

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源	梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)
北京大气 PM _{2.5} 与惰性 SiO ₂ 的生物毒性比较	刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析	高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO ₂ 时空分布及一次污染过程分析	程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因	周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟	张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征	刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)
春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成	李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)
洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究	庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)
大辽河主要污染源营养盐输入特征	马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析	张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究	李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)
周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联	王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例	孔晓乐, 王仕琴, 赵焕, 袁瑞强 (4051)
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征	崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征	贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)
青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征	梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)
多环芳烃在岩溶地下表层沉积物-水相的分配	蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析	江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力	任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)
三峡水库消落带植物汞的分布特征	梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响	王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)
超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果	魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)
载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7	王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)
TiO ₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析	陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)
单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究	张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)
间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究	杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响	王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律	崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水	张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)
同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征	冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)
HCO ₃ ⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响	李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究	巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)
活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响	徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)
温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响	谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙西, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)
污染场地修复技术筛选方法及应用	白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)
基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析	杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)
大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价	张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)
缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响	李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)
不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响	兰木岭, 高明 (4252)
生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征	杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)
不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响	姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)
组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究	朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文骏, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)
水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响	王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)
大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估	王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)
覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构	邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)
阳极内添加阳离子交换树脂提升钼压“三合一”膜电极 MFC 性能	梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)
应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的茚和苯并茚	李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)
《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)	

利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因

周静博¹, 任毅斌¹, 洪纲¹, 路娜¹, 李治国¹, 李雷², 李会来¹, 靳伟^{1*}

(1. 石家庄市环境监测中心, 石家庄 050022; 2. 石家庄市污染物排污权交易服务中心, 石家庄 050022)

摘要: 2014年11月18~26日石家庄市发生了连续的灰霾天气。利用位于石家庄市大气自动监测站(20 m)的单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)分析了细颗粒物的化学组成,根据石家庄市大气污染物排放源谱库对主要成分进行了来源解析,并结合颗粒物质量浓度和气象条件研究了该地区冬季灰霾天气成因。结果表明,石家庄市大气细颗粒物来源分为7类,各源示踪离子:燃煤源为Al,工业源为OC、Fe、Pb,机动车尾气源为EC,扬尘源为Al、Ca、Si,生物质燃烧源为K和左旋葡聚糖,纯二次无机源为 SO_4^- 、 NO_2^- 和 NO_3^- ,餐饮源为HOC。灰霾期间大气中主要含有OC、HOC、EC、HEC、ECOC、富钾颗粒、矿物质和重金属等8类颗粒,其中OC和ECOC颗粒最多,分别占到总数的50%和20%以上,OC颗粒主要来自燃煤和工业工艺,ECOC颗粒主要来自燃煤和机动车尾气排放。灰霾发生时含有 NH_4^+ 、 SO_4^- 、 NO_2^- 和 NO_3^- 等二次离子的颗粒物占比升高,其中含 NH_4^+ 颗粒增幅最大;EC、OC与 NO_3^- 、 SO_4^- 、 NH_4^+ 在灰霾天气下的混合程度均比干净天气高,其中与 NH_4^+ 的混合程度加剧最为明显。冬季采暖期煤炭的大量燃烧、医化行业工艺过程及机动车尾气等污染源排放的一次气态污染物(SO_2 、 NO_x 、 NH_3 、VOCs)和一次颗粒物在静稳天气中难以扩散而迅速累积,气态污染物发生二次转化形成硝酸铵、硫酸铵,而颗粒物之间通过碰撞形成二次颗粒物并发生不同程度的混合,从而导致大气能见度下降,以上是石家庄市冬季灰霾形成的主要原因。

关键词: 灰霾; 细颗粒物; 污染特征; 成因; SPAMS; 石家庄市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-3972-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.11.005

Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)

ZHOU Jing-bo¹, REN Yi-bin¹, HONG Gang¹, LU Na¹, LI Zhi-guo¹, LI Lei², LI Hui-lai¹, JIN Wei^{1*}

(1. Shijiazhuang Environmental Monitoring Station, Shijiazhuang 050022, China; 2. Shijiazhuang Pollutant Emission Trading Service Center, Shijiazhuang 050022, China)

Abstract: A multi-day haze episode occurred in Shijiazhuang during November 18-26, 2014. The characteristics were studied based on the data collected by the single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) located in the automatic monitoring station (20 meters) of Shijiazhuang. In accordance with the source spectral library of atmospheric pollutant emissions in Shijiazhuang, the main sources were distinguished and analyzed. The mass concentration of particulate matters and meteorological conditions being taken in account, the causes of haze in winter were also studied. It turned out that fine particulate matters in the Shijiazhuang air were mainly from 7 different sources: the tracer ion of coal source was Al; the tracer ions of industry sources were OC, Fe, and Pb; the tracer ion of motor vehicle tail gas source was EC; the tracer ions of dust source were Al, Ca and Si; the tracer ions of biomass burning source were K and levoglucosan; the tracer ions of pure secondary inorganic source were SO_4^- , NO_2^- , and NO_3^- , and the tracer ion of dining source was HOC. Of the above mentioned, OC, HOC, EC, HEC, ECOC, rich potassium particles minerals and heavy metals were 8 dominant polluting groups in hazy days. OC and ECOC particles were the majority, which accounted for more than 50% and 20% of the overall measured particles. OC particles were mainly discharged from coal combustion and industrial processes, and ECOC particles were mainly from coal combustion and vehicle exhaust emissions. When haze occurred in Shijiazhuang the proportion of pollutant particles of NH_4^+ , SO_4^- , NO_2^- and NO_3^- increased, of which NH_4^+ was the most sharply increased. The mixed degree between EC, OC and NH_4^+ , SO_4^- , NO_3^- in the haze was higher than usual, of which NH_4^+ was the most sharply increased. In the static and stable weather gaseous (SO_2 , NO_x , NH_3 , VOCs) pollutants and particles were difficult to spread and accumulated rapidly, which were discharged from coal combustion, the process of the medical industry and the automobile exhaust. The gaseous pollutants tended to react for the second time and formed the ammonium nitrate and ammonium sulfate particles. Secondary particles were formed by collision and mixed with each other adequately or mildly, which caused the reduction of atmospheric visibility. This was the main cause for the haze during the winter in Shijiazhuang.

Key words: haze; fine particulate matter; pollution characteristics; formation mechanism; SPAMS; Shijiazhuang

收稿日期: 2015-04-14; 修订日期: 2015-07-06

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201109004); 河北省科技支撑计划项目(13273702D)

作者简介: 周静博(1985~),女,硕士研究生,工程师,主要研究方向为环境监测, E-mail: 616570625@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jiwei65815@126.com

中国《地面气象观测规范》^[1]定义灰霾为:大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中,使水平能见度小于 10 km 的空气普遍有混浊现象,使远处光亮物微带黄、红色,使黑暗物微带蓝色。灰霾天气不仅造成能见度的下降,还对人体健康、气候变化、全球水循环、以及生态系统都会产生显著影响^[2],产生较强的社会负面效应。国内相关学者针对广州^[3]、北京^[4]、杭州^[5]、上海^[6]、江苏^[7]等地的灰霾天气特征进行了分析,并从不同角度研究了当地灰霾过程的形成机制。

然而传统的大气颗粒物研究方法大多先通过滤膜收集,后进行各种化学成分分析^[8],时间分辨率较低^[9],颗粒物在收集分析过程中可能发生理化性质的改变。单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometry, SPAMS)^[10]能够检测单个颗粒物的粒径大小以及其对应的化学组成。该技术拥有极高的时间分辨率,避免了样品特性的变化对监测结果的影响^[11]。已有大量的文献报道了其在颗粒物排放源表征^[12,13]、颗粒物源解析^[14]、颗粒物化学组分^[15~17]、颗粒物的混合状态^[18,19]等领域的应用。

石家庄市作为京津冀重污染城市之一,空气质量排名一直居后^[20]。连续的灰霾天气严重影响了人民群众的生活质量和身体健康,引起了公众的高度关注。目前针对石家庄市大气污染的研究主要集中在气态污染物和颗粒物中元素成分的分析。研究发现^[21~25],石家庄市空气质量分布具有明显的季节变化规律,夏季最好,秋、春季次之,冬季最差;PM₁₀、SO₂ 年均浓度呈显著下降,NO₂ 呈上升趋势;EC 和 OC 主要存在于细颗粒物中,Ca、Fe 在各粒径颗粒物中含量都较高,PM_{2.5} 中的 S、K 含量较高。2014 年 8 月 29 日石家庄市公布了大气颗粒物来源解析研究的最新结果^[26]:燃煤排放是石家庄 PM_{2.5} 的首要污染来源,颗粒物的主要成分为地壳元素、硫酸盐、有机物、硝酸盐、铵盐、元素碳。该研究成果初步摸清了石家庄市大气颗粒物的组成成分和污染来源。

为了更加快速、准确、实时地了解石家庄市颗粒物来源和变化趋势,并及时捕捉灰霾天气发生时的污染特征,本文利用 SPAMS 针对石家庄市 2014 年 11 月出现的连续灰霾天气,研究了冬季大气细颗粒物的化学组成及其混合状态,并根据质谱特征对细颗粒物进行分类,从单颗粒这一全新的角度解释石家庄灰霾期间的大气污染特征,并结合 PM_{2.5} 质量

浓度及气象参数进行了成因分析,以期今后科学地治理石家庄市灰霾污染以及开展预测预警工作提供可靠的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 采样点位与仪器

采样点设置在石家庄市环境监测中心大气自动监测站(东经 114°31'49",北纬 38°01'11"),该测点距离地面高度约 20 m,位于石家庄市裕华区商业和居民混合区,测点以北 150 m 为槐安路高架桥,以西是体育大街,东南方向为世纪公园,观测点周围无明显局地污染源。

颗粒物的质量浓度采用美国 ThermoFisher 公司生产的 β 射线颗粒物监测仪(1405D)测定,大气细颗粒物信息采用广州禾信分析仪器有限公司生产的单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS0515)采集。

1.2 SPAMS 的工作原理与数据分析方法

1.2.1 工作原理^[27]

环境空气样品经黑色导电硅胶管进入 SPAMS,并通过 0.1 mm 的进样微孔引入到空气动力学透镜,颗粒被聚焦成粒子束逐一进入测径区,随后气溶胶粒子到达电离区中心被紫外脉冲激光电离,电离产生的正负离子分别被双极飞行时间质量分析器检测,经数据采集系统处理后获得单个气溶胶粒子的正负质谱图,SPAMS 在一定程度上能够反映细颗粒物的数浓度及组成。SPAMS 采集的粒径范围为 200 nm ~ 2.0 μ m,颗粒粒径最大检测速度为 20 个 $\cdot$ s⁻¹,质谱分辨率达到 500 FWHM,质谱测量范围 m/z 最大为 ± 250 ,电离激光波长:266 nm,颗粒打击率在 20% ~ 50% 之间。气体进样标准流量为 75 mL $\cdot$ min⁻¹。

1.2.2 数据分析方法^[28]

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。

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。第一种方法是根据特征离子的质荷比及相对峰面积作为限定标准提取组分颗粒;第二种方法是通过自适应共振理论神经网络(ART-2a)实现颗粒物的自动分类,本研究使用的 ART-2a 法参数设置如下:相似度为 0.70,学习效率为 0.05,迭代次数

为 20. 该算法能够根据颗粒物质谱中离子峰的种类及强度自动将相似的颗粒归为同一类. ART-2a 将所有的颗粒分成了数百种颗粒类型,然后再根据化学成分特征人为将这些颗粒类型合并. 此次观测期间大气颗粒物分为 8 类: 有机碳(OC)、高分子有机碳(HOC)、元素碳(EC)、长链元素碳(HEC)、元素-有机碳混合(ECOC)、富钾颗粒(K)、矿物质和重金属(HM),它们之和占总颗粒数的 90.5%.

1.2.3 颗粒物的来源解析方法

参照文献[29],结合本地的能源和产业结构,将石家庄市大气细颗粒物污染来源归结为八类,分别为燃煤、工业工艺(非燃烧产生的颗粒)、机动车尾气、扬尘、生物质燃烧、纯二次无机源、餐饮及其它.

源样品采集后,除扬尘样需要干燥过筛后再悬浮进样外,其余样品均直接进仪器进行质谱特征采集,并获取各污染源排放颗粒物的化学成分及粒径特征,采用 ART-2a 法将相似的颗粒归为同一类,并提取其特征谱图(特征粒子的数浓度比重之和为 60% 以上)即源谱特征,进而建立石家庄市排放源谱库.

燃煤源的示踪离子为 Al,主要组分有 OC、Al 和 SO_4^- ,其中 OC 的质荷比分布在 10~150 范围内,以有机低聚物为主;工业工艺源以 OC 和金属离子(Fe、Zn、Pb 等)为主,其中 OC 的质荷比分布比燃煤源更广,除低分子碳外,还含有较多质荷比在 150~200 内的高分子碳存在;机动车尾气源的示踪离子为 EC,其中 EC 从 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ 均有分布,以 C_5 以下的短链碳为主;扬尘源的示踪离子为 Al、Ca、Si;生物质燃烧源的示踪离子为 K 和左旋葡聚糖;纯二次无机源的示踪离子为 SO_4^- 、 HSO_4^- 、 NO_2^- 和 NO_3^- ;餐饮源的示踪离子为有机酸.

环境空气中单颗粒样品经 SPAMS 采集、测径、电离、数据处理软件进行质谱特征提取后,根据特征离子的质荷比、相对峰面积、粒径分布等信息利用示踪离子法与源谱库进行比对取交集,从而得到各排放源对颗粒物的贡献比例.

1.2.4 质量控制与仪器的校准

样品须在采集完毕后送回 SPAMS 处立即进行样品的测试,以防时间过长,采集到的颗粒物物理化学性质发生较大的变化. 进样前检查仪器进样压力以及质漂范围是否在允许范围内,如超过仪器质控范围则进行仪器校正.

SPAMS 的校准分为粒径校准和质谱校准两部

分,分别用以保证颗粒物粒径检测和质谱检测的准确性. 采样前,通过气溶胶发生器产生标准粒径(0.2、0.3、0.5、0.72、1.0、1.3、2.0 μm)的聚苯乙烯小球(polystyrene latex spheres, PSLs)可实现颗粒物粒径检测校正,校准系数 $R^2 > 0.99$; 采样结束后,使用 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NaI 标准物质气溶胶对仪器质谱漂移进行校准.

1.3 11 月份环境空气质量分析及时间节点选取

石家庄市 11 月环境空气质量指数,以及发生中度以上污染时的首要污染物如图 1 所示. 从中可以看出,2014 年 11 月,石家庄市环境空气质量一级优 1 d,二级良 11 d,三级轻度污染 7 d,四级中度污染 3 d,五级重度污染 5 d,六级严重污染 3 d,优良率为 40.0%. 自 11 月 18 日以来,连续出现了严重的大气污染天气,首要污染物均为 $\text{PM}_{2.5}$. 故以下针对 11 月 12~26 日石家庄市从干净天气(11 月 12~17 日)到灰霾天气(11 月 18~26 日)整个天气变化过程中大气细颗粒物的污染特征进行分析.

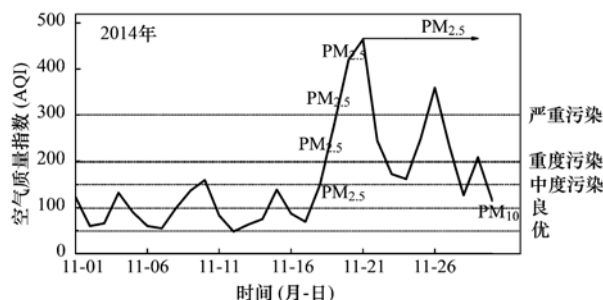


图 1 空气质量指数随时间变化

Fig. 1 Variation of air quality index with time

2 结果与讨论

2.1 细颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关性分析

将观测期间两种天气类型(干净天和灰霾天)下 SPAMS 捕获到的颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度小时值分别做散点图进行相关性分析(图 2). 从图 2 可以看出,干净天和灰霾天气下两者的相关系数 R^2 分别为 0.843 8 和 0.628 0,可见数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度之间具有一定的对应关系,说明 SPAMS 检测到的颗粒物在一定程度上能够反映细颗粒物的污染程度.

此外,灰霾天气下两者的相关性较干净天差. 对比分析散点图可知,干净天气下数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度同步升高,两者呈现出了较好的对应关系. 而在灰霾天气中,随着 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的不断攀升,数浓度达到一定高度后趋于平缓. 测量结果显示,

干净天气 SPAMS 每小时采集的颗粒数在 10 000 个以下, 灰霾天气每小时大约采集 58 412 个颗粒物, 最多达到 66 138 个后不再攀升(此时 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度为 $419 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 这主要是因为仪器的电离激光最大频率为 20 Hz, 时序卡控制的最大触发(即粒径的最

大检测速度)为 $20 \text{ 个}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[27], 每小时最多可以采集到 72 000 个颗粒, 当颗粒物浓度过高时, 触发频率已经接近饱和, 颗粒数浓度不再增长。由此可见, 在严重污染天气中应该考虑加装进样稀释装置以避免仪器采样饱和的情况发生。

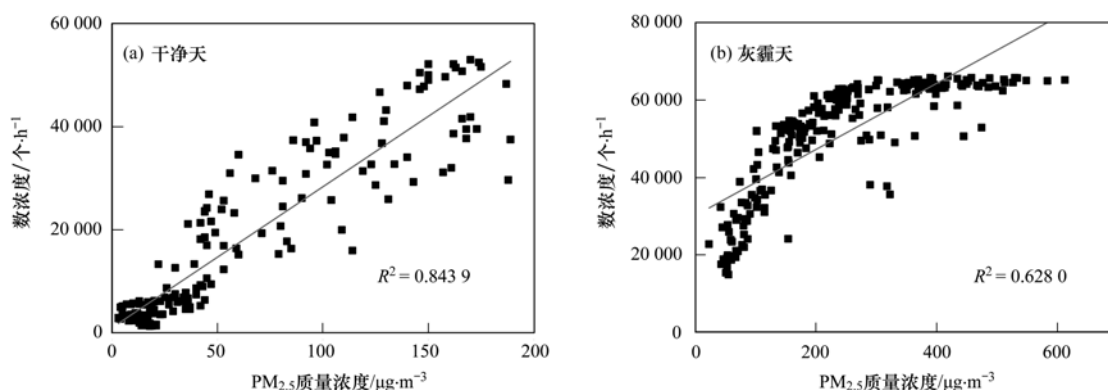


图2 细颗粒物数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关性分析

Fig. 2 Analysis of the correlation between number concentration of fine particulate matter and mass concentration of $\text{PM}_{2.5}$

2.2 细颗粒物的化学成分质谱特征及其污染变化规律

图3是本研究在灰霾期间捕获到的8类颗粒物的平均质谱图。

在这8类颗粒物的质谱图中都出现了 Na^+ (m/z 23)、 K^+ (m/z 39)、 SO_4^- (m/z -96)、 HSO_4^- (m/z -97)、 NO_2^- (m/z -46) 和 NO_3^- (m/z -62) 等碱金属和二次离子组分的质谱峰。由于 Na 和 K 元素的电离能低^[30], 容易被电离, 故仪器对于两者的响应较高, 所以一般不优先作为特征组分考虑。二次离子组分的频繁出现, 表明采集到的颗粒物大都经历了二次反应过程或与二次组分进行了不同程度的混合。

此外, 同其它6类颗粒相比, HOC 和 ECOC 颗粒负谱图中的 SO_4^- 与 HSO_4^- 信号强度明显高于 NO_2^- 和 NO_3^- , 可见气态 SO_2 更易于 HOC 和 ECOC 颗粒结合, 并在颗粒表面发生多相反应生成颗粒态硫酸盐, 特别是在严重污染条件下, 气态硫酸和有机蒸汽相互作用加速了硫酸-有机颗粒物的形成, 这可能是导致硫酸根在 HOC 和 ECOC 颗粒中含量较高的原因之一。

图3(a)为有机碳(OC)颗粒, 正谱图中含有一些常见的有机峰: C_2H_3^+ (m/z 27)、 C_3H^+ (m/z 37)、 C_3H_7^+ (m/z 43)、 C_4H_3^+ (m/z 51)、 C_5H^+ (m/z 61)、 C_5H_3^+ (m/z 63)、 C_6H_3^+ (m/z 75)。

图3(b)为高分子有机碳(HOC)颗粒, 这类颗粒除了含有 OC 中常见的低质荷比有机碳峰外, 还

有 C_9H_7^+ (m/z 115)、 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ (m/z 128)、 $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ (m/z 152)、 $\text{C}_{13}\text{H}_7^+$ (m/z 163)、 $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ (m/z 165)、 $\text{C}_{15}\text{H}_9^+$ (m/z 189)、 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ (m/z 202) 等大分子的有机峰。研究认为这些高分子有机碎片来自多环芳烃或腐殖质^[31,32]。

图3(c)为元素碳(EC)颗粒, 质谱特征比较明显, 正负谱图中含有一系列碳峰(m/z 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84), 图3(d)为长链元素碳(HEC)颗粒, 除了含有短链碳峰外, 还有 C8-C15 的长链元素碳。EC 和 HEC 由化石燃料或木材等生物质的不完全燃烧产生并由污染源直接排放, 故元素碳只存在于由污染源直接排放的一次颗粒物中^[23]。

图3(e)为元素-混合碳(ECOC)颗粒, 正负谱图中同时含有 EC 和 OC 的特征峰, 质荷比主要分布在 12~85 的范围内。研究认为, 空气中的挥发性有机物(VOC)通过光化学氧化反应(与 OH 自由基或者臭氧等反应)可转化为半挥发性含氧有机物, 这些二次成分在 EC 颗粒上冷凝就形成了 ECOC 颗粒^[33]。

图3(f)为富钾(K)颗粒, 质谱图比较干净, 除了二次离子组分之外, 只有 K^+ (m/z 39) 的存在。

图3(g)为矿物质颗粒, 正谱图中含有 Na^+ (m/z 23)、 Mg^+ (m/z 24)、 Al^+ (m/z 27)、 Fe^+ (m/z 54, 56)、 Ca^+ (m/z 40), 负谱图中含有 AlO^- (m/z -43) 等较高的矿物质元素峰。

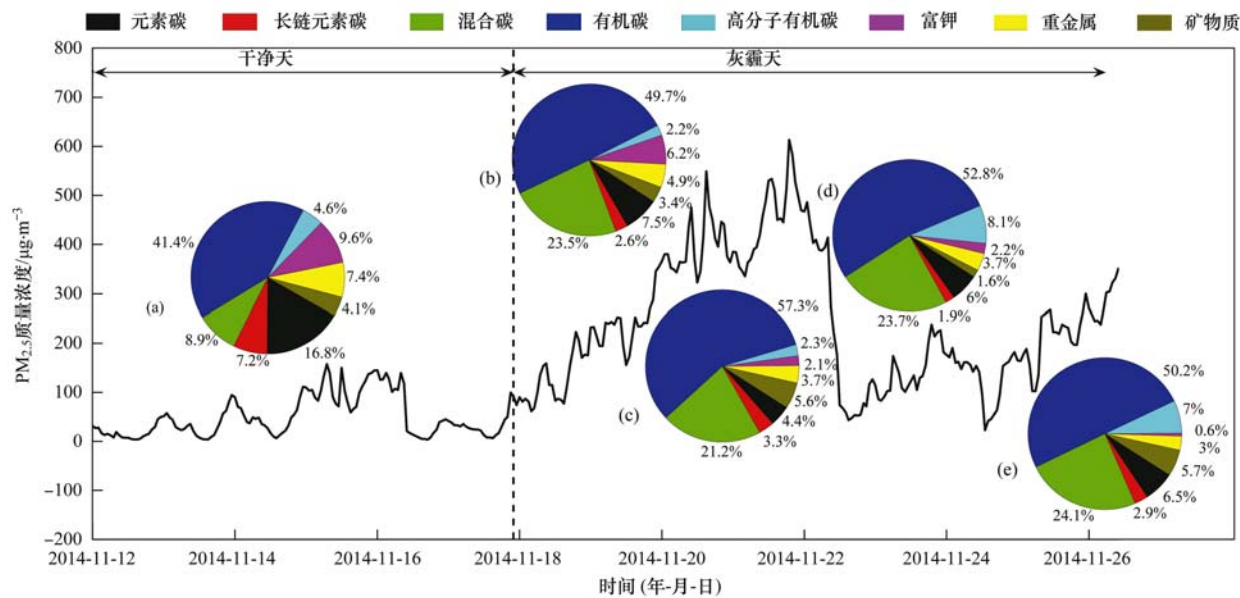
图3(h)为重金属颗粒, 正谱图中含有 Mn^+ (m/z 55)、 Ni^+ (m/z 58)、 Cu^+ (m/z 63, 64)、 Pb^+

干净天到灰霾天气变化过程中,8类颗粒物的百分占比变化如图4所示. 干净天气[图4(a)],石家庄市大气环境中有机碳(OC,蓝色部分)和元素碳

(EC,黑色部分)颗粒物较多,分别占到被打击总颗粒的41.4%和16.3%;随着空气污染的加剧,灰霾天的出现,富含OC和混合碳(ECOC,绿色部分)的细颗粒物占比呈现明显增大趋势,在第一次灰霾发生时[图4(c)],占比分别由41.4%和8.9%迅速上升至57.3%和23.5%,第二次灰霾[图4(d)~4(e)]时占比分别为50.2%和24.1%。与此同时,

EC的占比变小,由16.8%降至6%左右。其他种类的颗粒物变化不明显。

ECOC是OC和EC颗粒在空气中的二次混合反应所得,灰霾发生时OC和ECOC颗粒的增多,EC颗粒减小,一方面由于不利的气象条件导致一次污染物在环境中大量累积,另一方面表明发生了较为强烈的二次反应。



(a) 11月12~17日; (b) 11月18~19日; (c) 11月20~22日; (d) 11月23~24日; (e) 11月25~26日

图4 8类颗粒物百分比变化规律

Fig. 4 Percentage change of 8 types of fine particulate matters

在 Matlab 数据分析软件中调用已嵌入的石家庄市源谱命令,对灰霾天气中捕获到的有机碳颗粒和混合碳颗粒进行来源解析,结果如表1所示。OC颗粒主要来自燃煤和工业工艺,而ECOC颗粒主要来自燃煤和机动车尾气。

结合石家庄市的能源及产业结构,石家庄冬季以燃煤为主要供热能源,煤炭的不完全燃烧产

生大量的有机颗粒,而作为石家庄市支柱产业的制药化工等行业在生产过程中大量使用丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯等有机溶剂^[35],由于目前石家庄市对有机物没有统一的排放要求,大量的挥发性有机物通过无组织排放逃逸到大气环境中,经光化学氧化生成二次有机颗粒物,成为OC的重要前体物^[36]。

表1 有机碳(OC)和混合碳(ECOC)颗粒的来源解析/%

Table 1 Source apportionment of the OC andECOC/%

项目	燃煤	工业工艺	机动车尾气	扬尘	生物质燃烧	餐饮	纯二次无机源
OC	50.1	22.2	9.13	5.03	0.98	3.35	4.43
ECOC	46.3	10.1	40.2	2.64	0.16	0.40	0.05

2.3 细颗粒物的混合态分析

分别选取11月的12~18日(干净天气)、20~22日(灰霾天气1)、25~26日(灰霾天气2)3个典型天气,分析EC、OC与NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的混合程度,结果如图5所示。二次无机颗粒(硝酸铵、硫酸铵)与含碳颗粒在干净天和灰霾天气下均形成了一定的混合状态,但混合程度有所不同。EC、OC与

NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺在灰霾天气下的混合程度均比干净天气高,其中NH₄⁺与EC、OC在灰霾天气发生时的混合程度加剧最为明显。结合表2水溶性离子百分比可知,灰霾天气中二次离子比例较干净天气高,可见灰霾天气下颗粒物二次转化加剧,混合程度也因此明显增加,牟莹莹等^[17]也得到类似的结论。其中NH₄⁺与OC、EC的混合程度最为明显。

进一步说明除了二次无机物的增加之外,二次离子与有机物、元素碳以及二次离子之间混合程度的增加是灰霾天气发生的又一诱导因素.

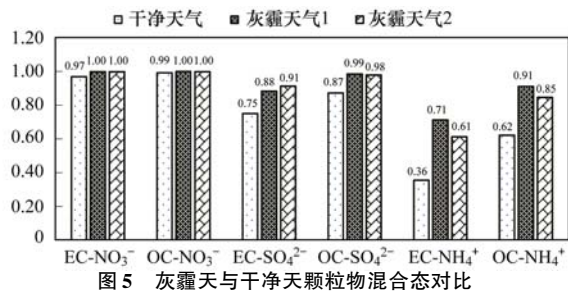


图5 灰霾天与干净天颗粒物混合态对比
Fig. 5 Mixed state comparison chart of particles between haze and clean days

2.4 细颗粒物的特征离子分析

分别选取11月的干净天气(11月12~18日)与连续两次灰霾天气(11月20~22日与11月25~26日,以下称灰霾1和灰霾2)下,石家庄及京津冀某两座污染较重的城市(保定和天津,以下称为城市1与城市2,数据由广州禾信分析仪器有限公司

提供)分别利用SPAMS电离得到的颗粒物特征离子百分比进行分析,结果见表2. 石家庄市大气环境中含有Na⁺、K⁺、NH₄⁺、CN⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻和NO₃⁻等离子的细颗粒物较多,其中含K⁺、NO₂⁻和NO₃⁻的颗粒占到95%以上. 金属类颗粒中,含Al、Pb和Fe的颗粒较多;与城市1相比,石家庄大气中含NH₄⁺、Pb、Fe、Mn、Li、NO₂⁻和NO₃⁻的颗粒较多,其它离子相差较小;与城市2相比,大气中含Al颗粒较多,含NH₄⁺颗粒占比较为一致,其它均较少,城市2大气中Pb、Fe、Ca、Cu等金属颗粒更多一些.

干净天气下,石家庄市大气中含Al⁺、SiO₃⁻、CN⁻、Cl⁻的颗粒较多,这主要是由于在干净天气中一次颗粒物较多;灰霾发生时,NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₂⁻和NO₃⁻占比均明显升高,其中NH₄⁺的增幅较大. NH₄⁺、SO₄²⁻和NO₃⁻来自一次大气污染物NH₃、SO₂和NO_x的二次转化^[37],NH₃是大气中唯一的碱性气体,由此可见NH₃在灰霾形成过程中扮演着重要的促进作用.

表2 干净天与灰霾天气下各城市颗粒物特征离子对比¹⁾/%

离子成分	石家庄			城市1			城市2		
	干净天气	灰霾1	灰霾2	干净天气	灰霾1	灰霾2	干净天气	灰霾1	灰霾2
Na ⁺	53.9	56.6	48.5	31.7	32.3	27.1	68.7	70.2	60.9
Mg ⁺	0.13	0.06	0.04	0.04	0.02	0.01	3.02	1.99	2.01
K ⁺	97.8	99.3	98.1	95.0	96.8	96.4	96.2	97.3	97.6
NH ₄ ⁺	50.4	82.2	74.3	13.8	38.3	23.2	54.1	78.9	63.8
Fe ⁺	2.44	1.08	0.86	0.38	0.11	0.05	16.5	24.8	20.2
Pb ⁺	4.49	2.23	1.95	1.33	0.83	1.55	10.8	5.18	6.14
Cd ⁺	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.11	0.04	0.08
V ⁺	0.27	0.07	0.07	0.02	0.05	0.01	0.23	0.18	0.22
Mn ⁺	1.42	0.84	1.00	0.34	0.32	0.22	2.15	1.88	2.96
Li ⁺	3.85	1.52	1.60	0.34	0.25	0.13	8.47	5.03	4.46
Al ⁺	14.4	10.6	8.02	10.4	12.5	11.6	10.1	8.01	11.6
Ca ⁺	1.02	0.34	0.50	1.80	0.81	0.49	6.57	3.67	4.50
Cu ⁺	1.10	0.47	0.41	0.59	0.38	0.25	3.98	2.83	3.24
Zn ⁺	0.12	0.04	0.04	0.07	0.01	0.00	0.78	0.34	0.63
Cr ⁺	0.15	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.14	0.09	0.17
CN ⁻	63.0	51.3	37.9	92.6	78.8	89.6	74.8	58.8	59.0
PO ₃ ⁻	8.35	5.38	5.11	2.75	2.57	1.81	11.9	8.10	7.94
NO ₂ ⁻	95.0	97.1	97.9	86.2	93.1	87.4	98.6	99.5	98.9
NO ₃ ⁻	95.2	99.4	98.8	76.9	87.2	79.5	96.4	99.1	97.9
Cl ⁻	37.5	17.8	13.6	53.5	40.7	47.8	43.2	24.9	27.9
SO ₄ ²⁻	83.5	95.6	94.9	90.1	94.8	92.3	87.4	95.0	94.4
SiO ₃ ⁻	3.35	2.23	2.57	0.90	0.77	0.57	3.80	3.31	3.15

1) 表中的百分比指的是在所选取的时段内,含有该离子的颗粒数占所有颗粒物的百分比,加和并不是100%

2.5 观测期间气象因素分析

图6是观测期间本测点获得的PM_{2.5}质量浓度、PM_{2.5}在PM₁₀中的比例及相关气象参数的时间变化序

列. 11月18日开始石家庄市的地面风速逐渐减弱,11月20~22日平均风速在1.0 m·s⁻¹以下,呈现静稳天气,此时颗粒物发生大量累积,出现了严重污染,

11 月 21 日 19:00, PM_{10} 小时质量浓度最高达到 $806 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 小时最高达到 $613 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 从 40% 左右迅速上升至 75% 以上, 此时能见度最低仅为 87 m, 大气相对湿度达到 95% 以上。

与干净天相比, 灰霾期间风速相对较低 ($< 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 相对湿度较高 ($> 80\%$), 颗粒物积累较明

显, 二次污染显著, 能见度下降。分别对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与风速、相对湿度和能见度进行相关性分析, 得到相关系数分别为: $r_{\text{风速}/2.5} = -0.68$, $r_{\text{相对湿度}/2.5} = 0.81$, $r_{\text{能见度}/2.5} = -0.63$ 。可见, 在相对湿度较高, 风速较低的气象条件下, 极易导致颗粒物的积累, 最终引起能见度的下降。

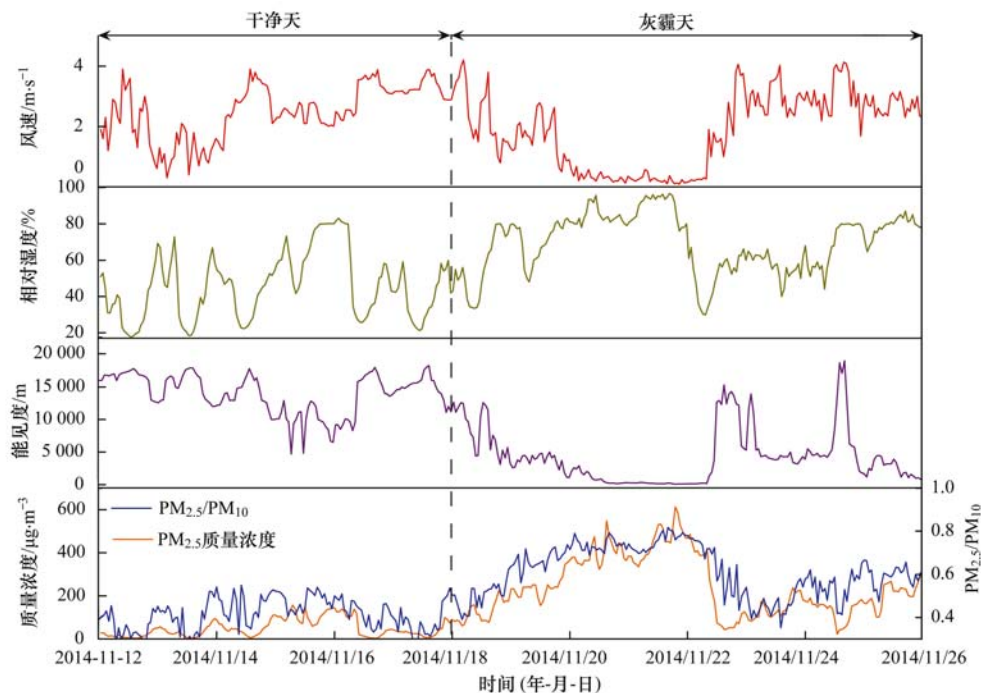


图 6 2014 年 11 月气象参数与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的时间变化序列

Fig. 6 Time varying sequence of meteorological parameters and $\text{PM}_{2.5}$ concentration in November 2014

3 结论

(1) 2014 年 11 月 18 ~ 26 日石家庄市出现了连续的灰霾天气, 其中重度以上污染天气出现了 8 d, PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 小时质量浓度最高达到 $806 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $613 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 在 PM_{10} 中的比例在 75% 以上, 细颗粒物污染严重。气象观测结果显示, 灰霾期间石家庄市地面风速低于 $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 相对湿度最高达到 95% 以上, 能见度最低仅为 87 m。

(2) 单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS) 测量结果发现, 灰霾天气中主要含有 OC、HOC、EC、HEC、ECOC、富钾颗粒、矿物质和重金属等 8 类颗粒, 其中 OC 和 ECOC 颗粒最多, 分别占到被打击颗粒总数的 50% 和 20% 以上。OC 颗粒主要来自燃煤和工业工艺, ECOC 颗粒主要来自燃煤和机动车尾气排放; 8 类颗粒物的质谱图中都出现了硫酸盐、硝酸盐等二次离子组分; 灰霾发生时, 含有 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 和 NO_3^- 等特征离子的细颗粒物占比升高, 其中含 NH_4^+ 颗粒物的增幅最大; EC、OC 与 NO_3^- 、

SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 在灰霾天气下的混合程度均比干净天气高, 其中 NH_4^+ 与 EC、OC 的混合程度加剧最为明显。

(3) 石家庄市排放源谱库中, 燃煤源的示踪离子为 Al, 主要组分有 OC、Al 和 SO_4^{2-} ; 工业工艺源以 OC 和金属离子 (Fe、Zn、Pb 等) 为主; 机动车尾气源的示踪离子为 EC; 扬尘源的示踪离子为 Al、Ca、Si; 生物质燃烧源的示踪离子为 K 和左旋葡聚糖; 纯二次无机源的示踪离子为 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_2^- 和 NO_3^- ; 餐饮源的示踪离子为有机酸。

(4) 冬季采暖期煤炭的大量燃烧、制药化工行业工艺过程及机动车尾气等污染源排放的一次气态污染物 (SO_2 、 NO_x 、 NH_3 、VOCs) 和一次颗粒物在静稳天气中难以扩散而迅速累积, 气态污染物发生二次转化形成硝酸铵、硫酸铵等无机盐, 而颗粒物之间通过碰撞形成二次颗粒物并发生不同程度的混合, 从而导致大气能见度下降, 灰霾天气发生。

(5) 石家庄市重污染过程中较高的颗粒物浓度对 SPAMS 捕获环境样品产生了影响。建议仪器厂

家进一步优化,通过增加进样稀释装置等方式弥补该设计缺陷,以提高数据在定量分析方面的准确性和可靠性。

参考文献:

- [1] 中国气象局. 地面气象观测规范[M]. 北京: 气象出版社, 2003. 23-24.
- [2] Yang F, Chen H, Du J F, *et al.* Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104-105**: 193-201.
- [3] 吴蒙, 范绍佳, 吴兑, 等. 广州地区灰霾与清洁天气变化特征及影响因素分析[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(8): 1409-1415.
- [4] 高健, 张岳翀, 王淑兰, 等. 北京 2011 年 10 月连续灰霾过程的特征与成因初探[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(11): 1201-1207.
- [5] 陈秋方, 孙在, 谢小芳. 杭州灰霾天气超细颗粒物浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 2851-2856.
- [6] Zhang G H, Bi X H, Lou S R, *et al.* Source and mixing state of iron-containing particles in Shanghai by individual particle analysis[J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 9-16.
- [7] 陆晓波, 许建华. 一次典型灰霾天气过程及成因分析[J]. *环境监控与预警*, 2009, **1**(1): 10-13.
- [8] 石贤峰, 姚惠英, 刘波, 等. PIXE 技术在分析汽车尾气颗粒物中的应用[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2001, **40**(4): 442-445.
- [9] 王连平, 朱朝晖, 张蕊, 等. 色谱-质谱测定柴油车尾气冷凝物[J]. *同济大学学报(医学版)*, 2002, **23**(3): 243-244, 247.
- [10] 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.
- [11] 李磊, 谭国斌, 张莉, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱仪分析柴油车排放颗粒物[J]. *分析化学*, 2013, **41**(12): 1831-1836.
- [12] Prather K A, Hatch C D, Grassian V H. Analysis of atmospheric aerosols[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, **1**: 485-514.
- [13] 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.
- [14] 夏柱红, 孔祥和, 方黎, 等. 激光质谱法对机动车尾气中污染物的测量[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, **3**(3): 32-36.
- [15] 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.
- [16] 陈多宏, 何俊杰, 张国华, 等. 不同天气类型广东大气超级站细粒子污染特征初步研究[J]. *地球化学*, 2014, **43**(3): 217-223.
- [17] 牟莹莹, 楼晨荣, 陈长虹, 等. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2071-2080.
- [18] 周声圳. 我国典型城市和高山地区碳质气溶胶及单颗粒混合状态研究[D]. 济南: 山东大学. 2014. 88-106.
- [19] 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.
- [20] 郝卓莉, 王爱军. 石家庄市大气污染状况及防治对策浅析[J]. *石家庄职业技术学院学报*, 2007, **19**(6): 6-8.
- [21] 翟红兵, 魏鹏冉, 张小林. 石家庄市大气污染现状及污染特征分析[J]. *河北工业科技*, 2013, **30**(4): 301-305.
- [22] 庞梦琳, 王式功. 2003~2012 年石家庄市大气污染特征分析[J]. *安徽农业科学*, 2014, **42**(7): 2079, 2089.
- [23] 康苏花, 李会来, 杨丽杰, 等. 石家庄市不同梯度大气颗粒物碳组分特征分析[J]. *河北工业科技*, 2014, **31**(6): 531-536.
- [24] 任毅斌, 康苏花, 戴春岭, 等. 石家庄市大气颗粒物元素组分特征分析[J]. *中国环境监测*, 2014, **30**(5): 31-34.
- [25] 王赞红, 张灵芝. 污染城市大气 PM₁₀ 单颗粒形态特征——以石家庄市为例[J]. *环境科学与技术*, 2007, **30**(1): 22-23, 26.
- [26] 颜晓丽. 石家庄空气污染源最新分析: 燃煤是 PM_{2.5} 元凶[N]. *燕赵都市报*, 2014-8-30(3).
- [27] 何俊杰, 张国华, 王伯光, 等. 鹤山灰霾期间大气单颗粒气溶胶特征的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(8): 2098-2104.
- [28] 付怀于, 闫才青, 郑玫, 等. 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[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4070-4077.
- [29] 环境保护部. 大气颗粒物来源解析技术指南[S].
- [30] 张太平, 邵文松. 元素的电离能、电子亲合能、电负性、电极电势四者的联系与区别[J]. *高等函授学报(自然科学版)*, 2001, **14**(6): 15-18.
- [31] Gross D S, Galli M E, Silva P J, *et al.* Single particle characterization of automobile and diesel truck emissions in the Caldecott Tunnel[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, **32**(2): 152-163.
- [32] Moffet R C, de Foy B, Molina L T, *et al.* Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(16): 4499-4516.
- [33] 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.
- [34] Guo S, Hu M, Guo Q F, *et al.* Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(18): 9846-9853.
- [35] 杨丽丽, 冯媛, 姜建彪. 石家庄市环境空气中 VOCs 及恶臭污染特征研究[J]. *河北工业科技*, 2013, **30**(4): 291-296.
- [36] 张灿, 周志恩, 翟崇治, 等. 基于重庆本地碳成分谱的 PM_{2.5} 碳组分来源分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 810-819.
- [37] Wang H L, Zhuang Y H, Wang Y, *et al.* Long-term monitoring and source apportionment of PM_{2.5}/PM₁₀ in Beijing, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(11): 1323-1327.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC ...	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer(SPAMS)	 ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	 LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	 KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Shi-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	 REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行