

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.8
第40卷 第8期

目次

2016年京津冀地区红色预警时段PM_{2.5}污染特征与浓度控制效果 张冲, 郎建奎, 程水源, 王晓琦 (3397)

北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析 徐冉, 张恒德, 杨孝文, 程水源, 张天航, 江琪 (3405)

合肥市PM_{2.5}和PM₁₀中元素组成特征及重污染成因分析 刘可可, 张红, 刘桂建 (3415)

濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析 陈楚, 王体健, 李源昊, 马红磊, 陈璞琬, 王德羿, 张元勋, 乔琦, 李光明, 王文红 (3421)

关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析 康宝荣, 刘立志, 刘焕武, 李养养, 艾双双, 曹宁, 雷颖 (3431)

长春季细颗粒物中有机气溶胶组成特征及来源 吴瑕, 曹芳, 翟晓瑶, 范美益, 张世春, 章炎麟 (3438)

中国城市扩张及空间特征变化对PM_{2.5}污染的影响 王桂林, 张炜 (3447)

不同湿法脱硫工艺对燃煤电厂PM_{2.5}排放的影响 邓建国, 马子珍, 李振, 段雷, 蒋靖坤 (3457)

浙江省合成革行业挥发性有机物污染特征及排放系数 徐佳琦, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 姚轶 (3463)

生活垃圾填埋场细菌气溶胶粒径分布及种群特征 马嘉伟, 杨凯雄, 柴风光, 王莹, 郭雪松, 李琳 (3470)

青岛近海生物气溶胶中总微生物的分布特征 官静, 祁建华, 李鸿涛 (3477)

广州饮用水水源地多环芳烃分布、来源及人体健康风险评价 宋玉梅, 王畅, 刘爽, 潘佳钊, 郭鹏然 (3489)

截污调水后滇池表层沉积物中16种PAHs的分布特征 胡昕怡, 高冰丽, 陈坦, 王洪涛, 金军, 饶竹, 朱雪芹, 王雪郡, 魏抱楷, 战楠, 刘彦廷, 戚敏 (3501)

黄河三角洲石油开采区盐渍化农田土壤多环芳烃的分布特征与源解析 邱慧, 刘月仙, 解小凡, 张萌, 王伟 (3509)

风场对太湖梅梁湾水华及营养盐空间分布的影响 余茂蕾, 洪国喜, 朱广伟, 权秋梅, 许海, 朱梦圆, 丁文浩, 李未, 吴挺峰 (3519)

向家坝水库营养盐时空分布特征及滞留效应 王耀耀, 吕林鹏, 纪道斌, 方海涛, 朱晓声, 张庆文, 霍静, 何金艳 (3530)

外源输入对底泥疏浚新生表层磷恢复及迁移的影响 李鑫, 耿雪, 王洪伟, 龚琬晴, 文帅龙, 钟继承, 李大鹏 (3539)

新疆喀什三角洲地下水SO₄²⁻化学特征及来源 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (3550)

黄土区洛川塬地下水化学特征及影响因素分析 李洲, 李晨曦, 华琨, 李志 (3559)

北京市河流秋季浮游动物群落特征分析 王海邻, 刘玉飞, 任玉芬, 贺玉晓, 王思琪, 张红星, 王效科, 李紫鑫 (3568)

三峡水库干流底栖硅藻群落组成及其与环境因子的关系 刘黎, 贺新宇, 付君珂, 杨燕君, 米文梅, 施军琼, 吴忠兴 (3577)

渭河流域水体细菌群落的环境响应及生态功能预测 万甜, 何梦夏, 任杰辉, 闫幸幸, 程文 (3588)

汾河下游水体nirS型反硝化细菌群落组成与无机氮关系 汪银龙, 冯民权, 董向前 (3596)

饮用水快速砂滤池优势微生物群落的代谢功能解析 胡万超, 赵琛, 王巧娟, 刘锐平, 柏耀辉 (3604)

基于污水厂污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶水质控制效果 彭航宇, 李田, 齐悦, 何云鹏, 黄楚玉, 张卓然 (3612)

植被对绿色屋顶径流量和水质影响 章孙逊, 张守红, 张英, 吴思婷 (3618)

光催化/活性炭/纳滤组合工艺处理二级出水及对膜污染的控制 范科文, 李星, 杨艳玲, 周志伟 (3626)

多种材料对水中氨氮的吸附特性 焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 金位栋, 闫玉红, 徐彬 (3633)

不同氨氮浓度对4株常见藻株生长及酶活性的影响 常婷, 许智慧, 程鹏飞, 徐继林, 周成旭 (3642)

3种基质材料对高浓度养殖废水处理效果及降解过程 刘铭羽, 夏梦华, 李远航, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 李裕元, 吴金水 (3650)

铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制 韩芸, 胡玉洁, 连洁, 杨思哲, 齐泽宁 (3660)

缺氧MBBR耦合部分厌氧氨氧化强化城市生活污水深度脱氮 杨岚, 彭永臻, 李健伟, 高锐涛, 王茗, 李夕耀 (3668)

连续流系统中好氧段及沉淀段对污泥及其缺氧段脱氮能力的影响 薛欢婷, 袁林江, 刘小博, 孙恒锐 (3675)

FeS自养反硝化与厌氧氨氧化的耦合脱氮机制 马景德, 潘建新, 李泽敏, 王一显, 吴海珍, 韦朝海 (3683)

ANAMMOX体系中氨与硫酸盐的同步转化条件 董石语, 毕贞, 张文静, 黄勇 (3691)

全国城市污水处理厂中微生物群落的溯源分析 张冰, 吴林蔚, 文湘华 (3699)

不同溶解氧浓度下硝化工艺中微生物种群结构对比 刘文如, 顾广发, 宋小康, 杨殿海 (3706)

异养硝化细菌Acinetobacter junii NP1的同步脱氮除磷特性及动力学分析 杨奎, 陈宁, 任勇翔, 崔坤, 汪旭晖, 肖倩, 郭淋凯 (3713)

Type 0092丝状菌污泥微膨胀在短程硝化中的实现 高春娣, 安冉, 韩徽, 张娜, 任浩, 赵楠, 焦二龙, 彭永臻 (3722)

高盐高碱环境下硝化反硝化过程及N₂O产生特征 代伟, 赵剑强, 丁家志, 刘双 (3730)

生物炭对盐碱土壤氨挥发的影响 王一宇, 王圣森, 戴九兰 (3738)

两种土壤增效剂对稻田氨挥发排放的影响 周玉玲, 侯朋福, 李刚华, 王绍华, 杨林章, 薛利红, 丁艳锋 (3746)

承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征 孙厚云, 卫晓锋, 甘凤伟, 王恒, 何泽新, 贾凤超, 张竞 (3753)

厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析 张炜华, 于瑞莲, 杨玉杰, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (3764)

宝鸡市区土壤重金属污染影响因子探测及其源解析 张军, 董洁, 梁青芳, 杨宁宁, 耿雅妮 (3774)

铁铈氧化物对土壤As(V)和P的稳定化效果 林龙勇, 阎秀兰, 杨硕 (3785)

铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤As的稳定化作用 周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 曹梦华, 钟立荣 (3792)

生物质炭对双季稻水稻土微生物生物量碳、氮及可溶性有机碳氮的影响 刘杰云, 邱虎森, 汤宏, 沈健林, 吴金水 (3799)

有机物料对紫色土微生物量碳、氮及氮素供应的影响 汪月, 张名豪, 赵秀兰 (3808)

土地利用方式对土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响 罗晓虹, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 高明 (3816)

宁南山区退耕还林还草对土壤氮素组成及其转化酶活的影响 高涵, 肖礼, 牛丹, 倪银霞, 黄懿梅 (3825)

不同浸提条件下生物炭溶解性有机物的浸出规律 何晶晶, 张昊昊, 仇俊杰, 邵立明, 吕凡 (3833)

基于成组生物毒性测试的PM_{2.5}毒性 江晓栋, 薛银刚, 魏永, 许霞, 刘菲, 薛柯, 施昕澜, 顾铭 (3840)

《环境科学》征订启事(3587) 《环境科学》征稿简则(3595) 信息(3611, 3705, 3745)

长春秋季节细颗粒物中有机气溶胶组成特征及来源

吴瑕^{1,2}, 曹芳^{1,2*}, 翟晓瑶^{1,2}, 范美益^{1,2}, 张世春³, 章炎麟^{1,2}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 气候与环境变化国际合作联合实验室大气环境中心, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 气象灾害教育部重点实验室, 南京 210044; 3. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130102)

摘要: 利用大流量采样器采集了长春城郊 2016 年 10 月至 2016 年 11 月大气细颗粒物($PM_{2.5}$)样品共 40 套, 分析了颗粒物中的有机碳(OC)、元素碳(EC)以及非极性有机化合物(主要包括正构烷烃、多环芳烃以及藿烷类化合物)和生物质燃烧标志物左旋葡聚糖的质量浓度, 并用分子标记物、特征比值及主成分分析-多元线性回归(PCA-MLR)模型等方法探讨了有机气溶胶的主要来源。结果表明, 观测期间 $PM_{2.5}$ 的平均质量浓度为 $(79.0 \pm 55.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OC 和 EC 的平均质量浓度分别为 $(20.7 \pm 15.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.2 \pm 1.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占 $PM_{2.5}$ 的 26.2% 和 2.8%。所测非极性有机化合物的总平均浓度为 $(186.3 \pm 104.5) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 浓度高低顺序为正构烷烃 $[(101.3 \pm 67.0) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}] >$ 多环芳烃 $[(81.4 \pm 46.0) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}] >$ 藿烷类化合物 $[(3.8 \pm 1.9) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}]$, 其主要来源包括煤燃烧源、生物质燃烧源以及交通源。主成分分析-多元线性回归模型得出该地区有机气溶胶主要排放源的相对贡献依次是煤燃烧源(47.0%)、生物质燃烧源(42.6%)和交通源(10.4%)。本研究结果可为我国东北地区有机气溶胶污染防控提供科学依据。

关键词: $PM_{2.5}$; 有机碳(OC); 元素碳(EC); 非极性有机化合物; 主成分分析-多元线性回归(PCA-MLR)模型; 来源解析
中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)08-3438-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901031

Molecular Composition and Source Apportionment of Fine Organic Aerosols in Autumn in Changchun

WU Xia^{1,2}, CAO Fang^{1,2*}, ZHAI Xiao-yao^{1,2}, FAN Mei-yi^{1,2}, ZHANG Shi-chun³, ZHANG Yan-lin^{1,2}

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 3. Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130102, China)

Abstract: Organic aerosols have attracted increasing attention recently due to their significant contribution to fine particles ($PM_{2.5}$) and their complex components and sources. In this study, a total of 40 $PM_{2.5}$ samples were collected simultaneously with high-volume samplers in Changchun from 16th Oct to 29th Nov 2016. Organic carbon (OC), elemental carbon (EC), non-polar organic compounds including *n*-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and hopanes, and levoglucosan in atmospheric fine particles were analyzed. The main sources of organic aerosols were identified by molecular markers, diagnostic ratios, and a principal component analysis-multiple liner regression (PCA-MLR) model. The results showed that the average mass concentration of $PM_{2.5}$ was $(79.0 \pm 55.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the averaged OC and EC mass concentrations were $(20.7 \pm 15.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $(2.2 \pm 1.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which accounted for 26.2% and 2.8% of $PM_{2.5}$, respectively. The total average concentration of the tested non-polar organic compounds was $(186.3 \pm 104.5) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and, in descending order, this was composed of *n*-alkane $(101.3 \pm 67.0) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, polycyclic aromatic hydrocarbons $(81.4 \pm 46.0) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, hopanes $(3.8 \pm 1.9) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. The PCA-MLR model results showed that the relative contributions of the main sources of organic aerosols were coal combustion (47.0%), biomass burning (42.6%), and traffic emission (10.4%).

Key words: $PM_{2.5}$; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); non-polar organic compounds; PCA-MLR model; source apportionment

$PM_{2.5}$ 是大气颗粒物中空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的粒子, 在大气中停留时间长、传输距离远^[1], 因其对人体健康、全球辐射平衡等具有重要影响而受到广泛关注^[2,3]。有机气溶胶是 $PM_{2.5}$ 的重要组成部分, 占 $PM_{2.5}$ 质量的 20% ~ 60%, 其成分、来源非常复杂, 对人体有长期毒性、致癌性、致畸性^[4,5], 是大气环境科学研究的重点和难点^[6]。

有机气溶胶中包含一些非极性有机化合物,

比如正构烷烃 (*n*-alkanes)、多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 和藿烷类化合物 (hopanes) 等, 它们主要来自于人为排放源和生物

收稿日期: 2019-01-03; 修订日期: 2019-02-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212302); 国家自然科学基金项目(91644103, 41603104); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目(BK20180040)

作者简介: 吴瑕(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境科学和大气环境, E-mail: wuxia@nuist.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caofangle@163.com

质排放源的一次排放和二次转化生成,可作为有机分子标记物用于指代大气颗粒物中的特定污染源(燃煤、生物质燃烧和机动车尾气等)^[7].近年来,国内外许多学者对有机分子标记物进行了广泛研究^[8,9],结果表明正构烷烃可当做化石燃料利用和生物源排放的标记物^[10];多环芳烃作为由化石燃料不完全燃烧形成的半挥发性有机化合物,特征比例可作为某些燃烧源优势的定性指标^[11];藿烷类化合物是燃料油、煤和润滑剂的生物标记物,可以用来识别机动车排放源^[12].此外,左旋葡聚糖(levoglucosan)作为纤维素高温热解的产物,因为其来源单一、稳定性强而被广泛用于生物质燃烧示踪^[13,14].但国内的研究主要集中在重点城市地区如京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等地,对其它地区有机气溶胶的相关研究相对较少,尤其是有机化合物的组分特征及来源研究亟待加强.

吉林省作为东北三省之一,近年来因秸秆焚烧事件和采暖措施等引起的严重空气质量问题受到国内外科学工作者的广泛关注.目前针对吉林省PM_{2.5}污染特征的研究主要集中在重金属^[15,16]和水溶性无机离子^[17,18]方面,多环芳烃等有机化合物组分及来源差异的相关研究为之甚少^[19-21].本研究对2016年10~11月期间在长春城郊采集的PM_{2.5}样品中的OC、EC、左旋葡聚糖以及三类非极性有机化合物(正构烷烃、多环芳烃和藿烷类化合物)进行定量检测,讨论了化合物的浓度水平和时间变化特征,用分子标记物、特征比值法探讨了

PM_{2.5}的来源,并用主成分分析结合多元线性回归模型给出了不同来源对PM_{2.5}的相对贡献,以期为该地区环境治理提供基础研究方向.

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品的采集

长春市是吉林省的省会城市,是全省经济、政治、文化中心,全市面积达20 604 km².该市有着典型的半湿润大陆性季风气候,春秋两季干燥多风,夏季短且湿热,冬季漫长干冷.年平均气温5.7℃,年平均湿度为65%,年平均降雨量为650 mm,年平均风速达3.6 m·s⁻¹^[22].长春市每年的供暖时间是从10月25日至次年4月10日,采暖时间长,全年达到155 d.在大气稳定度方面,采暖期较非采暖期稳定天气出现多,且更易出现不利于环境污染物扩散的逆温天气.

采样点设置在长春市城郊的中国科学院东北地理与农业生态研究所(125.4°N, 44.0°E)(图1),样品采集使用大流量PM_{2.5}采样器(武汉天虹),从2016年10~11月连续采集,采样时间24 h,采样流量为1.05 m³·min⁻¹,共采集到40个样品.此外,采集2个野外空白样品用于空白校正.本研究选用石英滤膜采集颗粒物样品,采样前将滤膜用锡纸包好,在马弗炉中450℃焙烧6 h,以去除滤膜上其他有机物质,冷却至室温后放到干燥皿里称重平衡48 h,在相对湿度和温度保持稳定的条件下用微电子天平(BS124S,德国SARTORIUS)加以称重,最后放在-24℃的冰箱中待测.

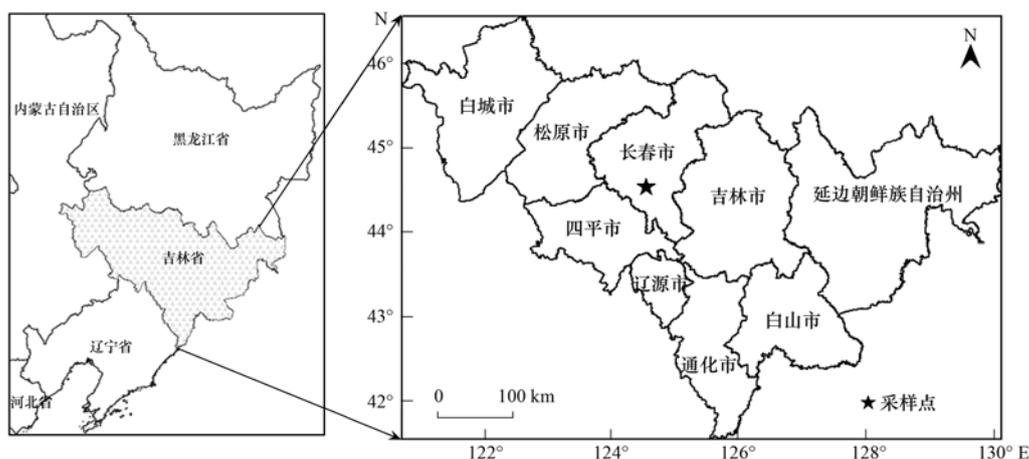


图1 长春城郊采样地点示意

Fig. 1 Sampling site in the suburb of Changchun

1.2 实验方法

有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)用美国Sunset Lab公司Model-4型全自动半连续式分析仪采用NIOSH程

序^[23]加以测定.测量原理是热光透射法,即在测定过程中用一束激光来检测滤膜对该激光的响应信号,用以确定OC与EC的分界点,从而校正炭化引起的误差.定量的氦气/甲烷(He/CH₄)标气在每个

样品分析结束后都会被通入仪器中,用CH₄标准峰来校正和定量^[24].样品测量前后用标准蔗糖溶液对仪器进行校正,检出限为0.5 μg·m⁻³.

非极性有机化合物(non-polar organic compounds, NPOCs)在热脱附(TD)联用的安捷伦气相色谱质谱仪(GC7890B/MS5977A)中进行分离和检测.与传统有机萃取法相比,有效地避免了预处理过程中样品损失和溶剂杂质污染,提高了样品的检出限.色谱条件为高分离度气相色谱柱(长30 m,内径0.25 mm,0.25 μm涂层).取0.14 cm²的滤膜样品放进TD进样口衬管内,进样口温度35℃,保持5 s,然后以12℃·s⁻¹升温到300℃;柱温35℃,保持3 min,然后以10℃·min⁻¹升温到120℃,再以4℃·min⁻¹升温到146℃,最后以8℃·min⁻¹升温到310℃,保持16 min.载气为高纯氮,流量1.0 mL·min⁻¹,进样方式为五倍分流进样,分流比为5:1,进样量为1 μL.目标化合物通过内标法进行定量,将六甲基苯作为内标物质,正构烷烃C₁₀~C₃₆(安谱)、多环芳烃与藿烷各混标(Sigma-Aldrich;美国)混合配成0.1、0.2、0.5、1、2、5、10和15 μg·mL⁻¹不同浓度梯度的标准溶液,绘制成标准曲线,根据样品中目标化合物与内标的峰面积进行定量.

左旋葡聚糖(levoglucosan)的浓度是采用离子色谱仪(ICS 5000+, Thermo Scientific)配备250 mm MA1分析柱和50 mm MA1保护柱进行测定,样品前处理方法为:取两片直径为18 mm的滤膜,加入20 mL超纯水(Milli-Q Reference,美国)超声振荡30 min,用0.22 μm的特氟龙滤膜过滤器将萃取溶液过滤到进样管中待测.将左旋葡聚糖等糖类标准(安谱)配成1、2、5、10、20、50、100、200、500和1 000 μg·L⁻¹不同浓度梯度的混合标准溶液,绘制成标准曲线对样品中目标化合物进行定量.

1.3 质量控制与质量保证(QA/QC)

采样前需清洗切割头并校准采样流量,采样过程中每5 d清洗一次切割头;实验过程中使用的镊子、剪刀和打孔器等均用二氯甲烷:甲醇(2:1,体积比)的溶剂浸润过的脱脂棉擦拭干净;玻璃器皿(包括细胞瓶、菌种瓶等)都先用超纯清洗器以超声清洗45 min,烘干后再放入马弗炉中450℃焙烧4 h,以去除瓶子本身残留的有机物质.

参考美国环境保护署EPA方法,进行了实验室空白、试剂空白、野外空白和回收率实验,并对所有样品数据进行空白校正.各类有机物标准曲线的相关系数达到99.9%以上,标准曲线满足要求后

测样.氘代内标的回收率为70%~120%,平行样的标准偏差小于15%,也表明实验结果具有良好的重现性,满足有机物定量分析的要求.

1.4 主成分分析-多元线性回归(PCA-MLR)模型

主成分分析(principal component analysis, PCA),利用“降维”的思想把多个变量经线性变化后筛选出能代表化学元素含量在样品中的绝大部分变化量的几个主成分,并通过经方差极大旋转后的化学元素主因子载荷来识别排放源的类型^[25].多元线性回归(multiple linear regression, MLR)的目的是在排放源识别的基础上,通过两次最小二乘法确定主要污染源极其贡献率^[26].污染源的贡献率(A,%)可表示为:

$$A = \left(B_i / \sum B_i \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中,*i*指污染源,*B_i*指污染源*i*对应的回归系数.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}中各组分浓度变化特征

本研究中测定的采样期间PM_{2.5}组分包括OC、EC、左旋葡聚糖以及非极性有机化合物(正构烷烃、多环芳烃和藿烷类化合物),浓度详见表1.在采样期间,PM_{2.5}浓度范围为(27.2~250.5) μg·m⁻³,均值为(79.0±55.7) μg·m⁻³(图2),是国家环境空气质量(GB 30952012)日平均二级标准浓度限值(75 μg·m⁻³)的1.05倍.与同时期国内其他城市(上海:0.5倍,厦门:0.4倍,南京:0.5倍)相比,长春地区PM_{2.5}浓度处于较高水平.以二级标准浓度限值来对采样期间污染天气和清洁天气进行划分,污染天数有13 d,超标率达33.3%.OC和EC在采样期间的平均质量浓度为(20.7±15.6) μg·m⁻³和(2.2±1.1) μg·m⁻³,分别占PM_{2.5}质量浓度的26.2%和2.8%.污染天气下,OC和EC浓度分别是清洁天气下的3.0和2.1倍.利用OC/EC比值法可以简单判断出该地区的主要污染源^[27],比值为2.5~10.5说明存在生物质燃烧源^[28],1.0~4.2证实有交通源^[29],8.1~12.7则表明有煤燃烧源^[30].本研究中OC与EC比值范围为4.2~20.6,表明采样点附近主要受到生物质燃烧和煤燃烧源的影响,交通源的贡献最小.此外,OC与EC的相关系数达到了0.7,说明它们大部分污染源相同或相近^[31].左旋葡聚糖的浓度范围为(41.0~1 989.4) ng·m⁻³,均值为(449.3±404.5) ng·m⁻³.最低和最高浓度值分别出现在10月26日和11月3日,整体浓度变化趋势与OC一致.本研究左旋葡聚糖浓度远高于北京^[32]、南京^[33]和金华^[34]地区的

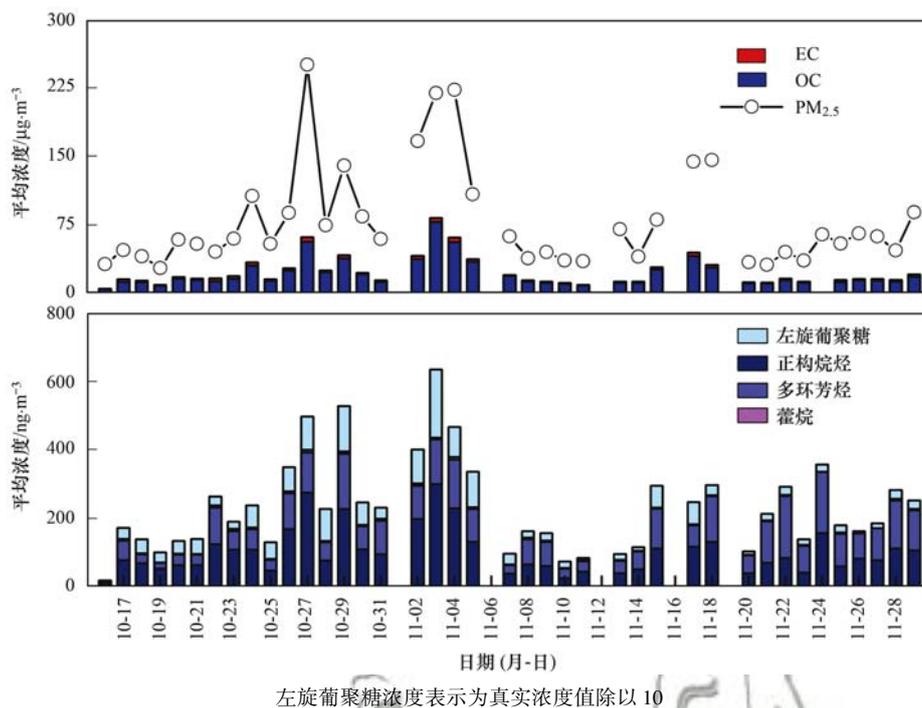


图 2 2016 年长春秋季节 $PM_{2.5}$ 中各化合物浓度时间变化特征

Fig. 2 Time variation characteristics of each compound concentration in $PM_{2.5}$ in autumn in Changchun, 2016

相关结果, 说明生物质燃烧对长春秋季节大气细颗粒物的贡献较大.

2.2 正构烷烃

采样期间 $PM_{2.5}$ 中共检测到 16 种正构烷烃, 碳数分布范围为 $C_{20} \sim C_{35}$ (图 3), 浓度范围为 $0.5 \sim 10.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 1), 日均浓度最大值与 OC、EC 的峰值出现时间一致, 都在 11 月 3 日. 本研究总定量正构烷烃的平均浓度为 $(101.3 \pm 66.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 低于 Feng 等^[35] 冬季在上海徐汇 (149 ± 107) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和青浦 (133 ± 35) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 地区测定的浓度, 更接近北京地区夏季正构烷烃的浓度水平 ($95.8 \sim 132$) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

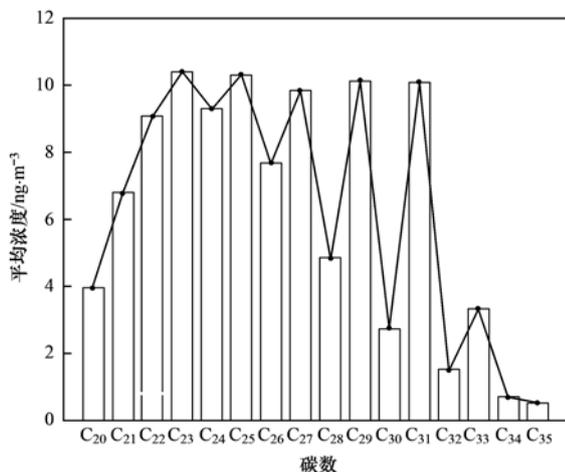


图 3 2016 年长春秋季节 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的碳数浓度分布特征

Fig. 3 Carbon concentration distribution of n -alkanes in $PM_{2.5}$ in autumn in Changchun, 2016

由图 3 可以看出 C_{23} 的浓度最高, 从 $C_{20} \sim C_{23}$, 其浓度随着碳原子数的增加而增加; 从 C_{24} 开始, 正构烷烃的浓度呈锯齿状分布, 高碳数正构烷烃的浓度更高, 奇偶优势分布特征明显. 碳优势指数 CPI 通过计算样品中奇数碳和偶数碳之和的比值, 可对人为源和生物源的相对贡献进行评估^[36]. CPI 值越高, 说明高等植物蜡等生物源对该地区正构烷烃分布的贡献越大; 反之, 说明正构烷烃主要来自于机动车尾气、化石燃料燃烧或生物质的不完全燃烧等人为源. 一般 CPI 值大于 5, 甚至大于 10, 表明来自于生物源; CPI 值小于等于 1, 表明来自于人为源; 介于 1~5 之间的 CPI 值则表明正构烷烃来自于混合源, 且随着人为源和生物源相对贡献的大小而不断变动^[37, 38]. 本研究中 CPI 的均值为 1.5, 反映了人为源和生物源对该地区正构烷烃分布的共同影响.

为更好判断出人为源和生物源对长春 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃的相对重要性, 用植物蜡含量来估算由高等植物蜡产生的正构烷烃对总的正构烷烃浓度的贡献率^[39].

$$\text{Wax}C_n = 100[C_n - 0.5(C_{n-1} + C_{n+1})]/C_n \quad (2)$$

式中, $\text{Wax}C_n$ (%) 指植物蜡含量, 该参数假定高碳数的正构烷烃只由植物挥发产生, 选取 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 和 C_{33} 作为生物源的标志物进行 $\text{Wax}C_n$ 计算; C_{n-1} 、 C_n 和 C_{n+1} 分别指碳数为 $n-1$ 、 n 和 $n+1$ 的正构烷烃的浓度值. 经计算, C_{27} 、 C_{29} 、 C_{31} 和 C_{33} 的

表 1 2016 年长春秋 PM_{2.5} 中各化合物浓度特征值¹⁾Table 1 Concentrations of each compound in PM_{2.5} in autumn in Changchun, 2016

化合物种类	平均值/ng·m ⁻³	中间值/ng·m ⁻³	最小值/ng·m ⁻³	最大值/ng·m ⁻³	标准偏差
OC × 10 ³	20.7	13.8	4.1	78.2	15.6
EC × 10 ³	2.2	1.8	0.6	5.1	1.1
C ₂₀	4.0	3.7	0.4	9.8	2.4
C ₂₁	6.8	6.4	0.3	14.8	3.7
C ₂₂	9.1	8.0	0.3	19.5	4.9
C ₂₃	10.4	8.8	0.6	25.6	5.6
C ₂₄	9.3	8.9	0.7	20.0	4.8
C ₂₅	10.3	9.7	1.0	21.4	5.4
C ₂₆	7.7	6.7	0.9	18.4	4.2
C ₂₇	9.8	8.2	1.6	27.2	6.4
C ₂₈	4.9	3.8	0.5	18.1	3.5
C ₂₉	10.1	6.7	1.7	45.6	9.5
C ₃₀	2.8	2.2	0.5	11.8	2.2
C ₃₁	10.1	4.8	0.8	54.1	13.4
C ₃₂	1.5	1.1	0.3	6.6	1.4
C ₃₃	3.3	1.6	0.01	17.0	4.1
C ₃₄	0.7	0.3	0.02	6.0	1.1
C ₃₅	0.5	0.1	ND	4.5	1.0
正构烷烃总和	101.3	80.0	10.1	300.3	66.9
菲(Phe)	2.4	2.2	ND	7.8	1.7
蒽(Ant)	0.8	0.6	0.01	4.6	0.9
荧蒽(Flua)	10.9	10.5	0.4	28.8	7.4
芘(Pyr)	10.7	10.5	0.4	29.0	7.2
苯并(a)蒽(BaA)	8.7	8.0	ND	20.3	5.4
蒽(Chr)	7.1	6.6	0.1	15.1	3.8
苯并(b)荧蒽(BbF)	11.7	10.7	1.9	33.0	6.6
苯并(k)荧蒽(BkF)	2.2	1.9	0.1	5.8	1.5
苯并(e)芘(BeP)	4.3	4.2	0.1	8.6	2.1
苯并(a)芘(BaP)	6.3	5.3	0.01	15.6	4.0
芘(Per)	1.7	1.6	0.1	4.0	1.1
茚并(1, 2, 3-cd)芘(IcdP)	6.1	6.0	0.2	13.2	3.4
苯并(g, h, i)芘(BghiP)	7.2	7.2	0.2	16.3	3.7
二苯并(a, h)蒽(DahA)	0.8	0.7	ND	2.5	0.7
晕苯(Cor)	0.5	0.4	ND	2.1	0.6
多环芳烃总和	81.4	73.2	3.5	180.4	46.0
17a(H)-22, 29, 30-三降藜烷(Tm)	0.4	0.4	0.05	0.7	0.2
17a(H)-21b(H)-30-降藜烷(29ab)	0.7	0.7	0.1	1.2	0.3
17a(H)-21b(H)-藜烷(30ab)	1.0	0.9	0.3	2.1	0.5
17b(H)-21a(H)-藜烷(30ba)	0.5	0.5	0.2	0.9	0.2
17a(H)-21b(H)-22S-升藜烷(31abS)	0.6	0.6	0.1	1.4	0.3
17a(H)-21b(H)-22R-升藜烷(31abR)	0.8	0.7	ND	2.5	0.7
藜烷类化合物总和	3.8	3.7	0.8	7.7	1.9
左旋葡聚糖(levoglucosan)	449.3	300.0	41.0	1 989.4	404.5

1) ND 表示未检出

植物蜡含量值分别为 35.1%、57.8%、69.0% 和 52.1%，平均值为 53.5%，说明长春地区大气气溶胶中正构烷烃受生物源的影响比较大。

2.3 多环芳烃

大气中多环芳烃主要是由煤、石油等化石燃料以及木材、烟草等含碳氢化合物不完全燃烧或热解所形成的^[40, 41]。本研究中一共测得了 15 种多环芳烃,单体的平均浓度范围为 0.5 ~ 11.7 ng·m⁻³,具体组分含量见表 1。从图 4 可以看出,中环多环芳烃

(Flua、Pyr、BaA 和 Chr)的平均质量浓度与低环多环芳烃(Phe 和 Ant)的浓度相比较,但略低于高环多环芳烃如 BbF + BkF、BaP + BeP 的浓度值。BbF + BkF、Flua、Pyr 以及 BaP + BeP 占主要地位,其次是 BaA、BghiP 等。质量浓度高低顺序为 BbF + BkF (13.9 ng·m⁻³) > Flua (10.9 ng·m⁻³) > Pyr (10.7 ng·m⁻³) > BaP + BeP (10.6 ng·m⁻³), 占比分别为 17.0%、13.4%、13.1% 和 13.0%。

为确定多环芳烃的来源,本研究使用分子诊断

率进行计算,得到实际值与文献的参考值对比见表 2. 本研究中 IcdP/(IcdP + BghiP) 比值范围为 0.3 ~ 0.5,表明该地区的多环芳烃主要来自于石油燃烧源,而 BaA/(BaA + Chr) 比值范为 0.4 ~ 0.6,体现了机动车尾气排放的贡献. Flua/(Flua + Pyr) 与 (BaP + BeP)/BghiP 的比值范围分别为 0.46 ~ 0.54 和 1.2 ~ 1.7,进一步确认了交通源的存在,另外,Flua/(Flua + Pyr) 比值结果还证明了草、木等生物质燃烧源和煤燃烧源的贡献. 综上,该地区秋季多环芳烃主要来自于煤燃烧源,生物质燃烧源以及交通源.

2.4 藜烷类化合物

藜烷类化合物是地质体中丰度最高的一类生物标志物,其物化性质特别稳定,一般条件下不会发生降解反应,可用作化石燃料燃烧源的分子标记物^[12, 46]. 本研究中共定量分析了 6 种藜烷类化合物,总浓度范围为 0.8 ~ 7.1 ng·m⁻³,其中 30ab 的

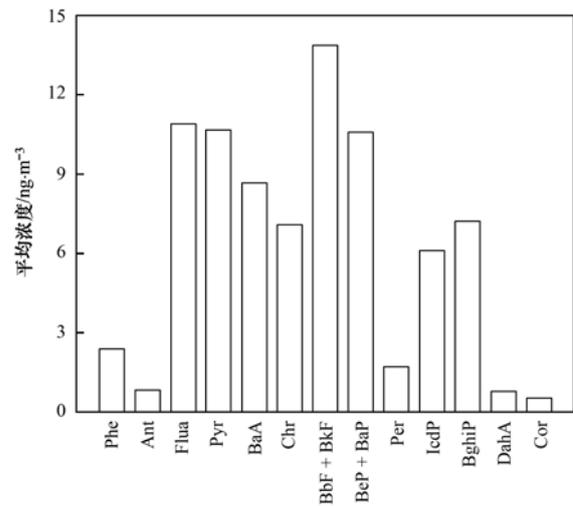


图 4 2016 年长春季 PM_{2.5} 中多环芳烃单体的平均浓度分布

Fig. 4 Average concentration distribution of PAHs in PM_{2.5} in autumn in Changchun, 2016

表 2 2016 年长春季 PM_{2.5} 中多环芳烃的平均诊断率

Table 2 Average diagnostic rate of PAHs in PM_{2.5} in autumn in Changchun, 2016

项目	来源	参考值	实际值	文献
IcdP/(IcdP + BghiP)	成岩	< 0.2		[42]
	石油燃烧	0.2 ~ 0.5	0.3 ~ 0.5	[43]
	煤、草、木燃烧	> 0.5		[43]
BaA/(BaA + Chr)	成岩	< 0.2		[42]
	煤燃烧	0.2 ~ 0.35	0.4 ~ 0.6	[44]
	气相, 车辆排放	> 0.35		[42]
Flua/(Flua + Pyr)	石油燃烧	< 0.4		[42]
	液体的燃烧(机动车尾气)	0.4 ~ 0.5	0.46 ~ 0.54	[42]
	煤、草、木燃烧	> 0.5		[45]
(BaP + BeP)/BghiP	交通	> 0.6	1.2 ~ 1.7	[42]
	非交通	< 0.6		[42]

含量最高,其次是 31abR, 平均浓度分别是 1.0 ng·m⁻³ 和 0.8 ng·m⁻³, 其它组分含量详见表 1.

升藜烷的异构化指标[定义为 31abS/(31abS + 31abR)]是用来判断其来源的一个重要参数,本研究升藜烷的异构化指标均值为 0.5,与褐煤(0.1)和烟煤(0.4)等燃煤源产生的藜烷比值相比,更接近矿物油衍生的排放源(如机动车排气尾管)比值(0.57 ~ 0.59)^[12],表明相比于燃煤源,交通源对该地区藜烷类化合物的贡献较大. 为进一步明确藜烷的污染源,采用 Robinson 等^[47, 48]开发的比率图方法,即选择两种分子示踪物与常见的非反应性气溶胶物质(比如 EC)进行归一化. 如果该地区的藜烷类化合物是由单一来源主导,那样品数据将会沿着比率图中的源参考文件呈线性分布^[48]. 图 5 是两种藜烷类化合物(29ab 和 30ab)在 EC 归一化下的比值,包括文献[49, 50]中不同煤类型和汽油、柴油动力车辆的特征值. 图中样品数据从右上角的汽油特征值点向左下角延伸,呈对角线形式分布.

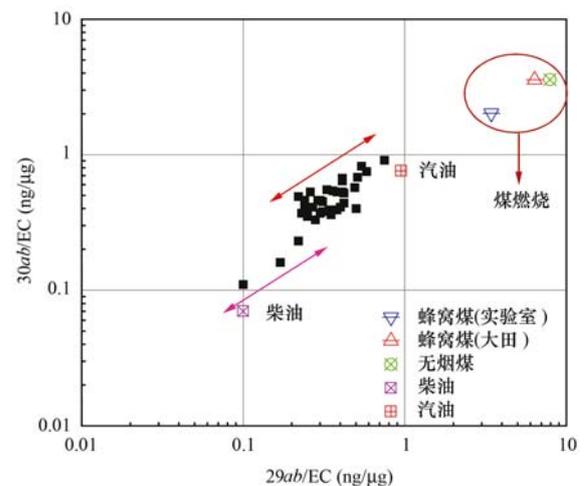


图 5 两种藜烷类化合物(29ab 和 30ab)在 EC 归一化下的比值

Fig. 5 Ratio-ratio plot of two kinds of hopanes (29ab and 30ab) normalized by EC

超过三分之二的样品数据更靠近汽油车特征值点附近,这种分布体现了汽油动力车是藜烷类化合物的主要排放源. 此外,总的藜烷浓度与 EC 有着良好

的相关性($R^2 = 0.69$), 进一步证实了这个结论.

3 PCA-MLR 模型解析长春市 $PM_{2.5}$ 中各化学组分来源

为明确各排放源对该地区 $PM_{2.5}$ 中非极性有机化合物的相对贡献, 采用 SPSS 19.0 对各组分进行主成分分析, 根据特征值大于 1 的提取原则得到了 3 个因子, 累计贡献率达到了 86.63%, 可以反映原始数据的多数信息, 正交旋转因子荷载矩阵结果见表 3.

表 3 2016 年长春秋 PM_{2.5} 中正构烷烃、多环芳烃、藿烷组分的旋转矩阵

Table 3 Rotational matrix of *n*-alkanes, PAHs, and hopanes in $PM_{2.5}$ in autumn in Changchun, 2016

项目	因子 1	因子 2	因子 3
C ₂₀	0.66	0.51	0.31
C ₂₁	0.63	0.53	0.44
C ₂₂	0.52	0.60	0.53
C ₂₃	0.49	0.61	0.56
C ₂₄	0.53	0.58	0.57
C ₂₅	0.53	0.59	0.56
C ₂₆	0.52	0.54	0.60
C ₂₇	0.30	0.84	0.42
C ₂₈	0.34	0.84	0.34
C ₂₉	0.13	0.96	0.20
C ₃₀	0.28	0.87	0.28
C ₃₁	0.12	0.90	0.20
C ₃₂	0.16	0.90	0.34
C ₃₃	0.12	0.95	0.18
C ₃₄	0.16	0.44	0.35
C ₃₅	0.17	0.89	0.02
菲 (Phe)	0.92	0.10	-0.05
蒽 (Ant)	0.44	0.72	0.00
荧蒽 (Flua)	0.95	0.09	0.10
芘 (Pyr)	0.96	0.12	0.14
苯并(a)蒽 (BaA)	0.88	0.28	0.33
䓛 (Chr)	0.84	0.39	0.36
苯并(b)荧蒽 (BbF)	0.76	0.15	0.25
苯并(k)荧蒽 (BkF)	0.85	0.36	0.29
苯并(e)芘 (BeP)	0.81	0.36	0.41
苯并(a)芘 (BaP)	0.86	0.31	0.38
芘 (Per)	0.83	0.34	0.35
茚并(1, 2, 3-cd)芘 (IcdP)	0.79	0.39	0.42
苯并(g, h, i)芘 (BghiP)	0.79	0.34	0.45
二苯并(a, h)蒽 (DahA)	0.75	0.10	0.25
晕苯 (Cor)	0.37	0.57	0.11
17a(H)-22, 29, 30-三降藿烷 (Tm)	0.55	0.19	0.75
17a(H)-21b(H)-30-降藿烷 (29ab)	0.34	0.32	0.84
17a(H)-21b(H)-藿烷 (30ab)	0.11	0.36	0.89
17b(H)-21a(H)-藿烷 (30ba)	0.47	0.05	0.80
17a(H)-21b(H)-22S-升藿烷 (31abS)	0.58	-0.06	0.69
17a(H)-21b(H)-22R-升藿烷 (31abR)	0.13	0.52	0.71
左旋葡聚糖 (levoglucosan)	0.08	0.92	0.07
累计百分比/%	34.84	66.69	86.63

因子 1 解释了 34.84% 的变量, 其中 Phe 和 Flua 等低分子量多环芳烃的负荷在因子 1 中最高, 且在因子 2 和因子 3 中的负荷均小于或等于 0.1. Mastral 等^[51] 和 Khalili 等^[52] 对煤和炼焦炉在不同燃烧条件下多环芳烃的排放特征进行了研究, 结果

强调了 Phe 和 Flua 等低分子量多环芳烃占优势的特征, 证实了因子 1 主要来源于煤燃烧源. 而长春市每年的供暖时间是从 10 月 25 日至次年 4 月 10 日, 表明供暖原因导致的煤燃烧源排放对本研究有机气溶胶有较大的贡献率. 因子 2 解释了总方差的 31.9%, 在这个因子里 levoglucosan (左旋葡聚糖) 的负荷占主导优势, 达 0.92. 而左旋葡聚糖是生物质燃烧显著的标志物^[13, 14], 因此因子 2 主要来源于生物质燃烧. 因子 3 中藿烷类化合物的因子负载系数最高, 据前文分析, 藿烷主要来自于机动车尾气, 因此表明因子 3 是来源于交通源的贡献.

以标准化后的物质浓度总和为因变量, 以表 3 中 3 个主因子为自变量进行多元线性回归得到如下回归方程:

$$Z = 0.821F_1 + 0.745F_2 + 0.182F_3 \quad (3)$$

式中, F_i 为源 i 的因子得分变量, 拟合优度 R^2 为 0.82, 显著性水平 $\alpha = 0.05$, P 检验值为 $0.011 < 0.05$. 经式 (1) 计算各源贡献率分别为燃煤源 47.0%、生物质燃烧源 42.6% 和交通源 10.4%.

4 结论

(1) 2016 年长春秋 $PM_{2.5}$ 平均浓度为 $(79.0 \pm 55.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 是国家环境空气质量日平均二级标准浓度限值的 1.05 倍, 污染天气 $PM_{2.5}$ 平均浓度是清洁天气的 3.0 倍. OC 和 EC 平均质量浓度依次为 $(20.7 \pm 15.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(2.2 \pm 1.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占 $PM_{2.5}$ 的 26.2% 和 2.8%. 两者的比值结果 $(4.2 \sim 20.6)$ 表明采样点附近主要受到生物质燃烧源和煤燃烧源的影响, 交通源的贡献最小.

(2) $PM_{2.5}$ 样品中定量分析的非极性有机化合物主要包括正构烷烃、多环芳烃以及藿烷类化合物, 三者的浓度大小表现为: 正构烷烃 $[(101.3 \pm 67.0) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 多环芳烃 $[(81.4 \pm 46.0) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 藿烷类化合物 $[(3.8 \pm 1.9) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}]$. 正构烷烃的 CPI 均值反映了人为源和生物源的共同作用, 而植物蜡含量 % WaxC_n 则进一步证实该地区正构烷烃受生物源的影响更大; 多环芳烃的诊断率结果证实了煤燃烧源、生物质燃烧源以及交通源 3 个来源的影响; 升藿烷的异构化指标以及与 EC 的归一化比值表明汽油动力车是藿烷类化合物的主要排放源.

(3) PCA-MLR 模型结果表明, 该地区有机气溶胶排放源的相对贡献大小依次是: 煤燃烧源 (47.0%) > 生物质燃烧源 (42.6%) > 交通源 (10.4%). 相关研究结果对我国东北城郊开展有机气溶胶的污染特征、来源的深入探讨以及防治措施提供一定的基础支撑.

参考文献:

- [1] 郭新彪, 魏红英. 大气 PM_{2.5} 对健康影响的研究进展[J]. 科学通报, 2013, **58**(13): 1171-1177.
- Guo X B, Wei H Y. Progress on the health effects of ambient PM_{2.5} pollution[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(13): 1171-1177.
- [2] Matsumoto H, Inoue K. Mutagenicity of a polar portion in the neutral fraction separated from organic extracts of airborne particulates[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1987, **16**(4): 409-416.
- [3] Kleefeld S, Hoffer A, Krivácsy Z, *et al.* Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the west coast of Ireland (53°19'N, 9°54'W)[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(28): 4479-4490.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(18): 2983-3013.
- [7] Pope III C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution[J]. The Journal of the American Medical Association, 2002, **287**(9): 1132-1141.
- [8] Yu J Z, Huang X H H, Ho S S H, *et al.* Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **401**(10): 3125-3139.
- [9] Schnelle-Kreis J, Orasche J, Abbaszade G, *et al.* Application of direct thermal desorption gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for determination of nonpolar organics in low-volume samples from ambient particulate matter and personal samplers[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **401**(10): 3083-3094.
- [10] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, *et al.* Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, **109**(D19): D19S10.
- [11] del Rosario Sienna M, Rosazza N G, Préndez M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter[J]. Atmospheric Research, 2005, **75**(4): 267-281.
- [12] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks[J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(4): 636-651.
- [13] Fraser M P, Lakshmanan K. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(21): 4560-4564.
- [14] 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.
- [15] 刁格乐, 鲍秋阳, 王玉芹. 东北地区吉林市大气 PM_{2.5} 中有机物及重金属的污染特征研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2018, **50**(3): 147-156.
- Diao G L, Bao Q Y, Ma Y Q. Research on the PM_{2.5} characteristics of organic matters and heavy metals pollution in Jilin, the Northeast of China[J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition), 2018, **50**(3): 147-156.
- [16] 陆建衡, 黄艺, 王春宇, 等. 吉林永安煤矿区土壤及近地表大气尘重金属污染评价[J]. 工业安全与环保, 2018, **44**(6): 5-9, 21.
- Lu J H, Huang Y, Wang C Y, *et al.* Evaluation of heavy metals pollution to soil and air dust near ground of Yong'an coal mining area in Jilin[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2018, **44**(6): 5-9, 21.
- [17] 鲍秋阳, 王毅勇, 张学磊, 等. 吉林市大气 PM_{2.5} 污染特征及来源分析[J]. 环境保护科学, 2018, **44**(3): 74-79.
- Bao Q Y, Wang L Y, Zhang X L, *et al.* Analysis of the characteristics and sources of atmospheric PM_{2.5} pollution in Jilin City[J]. Environmental Protection Science, 2018, **44**(3): 74-79.
- [18] 施云芬, 刘月华, 李英赞. 吉林市大气污染物浓度分布规律[J]. 环境与健康杂志, 2008, **25**(4): 334-336.
- Shi Y F, Liu Y H, Li Y Z. Distribution regularity of air pollutant concentration in Jilin City[J]. Journal of Environment and Health, 2008, **25**(4): 334-336.
- [19] 崔俊峰, 李英华, 景丽洁, 等. 吉林市大气气溶胶中部分有机污染物的分析[J]. 化工科技, 2008, **16**(1): 41-43.
- Cui J F, Li Y H, Jing L J, *et al.* Analysis of organic pollutants of atmospheric aerosols in Jilin City[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2008, **16**(1): 41-43.
- [20] 李英华, 景丽洁, 崔俊峰, 等. 吉林市大气中 PM₁₀ 和 PAHs 污染特征[J]. 辽宁城乡环境科技, 2007, **27**(1): 43-44, 52.
- Li Y H, Jing L J, Cui J F, *et al.* Pollution specialties of PM₁₀ and PAHs in atmospheric environment in Jilin[J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology, 2007, **27**(1): 43-44, 52.
- [21] 李成日, 崔俊峰, 李英华, 等. 吉林市工业区大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分布特征研究[J]. 吉林化工学院学报, 2005, **22**(4): 16-18.
- Li C R, Cui J F, Li Y H, *et al.* Study on distribution characteristics of PAHs in inhalable particles in industry area in Jilin City[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2005, **22**(4): 16-18.
- [22] 张振斌. 长春市某城区气溶胶浓度特征及重金属化学形态分布研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- Zhang Z B. Study on the characteristics of concentration and distribution of heavy metals chemical speciation of aerosol in a district of Changchun[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [23] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust[J]. Aerosol Science and Technology, 1996, **25**(3): 221-241.
- [24] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 181-188.
- Zhou M, Chen C H, Wang H L, *et al.* The variation characteristics of organic and element carbon during air pollution episodes in autumn in Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 181-188.
- [25] 魏巧珍, 王宇红, 李盛, 等. 基于 PCA-MLR 模型的兰州市大气 PM_{2.5} 污染来源解析[J]. 环境卫生学杂志, 2017, **7**(4): 267-273.
- Wei Q Z, Wang Y H, Li S, *et al.* The source apportionment of PM_{2.5} based on PCA-MLR model in Lanzhou City[J]. Journal of

- Environmental Hygiene, 2017, **7**(4): 267-273.
- [26] 边璐, 李田, 侯娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- Bian L, Li T, Hou J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- [27] Duan J C, Tan J H, Wang S L, *et al.* Roadside, urban, and rural comparison of size distribution characteristics of PAHs and carbonaceous components of Beijing, China [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2012, **69**(4): 337-349.
- [28] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(38): 6557-6564.
- [29] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicle [J]. Environment Science & Technology, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [30] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(20): L20815.
- [31] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. Aerosol Science and Technology, 1990, **12**(1): 161-171.
- [32] 李杏茹, 白羽, 陈曦, 等. 北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析[J]. 环境化学, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- Li X R, Bai Y, Chen X, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- [33] 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 等. 南京北郊秋季 PM_{2.5} 碳质组分污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- Xu Z F, Cao F, Gao S, *et al.* Characteristics and source analysis of carbonaceous components of PM_{2.5} during autumn in the northern suburb of Nanjing [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- [34] 鞠法帅, 王鑫彤, 韩德文, 等. 金华地区 PM_{2.5} 中的极性有机示踪物[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(8): 3054-3064.
- Ju F S, Wang X T, Han D W, *et al.* Polar organic tracers in PM_{2.5} in Jinhua [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(8): 3054-3064.
- [35] 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.
- [36] 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, 1984, **18**(1): 51-67.
- [37] 袁杨森, 刘大猛, 车瑞俊, 等. 北京夏季大气颗粒物中有机污染源的生物标志物示踪[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, **24**(5): 601-611.
- Yuan Y S, Liu D M, Che R J, *et al.* Source tracing of biomarkers in the organic pollutants from atmospheric particulates in Beijing city during summer [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007, **24**(5): 601-611.
- [38] 姚利, 李杏茹, 郭雪清, 等. 2007 年春节期间北京大气颗粒物中正构烷烃的污染特征 [J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 589-593.
- Yao L, Li X R, Guo X Q, *et al.* Pollution characteristics of n-alkanes in atmospheric fine particles during spring festival of 2007 in Beijing [J]. Environmental Science, 2009, **30**(2): 589-593.
- [39] Alves C, Pio C, Duarte A. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(32): 5485-5496.
- [40] 赵文昌, 程金平, 谢海赞, 等. 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法 [J]. 环境科学与技术, 2006, **29**(3): 105-107.
- Zhao W C, Chen J P, Xie H Y, *et al.* PAHs: Sources, pathway and their monitoring and analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **29**(3): 105-107.
- [41] Pistikopoulos P, Wortham H M, Gomes L, *et al.* Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution; effects on meso-scale transport [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, **24**(10): 2573-2584.
- [42] Katsiyannis A, Sweetman A J, Jones K C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(20): 8897-8906.
- [43] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, **33**(4): 489-515.
- [44] Akyüz M, Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(22): 5550-5558.
- [45] 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.
- [46] Cass G R. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources [J]. TrAC Trends Analytical Chemistry, 1998, **17**(6): 356-366.
- [47] Robinson A L, Donahue N M, Rogge W F. Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, **111**(D3): D03302.
- [48] Robinson A L, Subramanian R, Donahue N M, *et al.* Source apportionment of molecular markers and organic aerosol- 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(24): 7803-7810.
- [49] He L Y, Hu M, Zhang Y H, *et al.* Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang Tunnel, China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(12): 4461-4466.
- [50] Zhang Y X, Schauer J J, Zhang Y H, *et al.* Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(14): 5068-5073.
- [51] Mastral A M, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. Fuel, 1996, **75**(13): 1533-1536.
- [52] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(4): 533-542.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution and the Efficiency of Concentration Control During a Red Alert in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, 2016	ZHANG Chong, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (3397)
Concentration Characteristics of PM _{2.5} and the Causes of Heavy Air Pollution Events in Beijing During Autumn and Winter	XU Ran, ZHANG Heng-de, YANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3405)
Elemental Composition Characteristics of PM _{2.5} and PM ₁₀ , and Heavy Pollution Analysis in Hefei	LIU Ke-ke, ZHANG Hong, LIU Gui-jian (3415)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Autumn and Winter in Puyang, China	CHEN Chu, WANG Ti-jian, LI Yuan-hao, <i>et al.</i> (3421)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Components in PM _{2.5} in the Guanzhong Area	KANG Bao-rong, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3431)
Molecular Composition and Source Apportionment of Fine Organic Aerosols in Autumn in Changchun	WU Xia, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Urban Expansion and Changes in Urban Characteristics on PM _{2.5} Pollution in China	WANG Gui-lin, ZHANG Wei (3447)
Effect of a Wet Flue Gas Desulphurization System on the Emission of PM _{2.5} from Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (3457)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients for Volatile Organic Compounds from the Synthetic Leather Industry in Zhejiang Province	XU Jia-qí, WANG Zhe-míng, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3463)
Particle Size Distribution and Population Characteristics of Airborne Bacteria Emitted from a Sanitary Landfill Site	MA Jia-wei, YANG Kai-xiong, CHAI Feng-guang, <i>et al.</i> (3470)
Distribution of Total Microbes in Atmospheric Bioaerosols in the Coastal Region of Qingdao	GONG Jing, QI Jian-hua, LI Hong-tao (3477)
Distribution, Sources, and Health Risk Assessment of PAHs in Water Supply Source Regions of Guangzhou	SONG Yu-mei, WANG Chang, LIU Shang, <i>et al.</i> (3489)
Distribution of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dianchi Lake Surface Sediments After the Integrated Water Environment Control Project	HU Xin-yi, GAO Bing-li, CHEN Tan, <i>et al.</i> (3501)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Salinized Farmland Soil from the Oil Mining Area of the Yellow River Delta	QIU Hui, LIU Yue-xian, XIE Xiao-fan, <i>et al.</i> (3509)
Wind Field Influences on the Spatial Distribution of Cyanobacterial Blooms and Nutrients in Meiliang Bay of Lake Taihu, China	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (3519)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and the Retention Effects of Nutrients in Xiangjiaba Reservoir	WANG Yao-yao, LÜ Lin-peng, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (3530)
Effects of Exogenous Inputs on Phosphorus Recovery and Transport in Newborn Surface Layers from Sediment Dredging	LI Xin, GENG Xue, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (3539)
Chemical Characteristics and Sources of Groundwater Sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (3550)
Groundwater Chemistry Characteristics and the Analysis of Influence Factors in the Luochuan Loess Tablelands	LI Zhou, LI Chen-xi, HUA Kun, <i>et al.</i> (3559)
Analysis of River Zooplankton Community Characteristics in Autumn in Beijing	WANG Hai-lin, LIU Yu-fei, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (3568)
Benthic Diatom Communities in the Main Stream of Three Gorges Reservoir Area and Its Relationship with Environmental Factors	LIU Li, HE Xin-yu, FU Jun-ke, <i>et al.</i> (3577)
Environmental Response and Ecological Function Prediction of Aquatic Bacterial Communities in the Weihe River Basin	WAN Tian, HE Meng-xia, REN Jie-hui, <i>et al.</i> (3588)
Community Composition of <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria in the Waters of the Lower Reaches of the Fenne River and Its Relationship with Inorganic Nitrogen	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (3596)
Metabolic Functional Analysis of Dominant Microbial Communities in the Rapid Sand Filters for Drinking Water	HU Wan-chao, ZHAO Chen, WANG Qiao-juan, <i>et al.</i> (3604)
Control Measure Effects on the Effluent Quality from Extensive Green Roofs Based on Stabilized Sludge Recycling	PENG Hang-yu, LI Tian, QI Yue, <i>et al.</i> (3612)
Impacts of Vegetation on Quantity and Quality of Runoff from Green Roofs	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3618)
Organic Matter Removal and Membrane Fouling Control of Secondary Effluents Using a Combined Nanofiltration Process	FAN Ke-wen, LI Xing, YANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3626)
Adsorption Properties of Ammonia Nitrogen in Aqueous Solution by Various Materials	JIAO Ju-long, YANG Su-wen, XIE Yu, <i>et al.</i> (3633)
Effects of Different Concentrations of Ammonia Nitrogen on the Growth and Enzyme Activity of Four Common Algae Strains	CHANG Ting, XU Zhi-hui, CHENG Peng-fei, <i>et al.</i> (3642)
Treatment of Highly Concentrated Swine Wastewater and Its Degradation Processes Using Three Matrix Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, LI Yuan-hang, <i>et al.</i> (3650)
Phosphorus Removal Performance and Mechanism of Modified Zeolite Using Alum Sludge Acidified Extraction Liquid	HAN Yun, HU Yu-jie, LIAN Jie, <i>et al.</i> (3660)
Advanced Denitrification of Municipal Wastewater Achieved via Partial ANAMMOX in Anoxic MBBR	YANG Lan, PENG Yong-zhen, LI Jian-wei, <i>et al.</i> (3668)
Effect of an Aerobic Unit and a Sedimentation Unit on Sludge and Nitrogen Removal in an Anoxic Unit in a Continuous-flow System	XUE Huan-ting, YUAN Lin-jiang, LIU Xiao-bo, <i>et al.</i> (3675)
Performance and Mechanisms of Advanced Nitrogen Removal via FeS-driven Autotrophic Denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Jing-de, PAN Jian-xin, LI Ze-min, <i>et al.</i> (3683)
Simultaneous Conversion Conditions of Ammonia and Sulfate in ANAMMOX Systems	DONG Shi-yu, BI Zhen, ZHANG Wen-jing, <i>et al.</i> (3691)
Potential Source Environments for Microbial Communities in Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in China	ZHANG Bing, WU Lin-wei, WEN Xiang-hua (3699)
Comparison of the Microbial Community Structure in Nitrifying Processes Operating with Different Dissolved Oxygen Concentrations	LIU Wen-ru, GU Guang-fa, SONG Xiao-kang, <i>et al.</i> (3706)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Kinetics by the Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Acinetobacter junii</i> NPI	YANG Lei, CHEN Ning, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (3713)
Realization of Limited Filamentous Bulking with Type 0092 Filamentous Bacteria as the Dominant Filamentous Bacteria in Shortcut Nitrification	GAO Chun-di, AN Ran, HAN Hui, <i>et al.</i> (3722)
Nitrification, Denitrification, and N ₂ O Production Under Saline and Alkaline Conditions	DAI Wei, ZHAO Jian-qiang, DING Jia-zhi, <i>et al.</i> (3730)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization in Saline-Alkali Soil	WANG Yi-yu, WANG Sheng-sen, DAI Jiu-lan (3738)
Effect of Two Soil Synergists on Ammonia Volatilization in Paddy Fields	ZHOU Yu-ling, HOU Peng-fu, LI Gang-hua, <i>et al.</i> (3746)
Determination of Heavy Metal Geochemical Baseline Values and Its Accumulation in Soils of the Luanhe River Basin, Chengde	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, GAN Feng-wei, <i>et al.</i> (3753)
Migration and Source Analysis of Heavy Metals in Vertical Soil Profiles of the Drylands of Xiamen City	ZHANG Wei-hua, YU Rui-lian, YANG Yu-jie, <i>et al.</i> (3764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Influencing Factors in Baoji Urban Soils	ZHANG Jun, DONG Jie, LIANG Qing-fang, <i>et al.</i> (3774)
Stabilizing Effects of Fe-Ce Oxide on Soil As(V) and P	LIN Long-yong, YAN Xiu-lan, YANG Shuo (3785)
Stabilization of Arsenic-Contaminated Soils Using Fe-Mn Oxide Under Different Water Conditions	ZHOU Hai-yan, DENG Yi-rong, LIN Long-yong, <i>et al.</i> (3792)
Effects of Biochar Amendment on Soil Microbial Biomass Carbon, Nitrogen and Dissolved Organic Carbon, Nitrogen in Paddy Soils	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, TANG Hong, <i>et al.</i> (3799)
Effects of Organic Amendments on Microbial Biomass Carbon and Nitrogen Uptake by Corn Seedlings Grown in Two Purple Soils	WANG Yue, ZHANG Ming-hao, ZHAO Xiu-lan (3808)
Effects of Land Use Type on the Content and Stability of Organic Carbon in Soil Aggregates	LUO Xiao-hong, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (3816)
Effects of Converting Farmland into Forest and Grassland on Soil Nitrogen Component and Conversion Enzyme Activity in the Mountainous Area of Southern Ningxia	GAO Han, XIAO Li, NIU Dan, <i>et al.</i> (3825)
Leaching Behavior of Dissolved Organic Matter in Biochar with Different Extracting Agents	HE Pin-jing, ZHANG Hao-hao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i> (3833)
Toxicity of PM _{2.5} Based on a Battery of Bioassays	JIANG Xiao-dong, XUE Yin-gang, WEI Yong, <i>et al.</i> (3840)