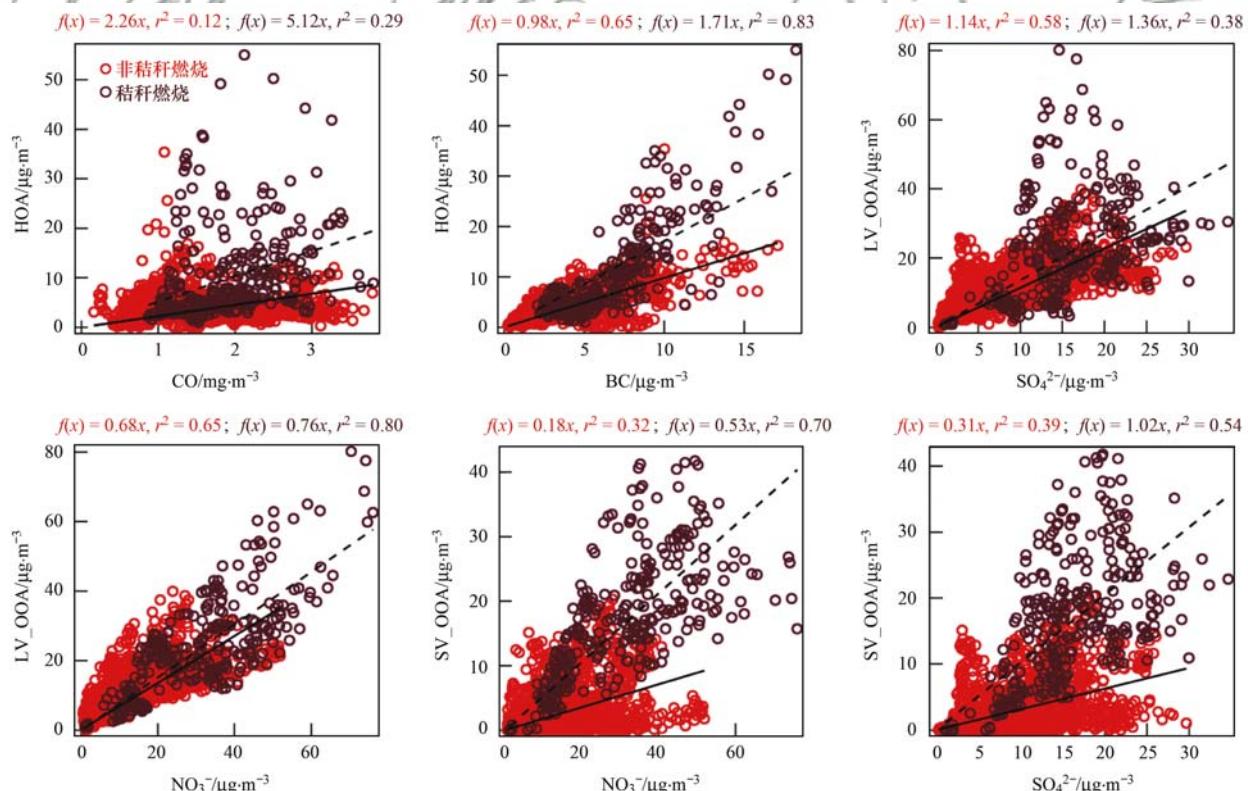
Fig. 6 Proportion of organic components analyzed by PMF

0.28). 二次有机气溶胶 ($SOA = LV_OOA + SV_OOA$) 的贡献远大于一次有机气溶胶, 平均占到总有机气溶胶的 69%.

HOA 是一类来自燃烧源排放的有机组分, BC 主要来自于化石燃料和生物质燃料的不完全燃烧, 本次观测中, HOA 与 BC 的相关性较好 ($r^2 = 0.51$), 因而生物质燃烧过程可能对 HOA 的产生具有一部分的贡献. 本次观测解析出的 HOA 与 CO 和 NO_x 基本无相关性, 相关系数均小于 0.1, 因而 HOA 受交通源的一次排放源影响不大. 稻秆燃烧时段中, 有机物 PMF 结果中解析出了与生物质燃烧有关的有机气溶胶 (BBOA), m/z 60 作为 BBOA 最明显

的质谱示踪离子, 在 BBOA 的质谱谱图中占 ~2%, 且 BBOA 与 m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) 的时间序列呈现出高度的相关性, 相关系数 (r^2) 高达 0.97.

稻秆燃烧对各化学组分的分布可产生较大的影响, 将 HOA, SV-OOA, LV-OOA 和相应示踪物的相关关系分稻秆燃烧时段和非稻秆燃烧时段进行比较 (见图 7), HOA 与 BC 在稻秆燃烧时可以达到 $r^2 = 0.83$ 的高度相关, 而非稻秆燃烧时段 r^2 也可达到 0.65, 反映出稻秆燃烧源时的 HOA 与 BC 的来源相似; HOA 和 CO 的相关性在非稻秆燃烧时仍较差, 但稻秆燃烧时相关系数有所升高, r^2 达到 0.29. LV-OOA 与硝酸盐的相关性在稻秆燃烧时较高 ($r^2 = 0.58$),



图中虚线为 1:1 线, 实线为拟合曲线

图 7 PMF 解析出的有机物与示踪物在稻秆燃烧时段和非稻秆燃烧时段的相关关系

Fig. 7 Correlation between OAs and tracers resolved by PMF during the straw burning period and no straw burning period

0.80),与 SO_4^{2-} 的相关性相对较小($r^2 = 0.38$),而非秸秆燃烧时段, LV-OOA 与二次无机气溶胶 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 均表现出较好的相关性。SV-OOA 在非秸秆燃烧时与硫酸盐及硝酸盐的相关系数低于秸秆燃烧时,且分别低于非秸秆燃烧时段 LV-OOA 和其相关性。

HOA 中 $m/z 55$ 在 HOA 质谱中的贡献约为 5%,与 $m/z 57$ 的比值约为 1.5,与其它观测中^[22, 26]解析出的餐饮类有机气溶胶(COA)谱图有一定的相似之处,因而, HOA 在 13:00 左右的小峰和 20:00 左右的较大峰值可能与周围的烹饪源有密切关系[图 4(b)],因而解析出的 HOA 中可能包含有未完全解析出的 COA 的部分贡献。HOA 的日变化曲线中没有出现显著的交通源峰值,且与 NO_x , CO 的相关性较小,因而香河站 HOA 受到交通源影响不大,与之相反, HOA 与 BC 呈现较好的相关关系,由于夜间渣土车的频繁往返使得夜间的 HOA 受到一定的影响,加之边界层高度的降低,使得晚间的 HOA 明显高于白天。BBOA 在晚上 20:00 左右出现一个较高的峰值,由于肉类烹饪过程的排放也会产生少量的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$,因而这一峰值与香河站周围的烧烤源有一定相关性。SV-OOA 浓度从上午 06:00 左右开始升高,在中午 11:00 达到峰值,后又有所降低,在下午 14:00 左右达到第二个小峰值,光化学反应的加强促进了 SV-OOA 的生成,而由于其半挥发性质,中午升高的温度又会促使部分半挥发性的组分由颗粒态向气态转化,因而白天 SV-OOA 的变化受到光化学反应和气粒转化共同作用的共同影响。LV-OOA 的日变化规律与 SV-OOA 基本相似。

2.4.2 去除秸秆燃烧时段后有机气溶胶的来源解析

在除去秸秆燃烧时段后, PMF 最终识别出了 3 类质谱图和时间序列图有明显差异的有机组分(图 8),根据各组分的质谱图特征,与示踪物的相关关系、日变化形式等,分为: LV-OOA、SV-OOA 及 HOA。非秸秆燃烧时段中, CO_2^+ 在 LV-OOA 和 SV-OOA 的质谱图中分别占到 30% 和 14%,与整个观测时段相差不大。有机物中贡献最大的组分仍为 LV-OOA,平均占到有机物的 ~62%,其次为 HOA,占到 ~27%, SV-OOA 的贡献较小,平均占到 ~11% [图 6(c)]。相较整个观测时段的解析结果, LV-OOA 和 HOA 对 OA 的贡献量增大,而 SV-OOA 的贡献作用相对减弱。一次有机气溶胶的贡献较小,占到 ~27%,二次有机气溶胶则占有有机气溶胶的 ~73%。如表 1 所示, LV-OOA 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相关系数分别为 0.4 和 0.3, SV-OOA 则与 NO_3^- 和

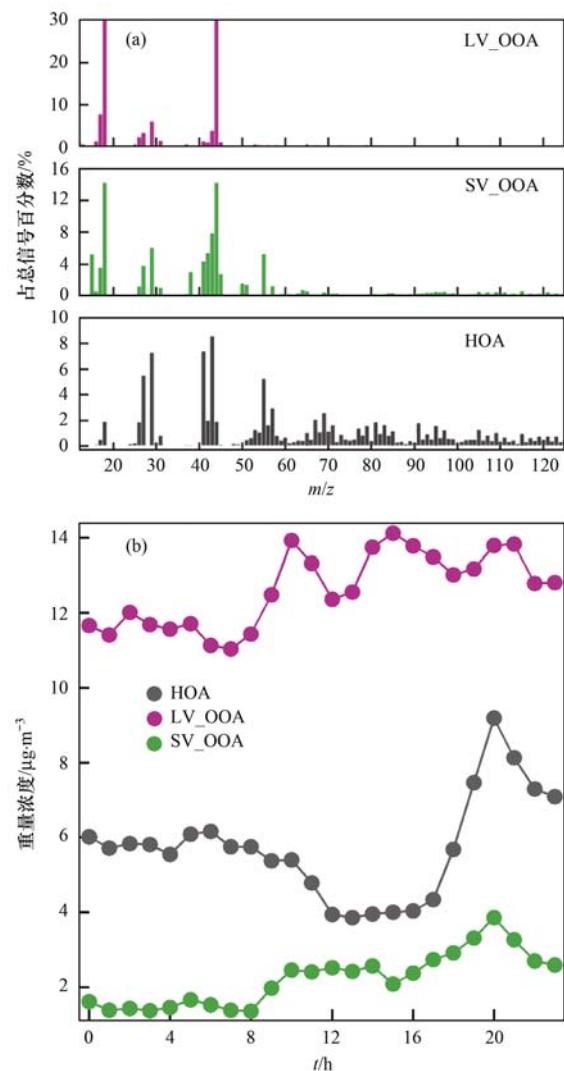


图 8 无秸秆燃烧时段 PMF 解析的各有机组分质谱及其日变化

Fig. 8 Mass spectra and proportion of organic mass spectra during the no straw burning period

SO_4^{2-} 基本未表现出明显的相关性, r^2 均不大于 0.1。与整个观测时段相似,无秸秆燃烧过程的 HOA 也与 BC 表现出良好的相关关系($r^2 = 0.6$),而与 NO_x 和 CO 均无显著相关性。秸秆燃烧时段各有机组分的日变化趋势与整个观测期间差异不大, LV-OOA 的质量浓度自 08:00 左右开始升高,到 10:00 达到极大值,随后有所下降,12:00 左右达到极小值; SV-OOA 自 08:00 后,呈现出一个明显的增加趋势,主要是受到光化学反应生成作用的影响,随后 SV-OOA 变化趋于平缓,因而光学反应生成的 SV-OOA 与由于温度升高导致 SV-OOA 中半挥发有机物损失的部分基本相互抵消,20:00 左右 SV-OOA 呈现出一个极大值,可能与此时香河站周边的烧烤源有一定联系; HOA 质谱图中,受边界层影响作用,晚上的整体趋势高于白天,12:00 ~ 16:00 变化

表1 无秸秆燃烧时段有机组分与其示踪物的相关关系

Table 1 Correlation between OA and their tracers during the no straw burning period

项目	NO_x	CO	BC	NO_3^-	SO_4^{2-}
LV-OOA	—	—	—	$r^2 = 0.4$; slope = 0.7	$r^2 = 0.3$; slope = 1.2
SV-OOA	—	—	—	$r^2 = 0.1$; slope = 0.1	$r^2 = 0.1$; slope = 0.2
HOA	$r^2 = 0.04$; slope = 0.1	$r^2 = 0.01$; slope = 3.2	$r^2 = 0.6$; slope = 1.43	—	—

不大且维持在较低水平, 20:00 左右出现了一个极大的峰值, 可能是受到了周围烧烤活动的较大影响.

3 结论

(1) 河北香河 2013 年 5 月 31 日至 6 月 30 日颗粒物污染严重, 改善其空气质量和污染程度迫在眉睫, PM_{1} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度均值分别为: 67.2、95.7 和 $138.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 PM_1 平均占到 $\text{PM}_{2.5}$ 的 ~70%, 主要分布在 $20 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 观测期间有显著的秸秆燃烧事件, 秸秆燃烧时段 PM_1 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中比例显著升高, 均约达到 78%, 且秸秆燃烧期间 PM_1 中有机物质量浓度迅速升高, 在 PM_1 中所占比例达到 47%. 无秸秆燃烧时, 大气呈现弱碱性, 而在秸秆燃烧时段, 大气呈弱酸性特点.

(3) 利用 PMF 对整个香河观测期间的有机气溶胶质谱数据进行解析, 共识别出 4 类有机气溶胶, 分别为: LV-OOA、SV-OOA、BBOA 及 HOA, 其中 LV-OOA 贡献最大, 平均占到 OA 的约 50%, 其次为 SV-OOA、HOA 和 BBOA, 分别占到 19%、18% 和 13%, 而除去秸秆燃烧时段后 PMF 结果中未解析出 BBOA. 秸秆燃烧和非秸秆燃烧时段, 二次有机气溶胶的贡献均远高于一次有机气溶胶, 且有机气溶胶氧化程度较高.

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (2nd ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [2] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N Jr. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles [J]. Science, 1997, **276**(5315): 1045-1052.
- [3] 李令军, 王英, 李金香, 等. 2000~2010 北京大气重污染研究 [J]. 中国环境科学, 2012, **32**(1): 23-30.
Li L J, Wang Y, Li J X, et al. The analysis of heavy air pollution in Beijing during 2000 ~ 2010 [J]. China Environmental Science, 2012, **32**(1): 23-30.
- [4] 许亚宣, 李小敏, 于华通, 等. 邯郸市大气复合污染特征的监测研究 [J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2710-2722.
Xu Y X, Li X M, Yu H T, et al. 2015. Characteristics of air pollution complex in Handan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(9): 2710-2722.
- [5] Zhang Q, He K B, Huo H. Policy: cleaning China's air [J]. Nature, 2012, **484**(7393): 161-162.
- [6] IPCC. Summary for policymakers [A]. In: Qin S D, Manning M, Chen Z, et al (Eds.). Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [7] Pope III C A, Ezzati M, Dockery D W. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States [J]. The New England Journal of Medicine, 2009, **360**(4): 376-386.
- [8] Vecchi R, Marcazzan G, Valli G, et al. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ concentration and composition in the urban area of Milan (Italy) [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(27): 4437-4446.
- [9] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes [J]. Geophysical Research Letters, 2007, **34**(13): L13801.
- [10] Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, et al. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York City with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(4): 1581-1602.
- [11] Lanz V A, Alfarra M R, Baltensperger U, et al. Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(1): 214-220.
- [12] Sun Y L, Wang Z F, Dong H B, et al. Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an aerosol chemical speciation monitor [J]. Atmospheric Environment, 2012, **51**: 250-259.
- [13] Wang W, Maenhaut W, Yang W, et al. One-year aerosol characterization study for $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Beijing [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(3): 554-562.
- [14] Guan D B, Su X, Zhang Q, et al. The socioeconomic drivers of China's primary $\text{PM}_{2.5}$ emissions [J]. Environmental Research Letters, 2014, **9**(2): 024010.
- [15] 黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 等. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别 [J]. 中国科学: 化学, 2010, **40**(10): 1550-1557.
Huang X F, Zhao Q B, He L Y, et al. Identification of secondary organic aerosols based on aerosol mass spectrometry [J]. Science China Chemistry, 2010, **53**(12): 2593-2599.
- [16] Canagaratna M R, Jayne J T, Jimenez J L, et al. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2007, **26**(2): 185-222.
- [17] Ng N L, Herndon S C, Trimborn A, et al. An aerosol chemical speciation monitor (ACSM) for routine monitoring of the

- composition and mass concentrations of ambient aerosol [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, **45**(7): 780-794.
- [18] Liu P S K, Deng R S, Smith K A, et al. Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: comparison of model calculations and laboratory measurements for the aerodyne aerosol mass spectrometer[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, **41**(8): 721-733.
- [19] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [20] 潘月鹏, 王跃思, 胡波, 等. 北京奥运时段河北香河大气污染观测研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 1-9.
- Pan Y P, Wang Y S, Hu B, et al. Observation on atmospheric pollution in Xianghe During Beijing 2008 Olympic games [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 1-9.
- [21] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, et al. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 927-934.
- [22] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, et al. Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4577-4592.
- [23] 温梦婷, 胡敏. 北京餐饮源排放细粒子理化特征及其对有机颗粒物的贡献[J]. *环境科学*, 2017, **28**(11): 2620-2626.
- Wen M T, Hu M. Physical and chemical characteristics of fine particles emitted from cooking emissions and its contribution to particulate organic matter in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, **28**(11): 2620-2626.
- [24] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, et al. Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing (China) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(21): 10803-10822.
- [25] Huang X F, He L Y, Hu M, et al. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic games using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(18): 8933-8945.
- [26] Ng N L, Canagaratna M R, Jimenez J L, et al. Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(3): 910-916.
- [27] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, **326**(5959): 1525-1529.
- [28] 刘全. 北京亚微米气溶胶化特征及来源分析[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, et al. (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, et al. (3033)
Comparison of Chemical Component Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, et al. (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, et al. (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, et al. (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, et al. (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, et al. (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, et al. (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City	HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, et al. (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, et al. (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qi, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, et al. (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, et al. (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, et al. (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, et al. (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, et al. (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, et al. (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, et al. (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, et al. (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, et al. (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-situ Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, et al. (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, et al. (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, et al. (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, et al. (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, et al. (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor	FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, et al. (3262)
Stability of Nitritation Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, et al. (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, et al. (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion	SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, et al. (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteili</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, et al. (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSS) Degrading Bacterium from Contaminated Soil	ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, et al. (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, et al. (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, et al. (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, et al. (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, et al. (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, et al. (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin	ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, et al. (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin	AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, et al. (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, et al. (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, et al. (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland	HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, et al. (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, et al. (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, et al. (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, et al. (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure	PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, et al. (3460)