

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第11期

Vol.35 No.11

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征	邵平, 安俊琳, 杨辉, 林旭, 吉东生 (4031)
亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征	邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 邵平, 段卿, 薛国强, 庞博 (4044)
亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系	袁亮, 银燕, 李琦, 肖辉, 李力 (4052)
2013年10月长株潭城市群一次持续性空气污染过程特征分析	廖志恒, 范绍佳, 黄娟, 孙家仁 (4061)
在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究	付怀于, 闫才青, 郑玫, 蔡靖, 李小滢, 张延君, 周振, 傅忠, 李梅, 李磊, 张远航 (4070)
PM ₁₀ 可替代源成分谱的建立方法及其应用	陈强, 景毅, 吴焕波, 王芳 (4078)
夏季东海和南黄海一氧化氮的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究	王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 徐冠球 (4085)
三峡库区典型农田小流域水体汞的时空分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇 (4095)
浑太水系水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性	刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 宋永会, 吴畏 (4103)
深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究	赵晨辰, 张世彦, 毛献忠 (4111)
滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性	熊强, 焦立新, 王圣瑞, 彭希琰 (4118)
金山湖闸坝型水体表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价	周晓红, 刘龙梅, 陈曦, 陈志刚, 张金萍, 李义敏, 刘彪 (4127)
西藏普莫雍错湖芯沉积物中重金属的垂向分布特征及生态风险评估	谢婷, 罗东霞, 杨瑞强 (4135)
西安市雨水径流中重金属季节性污染特征及分析	袁宏林, 李星宇, 王晓昌 (4143)
城市不同下垫面降雨径流多环芳烃 (PAHs) 分布及源解析	武子澜, 杨毅, 刘敏, 陆敏, 于英鹏, 汪青, 郑鑫 (4148)
粗放型绿色屋面填料的介质组成对出水水质的影响	陈昱霖, 李田, 顾俊青 (4157)
饮用水处理中不同来源生物活性炭微生物群落多样性和结构研究	杜尔登, 郑璐, 冯欣欣, 高乃云 (4163)
压力强化混凝除藻工艺中藻毒素安全性研究	蒋新跃, 栾清, 丛海兵, 徐思涛, 刘玉娇, 朱学源 (4171)
基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究	王旭东, 张银辉, 王磊, 张慧慧, 夏四清 (4176)
臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究	曹飞, 袁守军, 张梦涛, 王伟, 胡真虎 (4185)
电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究	刘春苗, 丁杰, 刘先树, 程旺斌 (4192)
铁铜复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(Ⅲ) 吸附性能研究	张伟, 陈静, 张高生 (4198)
重金属铬胁迫下水蚯蚓的生理响应研究	楼菊青, 杨东叶, 曹永青, 孙培德, 郑平 (4205)
光质对蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 生长特征及生化组成的影响研究	唐青青, 方治国, 嵇雯雯, 夏会龙 (4212)
常温低基质下碱度和溶解氧对厌氧氨氧化的影响	任玉辉, 王科, 李相昆, 马凯丽, 张杰 (4218)
Fe ²⁺ 和 Fe ³⁺ 对厌氧氨氧化污泥活性的影响	李祥, 黄勇, 巫川, 王孟可, 袁怡 (4224)
CSTR 中亚硝化颗粒污泥的变化过程研究	阴方芳, 刘文如, 王建芳, 吴鹏, 沈耀良 (4230)
盐度对好氧颗粒污泥硝化过程中 N ₂ O 产生量的影响	王珊珊, 梁红, 高大文 (4237)
硫酸盐还原反应器污泥驯化过程中微生物群落变化分析	曾国驱, 贾晓珊, 郑小红, 杨丽平, 孙国萍 (4244)
利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响	王成, 夏学齐, 张义, 廖启林, 杨忠芳, 季峻峰 (4251)
北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征	苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰 (4257)
环境因素对土壤中几种典型四环素抗性基因形成的影响	张俊, 罗方园, 熊浩微, 焦少俊, 叶波平 (4267)
稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征	刘若萱, 贺纪正, 张丽梅 (4275)
典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义	靳振江, 汤华峰, 李敏, 黄炳富, 李强, 张家喻, 黎桂文 (4284)
变温环境对典型石灰土有机碳矿化的影响	王莲阁, 高岩红, 丁长欢, 慈恩, 谢德体 (4291)
铁氧化物与电子供体基质交互作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响	刘翠英, 徐向华, 王壮, 姚童言 (4298)
植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究	卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 龙新宪 (4305)
不同取样尺度下亚高山草甸土壤呼吸的空间变异特征	李洪建, 高玉凤, 严俊霞, 李君剑 (4313)
不同开垦年限黑土温室气体排放规律研究	李平, 郎漫, 徐向华, 李煜珊, 朱淑娟 (4321)
转 Cry1Ac 基因抗虫棉与其亲本棉花根际真菌多样性的比较	潘建刚, 焦海华, 白志辉, 齐鸿雁, 马安周, 庄国强, 张洪勋 (4329)
天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集	郑顺安, 韩允垒, 郑向群 (4338)
1-硝基芘和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤	尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 李怡 (4345)
鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究	卜贵军, 于静, 邱慧慧, 罗世家, 周大寨, 肖强 (4352)
污泥预植重金属 Cu 炭化及炭中重金属的稳定性研究	窦晓敏, 陈德珍, 戴晓虎 (4359)
上层曝气式生物反应器填埋工艺特性的研究	田颖, 王坤, 徐期勇 (4365)
硝酸盐连续回灌对生物反应器填埋场 N ₂ O 产生的影响	卞荣星, 孙英杰, 李晶晶, 张欢欢 (4371)
中国碳强度下降和碳排放增长的行业贡献分解研究	蒋晶晶, 叶斌, 计军平, 马晓明 (4378)
泛长三角地区工业污染重心演变路径及其驱动机制研究	赵海霞, 蒋晓威, 崔建鑫 (4387)
基于污染防治技术模拟的造纸行业环境管理方法研究	张雪莹, 温宗国 (4395)
大气棕色碳的研究进展与方向	闫才青, 郑玫, 张远航 (4404)
《环境科学》征稿简则 (4094)	
《环境科学》征订启事 (4126)	
信息 (4243, 4266, 4274, 4328)	

在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究

付怀于¹, 闫才青¹, 郑玫^{1*}, 蔡靖¹, 李小滢¹, 张延君¹, 周振², 傅忠³, 李梅², 李磊³, 张远航¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 暨南大学大气环境安全与污染控制研究所, 广州 510632; 3. 广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530)

摘要:在对美国气溶胶飞行时间质谱仪(aerosol time-of-flight mass spectrometer, ATOFMS)和中国单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometer, SPAMS)前期研究调研的基础上, 总结并比较了国内外飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)研究中含硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机碳(OC)和元素碳(EC)等 5 种主要组分颗粒的典型提取条件。结合 SPAMS 单颗粒谱图的特点, 本研究通过限定示踪离子, 对 5 种主要组分的提取方法进行改进, 提出了新的 SPAMS 组分示踪离子提取方法。以北京市 2013 年 1 月 SPAMS 实测数据为例, 对不同提取方法的结果进行对比分析。并将本研究方法 SPAMS 主要组分结果与离线滤膜样品的实验数据进行对比, 验证了本研究所提出的优化方案的合理性。同时指出 SPAMS 在未来的应用研究中需考虑的因素及进一步深入的研究方向。

关键词:单颗粒气溶胶质谱仪; 硫酸盐; 硝酸盐; 铵盐; 有机碳; 无机碳; 定性方法

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4070-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.11.005

Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter

FU Huai-yu¹, YAN Cai-qing¹, ZHENG Mei¹, CAI Jing¹, LI Xiao-ying¹, ZHANG Yan-jun¹, ZHOU Zhen², FU Zhong³, LI Mei², LI Lei³, ZHANG Yuan-hang¹

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Atmospheric Environment Institute of Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Limited, Guangzhou 510530, China)

Abstract: Based on preliminary studies by aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS) and single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS), typical methods for identifying the number of particles (or particle count) for five major components including sulfate, nitrate, ammonium, organic carbon (OC), and elemental carbon (EC) in China and abroad were summarized. In this study, combined with the characteristics of single particle mass spectrum by SPAMS, an optimized method is proposed. With field measurement using SPAMS during January 2013 in Beijing, particle counts of sulfate, nitrate, ammonium, OC, and EC determined by different methods were compared. The comparison with results of off-line filter analyses for these five components proved that the method proposed in this study is comparable and optimized. We also suggest factors needed to be considered in future application of SPAMS and other areas that require in-depth research.

Key words: single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS); sulfate; nitrate; ammonium; organic carbon; elemental carbon; qualitative method

气溶胶对气候、能见度以及人类健康等方面有重要的影响, 气溶胶的理化性质与粒径大小和化学组成密切相关。传统的气溶胶研究方法依赖离线测量, 即将大气中悬浮颗粒物采集到滤膜上, 之后在实验室对样品进行各种分析测量。离线滤膜方法通常需较长的采样时间, 难以应用在短时间突发事件的研究中; 颗粒物样品在采集、运输和贮存过程中可能受到污染或损失(如挥发)^[1], 很难反映大气的真实状况; 除此之外, 颗粒物成分的整体分析不能在单颗粒水平上反映不同颗粒物之间的组成区别。

自 20 世纪 70 年代起, 美国等西方先进国家开

始了细颗粒物实时在线检测技术研究^[2~4], 目前国际上得到广泛推广的在线气溶胶质谱仪器主要有美国 Aerodyne 公司生产的 AMS (aerosol mass spectrometer) 和 ACSM (aerosol chemical speciation monitor) 以及 TSI 公司生产的 ATOFMS (aerosol

收稿日期: 2014-03-19; 修订日期: 2014-06-13

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(41121004); 国家自然科学基金重大项目(21190050); 环境模拟与污染控制国家重点实验室开放基金项目(13L02ESPC)

作者简介: 付怀于(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为单颗粒气溶胶质谱技术及其应用, E-mail: fuhuaiyu89@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: mzheng@pku.edu.cn

time-of-flight mass spectrometer, TSI3800). AMS 使用热解吸/电子碰撞电离(EI)方法定量分析气溶胶颗粒的化学组分^[5],但是不能用于检测难熔物,如重金属、元素碳等. AMS 的主要粒径检测范围是 40 nm ~ 1 μm . 国外单颗粒飞行时间质谱仪 ATOFMS 由美国 Kimberley Prather 教授研究组研制,对单颗粒粒径大小和化学成分进行实时在线检测. ATOFMS 采用飞行时间质谱 TOF-MS (time-of-flight mass spectrometry)技术,使用 266 nm 紫外脉冲激光气化/电离颗粒物^[6],同时获得正负离子谱图,可气化/电离所有物质(包括金属元素),并检测 3.0 μm 范围内的颗粒物^[7]. 有研究组利用 ATOFMS 对海洋和陆地气溶胶都进行了研究,主要内容包括气溶胶粒径分布、化学组成、源谱、源解析、灰霾、云凝结核等方面^[8~18]. 近年来,ATOFMS 在国内气溶胶研究中也得到了一定的应用,如对上海市灰霾、颗粒混合状态、含铅颗粒来源解析等进行了研究^[19~23],并发现灰霾期间颗粒物酸度明显降低^[24].

我国对单颗粒飞行时间质谱的研发与应用起步较晚,应我国大气气溶胶实时在线监测的需求,国内中国科学院安徽光学精密机械研究所、中国科学院大连化学物理研究所和广州禾信分析仪器有限公司开展了单颗粒实时在线质谱法分析的研究. 其中,广州禾信分析仪器有限公司于 2010 年研制出单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS, single particle aerosol mass spectrometry)^[25]. SPAMS 与国外 TSI 公司的 ATOFMS 原理有相似之处^[6,26],如均采用空气动力学透镜聚焦进样,通过双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器实现对气溶胶颗粒空气动力学直径和化学组成的同时检测;测径、电离激光波长、质谱分辨率和质量范围相同,分别为 532 nm、266 nm、500 u 和 1 ~ 800 u. 但两者也有所区别,主要体现在:①采集模式不同,ATOFMS 采用的是高动态范围四通道采集模式,而 SPAMS 是双通道采集,导致其信号面积积分得到的信号绝对峰面积值不同;②质谱结构不同,ATOFMS 质谱结构为同轴反射,离子飞行距离长,而 SPAMS 采用双极 Z 型质谱结构,质谱检测速度快(微秒级). SPAMS 已被国内应用于气溶胶源谱如矿尘源^[27]和香烟源^[28]等、颗粒物化学组分^[29]、混合状态^[30,31]及典型来源识别如生物质燃烧源^[25,30]的研究. SPAMS 可提供包含多种组分的颗粒物数目(particle count)的数据,但当前面临的难题是组分的提取方法还缺乏统一的标准,使得不同的研究

很难进行对比. 因此,综合评估和对比 TOF-MS 提取细颗粒物主要组分的不同方法,提出适用于 SPAMS 的提取方法,在 SPAMS 得到逐渐广泛应用的今天,其必要性和紧迫性已清晰可见.

本研究通过多种对比,提出适用于 SPAMS 的提取方法,以期今后 SPAMS 对细颗粒物主要组分的研究奠定基础方法和提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样站点

采样点设置在北京大学校内理科 1 号楼顶,采样平台东侧约 200 m 处为南北向双向四车道,南侧约 600 m 为东西向四环主路,北侧与西侧为校园主体部分;采样点离地面约 20 m,可以代表城市大气环境.

1.2 采样方法及数据分析

颗粒物的连续在线监测采用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS, 广州禾信分析仪器有限公司,型号 0515). 该仪器采用空气动力学透镜聚焦进样,通过双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器对 0.2 ~ 2.0 μm 范围内的颗粒粒径分布及化学组成进行同时检测分析,数据时间分辨率为 10 min. 采样过程中,颗粒物以 80 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 的采样流量经过导电硅胶管进入采样器,电离激光器能量约为 0.5 ~ 0.6 mJ,产生的能量密度约为 1.06E+08 W $\cdot\text{cm}^{-2}$. 正式采样前,用聚苯乙烯(polystyrene latex spheres, PSLs)小球(粒径 0.2、0.3、0.5、0.72、1.0、1.3、2.0 μm)进行粒径校正,粒径校准系数 $R^2 > 0.99$;采样结束后,对原始谱图进行质谱偏移校准,以保证质谱峰的准确性^[28,30~32]. 在线监测时间为 2013 年 1 月 1 ~ 31 日,其中 9 ~ 12 日和 23 ~ 25 日无数据,共采集 24 d 有效数据.

SPAMS 采集数据运行在 Matlab 平台上,使用分析单颗粒质谱数据的软件包 YAADA (Version 2.1 版本, <http://www.yaada.org>)进行分析.

2 主要组分的不同提取方法及对比

SPAMS 对颗粒物中主要组分的提取方法以两种为主,一是根据特征离子提取的直接方法,二是自适应共振理论神经网络(adaptive resonance theory-based neural network, ART-2a)分类的间接方法. ART-2a 是一种人工智能算法,将大量数据信息进行快速和合理的归类. Art-2a 分类方法在国外应用较多,该方法通常被用于区分颗粒类别,并结合具有源

指示性的特征离子,识别与解析颗粒物的来源,而组分提取应用较少;研究很难将不同组分完全区分开,如 OC 和 EC 存在“OCEC”混合类别的情况^[33].因此,本研究针对组分特征离子提取方法进行讨论.各主要组分不同提取方法总结见表 1~5.

2.1 硫酸盐的提取方法

总结 TOF-MS 已有的相关研究,硫酸盐的特征离子主要有 m/z (质荷比) -64 $[\text{SO}_2]^-$ 、 -80 $[\text{SO}_3]^-$ 、 -81 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 -96 $[\text{SO}_4]^-$ 、 -97 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 165 $[\text{Na}_3\text{SO}_4]^+$.在提取硫酸盐组分时,不同研究选取不同的特征离子,如 Liu 等^[33]采用

ATOFMS 对亚特兰大进行观测时,采用 $[\text{SO}_4]^-$ 和 $[\text{HSO}_4]^-$ 作为特征离子,以峰面积大于 100 作为限定标准. Yang 等^[19,20,34]采用 ATOFMS 对上海灰霾及颗粒物混合状态研究时也采用了该标准. Guazzotti 等^[9,35]对海洋气溶胶研究中,采用 $[\text{Na}_3\text{SO}_4]^+$ 提取非海盐源硫酸盐,同时采用 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^-$ 、 $[\text{Na}_3\text{SO}_4]^+$ 鉴别海盐及沙尘源颗粒中硫酸盐的特征离子,且最小峰面积依次限定为 100、100、25. 本研究采用 $[\text{SO}_4]^-$ 和 $[\text{HSO}_4]^-$ 作为 SPAMS 硫酸盐主要特征离子来提取含有硫酸盐的颗粒数,以相对峰面积 0.005 作为限定标准.

表 1 TOF-MS 研究中典型含硫酸盐颗粒特征离子提取条件总结

Table 1 Summary of typical TOF-MS markers used to identify sulfate containing particles

方法	仪器类型	m/z (± 0.5) ¹⁾	示踪离子	峰面积	相对峰面积	命令	文献
方法一	ATOFMS	-96	$[\text{SO}_4]^-$	100		or	[33]
		-97	$[\text{HSO}_4]^-$	100			
方法二	ATOFMS	-96	$[\text{SO}_4]^-$	100		or	[19,20,34]
		-97	$[\text{HSO}_4]^-$	100			
本研究	SPAMS	-96&no ± 36 ²⁾	$[\text{SO}_4]^-$		0.005	or	
		-97	$[\text{HSO}_4]^-$		0.005		

1) 质量漂移范围为 0.5^[36]; 2) 由于 EC 典型特征离子也可能含有 m/z -96,为准确提取含 $[\text{SO}_4]^-$ 颗粒,规定不含 $[\text{C}_3]^{+/-}$,以去除 EC 的 m/z -96 $[\text{C}_8]^-$ 对硫酸盐提取的干扰

2.2 硝酸盐的提取方法

硝酸盐的主要特征离子有 m/z 30 $[\text{NO}]^+$ 、 -46 $[\text{NO}_2]^-$ 、 -62 $[\text{NO}_3]^-$ 、108 $[\text{Na}_2\text{NO}_3]^+$. Liu 等^[33]对海洋气溶胶研究中发现, $[\text{NO}]^+$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{Na}_2\text{NO}_3]^+$ 为硝酸盐的主要特征离子,对洛杉矶含氮颗粒进行研究时,硝

酸盐定义为相对峰面积 >0.02 的含 $[\text{NO}]^+$ 颗粒物^[37]. 而 ATOFMS 应用于国内气溶胶研究时,将 $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 作为硝酸盐特征离子,将峰面积限定为 $>1\,000$ ^[19,20]. 本研究选取 $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 作为硝酸盐的特征离子,采用相对峰面积 >0.005 作为限定值.

表 2 TOF-MS 研究中典型含硝酸盐颗粒特征离子提取条件总结

Table 2 Summary of typical TOF-MS markers used to identify nitrate containing particles

方法	仪器类型	m/z (± 0.5)	示踪离子	峰面积	相对峰面积	命令	文献
方法一	ATOFMS	-46	$[\text{NO}_2]^-$	1 000		or	[33]
		-62	$[\text{NO}_3]^-$	1 000		or	
		30	$[\text{NO}]^+$	30		or	
		108	$[\text{Na}_2\text{NO}_3]^+$	50			
方法二	ATOFMS	-46	$[\text{NO}_2]^-$	1 000		or	[19,20]
		-62	$[\text{NO}_3]^-$	1 000			
本研究	SPAMS	-46	$[\text{NO}_2]^-$		0.005	or	
		-62	$[\text{NO}_3]^-$		0.005		

2.3 铵盐的提取方法

铵盐的主要特征离子有 m/z 17 $[\text{NH}_3]^+$ 和 18 $[\text{NH}_4]^+$. 根据已有的研究总结,仅 Hearly 等^[38]对港口停泊轮船排放的颗粒物进行研究时,检测到 $[\text{NH}_3]^+$,与其他组分硫酸盐、OC 和 EC 以内混合状态存在于颗粒物中. 目前,检测到 $[\text{NH}_3]^+$ 研究有

限,该离子不具有普遍适用性. 研究中主要选择 $[\text{NH}_4]^+$ 作为铵盐的特征离子,在限定条件上存在差别. 有研究者在 ATOFMS 应用研究中^[20,21,33],选择峰面积大于 30 作为铵盐特征离子的限定标准. 本研究选取 $[\text{NH}_4]^+$ 作为铵盐的特征离子,以 $[\text{NH}_4]^+$ 相对峰面积 >0.005 作为限定标准.

表 3 TOF-MS 研究中典型含铵盐颗粒特征离子提取条件总结

Table 3 Summary of typical TOF-MS markers used to determine ammonium containing particles						
方法	仪器类型	$m/z(\pm 0.5)$	示踪离子	峰面积	相对峰面积	文献
方法一	ATOFMS	18	$[\text{NH}_4]^+$	30		[20,21,33]
方法二	ATOFMS	17	$[\text{NH}_3]^+$			[38]
		18	$[\text{NH}_4]^+$			
本研究	SPAMS	18	$[\text{NH}_4]^+$		0.005	

2.4 有机碳(OC)和元素碳(EC)的提取方法

相比二次无机盐,针对碳组分的研究较多. 有研究发现^[9,33,35,39], m/z 15 $[\text{CH}_3]^+$ 、27 $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、27 $[\text{CNH}]^+$ 、29 $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、29 $[\text{COH}]^+$ 、37 $[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、43 $[\text{CHNO}]^+$ 、43 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、43 $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ 、-25 $[\text{C}_2\text{H}]^-$ 以及 -26 $[\text{C}_2\text{H}_2]^-$ 是 OC 普遍存在的特征离子. EC 特征离子为 $m/z \pm 12$ $[\text{C}]^{+/-}$ 、 ± 24 $[\text{C}_2]^{+/-}$ 、 ± 36 $[\text{C}_3]^{+/-}$, ..., $\pm 12 \times n$ $[\text{C}_n]^{+/-}$, 不同研究选取的特征离子有所不同. 某些研究中选取其中 3 个特征离子 m/z 27 $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、

37 $[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、43 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 将同时含有 m/z 27 和 37 的颗粒与含有 m/z 43 的颗粒合并^[20,21,34], 定义为含 OC 颗粒; EC 特征离子为 $m/z \pm 12$ $[\text{C}]^{+/-}$ 、-24 $[\text{C}_2]^-$ 、 ± 36 $[\text{C}_3]^{+/-}$ 、-48 $[\text{C}_4]^-$ 、60 $[\text{C}_5]^+$ 、 ± 72 $[\text{C}_6]^{+/-}$, 离子峰面积和相对峰面积分别以 50 和 0.005 作为限定值. 本研究 OC 特征离子选取 $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、 $[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $[\text{C}_2\text{H}]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_2]^-$; EC 特征离子选取 $[\text{C}]^+$ 、 $[\text{C}_3]^+$ 、 $[\text{C}_3]^-$ 、 $[\text{C}_4]^-$. 同时以相对峰面积大于 0.005 作为基本限值.

表 4 飞行时间质谱研究中典型含有机碳颗粒特征离子提取条件总结¹⁾

Table 4 Summary of typical TOF-MS markers used to identify OC containing particles							
方法	仪器类型	$m/z(\pm 0.5)$	示踪离子	峰面积	相对峰面积	命令	文献
方法一	ATOFMS	15	$[\text{CH}_3]^+$			or	[9,33,35,39]
		27	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+ / [\text{CNH}]^+$			or	
		29	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+ / [\text{COH}]^+$			or	
		37	$[\text{C}_3\text{H}]^+$			or	
		43	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+ / [\text{CHNO}]^+$			or	
		-25	$[\text{C}_2\text{H}]^-$			or	
方法二	ATOFMS	-26	$[\text{C}_2\text{H}_2]^-$				[19,20,34]
		27	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$	50	0.005	and	
		37	$[\text{C}_3\text{H}]^+$	50	0.005	or	
		43	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$	50	0.005		
本研究	SPAMS	27 ¹⁾	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$		0.005	or	
		29	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+ / [\text{COH}]^+$		0.005	or	
		37	$[\text{C}_3\text{H}]^+$		0.005	or	
		43	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+ / [\text{CHNO}]^+$		0.005	or	
		-25	$[\text{C}_2\text{H}]^-$		0.005	or	
		-26	$[\text{CN}]^-$		0.005		

1) m/z 27 可能为 $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 或 $[\text{Al}]^+$, 其使用需根据采样季节和原始谱图特点而定, 例如若原始谱图中有明显含硅沙尘信号, m/z 27 很可能为 $[\text{Al}]^+$, 为避免干扰提取 OC 组分时应避免使用 m/z 27

2.5 不同提取方法的实例应用对比

以 2013 年 1 月实测数据为例, 不同研究方法提取的各主要组分颗粒数对比结果见图 1. 按方法一提取的含硝酸盐颗粒数占总颗粒数的 3%, 仅为含铵盐颗粒数的 1/3, 为含硫酸盐颗粒含量的 1/9, 而元素碳颗粒与有机碳颗粒数相当. 方法二所提取的含硫酸

盐、硝酸盐和铵盐颗粒数相对含量与方法一相似, 但含有机碳颗粒数较低, 含元素碳颗粒约为有机碳颗粒的 1.8 倍. 离线滤膜分析作为传统分析方法, 其结果通常被作为环境真实值. 与 SPAMS 同期观测的北京地区滤膜分析结果相比, 本研究提取的 5 种主要组分相对比例较为接近环境中颗粒物组分的真实比例.

表 5 飞行时间质谱研究中典型含元素碳颗粒特征离子提取条件总结
Table 5 Summary of typical TOF-MS markers used identify EC containing particles

方法	仪器类型	$m/z(\pm 0.5)$	示踪离子	峰面积	相对峰面积	命令	文献
方法一	ATOFMS	± 12	$[C]^{+/-}$			or	[9,33,35,39]
		± 24	$[C_2]^{+/-}$			or	
		± 36	$[C_3]^{+/-}$			or	
		...	...			or	
		$\pm 12n^{1)}$	$[C_n]^{+/-}$				
方法二	ATOFMS	12	$[C]^+$	50	0.005	or	[19,20,34]
		36	$[C_3]^+$	50	0.005	or	
		60	$[C_5]^+$	50	0.005	or	
		72	$[C_6]^+$	50	0.005	or	
		-12	$[C]^+$	50	0.005	or	
		-24	$[C_2]^-$	50	0.005	or	
		-36	$[C_3]^+$	50	0.005	or	
		-60	$[C_5]^+$	50	0.005	or	
		-72	$[C_6]^+$	50	0.005		
本研究 ²⁾	SPAMS	12	$[C]^+$		0.005	and	
		36	$[C_3]^+$		0.005	union	
		-36	$[C_3]^-$		0.005	and	
		-48	$[C_4]^-$		0.005		

1) 根据已有研究,EC 特征离子 $m/z \pm 12n[C_n]^{+/-}$, $n \leq 13$ ^[40], $n \leq 6$ 为最常被检出离子^[35]; 2) 同时含有 $m/z 12[C]^+$ 和 $36[C_3]^+$ 颗粒与同时含有 $m/z -36[C_3]^-$ 和 $-48[C_4]^-$ 颗粒合并

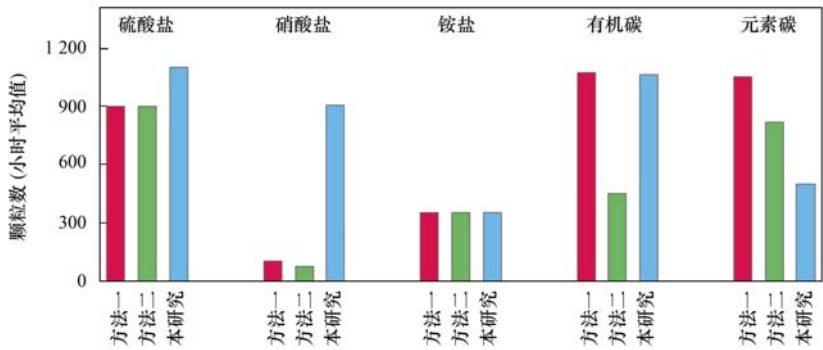


图 1 不同研究方法提取主要组分颗粒数

Fig. 1 Particle count of major components by different methods

3 主要组分提取方法的改进

在总结不同研究提取主要组分的定性方法基础上,本研究确立各主要组分提取采用的特征离子,并对相对峰面积的限制提出标准,区别噪声信号有效识别颗粒. 对各主要组分定性方法作出的改进见表 6.

本研究以 $[SO_4]^-$ 和 $[HSO_4]^-$ 为提取硫酸盐的特征离子,其原因归纳为: ① $[SO_4]^-$ 和 $[HSO_4]^-$ 离子的谱图峰相对明显,以两者为特征离子可以代表绝大部分含硫酸盐颗粒; ② 其他特征离子如 $[SO_3]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 离子信号通常在谱图中相对较弱或几乎检测不到; ③ $[Na_2SO_4]^+$ 适于海洋环境,

而不适用于陆地气溶胶观测,不具普适性. 此外, SPAMS 在参考 ATOFMS 提取条件时应注意以下问题: ① ATOFMS 应用于海洋气溶胶研究中的提取条件,在对陆地气溶胶研究时要适当调整; ② 两者由于质谱电离能量等存在差别,导致质谱的离子峰响应不同. 另外, ATOFMS 采用的是高动态范围四通道采集模式,而 SPAMS 是双通道采集,因此 SPAMS 不能照搬 ATOFMS 对于绝对峰面积的限定条件. 根据相关研究总结和实测谱图,当颗粒含有 EC 特征离子信号时,需去除 $[C_8]^-$ 对 $[SO_4]^-$ 干扰, EC 特征离子多以碳簇形式存在,且 $[C_3]^{+/-}$ 离子信号较好,假设含有 $[C_3]^{+/-}$ 离子信号的颗粒谱图中 $m/z -96$ 为 $[C_8]^-$, 因此采用“andnot”命令去掉含 $[C_3]^{+/-}$ 颗

粒,以排除 $m/z - 96[\text{C}_8]^-$ 对 $m/z - 96[\text{SO}_4]^-$ 的干扰. 对 ATOFMS 的前期研究表明^[14],在判定某一质荷比的峰为信号峰而非噪声峰时,其绝对峰面积 > 20 ,且相对峰面积 > 0.005 . 据 SPAMS 原始单颗粒谱图, $[\text{SO}_4]^-$ 和 $[\text{HSO}_4]^-$ 离子峰信号通常很强,因此本研究采用 ATOFMS 基本限定值即相对峰面积 0.005 作为限定标准.

在实测的谱图中,通常 $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 峰信号强,而 $[\text{NO}]^+$ 、 $[\text{Na}_2\text{NO}_3]^+$ 相对较弱或几乎检测不到,且 $[\text{Na}_2\text{NO}_3]^+$ 主要针对海洋气溶胶颗粒. 因此本研究选取 $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 作为硝酸盐的特征离子. 根据 SPAMS 的单颗粒质谱图,硝酸盐特征离子 $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 峰信号与硫酸盐特征离子相近,采用相对峰面积 > 0.005 作为限定值.

选取 $m/z 18[\text{NH}_4]^+$ 作为铵盐的特征离子,峰信号相对硫酸盐和硝酸盐的峰信号较弱,但为识别有效颗粒,以 $[\text{NH}_4]^+$ 相对峰面积 > 0.005 作为限定

标准.

OC 组成复杂,离子碎片多. 根据 SPAMS 实测谱图, $m/z 29[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、 $-25[\text{C}_2\text{H}]^-$ 、 $-26[\text{C}_2\text{H}_2]^-$ 等离子峰信号亦较强,因此仅选取 $m/z 27[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、 $37[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、 $43[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 很可能会遗漏含其他 OC 特征离子的颗粒,导致含 OC 颗粒被低估. 对于 EC,特征离子 $m/z 24[\text{C}_2]^+$ 、 $48[\text{C}_4]^+$ 分别与 $m/z 24[\text{Mg}]^+$ 、 $48[\text{Ti}]^+$ 重叠,为避免干扰,提取条件中未选取 $[\text{C}_2]^+$ 、 $[\text{C}_4]^+$; EC 特征离子以碳簇形式存在,离子碎片之间具有较好的相关性,说明含有 EC 的颗粒同时包含大部分特征离子,因此提取 EC 时选取峰信号较强的典型特征离子. 本研究 OC 特征离子选取 $m/z 27[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、 $29[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、 $37[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、 $43[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $-25[\text{C}_2\text{H}]^-$ 、 $-26[\text{C}_2\text{H}_2]^-$; EC 特征离子选取 $m/z 12[\text{C}]^+$ 、 $36[\text{C}_3]^+$ 、 $-36[\text{C}_3]^-$ 、 $-48[\text{C}_4]^-$. 同时以相对峰面积大于 0.005 作为基本限值.

表 6 本研究对主要组分提取方法的改进

Table 6 Improvement of qualitative method identifying major components by this study	
组分	改进
硫酸盐	① 确定特征离子: $[\text{SO}_4]^-$ 和 $[\text{HSO}_4]^-$; ② 限定相对峰面积 > 0.005 ; ③ 去除 $[\text{C}_8]^-$ 对 $[\text{SO}_4]^-$ 干扰
硝酸盐	① 确定特征离子: $[\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$; ② 限定相对峰面积 > 0.005
铵盐	① 确立特征离子: $[\text{NH}_4]^+$; ② 限定相对峰面积 > 0.005
有机碳 (OC)	① 确立特征离子: $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 、 $[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $[\text{C}_2\text{H}]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_2]^-$; ② 限定相对峰面积 > 0.005 ; ③ 考虑 $[\text{Al}]^+$ 对 $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 干扰
元素碳 (EC)	① 确立特征离子: $[\text{C}]^+$ 、 $[\text{C}_3]^+$ 、 $[\text{C}_3]^-$ 、 $[\text{C}_4]^-$; ② 限定相对峰面积 > 0.005 ; ③ 根据 EC 特征离子碳簇特点,“and”条件限定增加 EC 提取准确度

4 SPAMS 提取结果与膜样品数据对比分析

单颗粒质谱技术已有多年的应用,但是该方法和其他测量方法对比还非常缺乏,有必要与其他方法如滤膜法进行对比. 这种对比虽然由于 SPAMS 在不同粒径收集效率和不同粒子化学组成的变化而有不确定性,但是在统计层面上进行对比还是有意义的,这样的对比使 SPAMS 在当前污染源成因研究中功能得到拓展.

将本研究方法提取的 SPAMS 细颗粒物主要组分(硫酸盐、硝酸盐、铵盐、OC 和 EC)数据(颗粒数, $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$)与同时采集的滤膜样品的分析结果(质量浓度: $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $2.5 \mu\text{m}$ 以下)对比. 根据相关研究,能见度大小与颗粒物质量浓度存在紧密联系,不同能见度大小反映不同颗粒物污染程度. 针对 2013 年 1 月 SPAMS 与膜数据,本研究根据观测期间能见度大小,将 2013 年 1 月滤膜数据分为 $0.9 \sim 2.5$ 、 $4.4 \sim 6.0$ 、 $11 \sim 16$ 、 $30 \sim 37 \text{ km}$ 这 4 个区段,分

不同颗粒物污染程度对比分析两者数据相似度. 对比结果如下.

本研究方法提取的 SPAMS 含硫酸盐、硝酸盐、铵盐、OC、EC 颗粒数与膜数据总平均线性相关系数分别为 0.85 、 0.87 、 0.50 、 0.53 和 0.37 . 在不同能见度区段内,SPAMS 数据提取结果中各主要组分的相对比例接近滤膜样品中各组分的分析结果相对比例,尤其在重污染天气下,即能见度在 $0.9 \sim 6.0 \text{ km}$ 范围内时,这种相对比例接近度更好,在干净天即能见度在 $11 \sim 37 \text{ km}$ 范围内时,两者数据对比结果相对较差. 表明本研究提取方法具有一定合理性,且在污染天气时适用性更好(见图 2).

其中,硫酸盐和硝酸盐对比结果相对较好,分析可能有如下原因: 含该组分颗粒可用两种典型的离子碎片定性,分别为 $[\text{SO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 和 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$,特征离子清晰,颗粒定性准确度高;且谱图中特征离子峰信号较强,含特征离子的颗粒数 (particle count) 可较好地反映组

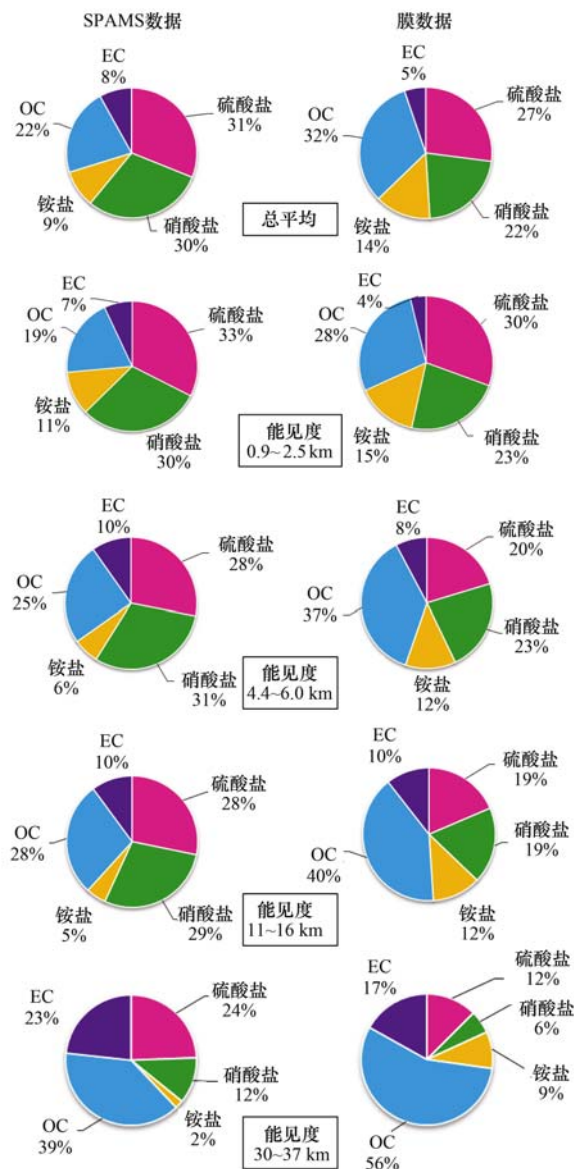


图2 不同能见度范围内本研究 SPAMS 提取结果与膜数据的比较

Fig. 2 Comparison between SPAMS and filter data within different visibility ranges

分质量浓度水平 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 含铵盐颗粒特征离子单一, 通常选用 $[\text{NH}_4]^+$, 但实测谱图显示该特征离子峰信号相对硫酸盐和硝酸盐较弱, 使得含该特征离子颗粒数与质量浓度对比时有一定的偏差. OC 和 EC 特征离子碎片较多, 两种组分定性可能较硫酸盐和硝酸盐更为复杂; EC 特征离子在单颗粒谱图中通常以碳簇形式存在, 较多的碎片离子增加了对比的难度和颗粒数与质量浓度对比的偏差. 根据 SPAMS 数据与离线膜样品数据对比结果, 本研究提取方法具有一定合理性和可比性.

5 结论

(1) 细颗粒物主要组分的颗粒数 (particle count) 是国内外单颗粒在线质谱在气溶胶的研究中常提取的基本信息, 但提取方法各异, 至今未见对提取方法系统的对比和评估. 近年在国内开发的单颗粒质谱 SPAMS 与国外 ATOFMS 具有一定差别, 需要开拓有针对性的、适用于陆地气溶胶组分的提取方法.

(2) 本研究总结了 TOF-MS 针对细颗粒物主要组分提取的典型方法, 在对现有方法仔细分析的基础上, 结合 SPAMS 原始谱图中各主要组分特征离子特点, 提出了适用于 SPAMS 的提取方案, 确立了各主要组分提取时采用的特征离子, 限定了提取条件如相对峰面积限值及排除干扰的方法等. 本研究提取方法与离线滤膜数据对比, 结果表明, 本研究方法具有可比性和合理性.

(3) 未来仍需开拓对 SPAMS 多组分 (包括金属在内) 以颗粒数和峰面积为表征形式的定性提取和定量研究, 为完善细颗粒物在线源解析方法奠定扎实的基础.

参考文献:

- [1] Williams J, Reus M D, Krejci R, *et al.* Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2002, **2**(2): 133-145.
- [2] Davis W D. Surface ionization mass spectroscopy of airborne particulates[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1973, **10**(1): 278.
- [3] Davis W D. Continuous mass spectrometric analysis of particulates by use of surface ionization[J]. *Environmental Science and Technology*, 1977, **11**(6): 587-592.
- [4] Davis W D. Continuous mass spectrometric determination of concentration of particulate impurities in air by use of surface ionization[J]. *Environmental Science and Technology*, 1977, **11**(6): 593-596.
- [5] Canagaratna M R, Jayne J T, Jimenez J L, *et al.* Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, **26**(2): 185-222.
- [6] Gard E, Mayer J E, Morrical B D, *et al.* Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, **69**(20): 4083-4091.
- [7] Zelenyuk A, Imre D. Single particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer: an introduction to SPLAT[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, **39**(6): 554-568.
- [8] Sullivan R C, Prather K A. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(23): 8062-8069.
- [9] Guazzotti S A, Coffee K R, Prather K A. Continuous

- measurements of size-resolved particle chemistry during INDOEX-Intensive Field Phase 99: Indian Ocean Experiment[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D22): 28607-28627.
- [10] Sodeman D A, Toner S M, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(12): 4569-4580.
- [11] Spencer M T, Holecck J C, Corrigan C E, *et al.* Size-resolved chemical composition of aerosol particles during a monsoonal transition period over the Indian Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**: D16305.
- [12] Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, *et al.* Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(5): 1213-1236.
- [13] Gaston C J, Furutani H, Guazzotti S A, *et al.* Unique ocean-derived particles serve as a proxy for changes in ocean chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**: D18310.
- [14] Dall'Osto M, Beddows D, Kinnersley R P, *et al.* Characterization of individual airborne particles by using aerosol time-of-flight mass spectrometry (ATOFMS) at Mace Head, Ireland [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**: D21302.
- [15] Prather K A, Bertram T H, Grassian V H, *et al.* Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, **110**(19): 7550-7555.
- [16] Whiteaker J R, Prather K A. Detection of pesticide residues on individual particles [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, **75**(1): 49-56.
- [17] Cubison M J, Ervens B, Feingold G, *et al.* The influence of chemical composition and mixing state of Los Angeles urban aerosol on CCN number and cloud properties [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(18): 5649-5667.
- [18] Furutani H, Dall'osto M, Roberts G C, *et al.* Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(13): 3130-3142.
- [19] Yang F, Chen H, Du J, *et al.* Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104**: 193-201.
- [20] Yang F, Chen H, Wang X N, *et al.* Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(25): 3876-3882.
- [21] Zhang Y P, Wang X F, Chen H, *et al.* Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(4): 501-507.
- [22] Wang X F, Gao S, Yang X, *et al.* Evidence for high molecular weight nitrogen-containing organic salts in urban aerosols [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(12): 4441-4446.
- [23] Huang Y L, Chen H, Wang L, *et al.* Single particle analysis of amines in ambient aerosol in Shanghai [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **9**(3): 202-210.
- [24] Huang Y, Li L, Li J, *et al.* A case study of the highly time-resolved evolution of aerosol chemical and optical properties in urban Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2012, **12**(12): 31955-31990.
- [25] Li L, Huang Z X, Dong J G, *et al.* Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, **303**(2-3): 118-124.
- [26] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**(9): 1403-1407.
- [27] 李梅, 李磊, 黄正旭, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染 [J]. *环境科学研究*, 2011, **24**(6): 632-636.
- [28] 黄正旭, 高伟, 董俊国, 等. 实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制 [J]. *质谱学报*, 2010, (6): 331-336.
- [29] Zhang G H, Bi X H, Chan L Y, *et al.* Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **55**: 121-126.
- [30] Bi X H, Zhang G H, Li L, *et al.* Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(20): 3447-3453.
- [31] Zhang G H, Bi X H, Li L, *et al.* Mixing state of individual submicron carbon-containing particles during spring and fall seasons in urban Guangzhou, China: a case study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4723-4735.
- [32] 黄正旭, 李梅, 李磊, 等. 单颗粒气溶胶质谱仪研究进展 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2011, **17**(4): 562-566.
- [33] Liu D Y, Wenzel R J, Prather K A. Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the Atlanta supersite experiment: 1. measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D7): 8426.
- [34] Wang X F, Zhang Y P, Chen H, *et al.* Particulate nitrate formation in a highly polluted urban area: A case study by single-particle mass spectrometry in Shanghai [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(9): 3061-3066.
- [35] Guazzotti S A, Whiteaker J R, Suess D, *et al.* Real-time measurements of the chemical composition of size-resolved particles during a Santa Ana wind episode, California USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(19): 3229-3240.
- [36] Li M, Dong J G, Huang Z X, *et al.* Analysis of cigarette smoke aerosol by single particle aerosol mass spectrometer [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, **40**(6): 936-939.
- [37] Liu D Y, Prather K A, Hering S V. Variations in the size and chemical composition of nitrate-containing particles in Riverside, CA [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, **33**(1-2): 71-86.
- [38] Healy R M, O'Connor I P, Hellebust S, *et al.* Characterisation of single particles from in-port ship emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(40): 6408-6414.
- [39] Spencer M T, Shields L G, Sodeman D A, *et al.* Comparison of oil and fuel particle chemical signatures with particle emissions from heavy and light duty vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(27): 5224-5235.
- [40] Whiteaker J R, Suess D T, Prather K A. Effects of meteorological conditions on aerosol composition and mixing state in Bakersfield, CA [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(11): 2345-2353.

CONTENTS

Variation Characteristics of Surface Ozone and Its Precursors During Summertime in Nanjing Northern Suburb	SHAO Ping, AN Jun-lin, YANG Hui, <i>et al.</i> (4031)
Distribution Characteristics of Pollution Gases and Water Soluble Ion in Aerosol During the Asian Youth Games of Nanjing, China	ZOU Jia-nan, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4044)
Aerosol Concentration Variation in Nanjing During Asian Youth Games and the Relationship Between Aerosol Concentration and Visibility	YUAN Liang, YIN Yan, LI Qi, <i>et al.</i> (4052)
Characteristic Analysis of a Multi-day Pollution Event in Chang-Zhu-Tan Metropolitan Area During October 2013	LIAO Zhi-heng, FAN Shao-jia, HUANG Juan, <i>et al.</i> (4061)
Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter	FU Huai-yu, YAN Cai-qing, ZHENG Mei, <i>et al.</i> (4070)
Establishment and Application of Replaceable Source Profiles of PM ₁₀	CHEN Qiang, JING Yi, WU Huan-bo, <i>et al.</i> (4078)
Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in Summer	WANG Jing, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4085)
Spatial and Temporal Distribution of Mercury in Water of a Small Typical Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (4095)
Fluorescence Characteristics of Fractionated Colloidal Organic Matter in Freshwater from Hunhe and Taizihe Watersheds	LIU Na-na, LI Bin, LIU Rui-xia, <i>et al.</i> (4103)
Variations of Annual Load of TN and TP in the Deep Bay Watershed, Shenzhen	ZHAO Chen-chen, ZHANG Shi-yan, MAO Xian-zhong (4111)
Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake	XIONG Qiang, JIAO Li-xing, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (4118)
Heavy Metals Distribution Characteristics and Ecological Risk Evaluation in Surface Sediments of Dammed Jinshan Lake	ZHOU Xiao-hong, LIU Long-mei, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4127)
Vertical Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Sediment Core from Pumoyum Co, Tibet	XIE Ting, LUO Dong-xia, YANG Rui-qiang (4135)
Heavy Metals Pollution and Analysis of Seasonal Variation Runoff in Xi'an	YUAN Hong-lin, LI Xing-yu, WANG Xiao-chang (4143)
Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Rainfall Runoff	WU Zi-lan, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4148)
Influence of the Substrate Composition in Extensive Green Roof on the Effluent Quality	CHEN Yu-lin, LI Tian, GU Jun-qing (4157)
Investigation of the Microbial Diversity and Structure of Biological Activated Carbon from Different Sources in Drinking Water Treatment Process	DU Er-deng, ZHENG Lu, FENG Xin-xin, <i>et al.</i> (4163)
Microcystin Safety Study During <i>Cyanobacteria</i> Removal by Pressure Enhanced Coagulation Process	JIANG Xin-yue, LUAN Qing, CONG Hai-bing, <i>et al.</i> (4171)
Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein	WANG Xu-dong, ZHANG Yin-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (4176)
Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution	CAO Fei, YUAN Shou-jun, ZHANG Meng-tao, <i>et al.</i> (4185)
Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor	LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, <i>et al.</i> (4192)
Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoabsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions	ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gao-sheng (4198)
Physiological Responses of Tubificidae to Heavy Metal Chromium Stress	LOU Ju-qing, YANG Dong-ye, CAO Yong-qing, <i>et al.</i> (4205)
Effects of Light Quality on the Growth Characteristics and Biochemical Component of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	TANG Qing-qing, FANG Zhi-guo, JI Wen-wen, <i>et al.</i> (4212)
Influence of Alkalinity and DO on ANAMMOX Bioreactor at Normal Temperature and Low Substrate Concentration	REN Yu-hui, WANG Ke, LI Xiang-kun, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Fe ²⁺ and Fe ³⁺ on the Activity of ANAMMOX	LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, <i>et al.</i> (4224)
Research on Change Process of Nitrosation Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	YIN Fang-fang, LIU Wen-ru, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (4230)
Effects of Salinity on N ₂ O Production During Nitrification Using Aerobic Granular Sludge	WANG Shan-shan, LIANG Hong, GAO Da-wen (4237)
Analysis of Microbial Community Variation in the Domestication Process of Sludge in a Sulfate-reducing Reactor	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan, ZHENG Xiao-hong, <i>et al.</i> (4244)
Quantifying the Influence of Different Matrices on Pb Accumulation in the Soil from Nanjing and Suspended Matter from the Lower of the Yangtze River with Pb Isotopic Technique	WANG Cheng, XIA Xue-qi, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4251)
Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, <i>et al.</i> (4257)
Effect of Environmental Factors on the Formation of Several Typical Tetracycline Resistance Genes in Soil	ZHANG Jun, LUO Fang-yuan, XIONG Hao-hui, <i>et al.</i> (4267)
Response of Nitrification/Denitrification and Their Associated Microbes to Soil Moisture Change in Paddy Soil	LIU Ruo-xuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei (4275)
Microbial Community Abundance and Diversity in Typical Karst Ecosystem to Indicate Soil Carbon Cycle	JIN Zhen-jiang, TANG Hua-feng, LI Min, <i>et al.</i> (4284)
Effects of Variable Temperature on Organic Carbon Mineralization in Typical Limestone Soils	WANG Lian-ge, GAO Yan-hong, DING Chang-huan, <i>et al.</i> (4291)
Influence of the Interaction Between Iron Oxide and Electron Donor Substances on 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT) Reductive Dechlorination in Hydragic Acrisols	LIU Cui-ying, XU Xiang-hua, WANG Zhuang, <i>et al.</i> (4298)
Continuous Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Co-Cropping System Enhanced with Chelator	WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (4305)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow at Different Sampling Scales	LI Hong-jian, GAO Yu-feng, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4313)
Study on Regularity of Greenhouse Gas Emissions from Black Soil with Different Reclamation Years	LI Ping, LANG Man, XU Xiang-hua, <i>et al.</i> (4321)
Comparison Between Transgenic Insect-Resistant Cotton Expressing CryIAc Protein and Its Parental Variety in Rhizospheric Fungal Diversity	PAN Jian-gang, JIAO Hai-hua, BAI Zhi-hui, <i>et al.</i> (4329)
Concentrations of Mercury in Ambient Air in Wastewater Irrigated Area of Tianjin City and Its Accumulation in Leafy Vegetables	ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun (4338)
Combined Effects of 1-Nitropyrene and 1,2-Naphthoquinone on Cytotoxicity and DNA Damage in A549 Cells	SHANG Yu, JIANG Yu-ting, ZHANG Ling, <i>et al.</i> (4345)
Influence of Organic Matter Evolution During Composting on the Bioavailability of Heavy Metals	BU Gui-jun, YU Jing, DI Hui-hui, <i>et al.</i> (4352)
Carbonization of Heavy Metal Cu Implanted Sewage Sludge and Stability of Heavy Metal in the Resulting Char	DOU Xiao-min, CHEN De-zhen, DAI Xiao-hu (4359)
Technological Characteristics of Bioreactor Landfill with Aeration in the Upper Layer	TIAN Ying, WANG Shen, XU Qi-yong (4365)
Impact of Nitrate Continuous Injection on N ₂ O Releases from Bioreactor Landfill	BIAN Rong-xing, SUN Ying-jie, LI Jing-jing, <i>et al.</i> (4371)
Research on Contribution Decomposition by Industry to China's Carbon Intensity Reduction and Carbon Emission Growth	JIANG Jing-jing, YE Bin, JI Jun-ping, <i>et al.</i> (4378)
Shifting Path of Industrial Pollution Gravity Centers and Its Driving Mechanism in Pan-Yangtze River Delta	ZHAO Hai-xia, JIANG Xiao-wei, CUI Jian-xin (4387)
Method for Environmental Management in Paper Industry Based on Pollution Control Technology Simulation	ZHANG Xue-ying, WEN Zong-guo (4395)
Research Progress and Direction of Atmospheric Brown Carbon	YAN Cai-qing, ZHENG Mei, ZHANG Yuan-hang (4404)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年11月15日 第35卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 11 Nov. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行