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

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

目 次

上海大气 $PM_{2.5}$ 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 …… 周敏(1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 …… 吴梦曦, 成春雷, 黄渤, 李梅, 陈多宏(2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 …… 张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 黄道, 李卫军(2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 …… 李欣悦, 张凯山, 邓林俐, 向锌鹏, 武文琪, 殷子渊(2026)
临沂市 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中元素分布特征及来源解析 …… 陆平, 赵雪艳, 殷宝辉, 张楠, 王歆华, 余浩, 杨文, 王晓丽(2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 …… 谢雯文, 路瑞, 慕飞飞, 戚玉珍, 白文艳, 李彦鹏(2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 …… 何万清, 王天意, 邵霞, 聂磊, 石爱军(2050)
基于随机森林模型的中国 $PM_{2.5}$ 浓度影响因素分析 …… 夏晓圣, 陈菁菁, 王佳佳, 程先富(2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 $PM_{2.5}$ 关联关系时空变异特征分析 …… 杨文涛, 黄慧坤, 魏东升, 赵斌, 彭焕华(2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 …… 王耀庭, 梁加成, 郑祚芳, 李青春, 李威, 窦有俊(2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 …… 唐春雷, 郑秀清, 梁永平(2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 …… 唐小娅, 童思陈, 黄国鲜, 许光祥, 李丹(2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素a垂向分布特征 …… 杨凡, 纪道斌, 王丽婧, 李虹, 李莹杰(2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 …… 付适, 倪九派, 何丙辉, 李天阳, 唐毅, 钱田, 向可翠(2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 …… 刘鑫, 史斌, 孟晶, 周云桥, 可欣, 王铁宇(2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 …… 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 刘明亮, 虞左明, 吴志旭, 郑文婷, 王裕成, 笪文怡, 胡林娜(2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 …… 张柳青, 石玉, 李元鹏, 郭燕妮, 周蕾, 周永强, 张运林, 杨艳(2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价 …… 李衍庆, 黄廷林, 张海涵, 温成成, 杨尚业, 林子深, 高欣(2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 …… 王晨旭, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 徐金兰, 司凡, 张晗, 路林超(2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 …… 周石磊, 孙悦, 岳哿丞, 张航, 王周强, 刘世崇, 彭瑞哲, 苑世超, 李再兴, 崔建升(2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 …… 张海涵, 王燕, 黄廷林, 王晨旭, 路林超, 司凡, 李楠, 刘凯文, 闫苗苗, 苗雨甜(2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 …… 郭燕妮, 李元鹏, 石玉, 张柳青, 周蕾, 周永强, 张运林, 韩龙飞(2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 …… 林子深, 黄廷林, 杨尚业, 温成成, 李衍庆, 周石磊, 宋选社(2210)
长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 …… 贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 倪涛涛, 孙树睿, 郭伟, 刘文彬(2221)
太湖水体中NSAIDs的时空分布规律和生态风险评价 …… 廉杰, 李祎飞, 王晓暄, 叶彬, 邹华, 史红星(2229)
8种典型PhACs在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 …… 徐鑫磊, 刘建超, 陆光华(2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 …… 朱雅, 李一平, 罗凡, 李荣辉, 黄列, 程一鑫, 蒋裕丰(2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 …… 李永新, 王威, 何姝, 申泰铭(2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生素的关系 …… 李敏, 唐剑锋, 陈利顶, 赵方凯, 冯青郁, 杨磊(2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 …… 聂云汉, 陈浩, 李磊, 朱弈, 赵昕, 贾其隆, 徐慧婷, 叶建锋(2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 …… 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 吴俊麟, 辛慧敏, 黄良君(2281)
不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 …… 王智巧, 马杰, 陈雅丽, 翁莉萍, 顾亚陶, 李永涛(2292)
向日葵秸秆生物炭强化Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸 …… 孙鹏, 张凯凯, 张玉, 张延荣(2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶:动力学及机制 …… 丁曦, 张学维, 周润生, 宋哲, 严佳颖, 周磊, 修光利(2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 …… 杨钊, 李江, 向福亮, 李彦澄, 马凯, 谢锋(2320)
新型填料A/O生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮 …… 赵远哲, 杨永哲, 王海燕, 储昭升, 常洋, 董伟羊, 闫国凯, 王欢, 李丛宇(2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 …… 文刚, 王彤, 黄廷林, 万琪琪, 曹瑞华, 寇莉青, 杨尚业(2339)
连续流SNAD工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 …… 秦嘉伟, 信欣, 鲁航, 张萍萍, 王露蓉, 邹长武, 郭俊元(2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异 …… 姜滢, 郭萌蕾, 谢军祥, 常尧枫, 谢嘉玮, 陈重军, 沈耀良(2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 …… 陈亚, 印雯, 张星星, 张钰, 宋吟玲, 吴鹏, 徐乐中(2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用 …… 李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿(2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 …… 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 任强, 马晓宇, 王洋洋(2381)
还原增溶强化EGTA淋洗修复重金属污染土壤 …… 张金永, 朱玉婷, 王明新, 韩莹, 葛嘉琦(2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 …… 付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 王琪, 李花粉(2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 …… 王舒, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 慈恩, 徐国鑫, 李娇, 高明(2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 …… 王兴, 钟泽坤, 张欣怡, 吴少君, 卢绪巧, 杨改河, 任成杰, 韩新辉(2416)
施用生物炭对墁土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 …… 王强, 耿增超, 许晨阳, 郭靖宇, 李倩倩, 刘莉丽, 赵汉红, 杜旭光(2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N_2O 排放的影响 …… 张珂彬, 刘新亮, 康曼, 王毅, 沈健林, 李勇(2434)
缙云山森林植被类型对土壤产 N_2O 相关功能微生物的影响 …… 王鋆燕, 王富华, 罗东海, 吕盛, 王子芳, 高明(2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N_2O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 …… 郭慧楠, 马丽娟, 黄志杰, 李美琪, 侯振安, 闵伟(2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 …… 储成, 吴赵越, 黄欠如, 韩成, 钟文辉(2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 …… 王楠, 潘小承, 王传宽, 白尚斌(2476)
海洋沉积物中细菌DNA和RNA水平群落差异 …… 李明月, 杨雨虹, 米铁柱, 贺惠, 甄毓(2485)
2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 …… 周婷, 马姣娇, 徐颂军(2496)
《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209, 2263, 2309)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响：基于单颗粒微观尺度

张淑佳[1], 徐亮[1], 郭新梅[2], 黄道[1], 李卫军[1]*
(1. 浙江大学地球科学学院大气科学系, 杭州 310027; 2. 中原工学院环境工程系, 郑州 450007)

摘要: 大气颗粒物吸湿特性能够影响颗粒物的光学效应、云凝结核活性和颗粒物表面的非均相反应特性. 目前关于颗粒物内混结构的研究较多,但针对二次有机物对无机盐吸湿性影响的研究还比较缺乏. 本研究利用一个 2 L 的气相流动反应管,实验室模拟 α-蒎烯臭氧氧化生成二次有机气溶胶过程,然后以氯化钠为种子气溶胶在流动反应管末端分别收集 11、15 和 20 h 这 3 组不同时长二次有机物包裹无机盐具有核-壳结构的单颗粒样品. 透射电镜结果显示该模拟系统可以制备典型氯化钠核-有机物壳的颗粒,且有机物壳的厚度随着收集时长的延长变厚. 单颗粒吸湿系统研究显示, 有机物壳会影响氯化钠的潮解点(纯氯化钠潮解点为 77%), 并且会束缚氯化钠核的吸湿增长,表现如下:11 h 收集时长下单颗粒样品中氯化钠核在相对湿度 75.5% 时开始潮解,并于 78% 时完全潮解, 85% 湿度下吸湿增长因子为 2.5; 15 h 单颗粒样品中氯化钠核潮解范围为 75%~78.5%, 85% 湿度下湿增长因子为 2.3; 20 h 样品中核潮解范围则为 76%~83%, 85% 湿度下湿增长因子为 1.8. 本研究结果表明:①二次有机物壳影响并使氯化钠提前吸湿潮解;②有机物壳滞后氯化钠的完全潮解点且有机壳越厚滞后作用越明显;③有机物壳抑制了氯化钠核的吸湿增长因子. 该研究表明目前通过大气模式模拟及外场观测手段研究颗粒物吸湿性时应考虑无机盐颗粒表面二次有机包裹层的影响.

关键词:二次有机气溶胶; 氯化钠; α-蒎烯; 臭氧氧化; 吸湿性
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2017-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201908237

Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Mircro-scale Single Particle Analysis

ZHANG Shu-jia[1], XU Liang[1], GUO Xin-mei[2], HUANG Dao[1], LI Wei-jun[1]*
(1. Department of Atmospheric Sciences, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Environment Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The hygroscopicity of atmospheric particulate matter can determine its optical behaviors, cloud condensation nuclei activity, and heterogeneous chemical reaction on the surface. However, the effect of secondary organic matter on the hygroscopicity of inorganic salts is still rarely studied. In this study, a 2 L gas-phase flow tube was used to stimulate the oxidation process of α-pinene. NaCl particles at the end of the flow tube served as seeds to absorb the product of α-pinene oxidation. The absorption times were 11, 15, and 20 h. Transmission electron microscopy results show that this system could produce particles with typical core-shell structure, and that the thickness of the organic shell would be thicker with longer collection time. Results from individual particle hygroscopic systems indicate that the organic shell can affect the deliquescent point of NaCl (pure NaCl deliquesces at 77%): for 11 h collection time, the NaCl core began to deliquesce at 75.5% relative humidity, and completely deliquesced at 78%; for 15 h collection time, the deliquescent range of the NaCl core was 75%-78.5%; and the deliquescent range was 76%-83% for the NaCl core with 20 h collection time. Furthermore, the organic shell could affect the hygroscopic growth of the NaCl core: the growth factor of the NaCl core with 11 h, 15 h, and 20 h collection time was 2.5, 2.3, and 1.8, respectively. These results indicate that: ① the secondary organic shell could cause water absorption of the NaCl core in advance; ② the organic shell could postpone the completely deliquescent point of the NaCl core, and this effect is more obvious with a thicker organic shell; ③ the organic shell could restrain the hygroscopic growth factor of the NaCl core. This study suggests that it is necessary to consider the influence of secondary organic matter on inorganic salts when studying the hygroscopic properties of atmospheric particles in climate models and field observations.

Key words: secondary organic aerosols; NaCl; α-pinene; ozone oxidation; hygroscopicity

大气气溶胶的吸湿性不仅影响颗粒物含水量而且还直接或间接地和颗粒物散射消光特性、颗粒物表面的非均相反应、云凝结核特性及人体健康效应相关[1,2]. 因此,针对大气气溶胶吸湿特性的研究有重要科学意义. 有研究表明,吸湿性的强弱与体系化学组分、颗粒物混合状态、环境相对湿度密切相关[3]. 目前,大量研究利用不同仪器直接或间接研究颗粒物的吸湿性. 吸湿性串联差分电迁移率粒径分析仪(HTDMA)是最常用的测定方法,可以对颗粒

收稿日期: 2019-08-29; **修订日期**: 2019-12-01
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212700);国家自然科学基金项目(91844301, 41622504, 41575116);浙江省自然科学基金项目(LZ19D050001)
作者简介: 张淑佳(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为气溶胶单颗粒吸湿性,E-mail:21738002@zju.edu.cn
* 通信作者,E-mail:liweijun@zju.edu.cn

物吸湿过程实现“全扫描”,而且可以观察不同模态(核模态、积聚模态和粗模态)颗粒物吸湿长大规律[4]. 例如钱小东等[5]借助 HTDMA 观测高湿度下安徽省寿县 50 ~ 250 nm 气溶胶粒子吸湿特性,发现不论是单分散气溶胶还是多分散气溶胶其吸湿增长因子均呈多峰分布,且弱吸湿颗粒物增长因子约 1.07,而强吸湿颗粒物的增长因子则随粒径 50 ~ 250 nm 变化从 1.37 增大到 1.56. 此外,还有通过测定光散射增强因子间接表征颗粒物吸湿情况的浊度计光学法. Chen 等[6]利用浊度计研究了华北平原北部气溶胶散射吸湿增长因子 $f(RH)$ 的统计特征,发现 $f(RH)$ 随 RH 增长迅速,且特定湿度下 $f(RH)$ 数值污染事件期间明显高于清洁天. 尽管这些在线技术为吸湿性研究带来了极大方便,但是仍然无法深入分析不同混合态颗粒物的吸湿性以及内混有机物如何影响无机盐吸湿性. 海盐气溶胶是地球大气中重要的气溶胶之一,具有较强吸湿特性,可以作为云凝结核影响地球辐射平衡. 颜金培等[7]采用单颗粒气溶胶质谱仪发现氯化钠通过氯损耗机制形成多组分共存混合物体系,使得当地大气气组分更为复杂;此外,氯化钠表面呈碱性,可以提供酸性气体反应界面,吸附大气中的二氧化硫和二氧化氮等酸性气体[8]. 因此研究氯化钠气溶胶吸湿特性对于更为深入理解大气气溶胶物化性质尤为必要.

大气中人为源(主要是芳香烃化合物)和生物源(异戊二烯及萜烯类化合物为主)挥发性有机物经由大气氧化反应产生二次有机气溶胶[9]. 目前已有研究表明,我国污染地区大气中二次有机物占大气细颗粒物(粒径 ≤2.5 μm)质量浓度的 44% ~ 71%[10]. 陈卓等[11]利用全球化学传输模型模拟我国二次有机气溶胶时空分布并发现我国二次有机气溶胶主要富集于东、南部地区,人为源贡献占比高于自然源排放,且呈现出夏季产量显著高于冬季的特点. 有机气溶胶通过光散射作用直接影响地-气系统辐射平衡,此外,它还可以作为云凝结核(CCN)影响云滴粒径和数量,从而间接影响气候[12]. 二次有机物相较于一次有机物,具有较强的极性、溶解性和吸湿性,对气溶胶的成核能力、光学特性和健康效应等产生更大的影响[13]. 二次有机气溶胶(SOA)一直是当前大气化学研究热点对象之一,以往学者研究大气颗粒物混合状态发现,这些二次有机气溶胶大部分是包裹在二次无机盐颗粒表面[14],但关于包裹在其它颗粒表面的二次有机物是如何影响对应颗粒物吸湿特性的研究较少. 目前,针对有机物包裹无机盐吸湿性的研究取得了一定的进展. Drozd 等[15]的研究发现无机盐与草酸反应生成低挥发性的有机盐. Jing 等[16]借助 HTDMA 表征了草酸、丁二酸、左旋葡聚糖、丙二酸和邻-苯二甲酸对硫酸铵吸湿性的影响,发现草酸可以明显促进硫酸铵高湿度下的吸湿能力且以上混合酸对于硫酸铵吸湿能力的促进作用要比单一组分更明显. 这是由于水溶性有机酸蒸气压低,低湿度下便开始吸湿增长,与某一高湿度下才会完全潮解的无机盐晶体吸湿特性有明显区别,因此其与硫酸铵混合后可以导致低湿度下无机盐表面便开始吸湿增长[16]. 国内外研究人员还开发了基于颗粒物形貌以及对应特征峰变化的颗粒物显微镜-傅立叶红外光谱系统来测定颗粒物的吸湿性. Zeng 等[17]借助傅立叶红外光谱系统研究了甲基磺酸钠/氯化钠复合体系吸湿特性,发现其潮解点及风化点与温度均呈负相关. Wu 等[18]利用真空傅立叶红外光谱(FTIR)表征硝酸钠/戊二酸混合颗粒吸湿特性,发现湿度降低过程中戊二酸能够抑制硝酸钠的风化,且在吸湿和风化过程中复合体系均会有硝酸产生. Peng 等[19]借助 HTDMA 研究草酸、丙二酸及丁二酸定比例与氯化钠混合后吸湿特性并发现草酸可以促进氯化钠低湿条件下的吸湿增长且伴有氯化氢气体逸出. 由此可见,复合体系相对于单一体系而言,不仅仅是简单的物理混合,还伴随着多相化学反应的发生,从而体系化学组分更为复杂,表现出不同的吸湿特性. 以上研究都是在实验室内将无机盐与有机物按照一定比例混合来研究有机物对于无机盐气溶胶的影响,有机物成分较单一,但是实际大气有机物种类繁多且其混合比例更为复杂.

本文设计了一个 2 L 的气相流动反应管和单颗粒吸湿性系统,以臭氧作为氧化剂,在实验室模拟 α-蒎烯臭氧氧化生成二次有机气溶胶的过程及其对具有典型性吸湿行为的无机盐氯化钠吸湿性的影响,并使用透射电镜手段对产物进行形貌元素表征,探讨两者间相互作用,进一步模拟接近实际大气颗粒物的混合模型,对于实际大气吸湿性研究具有一定意义.

1 材料与方法

1.1 种子气溶胶的制备

本研究选用 500 mL 容量瓶制备浓度为 1 $mol \cdot L^{-1}$ 氯化钠(阿拉丁,纯度 >99.99%,摩尔质量为 58.5 $g \cdot mol^{-1}$)标准溶液、1 $mol \cdot L^{-1}$ 甲基磺酸钠(Sigma,纯度 >99%,摩尔质量为 118 $g \cdot mol^{-1}$)标准溶液,通过雾化器产生以上标准溶液的气溶胶单颗粒并采集在单晶硅片(Si)(华锐硅材料经营部)和透射电镜铜网膜(Cu)(中镜科仪有限公司)上,然后放置于硅胶盒中干燥 2 h,以备后续吸湿性和电镜实验使用.

1.2　氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物的制备

参考烟雾箱设计原理，本研究自行搭建了气相流动反应装置，如图 1 所示. 它主要包括三大部分：进样装置、反应装置及收样装置. 本实验中二次有机气溶胶前体物选用的是 α-蒎烯，其体积浓度为 5×10^{-6}，借助质量流量计（MFC）控制其反应流速为 100 mL·min^{-1}，氧化剂是通过氧气紫外光氧化反应制备的臭氧，其体积分数为 12×10^{-6}，反应流速为 400 mL·min^{-1}，此外，整个反应装置通入流速为 1.5 L·min^{-1}的氮气，从而 α-蒎烯与臭氧在 2 L 的石英流动管中发生臭氧氧化反应生成相应二次有机气溶胶. 本研究中，氧化剂臭氧浓度相对 α-蒎烯远远过量，因而可以认为末端臭氧浓度相对于反应管前端含量降低幅度很小. 石英流动反应管末端放置已采集有氯化钠颗粒的单晶硅片和透射电镜铜网膜（图 1），其具体制备过程在 1.1 种子气溶胶的制备部分已有详细介绍. 前端反应生成的二次有机气溶胶在氯化钠颗粒表面发生吸附-解析作用，一些挥发性弱的有机物则沉降到氯化钠表面. 整个氧化反应温度控制在室温条件 293 K 下. 通过控制末端收样时间，笔者分别制备得到了 11、15 及 20 h 这 3 组氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化混合单颗粒样品.

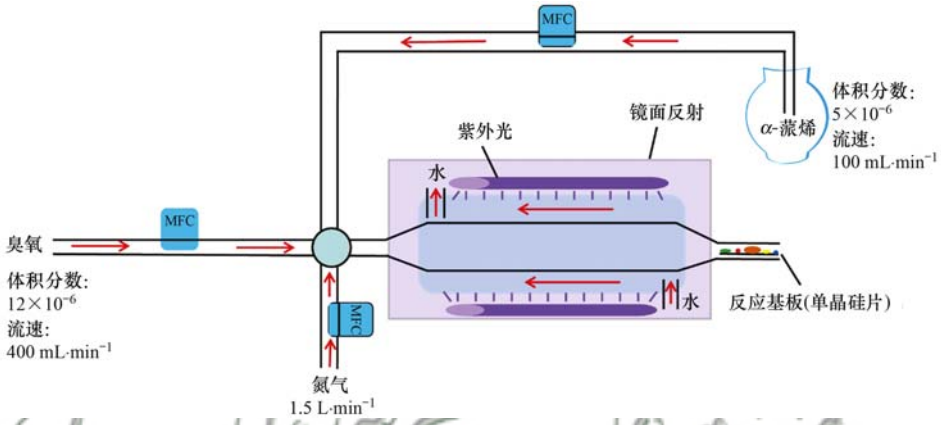


图 1　气相流动反应管示意

Fig. 1　Schematic diagram of gas-phase flow tube

1.3　单颗粒吸湿性系统

本研究搭建了单颗粒吸湿性系统（IPH），用以观察实验室制备的单颗粒样品在不同湿度条件下形貌和粒径的变化，该装置如图 2 所示. 该系统总共包含 3 个部分：温度控制系统、湿度控制系统以及颗粒物显微观察系统. 具体实验操作过程如下.

（1）通过质量流量计控制放有单颗粒样品的腔室（Gen-RH）内干湿氮气的比例，从而控制腔室内的湿度变化.

（2）将 TEM 膜或单晶硅片固定在腔体内不锈钢底座上（高 20 mm，直径 30 mm），不锈钢底座正上方为石英片密封的 1 cm 圆形显微观察窗便于观察. 温度和湿度传感器从两侧深入腔室内部，另外一端连接电脑，可以实时探测并显示腔体内的温度和湿度.

（3）整个腔体放置在显微镜物台上，通过配备相机（Canon 650D，Japan）的显微镜（Olympus BX51M，Japan）从腔体观察窗中拍摄不同湿度对应下的单颗粒样品的图片.

（4）根据照相机拍摄的图片，利用 Radius 软件（EMSIS GmbH，Germany，2.0 版本）获取颗粒物不同湿度下的粒径，并依据 $GF_{(RH)}=D_p/D_{p0}$，可以计算出不同湿度下颗粒物相应的吸湿增长因子 $GF_{(RH)}$. 式中，$GF_{(RH)}$ 是指颗粒物在湿度为 RH 下吸湿增长因子，D_p 和 D_{p0} 是指颗粒物分别在湿度 RH 及初始干燥状态下的粒径.

由于氯化钠的吸湿行为典型且其为本实验的种子气溶胶，因而笔者选用氯化钠对该单颗粒吸湿性系统进行准确性标定，并获得其吸湿性增长因子及其潮解点. 结果显示温度为 293 K 时，该单颗粒吸湿性系统下纯氯化钠标样完全潮解对应的湿度为 75% ±2%，且其在 RH 为 85% 时吸湿增长因子为 2.2，此结果在误差允许范围内与前人的研究结果一致[20]，因此该单颗粒吸湿性系统准确度较好，这为

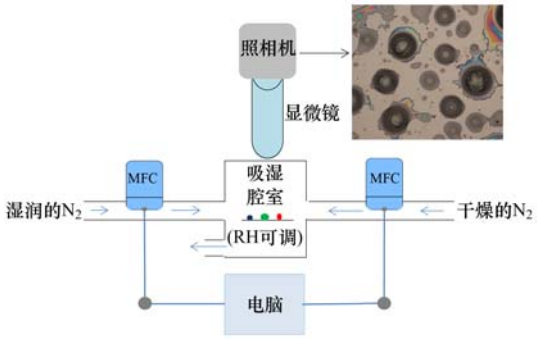


图 2　单颗粒吸湿性系统示意

Fig. 2　Schematic diagram of individual particle hygroscopic (IPH) system

后续二次有机气溶胶/氯化钠复合体系吸湿性测定结果准确性提供了依据.

1.4 透射电子显微镜-能谱技术

本研究使用装有 X 射线能谱仪(EDS)的高分辨率透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL, Japan)分析所得的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物的物理化学性质,包括元素组成、形貌、混合状态和粒径等. 透射电镜工作原理如下:电子枪发射出的电子束在真空系统中通过聚光镜汇聚成光斑,光斑照射颗粒物并与颗粒内部物质相互作用,导致电子束散射,携带着颗粒物信息的电子束经由物镜、中间镜及投影镜的放大、成像,投射到荧光屏以供分析.

2 结果与讨论

2.1 二次有机物包裹氯化钠核的混合结构的表征

如图 3 所示,本研究借助透射电镜对 20 h 收集时长的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物进行表征. 单颗粒的形貌显示氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物呈现出典型的核-壳结构,透射电镜的能谱进一步发现内核部分 Na 与 Cl 信号极强,基本保持 1∶1的响应强度,且为立方晶型,可以确认颗粒物的内核部分为氯化钠,而外层包裹物 C、O 峰相应值高,表明包裹层为二次有机物. 此外,能谱结果还显示外层有机物壳中含有少量 Na,证明了以 α-蒎烯为前体物臭氧氧化的二次有机气溶胶附着在氯化钠颗粒表面不单是物理吸附-解吸作用,还可能和氯化钠发生微弱的多相化学反应生成少量的有机钠盐. 前人研究已经表明大气中氯化钠可以提供重要的碱性界面,与大气中硫酸、硝酸或甲基磺酸等酸性物质,发生大气非均相化学反应[3]. 何翔等[21]借助红外光谱技术研究了氯化钠与马来酸单液滴在不同湿度下的反应,并发现氯化氢气体的逸出有利于该反应的进行. Chi 等[22]利用单颗粒方法发现海盐颗粒表面包裹的有机物含量会伴随着老化程度的增加而增加,进而影响海盐颗粒吸湿特性及光学效应.

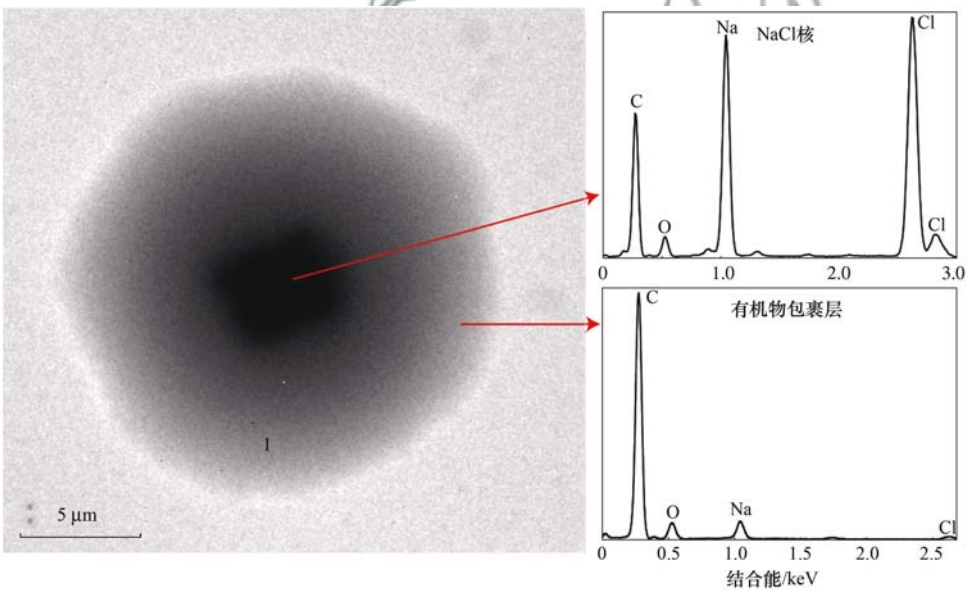


图 3 20 h 收集时长下氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物的透射电镜及元素

Fig. 3 TEM image and EDS spectra of NaCl/product of ozonized α-pinene with 20 h collection time

2.2 纯氯化钠和甲基磺酸钠的吸湿性对比

上述透射电镜结果已经验证了 α-蒎烯臭氧氧化产物吸附在氯化钠种子气溶胶表面时会伴随着多相化学反应并生成相应的有机酸钠盐. 相关研究表明海洋浮游植物产生的二甲基硫化物(CH_3SCH_3, DMS)可以与海盐气溶胶发生化学反应生成甲基磺酸钠盐[23]. 因此为了与后续制备的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿性做对比,本实验选取甲基磺酸钠作为代表性有机酸钠盐进行吸湿性测定(图 4),其中 DRH 是指颗粒物完全吸湿潮解对应的湿度. 图 4 结果显示甲基磺酸钠和氯化钠具有类似的吸湿行为,低湿度下为固态颗粒,当湿度分别上升至 72% 及 77% 时颗粒物才由固相颗粒完全潮解成液滴,在误差允许范围内与前人研究结果基本保持一致[20,24]. 对比两者吸湿特性,笔者发现甲基磺酸钠盐比氯化钠更容易吸湿潮解,这与 Liu 等[24]的研究发现甲基磺酸钠/氯化钠复合体系吸湿潮解过程中,甲基磺酸钠(69%)会先于氯化钠(75%)潮解的现象一致. 此外,笔者发现氯化钠和甲基磺酸钠在完全潮解前均表现出吸湿增长因子不增反减(即出现拐点)的现象,这是因为无机盐晶体与水汽相互作用时引起颗粒物表面塌陷变得更为紧实[25]. Ahn 等[26]借助光

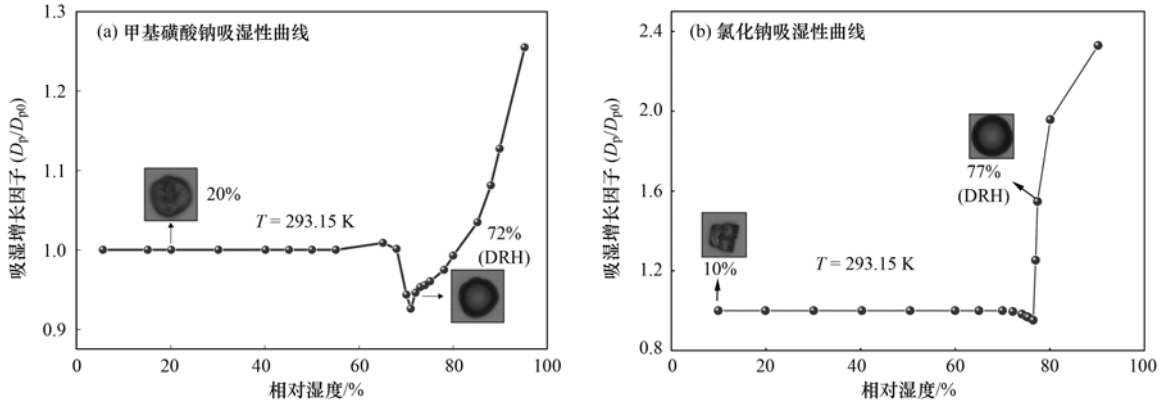


图 4　氯化钠吸湿性和甲基磺酸钠吸湿性曲线

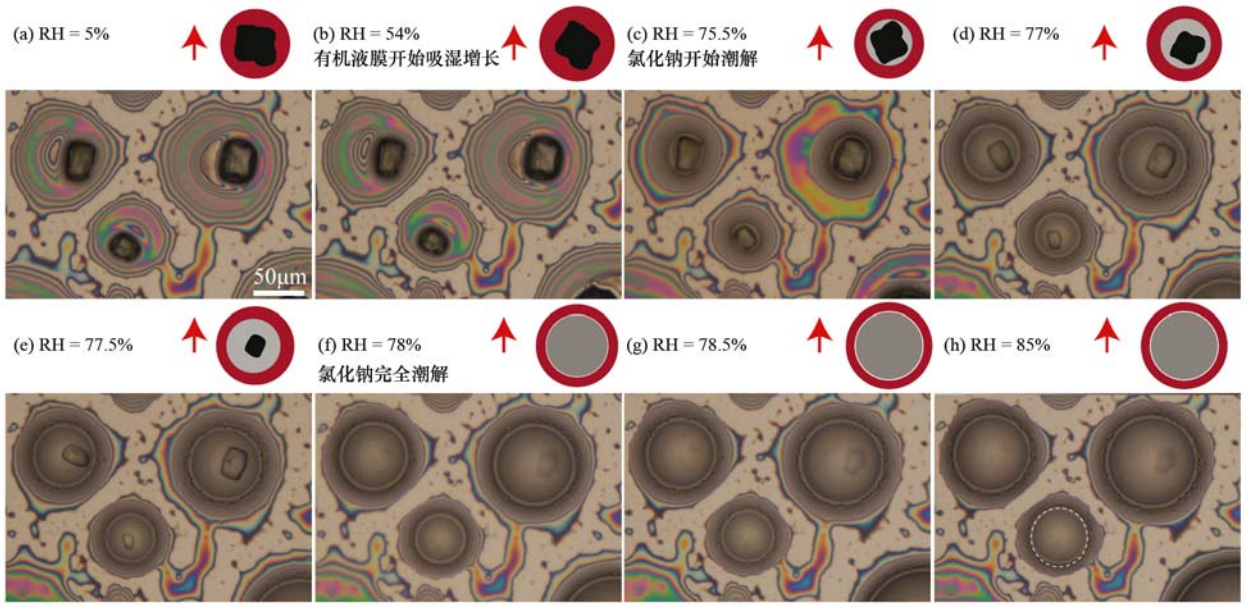
Fig. 4　Hygroscopic curve of NaCl and sodium methanesulfonate

学显微镜和电子显微镜观察单颗粒物吸湿特性及形貌时也发现同样的晶体表面塌陷现象.

2.3　氯化钠/二次有机气溶胶混合体系的吸湿特性

通过气相流动反应管,本研究分别进行了 11、15 和 20 h 不同收集时长这 3 组实验并获得如上电镜验证的二次有机气溶胶-壳和氯化钠核的混合体系样品. 本研究利用单颗粒吸湿性系统对这 3 组实验样品中颗粒物吸湿特性进行观察.

本研究制备的氯化钠/二次有机气溶胶复合体系均呈典型的无机盐氯化钠为核有机物为壳的核-壳结构,不同于纯氯化钠的无阶段性吸湿潮解行为及乙酸等小分子有机酸的逐步吸湿增长行为,此复合体系的吸湿行为呈阶段性. 图 5 为收集时长 11 h 的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物,其中红色箭头表示湿度增大即增湿过程,红色表示有机物液相,黑色是氯化钠颗粒相,灰色是氯化钠液相,图 5(h)中白色虚线则为液液相分离界面. 由图 5 可知相对湿度从 5% 升至 90% 的吸湿增长过程:当湿度升至 54% 时氯化钠颗粒表面包裹的二次有机气溶胶液膜开始逐步吸水增长,随着湿度进一步提升至 75.5%,氯化钠核也开始吸湿潮解,直至湿度为 78% 时氯化钠核完全潮解为液滴. 值得注意的是,与纯氯化钠及纯甲基磺酸钠吸湿特性不同,复合体系直至湿度升至 90% 仍保持液液相分离,并没有变成均一相. 这可以从相似相溶的角度解释:包裹在氯化钠核上的 α-蒎烯臭氧氧化产物主要是挥发性较低的大分子有机化合物,相对于氯化钠无机颗粒其亲水能力较弱,因而高湿度下两者没有混合为均一的液相;15 h 收集时长的氯化钠/二次有机气溶胶复合体系光学显微镜下形貌如图 6 所示. 在相对湿度由 5% 升至 85% 过程



红色箭头表示湿度增大即增湿过程,红色表示的是有机物液相,黑色是氯化钠颗粒相,灰色是氯化钠液相;图(h)中白色虚线即为液液相分离界面,下同

图 5　光学显微镜下 11 h 收集时长的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿过程

Fig. 5　Optical images of hygroscopic growth of NaCl/product of ozonized α-pinene with 11 h collection time

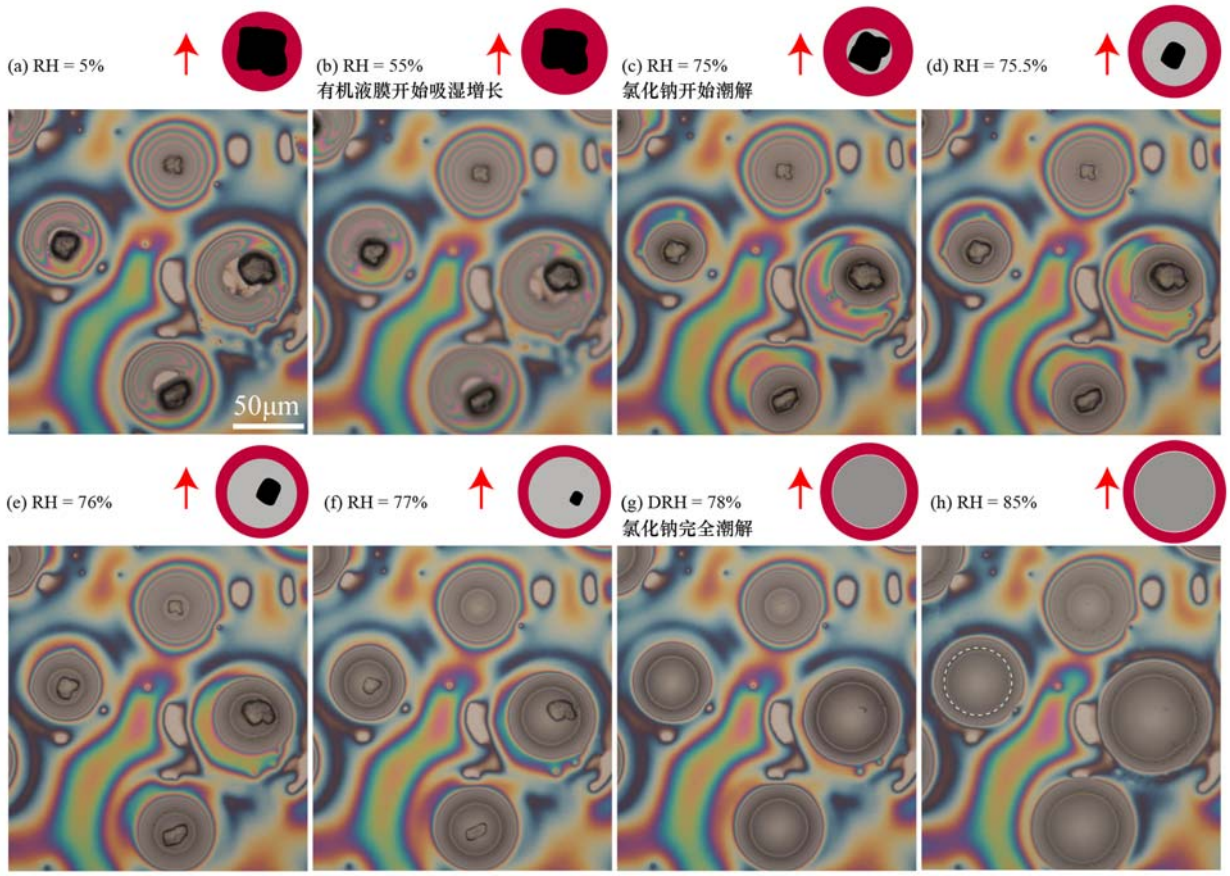


图 6 光学显微镜下 15 h 收集时长的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿过程

Fig. 6 Optical images of hygroscopic growth of NaCl/product of ozonized α-pinene with 15 h collection time

中,当湿度升至 55% 时氯化钠表面有机液膜开始吸湿增长,湿度进一步升至 75% 时氯化钠核才开始吸湿增长,氯化钠颗粒完全潮解为液滴对应湿度为 78%,直至湿度升至 90% 复合体系始终保持液液相分离;图 7 为 20 h 收集时长的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物,相较于前两组收集时长较短的产物,氯化钠表面附着的有机液膜明显增厚,这表明收集时长延长可以使有机液膜包裹层厚度明显增加. 在湿度

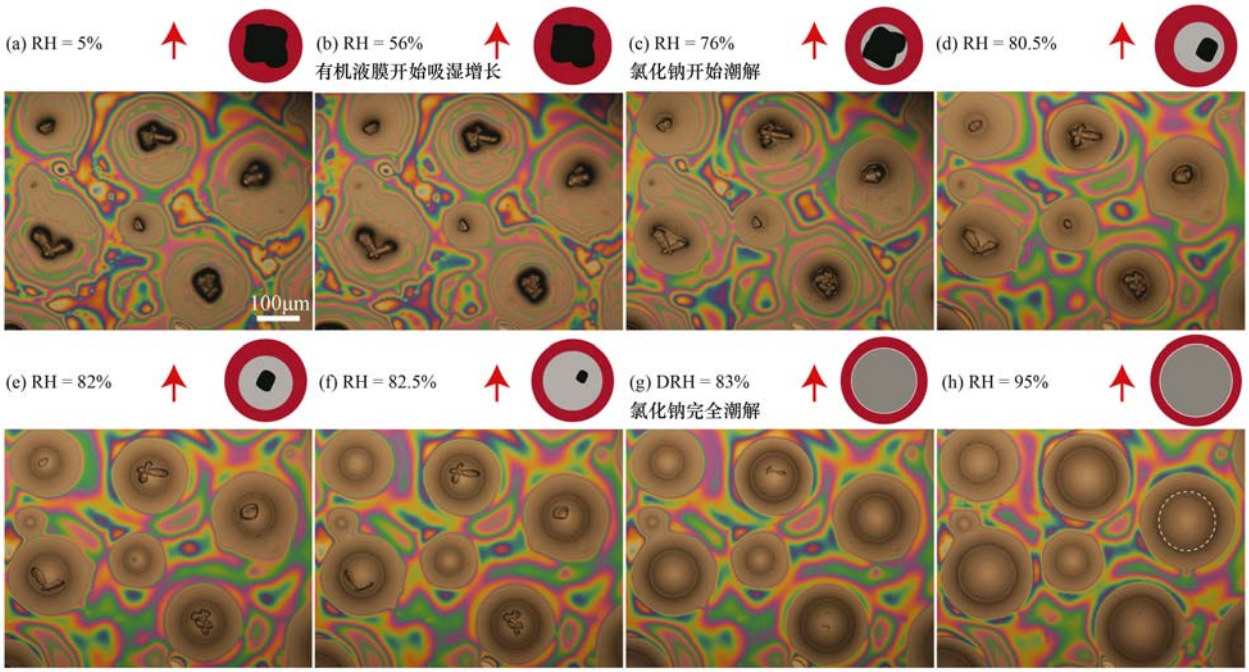


图 7 光学显微镜下 20 h 收集时长的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿过程

Fig. 7 Optical images of hygroscopic growth of NaCl/product of ozonized α-pinene with 20 h collection time

从 5% 升至 95% 过程中，当湿度升至 56% 时氯化钠表面有机液膜开始逐步吸湿增长，湿度为 76% 时氯化钠核开始潮解，湿度进一步升至 83% 时内核氯化钠颗粒完全潮解，而后直至湿度升高至 95% 时复合颗粒始终保持液液相分离. 颗粒物的相态会影响颗粒物的云凝结核特性、光学性质及颗粒物与反应性或非反应性气体间的相互作用，因此相态对大气气溶胶的影响非常重要. 前人研究也发现与本实验相同的液液相分离现象，诸如 Wu 等[27]借助共聚拉曼显微技术研究硫酸镁/戊二酸吸湿特性时发现当湿度上升至 80%～85% 之间时复合体系出现液液相分离，且由于表面张力作用硫酸镁液相为内核被戊二酸有机液膜所包裹. Song 等[28]的研究还发现没有无机盐的二次有机气溶胶当其 O∶C 介于0. 25～0. 6 之间时也会发生液液相分离过程. 有研究利用光学显微镜发现，没有无机种子气溶胶的 α-蒎烯臭氧氧化产物在湿度（RH）为 0%～95% 过程中保持均一相[29]，而当 RH >95% 时则会出现液液相分离.

根据 $GF_{(RH)} = D_p/D_{p0}$ 公式，通过对上述光学显微镜下不同收集时长氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿性图片进行处理与计算，本研究得到了 11、15 和 20 h 这 3 组不同收集时长下氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿性曲线（图 8）. 图 8 显示各组收集时长下的氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物其吸湿行为均呈阶段性，第一阶段为氯化钠表面包裹的有机液膜在 RH 为 54%～56% 时开始吸湿增长；第二阶段则为氯化钠核的吸湿增长过程，相对于纯氯化钠吸湿潮解点为 77%，被二次有机物壳包裹的氯化钠核潮解，对应的湿度范围由 11 h 的 75. 5%～78% 升至 15 h 的 75%～78. 5%，进一步升至 20 h 的 76%～83%. 此外，被有机气溶胶包裹的氯化钠核吸湿增长因子由 11 h　85% 湿度下的 2. 5 减小至 15 h　85% 湿度下的 2. 3，进一步减小至 20 h 时 85% 湿度下的 1. 8. 值得注意的是，表面包裹有机物的氯化钠颗粒吸湿性并没有出现之前明显纯氯化钠吸湿过程中的拐点，即吸湿增长因子在完全潮解点前的减小（图 4）. 这是由于表面的有机包裹物层削弱了水汽与无机盐的相互作用带来的无机盐晶体结构重塑，对其他混合体系的研究也发现了类似的现象[16,19]. 随着收集时长的延长，氯化钠表面包裹的有机液膜厚度增加，而这层有机液膜主要是挥发性较低的具有黏滞作用的大分子有机化合物，它会限制水分子渗入到内核氯化钠中，当收集时长足够长（即液膜足够厚时）时，该抑制作用更为突出，表现为内核氯化钠完全潮解需要的湿度明显滞后，同时会限制氯化钠核的吸湿增长. 对其他复合体系研究也有类似的发现，诸如 Virkkula 等[30]利用 TDMA 研究发现：相对湿度 85% 时，表面包裹有 α-蒎烯光氧化产物的硫酸铵种子其吸湿增长因子从之前的 1. 5 减小到 1. 1，而且还发现吸湿增长因子数值与有机物体积分数成反比，而非同有机包裹层的厚度成正比. 对比图 8 与图 3，本研究发现无论收集时长是 11、15 还是 20 h，内核氯化钠开始吸湿潮解对应的湿度都低于纯氯化钠颗粒潮解需要的湿度 77%，这表明外层有机包裹物的存在使得氯化钠吸湿潮解提前. 刘玥晨等[31]的研究也发现二次有机物包裹的核壳颗粒物可以在相对湿度低于纯无机盐潮解点时开始吸湿增长，并且表现出连续的吸湿性行为. 由此可见有机液膜的存

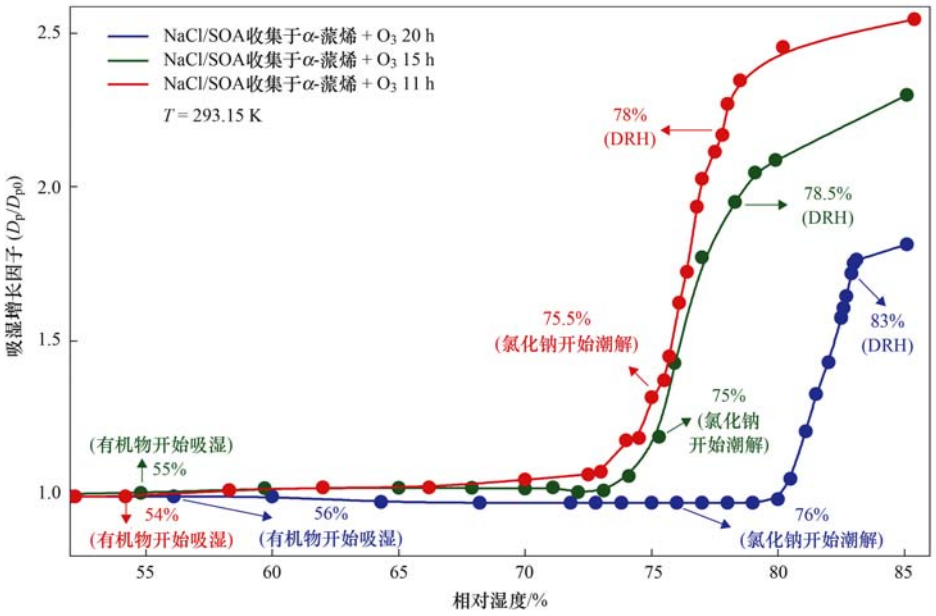


图 8　不同收集时长氯化钠/α-蒎烯臭氧氧化产物吸湿性曲线

Fig. 8　Hygroscopic curve of NaCl/product of ozonized α-pinene with different collection time

在对于氯化钠颗粒物吸湿潮解行为提前具有普遍性.

3 结论

(1)基于实验室自行搭建的气相流动反应管,本研究制备了 11、15 和 20 h 这 3 组不同收集时长下的以氯化钠为种子以 α-蒎烯臭氧氧化产物为壳的混合颗粒.

(2)应用透射电镜及能谱对产物进行形貌及元素表征,显示该模拟系统能够产生典型的氯化钠核和有机物壳,并且有机物壳的厚度也随着收集时长变厚,此外氯化钠核和有机物壳间不单是纯物理的吸附作用还伴随着多相化学反应生成相应的有机钠盐.

(3)利用相对湿度可控范围为 3%~95% 的单颗粒吸湿系统观察不同厚度二次有机物壳对氯化钠吸湿特性及相态特征的影响并发现氯化钠在包裹有机物前后的潮解过程由原来的潮解点 77% 变为一个范围且吸湿增长受束缚,分别表现为:11 h 制备的样品在 75.5% 时氯化钠核开始潮解,在 78% 完全潮解,85% 湿度下吸湿增长因子为 2.5;15 h 制备样品在 75% 时氯化钠核开始潮解,在 78.5% 完全潮解,15 h 时 85% 湿度下的 2.3;20 h 制备样品在 76% 氯化钠核开始潮解,在 83% 完全潮解,20h 时 85% 湿度下的 1.8. 这表明有机物壳的包裹的确影响了氯化钠的吸湿特性,主要表现在:①吸湿性的有机物壳影响并使氯化钠提前吸湿;②有机物壳的包裹滞后了整个氯化钠的潮解点,并且有机包裹层越厚滞后作用越明显;③有机物壳的包裹作用也抑制了氯化钠核的吸湿性增长因子;④实际大气中无机盐表面包裹的有机物通常会抑制无机气溶胶的潮解并束缚其吸湿长大,从而进一步抑制其云凝结核活性.

参考文献:

[1] 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 等. 黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2008-2016.
Chen H, Yang S Y, Li Y W, *et al*. Hygroscopic properties and closure of aerosol chemical composition in Mt. Huang in summer [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2008-2016.

[2] 杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 等. 霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2546-2555.
Yang S Y, Tian Z J, Zhang T N, *et al*. Urban aerosol hygroscopicity during haze weather[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2546-2555.

[3] 王轩, 陈建华, 王玮. 气溶胶吸湿特性研究现状[J]. 中国粉体技术, 2010, **16**(1): 101-107.
Wang X, Chen J H, Wang W. Review of study in hygroscopic properties of aerosol particles[J]. China Powder Science and Technology, 2010, **16**(1): 101-107.

[4] 刘新罡, 张远航. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展[J]. 气候与环境研究, 2010, **15**(6): 808-816.
Liu X G, Zhang Y H. Advances in research on aerosol hygroscopic properties at home and abroad[J]. Climatic and Environmental Research, 2010, **15**(6): 806-816.

[5] 钱小东, 邓学良, 童应祥, 等. 用于气溶胶吸湿性测量的 HTDMA 系统设计及外场观测研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2017, **53**(5): 128-134.
Qian X D, Deng X L, Tong Y X, *et al*. Design of a HTDMA system for the measurement of aerosol hygroscopic properties and its application in Shouxian County observation[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2017, **53**(5): 128-134.

[6] Chen J, Zhao C S, Ma N, *et al*. Aerosol hygroscopicity parameter derived from the light scattering enhancement factor measurements in the North China Plain[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(15): 8105-8118.

[7] 颜金培, 陈立奇, 林奇, 等. 厦门岛南部沿岸大气气溶胶成分谱分布特征[J]. 应用海洋学学报, 2013, **32**(4): 455-460.
Yan J P, Chen L Q, Lin Q, *et al*. A study of aerosol chemical compositions and size distribution property on the coastal area of southern Xiamen Island[J]. Journal of Applied Oceanography, 2013, **32**(4): 455-460.

[8] 迟建伟, 李传金, 孙俊英, 等. 南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 903-910.
Chi J W, Li C J, Sun J Y, *et al*. Physico-chemical characteristics of individual aerosol particles in marine atmosphere on South Hemisphere[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 903-910.

[9] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 976-986.
Lin X, Zhu B, An J L, *et al*. Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(4): 976-986.

[10] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al*. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, **514**(7521): 218-222.

[11] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 2815-2822.
Chen Z, Liu J F, Tao W, *et al*. Spatiotemporal distribution and source attribution of SOA in China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 2815-2822.

[12] 陈飞. 城市可吸入颗粒物的来源解析及二次有机气溶胶形成的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.

[13] 郑玫, 闫才青, 李小滢, 等. 二次有机气溶胶估算方法研究进展[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(3): 555-564.
Zheng M, Yan C Q, Li X Y, *et al*. A review of methods for quantifying secondary organic aerosol[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(3): 555-564.

[14] Li W J, Sun J X, Xu L, *et al*. A conceptual framework for mixing structures in individual aerosol particles[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016, **121**(22): 13784-13798.

[15] Drozd G, Woo J, Häkkinen S A K, *et al*. Inorganic salts interact with oxalic acid in submicron particles to form material with low hygroscopicity and volatility[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(10): 5205-5215.

[16] Jing B, Tong S R, Liu Q F, *et al*. Hygroscopic behavior of

multicomponent organic aerosols and their internal mixtures with ammonium sulfate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(6): 4101-4118.

[17] Zeng G, Kelley J, Kish J D, *et al*. Temperature-dependent deliquescent and efflorescent properties of methanesulfonate sodium studied by ATR-FTIR spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, **118**(3): 583-591.

[18] Wu F M, Wang X W, Pang S F, *et al*. Measuring hygroscopicity of internally mixed $NaNO_3$ and glutaric acid particles by vacuum FTIR [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, **219**: 104-109.

[19] Peng C, Jing B, Guo Y C, *et al*. Hygroscopic behavior of multicomponent aerosols involving NaCl and dicarboxylic acids [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2016, **120**(7): 1029-1038.

[20] 钱小东. 大气气溶胶 VH-TDMA 装置建立及吸湿和挥发特性研究[D]. 合肥：中国科学技术大学, 2017.

[21] 何翔, 庞树峰, 张韫宏. 红外光谱研究氯化钠-马来酸单液滴反应[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, **36**(S1): 29-30.
He X, Pang S F, Zhang Y H. Study on the reaction of NaCl-maleic acid in a single droplet using micro-FTIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, **36**(S1): 29-30.

[22] Chi J W, Li W J, Zhang D Z, *et al*. Sea salt aerosols as a reactive surface for inorganic and organic acidic gases in the Arctic troposphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(19): 11341-11353.

[23] Kwong K C, Chim M M, Hoffmann E H, *et al*. Chemical transformation of methanesulfonic acid and sodium methanesulfonate through heterogeneous OH oxidation[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, **2**(9): 895-903.

[24] Liu Y, Minofar B, Desyaterik Y, *et al*. Internal structure, hygroscopic and reactive properties of mixed sodium methanesulfonate-sodium chloride particles [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13**(25): 11846-11857.

[25] Sun J X, Liu L, Xu L, *et al*. Key role of nitrate in phase transitions of urban particles: implications of important reactive surfaces for secondary aerosol formation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, **123**(2): 1234-1243.

[26] Ahn K H, Kim S M, Jung H J, *et al*. Combined use of optical and electron microscopic techniques for the measurement of hygroscopic property, chemical composition, and morphology of individual aerosol particles[J]. Analytical Chemistry, 2010, **82**(19): 7999-8009.

[27] Wu F M, Wang X W, Jing B, *et al*. Liquid-liquid phase separation in internally mixed magnesium sulfate/glutaric acid particles[J]. Atmospheric Environment, 2018, **178**: 286-292.

[28] Song M J, Liu P F, Martin S T, *et al*. Liquid-liquid phase separation in particles containing secondary organic material free of inorganic salts [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(18): 11261-11271.

[29] Renbaum-Wolff L, Song M J, Marcolli C, *et al*. Observations and implications of liquid-liquid phase separation at high relative humidities in secondary organic material produced by α-pinene ozonolysis without inorganic salts [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(12): 7969-7979.

[30] Virkkula A, Van Dingenen R, Raes F, *et al*. Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α-pinene, and β-pinene [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, **104**(D3): 3569-3579.

[31] 刘玥晨, 吴志军, 胡敏. 二次有机气溶胶相态的研究现状与展望[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(5): 1637-1645.
Liu Y C, Wu Z J, Hu M. Advances in the phase state of secondary organic aerosol [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(5): 1637-1645.

HUANJING K0EXUE
Environmental Science (monthly)
Vol. 41 No. 5
May 15, 2020

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Shanghai: Using Hourly Resolved $PM_{2.5}$ Chemical Composition Data ····· ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles ····· WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, *et al.* (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Mircro-scale Single Particle Analysis ····· ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, *et al.* (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas ····· LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, *et al.* (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Linyi ····· LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, *et al.* (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China ····· XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, *et al.* (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants ····· HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, *et al.* (2050)
$PM_{2.5}$ Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model ····· XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, *et al.* (2057)
Spatio-temporal Variation of $PM_{2.5}$ Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention ····· YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, *et al.* (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data ····· WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, *et al.* (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment ····· TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir ····· TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, *et al.* (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir ····· YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, *et al.* (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation ····· FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, *et al.* (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake ····· LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, *et al.* (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China ····· SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, *et al.* (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios ····· ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, *et al.* (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir ····· LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, *et al.* (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir ····· WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, *et al.* (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir ····· ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, *et al.* (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River ····· GUO Yan-ni, LI Yuan-peng, SHI Yu, *et al.* (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer ····· LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, *et al.* (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China ····· JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, *et al.* (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment ····· LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, *et al.* (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on *Daphnia magna* ····· XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with *Eucalyptus* Plantation, Southern China ····· ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, *et al.* (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning ····· LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, *et al.* (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed ····· LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, *et al.* (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff ····· NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, *et al.* (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments ····· BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions ····· WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^-$ System for Degradation of Benzoic Acid ····· SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, *et al.* (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations ····· DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, *et al.* (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou ····· YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, *et al.* (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers ····· ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers ····· WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, *et al.* (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR) ····· QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions ··· JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, *et al.* (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitritation and Anaerobic Ammonium Oxidation ····· CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, *et al.* (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity ····· LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, *et al.* (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils ····· WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, *et al.* (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization ····· ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, *et al.* (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties ····· FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, *et al.* (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland ····· WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, *et al.* (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration ····· WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, *et al.* (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil ····· WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, *et al.* (2425)
N_2O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills ····· ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, *et al.* (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain ····· WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, *et al.* (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields ····· GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, *et al.* (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils ····· CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, *et al.* (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest ····· WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, *et al.* (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments ····· LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, *et al.* (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013 ····· ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)