

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈苇, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物累积特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

常州春季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSOC 和 WSON 的污染特征与来源解析

李清¹, 黄雯倩¹, 马帅帅¹, 黄红缨¹, 叶招莲^{1*}, 陈敏东^{2*}

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 为了解常州春季大气气溶胶中水溶性有机碳 (WSOC) 和有机氮 (WSON) 的特点和来源, 在常州市城郊于 2017 年春季的 3 月 1 日~5 月 30 日采集了 84 个细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 样品。分析了其中的水溶性组分包括水溶性有机碳、水溶性总氮 (WSTN)、水溶性离子以及碳质组分 (有机碳/元素碳, OC/EC) 的浓度, 探讨了 WSOC 和 WSON 的浓度水平及其来源。结果表明, 采样期间, $\text{PM}_{2.5}$ 、WSOC 和 WSON 日平均浓度分别为 101.97、7.63 和 1.50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中, WSON 占 WSTN 的 12.9%, 水溶性无机氮主要以 NH_4^+ 、 NO_3^- 两种形式存在, 两者占 WSTN 的 86.15%。WSOC 与 WSON 弱相关 ($r=0.58$), 说明 WSOC 和 WSON 来源并不完全一致。WSOC 与 SOC、 K^+ 、二次离子 (SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^-) 相关, 说明 WSOC 主要来自生物质燃烧和二次转化; WSON 与二次离子相关性较强, 说明主要来自二次转化。风速是影响 WSOC 和 WSON 浓度水平的主要因素, WSON 与大气压正相关且与温度负相关。主成分分析结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 主要来自二次形成、扬尘和燃煤、生物质燃烧、海洋等 4 个来源。后向轨迹分析表明, 长距离传输方向气团中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 WSOC、WSON 总浓度高于短距离传输, 但不同传输路径中 WSON/WSTN 占比无明显差异。

关键词: 常州; 细颗粒物; 水溶性有机碳 (WSOC); 水溶性有机氮 (WSON); 源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0094-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805078

Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in $\text{PM}_{2.5}$ During Spring in Changzhou

LI Qing¹, HUANG Wen-qian¹, MA Shuai-shuai¹, HUANG Hong-ying¹, YE Zhao-lian^{1*}, CHEN Min-dong^{2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To understand the characteristics and sources of water-soluble organic carbon (WSOC) and organic nitrogen (WSON) in atmospheric aerosols during spring in Changzhou, 84 fine particle ($\text{PM}_{2.5}$) samples were collected from March 1 to May 30, 2017, in Changzhou. The water-soluble components, including water-soluble organic carbon, water-soluble total nitrogen (WSTN), water-soluble ions, and carbonaceous components (OC and EC), were analyzed. The levels of WSOC and WSON and their source characteristics were discussed. The results show that the average concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, WSOC, and WSON are 101.97, 7.63, and 1.50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, during the sampling period. The WSON accounts for 12.9% of the WSTN and the water-soluble inorganic nitrogen mainly exists in two forms, that is, NH_4^+ and NO_3^- , accounting for 86.15% of the WSTN. The WSOC is weakly correlated with WSON ($r=0.58$), indicating that WSOC and WSON do not have the same sources. The WSOC is related to SOC, K^+ , and secondary ions (SO_4^{2-} , NH_4^+ , and NO_3^-), indicating that it is mainly derived from biomass burning and secondary conversion; WSON is strongly correlated to secondary ions, indicating that it is mainly derived from secondary conversion. The wind speed is the main factor affecting the WSOC and WSON concentration levels. Furthermore, the WSON is positively correlated with the air pressure and negatively correlated with the temperature. The results of the principal component analysis show that $\text{PM}_{2.5}$ mainly originates from four sources: secondary formation, dust, coal combustion, biomass burning, and the ocean. The backward trajectory analysis indicates that the total concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, WSOC, and WSON in air masses from long-distance transformation are higher than that from short-distance transmission, whereas there is no significant difference in the WSON/WSTN ratio from different transmission paths.

Key words: Changzhou; $\text{PM}_{2.5}$; water soluble organic carbon (WSOC); water soluble organic nitrogen (WSON); source apportionment

随着我国城市化进程和经济的快速发展, 我国的大气污染已从煤烟型污染逐渐转变为一次和二次

收稿日期: 2018-05-09; 修订日期: 2018-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544220, 21577065, 91543115); 科技部国际合作项目(2014DFA90780); 江苏省普通高校专业学位研究生实践创新计划项目(SJCX17_0764, SJCX17_0769, SJCX17_0781, SJCX18_0987); 江苏省高校“青蓝工程”学术带头人培养对象项目

作者简介: 李清(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: qingli625@163.com

* 通信作者, E-mail: bess_ye@jst. edu. cn; chenmdnuist@163.com

并重的复合型污染。有机气溶胶 (organic aerosol, OA) 在大气细颗粒物中占比为 10% ~ 70%, 其中很大一部分是水溶性有机物 (water soluble organic aerosol, WSOA)^[1]。研究表明^[2], WSOA 因其吸湿性对大气质量、气候以及人体健康有着非常重要的影响。气溶胶中有机碳 (organic carbon, OC) 大部分 (40% ~ 80%) 为水溶性有机碳 (water soluble organic carbon, WSOC)^[3], 对气溶胶的吸湿性和云凝结成核起着重要的作用^[4, 5]。由于我国现阶段的大气污染水平较为严重, PM_{2.5} 中 WSOC 有很高的绝对含量, 在西安、宝鸡等地区^[6, 7] 的季节平均含量高达 17 ~ 32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。位于长三角地区的上海^[8] PM_{2.5} 中 WSOC 春季和冬季日平均浓度分别为 4.76 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 5.01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。近年的观测结果显示^[9~12], 大气颗粒物中还有大量的含氮有机物, 大气细颗粒物总氮 (total nitrogen, TN) 中很大一部分 (20% ~ 30%) 是有机氮 (organic nitrogen, ON)^[13, 14], 且污染时占比远高于清洁时^[14]。水溶性含氮有机物在较低的相对湿度时可以有效吸湿^[15], 因此, 含氮有机物可以有效增加细颗粒物的含水量进而促进颗粒相硝酸盐的生成^[16], 在灰霾的形成中起着重要的作用。大气颗粒物中的有机氮部分来源于一次排放, 如农业和微生物等, 但二次生成可能是其更重要的来源^[11, 12]。

颗粒中绝大部分 ON 中含 N 官能团都是水溶性 (例如氨基酸、杂环有机胺、尿素), 即以水溶性有机氮 (water soluble organic nitrogen, WSON) 形式存在。在海洋地区, 颗粒中 WSON 占水溶性总氮 WSTN (water soluble total nitrogen) 的 10% ~ 60%^[17, 18], 上海观测到 WSON 占 WSTN 的 17% ~ 20%。颗粒物中 WSON 包括还原性有机氮 (氨基酸、烷基胺类) 和氧化态的有机氮 (有机硝酸类、含硝基的 PAHs 和尿素)^[19]。WSON 是某些致癌副产物例如卤代乙腈、N-二甲基亚硝胺化合物的前驱体^[20], 一些包含杂环胺类化合物或含硝基的 PAHs 通常具有致癌性, 对人体健康危害很大。同时, ON 还影响颗粒物的吸光性, 导致吸光性物质 (棕色碳, BrC) 的形成^[21, 22], 大部分 WSON 具有吸湿性从而影响气候和能见度。目前, 还没有检测方法能够直接全面测定颗粒物中的 WSON, 而只能检测出其中的部分有机氮化合物, 例如氨基酸、尿素等。WSON 的研究主要集中在美国^[23, 24]、欧洲^[17, 25]、日本^[26, 27]和新加坡^[3]等, 中国相关的研究开展得不多, 笔者仅找到在北京^[28]、上海^[29]、西安^[30]和青岛^[31]等地开展的相关研究。细颗粒物中的 WSON 来源广泛, 包括土壤尘、生物质燃烧、海洋、农业和人为源。

由于 WSON 对海洋生态系统的影响, 很多 WSON 的研究集中在海洋^[10, 32], 例如地中海^[18]、黄海、南海等, 还有的研究主要在森林地区开展, 陆地城区相关的研究较少。因此, 在城区开展粒相中 WSON 特性和来源的研究非常重要。

长三角地区位于中国的东部, 随着经济的快速发展正在经历严重的大气污染。近年来常州地区 PM_{2.5} 污染现象愈发严重, 霾天的天数也有所上升, 至今, 还没有关于常州 PM_{2.5} 中 WSOC 和 WSON 来源解析相关的报道。同时, WSON 通常采用 WSTN 扣除水溶性无机氮 (water soluble inorganic nitrogen, WSIN) 得到, 这种方法受 WSTN 和 WSIN 测定方法差异的影响较大。本研究通过采集 2017 年常州春季 (3 ~ 5 月) 大气中 PM_{2.5} 样品, 采用总有机碳/总氮 (TOC/TN) 分析仪测定 WSTN, 采用离子色谱 (IC) 测定水溶性无机氮, 并对两种仪器进行校准和比对后计算出 WSON 的浓度, 减小了仪器原理不同带来的误差。通过探讨 WSOC 和 WSON 的浓度水平, 结合同期的气象资料分析、气态污染物浓度及其与水溶性离子、OC、EC 的关系, 利用主成分分析法、后向轨迹对 WSOC、WSON 的来源进行解析, 以期对有效控制常州市气溶胶污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于常州市江苏理工学院 9 层公寓楼的楼顶, 离地面大约 40 m。采样点位于常州的西南部, 紧邻京杭大运河和居民区, 离最近的交通要道中吴大道仅 0.5 km 左右, 距离最近的工业源大约 14.7 km。采样期大气风向和风速见图 1。从中可知, 常州春季以东南风和西北风为主, 平均风速 3.98 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用大流量采样器 (KB-1000 型, 青岛金仕达电子科技有限公司) 以 1.05 $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 流量采集 PM_{2.5} 样品到石英滤膜 (20.3 × 25.4 cm, Whatman QM-A) 上, 共获得有效样品 84 个。采样前, 石英滤膜预先放置于马弗炉 500℃ 焙烧 4 h, 采样前后, 放置在恒温恒湿干燥器 (温度 22℃, 湿度 45%) 中平衡 48 h, 用精度为 0.01 mg 的天平称重, 然后用铝箔封装储存在 -20℃ 低温冰柜中保存待分析。采样期间, 同步记录气温、风速、相对湿度、能见度和大气压等气象参数。

1.2 水溶性组分分析

将 1/16 张石英滤膜剪碎放入瓶中, 加入 50 mL 超纯水 (Milli-Q), 超声波萃取 45 min, 用水系一次性针头过滤器 (带 13 mm × 0.45 μm 混合纤维膜滤

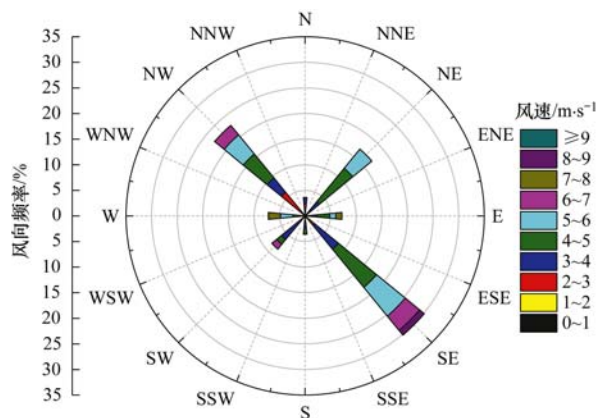


图1 采样期间风玫瑰图

Fig. 1 Wind rose results for the sampling period

头)过滤,对滤液中 WSOC、WSTN 以及水溶性离子进行分析。

1.2.1 水溶性离子分析

用热电的 Aquion 型 IC 对样品的水溶性离子进行测定。阴离子色谱柱为 Dionex AS23, 4.5 mmol·L⁻¹ NaHCO₃/0.8 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ 为淋洗液,阳离子色谱柱为 Dionex CS12A, 20 mmol·L⁻¹ 甲磺酸为淋洗液,流速 0.8 mL·min⁻¹。取 1/16 面积的空白膜也用相同的超声和分析方法进行处理,以其 3 倍标准偏差作为检出限,9 种离子(Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)的检测限都低于 0.25 mg·L⁻¹,并且标准曲线的 r^2 均达到 0.99 以上,线性良好。

1.2.2 WSOC、WSON 分析

用 TOC-L 型 TOC/TN 分析仪(日本岛津公司)分析样品中 WSTN 和 WSOC 的含量。WSON 浓度采用 WSTN 减去 WSIN 得到,即 WSON = WSTN - WSIN,其中:

$$WSIN = \frac{NO_2^-}{46} \times 14 + \frac{NO_3^-}{62} \times 14 + \frac{NH_4^+}{18} \times 14$$

1.3 碳质组分分析

采用 DRI Model 2001A 热/光反射碳分析仪测定样品中的 OC 和 EC。测定采用程序升温,分 4 个阶段升温,第 1 阶段为纯氦气环境下升温热解测出 140℃(OC1)、280℃(OC2)、480℃(OC3)、580℃(OC4);接着在 2% O₂/98% He 环境中,分 3 个阶段升温于 580℃(EC1)、740℃(EC2)和 840℃(EC3)下逐步加热氧化元素碳物质,释放出的有机物质经催化氧化炉转化成 CO₂,生成的 CO₂ 在还原炉中被还原成 CH₄,再由火焰离子化检测器定量检测。升温全程采用 633 nm He-Ne 激光照射样品,将反射的强光回到初始状态时作为 EC 的起点,从加入氧气到获得反射率所测得碳含量的初始值为光化

学上检测到的有机碳(OP)。根据 IMPROVE-A 协议定义:OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP; EC = EC1 + EC2 + EC3 - OP。二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)根据下式计算:

$$SOC = OC - EC \times (OC/EC)_{\min} \quad (1)$$

式中, $(OC/EC)_{\min}$ 为春季采样期间最小的 OC/EC 比,本研究取 1.3。

样品分析前,对仪器进行检查,每周进行一次流量平衡校正。为保证测量精度,每个膜样品进行 3 次平行样分析,每测定 10 个样品进行一次平行和空白分析,两次测量误差在 10% 以内再进行后续样品测定。测定 20 张空白膜,取 3 倍的标准偏差作为仪器的最小检测限,OC 和 EC 仪器检测限(以 C 计)分别为 0.82 μg·cm⁻²和 0.20 μg·cm⁻²。空白膜的 OC 和 EC 占测定的样品浓度的 1% 以下,因此样品中的 OC、EC 均没有扣除空白膜的值。

2 结果与讨论

2.1 TOC/TN 和 IC 仪器校准和比对

WSON 采用 WSTN 扣除 WSIN 得到,其中, WSTN 采用 TOC/TN 测定仪测定,而 WSIN 是通过 IC 测定而得到,两种仪器的测定原理不同,导致 WSON 可能为负值。为了避免两种仪器带来的仪器误差,需要对两种仪器进行校准和比对。由于本研究对象为 WSOC、WSON 和 WSIN(主要是硝酸铵),因此,配置了 8 种典型有机氮化合物(ON)与硝酸铵(ammonium nitrate, AN)的模拟混合溶液,ON 浓度为 0 ~ 5 000 μg·L⁻¹,AN 浓度为 1 054 μg·L⁻¹,用 TOC/TN 测定 TOC(计为 TOC_{meas})和 TN(TN_{meas}),并根据配置浓度计算出理论 TOC(计为 TOC_{cal})和 TN(TN_{cal})。8 种 ON 分别为咪唑(imidazole)、L-半胱氨酸(L-cysteine)、4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 4-NP)、三甲胺盐酸盐(trimethylamine hydrochlorate, TMA)、尿素(urea)、二乙醇胺(diethanolamine, DEA)、L-丝氨酸(L-serine)和乙醇胺(ethanolamine)。图 2(a)为模拟 ON/AN 混合物用 TOC/TN 测定出的 TOC 值(y 轴)与理论计算出的 TOC 值(x 轴)之间的关系。从中可知,其斜率为 0.971,相关系数 $r^2 = 0.998$,说明所用的 TOC 仪测定气溶胶中的 WSOC 可行。图 2(b)为 TOC/TN 测定出的 TN 值与理论计算出的 TN 值之间的关系,斜率为 0.920,相关系数 $r^2 = 0.994$,证实所用的 TOC/TN 测定颗粒物中 WSTN 可行;图 2(c)为浓度为 20 ~ 5 000 μg·L⁻¹ 的 TN 标液(KNO₃ 溶液)用 TOC/TN 测定的 TN 浓度(y 轴,用 TN-TOC 表示)与 IC 测定的 TN 浓度(NO₃⁻ 换算为 N, x 轴用

TN-IC 表示)测定的结果的关系, 相关系数 $r^2 = 0.999$, 斜率为 0.882, 说明 TN 测定结果低于 IC 测定结果. 为此, 后面关于 WSIN 及 WSON 浓度计算时, IC 测定出来的 WSIN 浓度需要乘以校正系数 0.882.

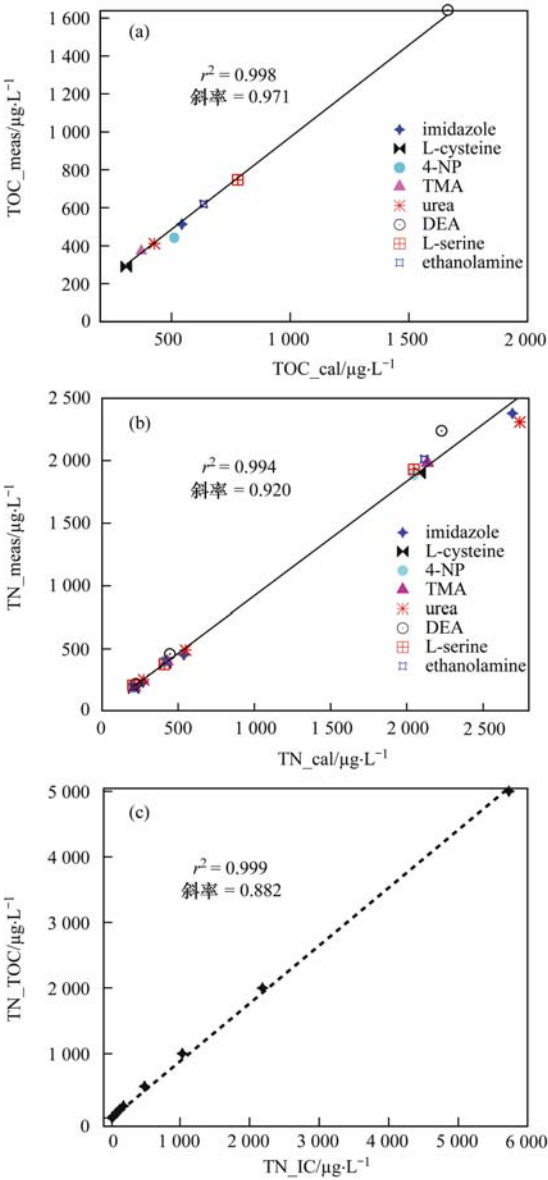


图2 TOC/TN 和 IC 仪器校准和比对
Fig. 2 Accuracy calibration and relationship
between TOC/TN and IC

2.2 PM_{2.5}、WSOC、WSON 及相关组分的污染水平

表 1 为采样期间 PM_{2.5}、WSOC、WSON 及相关组分的浓度水平及占比. 从中可知, 春季 PM_{2.5} 的日均浓度水平为 $(101.97 \pm 35.45) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与 2016 常州春季^[33] $(106.0 \pm 24.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 接近, 但高于本地区夏季和秋季^[34], 低于冬季^[35]; 变化范围为 $38.56 \sim 177.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远低于太原^[36]. 与国家环境空气质量二级标准 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比较, 日均浓度超标率达 74%, 可见常州春季 PM_{2.5} 日均

浓度水平较高, 污染较重.

采样期间 WSOC 的日均浓度水平为 $(7.63 \pm 2.89) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远低于西安^[6], 高于北京^[37] 和南京^[38]. 由表 1 可知, 本研究中 WSOC 的浓度占 PM_{2.5} 的比例为 3.56% ~ 14.45%, 平均为 7.78%. WSOC 和 PM_{2.5} 污染水平变化趋势一致, 且二者浓度之间存在正相关性 ($r = 0.58$, $P = 0.01$), 这说明常州春季大气 PM_{2.5} 中 WSOC 污染与颗粒物污染水平紧密相关. 采样期间 WSTN 的浓度范围为 $3.10 \sim 24.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(10.67 \pm 4.88) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中 NH₄⁺ 态氮 (NH₄⁺-N) 的浓度范围为 $2.40 \sim 10.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(5.67 \pm 1.94) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO₃⁻ 态氮 (NO₃⁻-N) 的浓度范围为 $0.30 \sim 8.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(3.42 \pm 2.03) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, WSON 的浓度范围为 $0.05 \sim 6.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(1.50 \pm 1.08) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

表 1 PM_{2.5} 和主要组分日均质量浓度及占比
Table 1 Average daily mass concentrations of
PM_{2.5} and its components and percentages

组分	单位	平均值 ± 标准偏差	范围
PM _{2.5}	μg·m ⁻³	101.97 ± 35.45	38.56 ~ 177.15
OC	μg·m ⁻³	11.10 ± 4.56	2.46 ~ 24.54
EC	μg·m ⁻³	4.47 ± 1.59	1.63 ~ 7.83
OC/EC		2.53 ± 0.75	1.31 ~ 5.60
SOC	μg·m ⁻³	2.00 ± 1.91	0.00 ~ 9.18
WSOC	μg·m ⁻³	7.63 ± 2.89	2.17 ~ 16.97
WSOC/PM _{2.5}	%	7.78 ± 2.33	3.56 ~ 14.45
WSOC/OC	%	71.75 ± 15.89	33.25 ~ 98.03
NO ₂ ⁻ -N	μg·m ⁻³	0.09 ± 0.06	0.00 ~ 0.18
NO ₃ ⁻ -N	μg·m ⁻³	3.42 ± 2.03	0.30 ~ 8.94
NH ₄ ⁺ -N	μg·m ⁻³	5.67 ± 1.94	2.40 ~ 10.01
WSIN	μg·m ⁻³	9.17 ± 3.93	3.05 ~ 19.06
NO ₂ ⁻ -N/WSTN	%	0.95 ± 0.89	0.00 ~ 3.58
NO ₃ ⁻ -N/WSTN	%	29.98 ± 6.47	9.78 ~ 43.26
NH ₄ ⁺ -N/WSTN	%	56.17 ± 8.16	40.13 ~ 88.69
WSTN	μg·m ⁻³	10.67 ± 4.88	3.10 ~ 24.06
WSON	μg·m ⁻³	1.50 ± 1.08	0.05 ~ 6.70
WSIN/WSTN	%	87.11 ± 5.04	62.90 ~ 98.48
WSON/WSTN	%	12.89 ± 5.04	1.52 ~ 37.10

由图 3 及表 1 可以看出 NO₂⁻-N 的浓度及在总氮中的比例很小, 总体而言可以忽略其对 WSTN 的影响. NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 占 WSTN 的比例较高, 平均占比分别为 56.17% 和 29.98%, 因此 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 是水溶性氮的主要存在形式. WSON 贡献相比较小, 平均占 WSTN 的 12.9%, 与已发表的研究 (10% ~ 39%^[13, 27]) 相符. 与上海^[29] (18%)、青岛^[31] (~37.5%) 和西安^[30] (22% ~ 68%) 相比, 本地采样期间 WSON/WSTN 占比相对较低. 可能的原因: 一是本地农业活动不发达, 离海较远, 有机氮排放源较少; 二是春季不是采暖期, 化石燃料燃烧

产生的 NO_x 与 VOCs 二次转化生成的 WSON 较少^[39]. 图 3 显示出 WSON 的污染水平在 3 月 31 日达到最大值为 $6.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 且 3、4 月 WSON 的浓

度值整体比 5 月的高, 可能是初春微生物及植物活跃的繁殖活动, 以及本地区春耕时农业施肥的增加, 导致了有机氮排放增加.

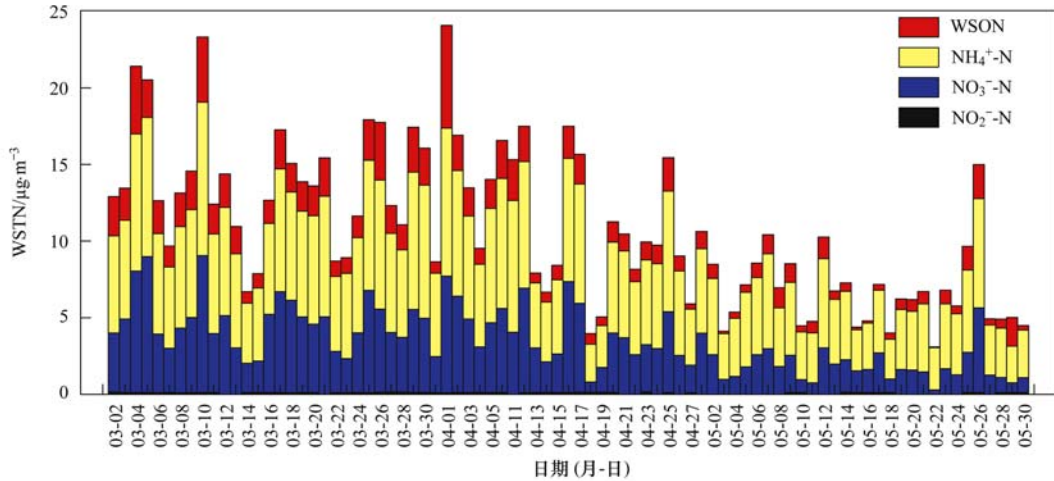


图 3 $\text{PM}_{2.5}$ 中不同形态水溶性氮 (NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N) 浓度的时间序列

Fig. 3 Temporal variation of different nitrogen species (NO_2^- -N, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N) in $\text{PM}_{2.5}$

2.3 WSOC、WSON 与其他组分相关性分析

表 1 分析结果表明, OC 和 EC 平均浓度分别为 $(11.10 \pm 4.56) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(4.47 \pm 1.59) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 可见 EC 的浓度较 OC 浓度小得多. WSOC 与 OC、EC、SOC 的相关分析结果见图 4. OC 与 EC 有一定的相关性 ($r=0.73$, $P=0.01$), 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 OC 和 EC 有相似的来源, 但不完全相同. EC 来自燃烧等一次污染源排放, OC 既可能来自一次排放, 也

可能来自气态前体物的二次反应生成. 进一步地用 OC/EC 比值来分析碳质组分的来源, OC/EC 大于 2 说明 SOC 的存在^[40]. 从图 4(a) 可以看出, OC/EC 比值基本都大于 2, 证实 OC 来源非常复杂, 受光化学反应、液相反应等二次源的影响. 图 4(b) 及表 1 可以看出, WSOC 与 OC 的相关系数为 0.68 ($P=0.01$), 且 WSOC/OC 的值在 33.3% ~ 98.0% 之间, 平均值为 76.8%, 可见 WSOC 是 OC 中的主要组

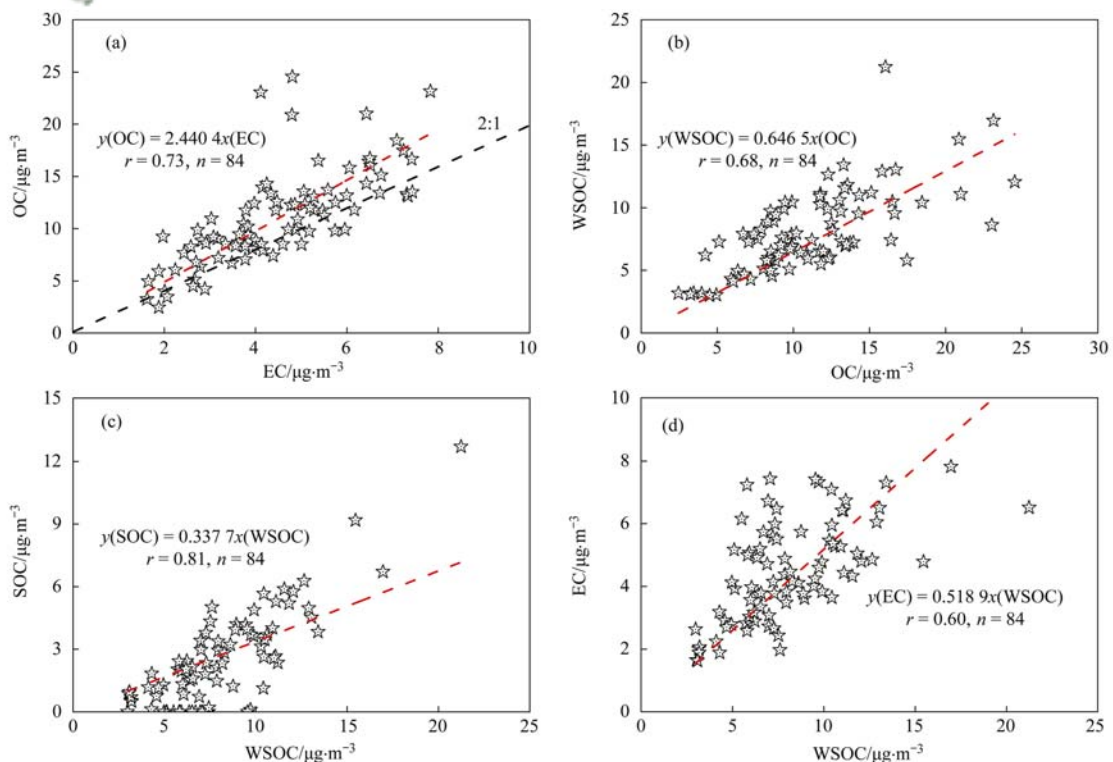


图 4 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSOC 与 OC、EC、SOC 的关系

Fig. 4 Correlations between WSOC and OC, EC, and SOC in $\text{PM}_{2.5}$

分. 图 4(c) 可以看出, WSOC 和 SOC 的相关系数达 0.81 ($P=0.01$), 二者具有较强的相关性, 证实了绝大部分 SOC 具有水溶性和 WSOC 主要来源于二次转化. 图 4(d) 可以看出, EC 和 WSOC 的相关性较低, 进一步证实 WSOC 主要来自二次转化.

水溶性离子是 PM_{2.5} 中的重要组成部分, 占 PM_{2.5} 的 30% ~ 80%^[41, 42], 其强烈的吸湿性, 直接影响云、雾的形成, 从而导致地球气候系统平衡的变化^[43]. WSOC、WSON 和主要水溶性离子的相关性可以说明大气中碳、氮的来源特征. 表 2 列出了 WSOC、WSON 与水溶性离子之间的相关性. 从中可知, WSON 和 3 个主要的二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、

NH_4^+ 、SAN) 的相关系数分别为 0.61、0.85、0.89, 表明 WSON 和 SAN 存在显著的相关性, 说明 WSON 主要来自二次污染源; 本研究中, WSON 和 NO_3^- 高度相关说明机动车尾气排放的氮氧化物和碳氢化合物的光化学反应可能是形成 WSON 的一个主要来源. WSOC 和 SAN 也存在适当的相关性, 相关系数分别为 0.53、0.49 和 0.46, 说明 WSOC 受到一定的二次污染源的影响; WSOC 与 K^+ 相关性高, 说明春季生物质燃烧对 WSOC 有一定的贡献. WSOC 与 WSON 弱相关 ($r=0.58$), 说明 WSOC 和 WSON 来源并不完全一致. WSOC 主要来自生物质燃烧和二次转化, WSON 主要来自二次转化.

表 2 PM_{2.5} 中 WSOC、WSON 和水溶性离子相关性¹⁾
Table 2 Correlations between WSOC, WSON, and water-soluble ions in PM_{2.5}

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Na^+	K^+	WSOC	WSON
Cl^-	1.00							
NO_3^-	0.64 **	1.00						
SO_4^{2-}	0.31**	0.50**	1.00					
NH_4^+	0.65 **	0.93 **	0.69 **	1.00				
Na^+	0.42**	-0.02	0.12	-0.05	1.00			
K^+	0.40**	0.23*	0.38**	0.25*	0.53**	1.00		
WSOC	0.37**	0.49**	0.53**	0.46**	0.40**	0.63 **	1.00	
WSON	0.81 **	0.85 **	0.61 **	0.89 **	0.27*	0.42**	0.58**	1.00

1) * 表示在置信度为 $P=0.01$ 时, 相关性是显著的; * 表示在置信度为 $P=0.05$ 时, 相关性是显著的; 黑体字代表 $r>0.6$

2.4 气象条件对 WSOC、WSON 浓度的影响

图 5 为气象参数与 PM_{2.5}、WSOC 及 WSON 等组分的时间序列. 从中可知, WSOC 浓度和大气温度 (T) 之间不存在相关性, 但 WSON 浓度与 T 之间有较明显的负相关性 ($r=-0.54$, $P=0.01$), 主要是由于随着温度的升高, 部分有机氮由颗粒相转化为气相所致^[30]. WSOC、WSON 和大气相对湿度 (RH) 间基本无相关性 ($r=-0.26$ 和 $r=0.01$). WSOC、WSON 浓度与风速 (WS) 存在一定的负相关性 ($r=-0.30$ 和 $r=-0.20$, $P=0.05$), 可能的原因是较大的风速有利于污染物的扩散从而降低其浓度, 而风速低时污染物容易积聚. WSOC 浓度和大气压之间不存在相关性, 然而, 大气压与 WSON 浓度之间存在正相关性 ($r=0.45$, $P=0.01$), 气压低时常以上升气流为主, 大气扩散条件较好, 有机氮的浓度较低, 而高压时以下沉气流为主, 容易形成逆温, 混合层高度较低, 大气扩散条件差, 因而污染物的浓度较高. 本研究 3、4 月的大气压较 5 月偏高, 3、4 月 WSON 的浓度值整体也比 5 月的高. 本地区春季温度 (平均温度 16.1℃), 进入 4 月之后, 气温不断升高, 受偏南风、偏东风为主的暖湿气流影响, 静稳、间歇性高湿等不利气象条件出现, 不利于

大气污染物的扩散.

3 WSOC 和 WSON 的来源分析

3.1 主成分分析法 (PCA)

为全面了解常州春季 PM_{2.5} 及 WSOC、WSON 的来源, 对主要的水溶性组分 (包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、WSOC 以及 WSON) 和碳质组分 (OC、EC) 进行了主成分分析 (principle component analysis, PCA), 将其浓度作为因子分析变量代入模型进行计算. 提取特征值大于 1 的前 4 个因子作为主因子, 共解释了 85.33% 的总变量, 覆盖了原始变量的绝大部分信息. 同时, 为了便于对主因子进行解释, 采用方差极大旋转法对初因子载荷矩阵进行旋转, 并选取载荷值 >0.5 的成分作为相应因子的代表成分来判断污染源的类型, 主因子分析的因子载荷值如表 3 所示. 从中可知, PM_{2.5} 来自 4 个不同的源, 其中包括二次、扬尘和燃煤、生物质燃烧、海洋 4 个源. 例如因子 1 载荷较大的变量为 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 以及 WSON, 其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 是典型的人为源排放的二次污染物转化产物, 解释了原有变量的 49.10% 方差, 代表二次来源; 因子 2 的载荷贡献率为 18.15%, 其中载荷较大的变量为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、

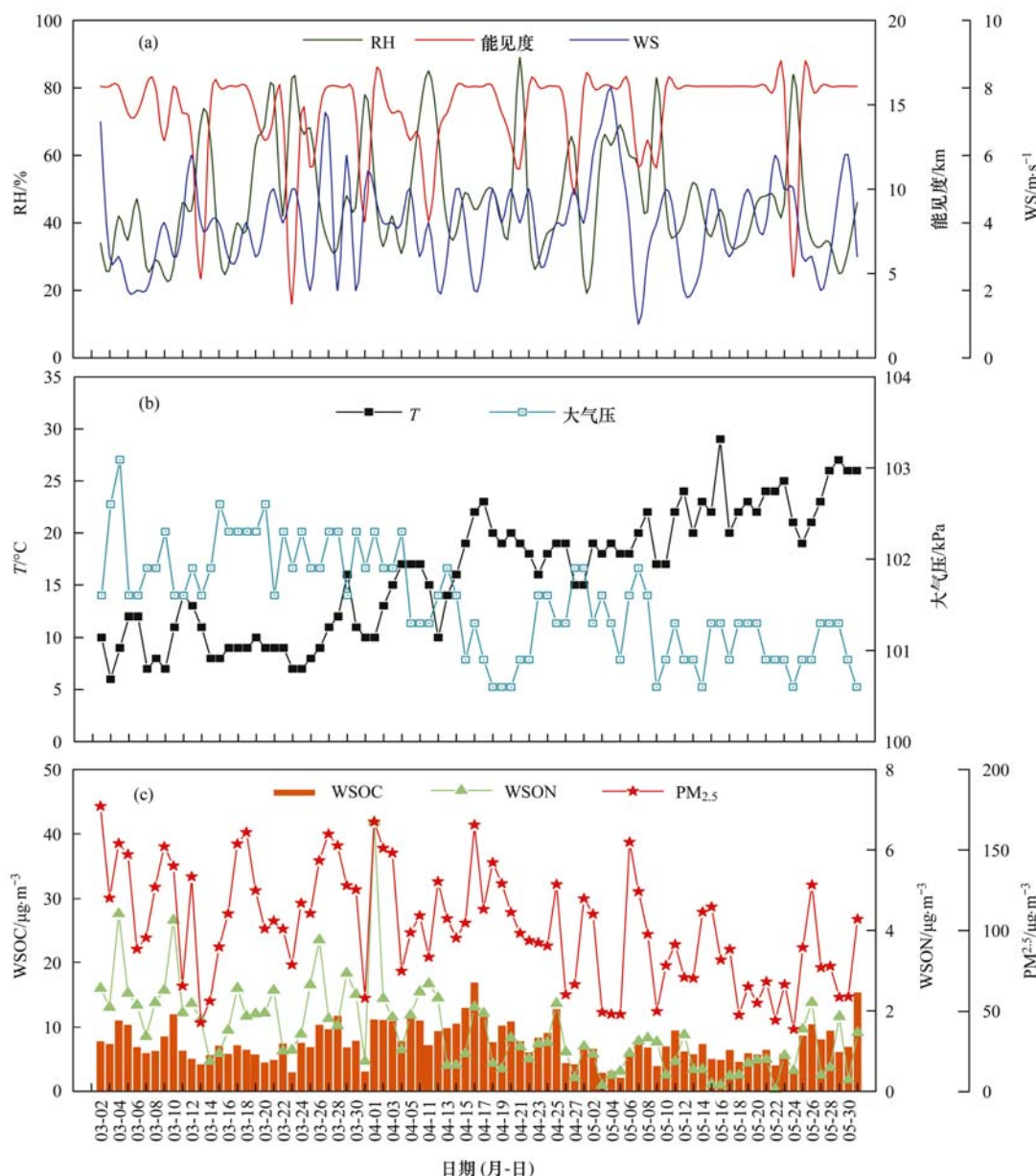


图5 $\text{PM}_{2.5}$ 、WSOC、WSON 和气象参数(T 、RH、WS、能见度、大气压)随时间序列的变化

Fig. 5 Temporal variation of the daily average $\text{PM}_{2.5}$, WSOC, WSON mass concentration and meteorological parameters

OC 以及 EC, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要与土壤及建筑扬尘有关, 燃煤污染源的特征为高的 OC 和 EC, 因此, 因子 2 代表扬尘和燃煤混合源; 因子 3 的方差贡献率为 9.67%, 载荷最高的变量为 WSOC 和 K^+ , 代表了生物质燃烧源; 因子 4 载荷较大的为 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- , 代表了海洋源. WSOC 和 WSON 分别在因子 3 (生物质燃烧源和二次源) 和因子 1 (二次源) 中载荷值较高, 说明了 WSOC 可能来自生物质燃烧和二次转化, 而 WSON 主要来自二次转化, 与 2.3 节中结果一致.

3.2 后向轨迹分析

结合美国国家海洋和大气管理局发布的全球数据管理系统(global data assimilation system, GDAS)数据, 采用混合单粒子拉格朗日综合轨迹软件

(HYSPLIT4.9), 对采样期间的气团进行后向轨迹模拟, 推测 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSOC 和 WSON 可能的传输路径和来源. 图 6 为采样期间 100 m 处 72 h 气团后向轨迹图(采用当地时间 08:00). 总共分为 3 个聚类(代表 3 个气团方向); 其中, 聚类 3 占比最大(46%), 属于短距离传输, 起源于东海, 经过上海、苏州、无锡到达常州, 代表海洋来源, 因此 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度最低($87.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 聚类 2 (占 33%) 来自西北, 属于长距离传输, 起源于太原, 途经阳泉、邯郸、徐州, 最后经过南京到达常州, 沿途多是以煤炭、石油和钢铁为主的重工业城市, 这些内陆城市, 大气污染较重, 西北气团远距离传输给长三角地区带来大气污染, 因此 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度最高($116.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), WSTN 的浓度值也最高,

OC 的浓度较高. 聚类 1(占 21%)来自北方, 起源于京津冀地区, 途经华北地区, 最后经济南、淮安、扬州、镇江到达常州, 与气团 2 污染水平相当 (113.63 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 不同气团方向, WSON/WSTN 的比值没有明显的区别, WSOC/OC 的比值在聚类 1 中略低.

表 3 水溶性离子和碳质组分的方差极大正交旋转因子载荷矩阵¹⁾

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Cl ⁻	0.78	0.22	-0.03	0.50
NO ₃ ⁻	0.90	0.26	0.18	-0.13
SO ₄ ²⁻	0.52	-0.04	0.65	-0.02
NH ₄ ⁺	0.94	0.07	0.28	-0.12
Na ⁺	-0.01	0.20	0.17	0.91
K ⁺	0.10	0.21	0.69	0.53
Mg ²⁺	0.23	0.79	0.02	0.40
Ca ²⁺	0.04	0.90	0.01	0.20
OC	0.28	0.65	0.52	-0.04
EC	0.13	0.81	0.41	-0.01
WSOC	0.28	0.42	0.72	0.20
WSON	0.90	0.13	0.29	0.22
特征值	5.89	2.18	1.16	1.01
贡献率/%	49.10	18.15	9.67	8.41
累计贡献率/%	49.10	67.25	76.92	85.33
来源	二次	扬尘、燃煤	生物质燃烧	海洋源

1) 黑体字表示载荷值大于 0.5

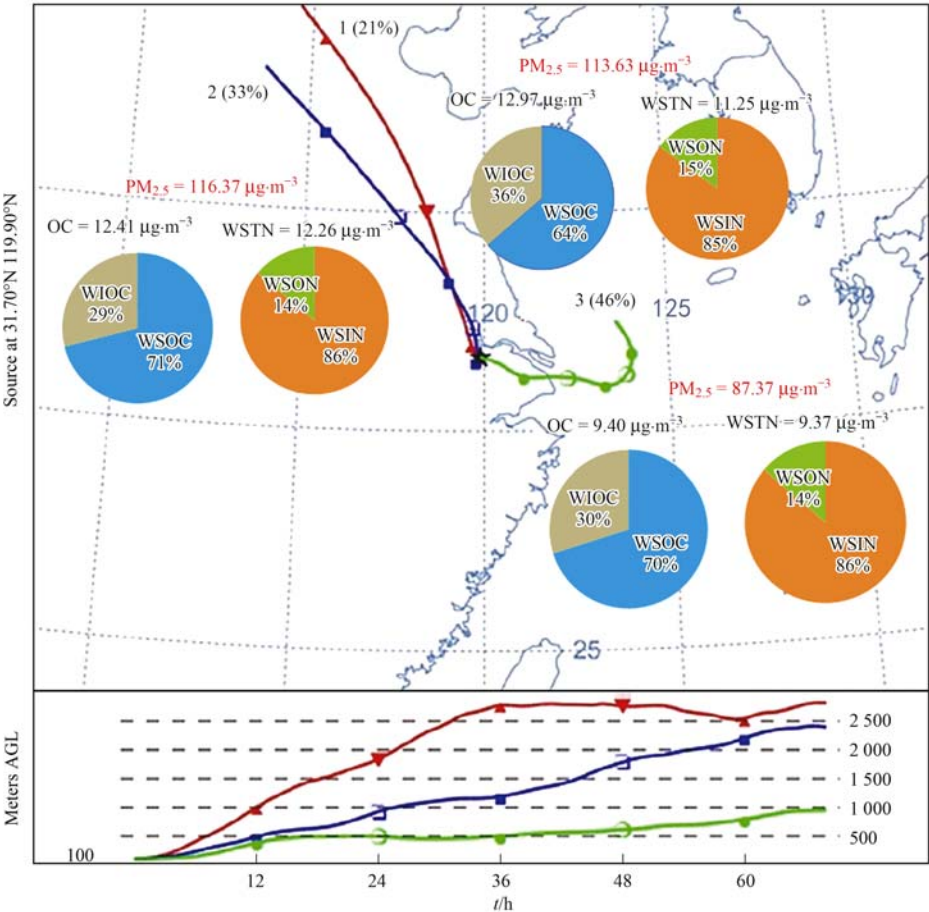


图 6 72 h 后向轨迹图及相应的 PM_{2.5} 浓度及 WSOC、WSON 比例

Fig. 6 The 72 h backward trajectories of air mass and PM_{2.5} concentrations and the ratio between WSOC and WSON for each cluster

4 结论

(1)常州春季 $\text{PM}_{2.5}$ 、WSOC 和 WSON 日均浓度水平分别为 (101.97 ± 35.45) 、 (7.63 ± 2.89) 和 $(1.50 \pm 1.08) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。其中, WSON 占 WSTN 的 12.9%, WSIN 主要以 NH_4^+ 、 NO_3^- 这 2 种形式存在。

(2)相关性分析结果表明, WSOC 与 SOC、 K^+ 、二次离子有一定相关性, 表明生物质燃烧和二次转化是 WSOC 的主要来源; WSON 与二次离子相关性显著, 表明 WSON 更多地受二次转化的影响。WSOC 与 WSON 相关性较弱, 表明其来源不完全相同。

(3)WSOC、WSON 浓度与风速都存在一定的负相关性, 说明风速带来的稀释扩散是影响其浓度的主要因素之一。WSON 浓度与温度之间有较明显的负相关性, 与大气压之间存在正相关性。WSOC 浓度和大气压与温度都没有明显的相关性。

(4)主成分分析结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 主要来自二次形成、扬尘和燃煤、生物质燃烧、海洋等 4 个来源。

(5)后向轨迹分析表明, 采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 主要受长距离传输的影响, 短距离传输贡献较小。长距离传输方向气团中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 WSOC、WSON 总浓度高于短距离传输, 但不同传输路径中 WSON/WSTN 占比无明显差异。

参考文献:

- [1] Pathak R K, Wang T, Ho K F, *et al.* Characteristics of summertime $\text{PM}_{2.5}$ organic and elemental carbon in four major Chinese cities: implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(2): 318-325.
- [2] 李曼. 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性有机组分的组成特征、季节变化及来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2013.
Li M. Chemical composition, seasonal variation and sources of water-soluble organic components in $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University, 2013.
- [3] Duarte R M B O, Freire S M S C, Duarte A C. Investigating the water-soluble organic functionality of urban aerosols using two-dimensional correlation of solid-state ^{13}C NMR and FTIR spectral data [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **116**: 245-252.
- [4] Saxena P, Hildemann L M, McMurry P H, *et al.* Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, **100**(D9): 18755-18770.
- [5] Padró L T, Tkacik D, Latham T, *et al.* Investigation of cloud condensation nuclei properties and droplet growth kinetics of the water-soluble aerosol fraction in Mexico City [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D9): D09204.
- [6] 霍宗权, 沈振兴, 田晶, 等. 西安市大气 PM_{10} 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析[J]. *西安交通大学学报*, 2010, **44**(9): 128-132.
- [7] 胡淑圆, 谢鸣捷, 王格慧, 等. 宝鸡市大气 PM_{10} 中水溶性物质的组成及特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, **32**(3): 34-38.
Hu S Y, Xie M J, Wang G H, *et al.* Component and characteristics of water-soluble species in PM_{10} aerosol of Baoji [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2010, **32**(3): 34-38.
- [8] 黄众思, 修光利, 蔡婧, 等. 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性有机碳和类腐殖质碳的季节变化特征[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(10): 2664-2670.
Huang Z S, Xiu G L, Cai J, *et al.* Seasonal characterization of water-soluble organic carbon and humic-like substance carbon in atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(10): 2664-2670.
- [9] Montero-Martínez G, Rinaldi M, Gilardoni S, *et al.* On the water-soluble organic nitrogen concentration and mass size distribution during the fog season in the Po Valley, Italy [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **485-486**: 103-109.
- [10] Chen H Y, Chen L D, Chiang Z Y, *et al.* Size fractionation and molecular composition of water-soluble inorganic and organic nitrogen in aerosols of a coastal environment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D22): D22307.
- [11] Lin M, Walker J, Geron C, *et al.* Organic nitrogen in $\text{PM}_{2.5}$ aerosol at a forest site in the Southeast US [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2145-2157.
- [12] Shi J H, Gao H W, Qi J H, *et al.* Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D17): D17303.
- [13] Cape J N, Cornell S E, Jickells T D, *et al.* Organic nitrogen in the atmosphere—Where does it come from? A review of sources and methods [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **102**(1-2): 30-48.
- [14] Reyes-Rodríguez G J, Gioda A, Mayol-Bracero O L, *et al.* Organic carbon, total nitrogen, and water-soluble ions in clouds from a tropical montane cloud forest in Puerto Rico [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(27): 4171-4177.
- [15] Hu D W, Li C L, Chen H, *et al.* Hygroscopicity and optical properties of alkylammonium sulfates [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 37-43.
- [16] Ansari A S, Pandis S N. Water absorption by secondary organic aerosol and its effect on inorganic aerosol behavior [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(1): 71-77.
- [17] González Benítez J M, Cape J N, Heal M R. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen in rural air in southern Scotland [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(12): 1506-1514.
- [18] Violaki K, Mihalopoulos N. Water-soluble organic nitrogen (WSON) in size-segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(35): 4339-4345.
- [19] 徐玢花. 上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性有机氮的浓度特征和来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2015.
Xu B H. Characteristics and sources of water-soluble organic nitrogen in $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai, China [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.

- [20] Ambonguilat S, Gallard H, Garron A, *et al.* Evaluation of the catalytic reduction of nitrate for the determination of dissolved organic nitrogen in natural waters[J]. *Water Research*, 2006, **40**(4): 675-682.
- [21] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(10): 3131-3148.
- [22] Laskin A, Smith J S, Laskin J. Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in biomass burning aerosols using high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3764-3771.
- [23] Samy S, Robinson J, Rumsey I C, *et al.* Speciation and trends of organic nitrogen in southeastern U. S. ? ne particulate matter (PM_{2.5}) [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(4): 1996-2006.
- [24] Rastogi N, Zhang X L, Edgerton E S, *et al.* Filterable water-soluble organic nitrogen in fine particles over the southeastern USA during summer[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(33): 6040-6047.
- [25] Özel M Z, Ward M W, Hamilton J F, *et al.* Analysis of organic nitrogen compounds in urban aerosol samples using GCxGC-TOF/MS[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2010, **44**(2): 109-116.
- [26] Matsumoto K, Yamamoto Y, Kobayashi H, *et al.* Water-soluble organic nitrogen in the ambient aerosols and its contribution to the dry deposition of fixed nitrogen species in Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **95**: 334-343.
- [27] Matsumoto K, Yamato K. Uncertainties in the measurements of water-soluble organic nitrogen in the aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **144**: 220-225.
- [28] Duan F K, Liu X D, He K B, *et al.* Measurements and characteristics of nitrogen-containing compounds in atmospheric particulate matter in Beijing, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(3): 332-337.
- [29] 徐玢花, 杜艳, 胡俊超, 等. 上海 PM_{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征[J]. *地球化学*, 2016, **45**(2): 190-198.
- Xu B H, Du Y, Hu J C, *et al.* Characteristics of water-soluble organic nitrogen in PM_{2.5} in Shanghai [J]. *Geochimica*, 2016, **45**(2): 190-198.
- [30] Ho K F, Ho S S H, Huang R J, *et al.* Characteristics of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter in the continental area of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **106**: 252-261.
- [31] 石金辉, 韩静, 范得国, 等. 青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献[J]. *环境科学*, 2011, **32**(1): 1-8.
- Shi J H, Han J, Fan D G, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in atmospheric aerosols in Qingdao [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(1): 1-8.
- [32] Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(37): 7259-7264.
- [33] Ye Z L, Liu J S, Gu A J, *et al.* Chemical characterization of fine particulate matter in Changzhou, China, and source apportionment with offline aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**(4): 2573-2592.
- [34] 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 等. 常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4469-4477.
- Ye Z L, Liu J S, Li Q, *et al.* Characteristics and source identification of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} measurements during summer and fall in Changzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4469-4477.
- [35] 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 等. 常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 980-989.
- Liu J S, Gu Y, Ma S S, *et al.* Day-night differences and source apportionment of inorganic components of PM_{2.5} during summer-winter in Changzhou city [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 980-989.
- [36] 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气 PM_{2.5} 中碳质组成及变化特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 780-786.
- Zhang G X, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Composition and variation characteristics of atmospheric Carbonaceous species in PM_{2.5} in Taiyuan, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 780-786.
- [37] 杜祯宇. 北京市水溶性有机碳来源与光吸收特征研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- Du Z Y. Research on the sources and optical properties of water-soluble organic carbon in Beijing [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [38] Yang H, Yu J Z, Ho S S H, *et al.* The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(20): 3735-3749.
- [39] Neff J C, Holland E A, Dentener F J, *et al.* The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycle? [J]. *Biogeochemistry*, 2002, **57-58**(1): 99-136.
- [40] 刘凤娴, 彭林, 白慧玲, 等. 朔州市市区 PM_{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 787-793.
- Liu F X, Peng L, Bai H L, *et al.* Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shuozhou City [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 787-793.
- [41] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- [42] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 370-379.
- [43] 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2034-2040.
- Cao R F, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Distribution characteristics of water-soluble ions in size-segregated particulate matters in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2034-2040.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)