

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.6

第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征	张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思	(2493)
北京城郊 PM _{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价	徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘永桥, 赵清	(2501)
上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响	高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹	(2510)
天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析	徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文	(2519)
典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征	赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰	(2526)
垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征	余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲	(2533)
天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析	马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾	(2540)
霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测	杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚	(2546)
宁东能源化工基地大气 PM _{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险	刘攀亮, 剧媛丽, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民	(2556)
2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹	(2565)
1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型	刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄	(2572)
北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析	王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊	(2582)
江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征	徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮	(2595)
亚热带稻区大气 NO ₂ 、HNO ₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降	欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水	(2607)
长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源	汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富	(2615)
基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建	梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林	(2624)
青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征	罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民	(2631)
鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征	刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹	(2639)
三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析	江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮	(2647)
水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响	范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪睿容	(2657)
水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示	张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江	(2667)
崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价	周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯	(2675)
云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析	张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽	(2686)
鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征	陆瑶, 高扬, 贾璐杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓	(2696)
合流制面源污染传输过程与污染源解析	房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛	(2705)
强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果	段进凯, 李田, 张佳炜	(2715)
水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响	邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静	(2722)
巢湖十五里河沉积物磷吸收潜力及对外源碳的响应	李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈慧	(2730)
金盆水库沉积物磷的来源及分布特征	毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡	(2738)
水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征	王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋	(2745)
不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系	王慎, 张思思, 许尤, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏	(2753)
表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律	朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平	(2764)
针铁矿改性生物炭对砷吸附性能	朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷	(2773)
改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制	史月月, 单锐, 袁浩然	(2783)
厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性	闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国	(2793)
污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除	王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激	(2800)
碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响	王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun	(2807)
活性污泥物理结构对呼吸过程的影响	郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳	(2813)
好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性	廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔	(2821)
快速城市化区河流温室内空气排放的时空特征及驱动因素	刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽	(2827)
生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 NO ₃ -N 排放影响	邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚	(2840)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 N ₂ O 排放的影响及其微生物机制	吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳	(2847)
不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响	胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉	(2858)
典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价	何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌	(2869)
西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征	刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕	(2877)
基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析	白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞	(2885)
喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价	汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰	(2895)
黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征	瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓁	(2904)
秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响	徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳	(2912)
生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响	阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇	(2920)
稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氨氧化过程	刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军	(2930)
纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氨氧化速率的影响	伍玲丽, 张旭, 舒慧慧, 张丽, 司友斌	(2939)
农田沟道土壤中锰氨氧化 (Mn-ANAMMOX) 过程的探究	陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮环, 陈志浩	(2948)
污泥四环素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响	吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳	(2954)
《环境科学》征订启事 (2929)	《环境科学》征稿简则 (2947)	信息 (2646, 2656, 2857)

上海城区二次气溶胶的形成：光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响

高杰^{1,2}, 乔利平², 楼晟荣², 严茹莎², 周敏², 刘瑜存², 冯加良^{1*}, 黄丹丹^{2*}

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233)

摘要: 二次组分是大气细颗粒物中最重要的组成部分之一。本研究旨在探究上海城区大气气溶胶颗粒物中二次组分的贡献及其形成的主要影响因素。利用高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪 (HR-TOF-AMS) 对上海城区春季及夏季的亚微米颗粒物 ($PM_{1.0}$) 进行实时的在线表征, 发现有机物是 $PM_{1.0}$ 中最主要的组成部分, 占比为 55%; 其次是硫酸盐 (24%) 与硝酸盐 (10%)。进一步结合正交矩阵因子解析模型 (PMF) 对有机组分进行了来源解析。结果表明, 一次有机气溶胶 (POA) 与二次有机气溶胶 (SOA) 分别占总有机物浓度的 34% 与 66%; POA 主要来自机动车源与餐饮源的贡献, 且在春季和夏季对有机物的贡献趋于稳定。观测期间共观察到 3 个二次气溶胶显著生成的过程; 其中, 春季二次组分的显著增长过程以硫酸盐和老化的有机气溶胶在正午时段上升显著为主要特征, 主要受光化学氧化过程的促进; 夏季二次组分的显著生成过程主要是液相反应与光化学氧化共同促进的结果, 如液相反应过程中, 硝酸盐浓度与颗粒相水含量有较好的相关性 ($R^2 = 0.72$), 而光化学氧化期间 SOA 浓度与大气氧化性 (O_3) 有较好的相关性。总体而言, 二次组分是上海城市大气气溶胶颗粒物中最重要的组成部分, 二次有机与无机组分在 $PM_{1.0}$ 颗粒物中占比分别为 35.5% 和 43%, 光化学氧化与液相反应对二次组分的形成有显著的促进作用。

关键词: 亚微米颗粒物; 气溶胶质谱; 一次有机气溶胶 (POA); 二次有机气溶胶 (SOA); 光化学氧化; 液相反应

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2510-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201812067

Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction

GAO Jie^{1,2}, QIAO Li-ping², LOU Sheng-rong², YAN Ru-sha², ZHOU Min², LIU Yu-cun², FENG Jia-liang^{1*}, HUANG Dan-dan^{2*}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Secondary species are one of the most important components of $PM_{1.0}$ particles. To investigate the contributions as well as the factors that affect the formation of the secondary aerosols, a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-TOF-AMS, AMS) was employed to characterize sub-micron particles ($PM_{1.0}$) during spring and summer in urban Shanghai. Organics were dominant in $PM_{1.0}$ particles and comprised around 55% of the total $PM_{1.0}$ mass concentration, followed by sulfate (24%) and nitrate (10%). Positive matrix factorization was further applied to explore the sources of the organics. It was found that primary and secondary organic aerosols accounted for around 34% and 66% of the total organics, respectively. Three episodes were observed during the measurements, where secondary species increased substantially. Increases of secondary species were represented by increases of sulfate and LV-OOA₁ in spring, especially during the noontime, thus indicating that their formation is promoted by photochemical oxidation; yet in summer, photochemical and aqueous chemistry together accelerate the formation of secondary species, as indicated by the good correlations between nitrate and aerosol liquid water as well as between SOA and O_3 . Overall, we found that contributions from secondary organic and inorganic aerosols to total $PM_{1.0}$ particles were 35.5% and 43%, respectively. This study highlights that the influence of photochemical and aqueous chemistry is significant in the promotion of secondary species formation in Shanghai.

Key words: $PM_{1.0}$; aerosol mass spectrometry; primary organic aerosol (POA); secondary organic aerosol (SOA); photochemical oxidation; aqueous-phase reaction

大气中的细颗粒物不仅危害人体健康, 容易引发呼吸道和心血管疾病, 还能够吸收和散射太阳辐射、降低能见度, 对全球气候有着重要影响^[1, 2]。细颗粒物的来源主要包括自然源 (如矿物粉尘和海盐) 和人为源 (如交通、燃烧、工业和农业活动等)^[3, 4]。有研究表明直径 1 μm 以下的颗粒物 (即亚微米颗粒物, $PM_{1.0}$) 多是由挥发性有机物 (volatile

organic compounds, VOCs) 在大气中经过二次反应生成的; 与 $PM_{2.5}$ 相比, $PM_{1.0}$ 由于粒径较小、在大气

收稿日期: 2018-12-07; 修订日期: 2019-01-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (218060965)

作者简介: 高杰 (1992 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气气溶胶中二次污染物的形成机制, E-mail: jiegsu@163.com

* 通信作者, E-mail: fengjialiang@shu.edu.cn; huangdd@saes.sh.cn

中停留时间长,可传输较远的距离;且其比表面积大,易吸附大量有害物质对健康的影响比 $\text{PM}_{2.5}$ 更显著.此外, PM_1 颗粒物的等效直径大小与太阳短波辐射的波长最为接近,因此其消光作用最强,是导致污染期间能见度快速下降的主要原因^[5,6].因此,开展对 PM_1 颗粒物的研究成为大气气溶胶领域的焦点.

PM_1 中的主要化学组分包括有机气溶胶(organic aerosol, OA)以及水溶性无机组分(如硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯离子).无机组分中,硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)和铵盐(NH_4^+)主要来源于气态前体物(SO_2 、 NO_x 和 NH_3)的二次转化,通常称为二次无机气溶胶(secondary inorganic aerosol, SIA).Zhang 等^[7]对全球 37 个站点 PM_1 中的化学组分分析表明:二次无机气溶胶($\text{SIA} = \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$)在非难溶性亚微米气溶胶中(NR- PM_1 , 不包含黑碳)平均贡献为 55%.OA 是 PM_1 最复杂的组成部分,约占到细颗粒物质量浓度的 20% ~ 90%^[8];主要包括由污染源直接排放的一次有机气溶胶(POA)、一次排放的气态有机污染物在大气中经过进一步化学反应而生成的二次有机气溶胶(SOA)以及大气中的 VOCs 与氧化剂(如 OH、 O_3 和 NO_3)发生光化学反应后,生成半挥发和难挥发性有机物,经过气-粒分配凝结到已有颗粒物上形成的 SOA^[9].相比于 POA, SOA 具有很强的吸湿性和较高的溶解度,对气溶胶的光学辐射特性和健康效应等有更大影响.全球模型结果表明,在中纬度地区, SOA 约贡献有机物浓度的 50%^[10].在中国,颗粒物中的 SOA 约占总有机物浓度的 30% ~ 95%^[11].综上所述,二次气溶胶($\text{SIA} + \text{SOA}$)是 PM_1 的最主要构成部分.但由于目前对 PM_1 中二次气溶胶的化学组成与性质、氧化性以及来源转化机制缺乏全面认识,因此,对二次气溶胶的研究仍然不够深入.

以往研究大多数都是基于滤膜采样,受化学分析所需样品量及人工操作的限制,时间分辨率低^[12],无法捕捉到气溶胶的快速演化过程;基于在线 Marga 或者 OC/EC 的数据,时间分辨率也较低,并且只能根据经验公式对二次有机组分进行估算^[13,14],偏差较大,无法实现对二次有机组分的直接定量.近年来高分辨率在线测量仪器——气溶胶质谱仪(AMS)的出现大大推动了大气气溶胶来源解析研究方面的发展,其可以更好地解释环境二次气溶胶的化学特征、来源以及形成过程.但我国对于 AMS 的应用与欧美等发达国家相比起步较晚,关于上海地区高时间分辨率亚微米气溶胶特性的研

究工作更是寥寥无几,无法洞悉上海地区二次气溶胶的形成、变化特点以及季节变化规律.因此有必要针对区域污染地区开展长期、连续、高时间分辨率的观测研究工作,从而深入研究上海城区 PM_1 中二次气溶胶的形成机制与主要影响因素.

本研究利用高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(HR-TOF-AMS)对上海城区 2018 年春季及夏季的亚微米颗粒物(PM_1)进行实时在线观测,通过了解上海大气中亚微米颗粒物的污染状况,厘清污染成因,以期对未来颗粒物的治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点和时间

观测地点位于上海市环境科学研究院(SAES, 31.17°N, 121.43°E),该测点地处上海中心城区西南部的徐汇区,周围被商业区和住宅包围,主要受到机动车尾气排放、餐饮烹饪排放、局地二次反应生成以及区域传输的影响,基本代表了上海市城区的空气质量状况^[15].采样口架设于一座五层建筑物的屋顶,距地面约 15 m 高.此次观测时间为 2018 年 4 月 10 ~ 25 日(春季)、2018 年 8 月 21 日 ~ 9 月 14 日(夏季).

1.2 监测仪器

PM_1 颗粒物的粒径及各组分质量浓度由高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(HR TOF AMS, AMS)测定.颗粒物经由一个 $\text{PM}_{2.5}$ (流量 3 L·min⁻¹)旋风切割头后,经过 Nafion 扩散除湿管除湿,使相对湿度稳定在 30% 左右,AMS 进样口流速为 80 mL·min⁻¹.在本次观测中,AMS 采样由 V 模式和 W 模式交替进行,每 2 min 扫描一次.其中, V 模式具有较高的信号强度,用于获得颗粒物各化学组成的质量浓度;而 W 模式具有较高的质谱分辨率,用于有机物的源解析.观测开始和结束时,分别对 AMS 的流量、电离效率及粒径进行标定. $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度采用 Thermo Fisher Scientific Inc, FH62C-14 颗粒物监测仪测定,时间分辨率为 5 min,样品流量是 16.7 L·min⁻¹.有机碳(OC)和元素碳(EC)浓度采用 OC/EC 分析仪测量(Sunset Laboratory Inc, RT-4),该仪器采用热/光吸收原理,时间分辨率为 60 min;气相污染物(NO - NO_2 - NO_x 和 O_3)分别由 Thermo scientific 42i NO - NO_2 - NO_x 分析仪(仪器精度为 $\pm 7\%$)、Ecotech EC9810B O_3 分析仪测定,最低检测限为 0.5×10^{-9} ,时间分辨率为 5 min.

1.3 AMS 数据处理

使用基于 Wave Metrics Igor Pro 开发的 AMS 标准数据分析软件包 SQUIRREL version 1.61 和 PIKA

version 1.21 分别处理 V 模式 (unit mass resolution, UMR, 单位质量数分辨率质谱) 和 W 模式 (high resolution, HR, 高分辨率质谱) 对应的有机物质谱数据, 从而获得有机气溶胶的质量浓度以及元素组成等信息. 数据处理方法: Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 以及 OA 的相对电离效率 (relative ionization efficiency, RIE) 分别取 1.3、1.1、1.2 和 1.4^[16, 17], 而 NH_4^+ 的 RIE 使用的是校正值 4.05. 在计算质量浓度时, 考虑到颗粒物在热蒸发器上的反弹以及传输效率等造成的损失, 颗粒与离子碎片的收集效率 (collection efficiency, CE) 采用经验值 0.5^[18].

随后利用正交矩阵因子解析模型 (positive matrix factorization, PMF) 对 2018 年春季和夏季有机组分进行源解析. PMF 源解析模型需要有机物离子碎片的浓度矩阵和误差矩阵, 误差矩阵按照 Ulbrich 等^[19]描述的方法使用 PMF 评估工具包 (pmf evaluation toolkit, PET) 进行预处理. 即: 删除信噪比 (SNR) 小于 0.2 的变量 (“坏”变量), 而对于信噪比在 0.2~2 之间的变量 (“弱”变量) 将其误差扩大 2 倍. 由于离子碎片 O^+ 、 HO^+ 、 H_2O^+ 和 CO^+ 仅与 CO_2^+ 相关, 因此将这些 m/z 中每一个的误差值

乘以 $\sqrt{5}$ 以避免过度加权 CO_2^+ . 在 PMF2 算法运行结束后, 根据 Zhang 等^[20]所描述的方法评估 PMF 运行后的结果. 本文中, PMF 分析中所有数据集的 f_{peak} 值取 0, 对于有机物因子数的识别是依靠拟合残差大小、 Q/Q_{exp} 值、质谱图特征、元素组成、OM/OC、日变化规律以及与示踪物的相关性等信息进行判断.

此外, AMS 对各组分浓度进行定量的误差为 30%^[21]. 误差主要来自电离效率、采样流量、颗粒物收集效率及其在透镜中的透过率等 4 个方面. 4 个不确定因素对颗粒相中各组分的影响相同, 不影响本文中相对贡献的探讨.

2 结果与讨论

2.1 PM_{10} 颗粒物中主要化学组成

本次观测期间上海城区春季和夏季 PM_{10} 的主要化学组成、浓度水平、气象条件以及 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的时间序列如图 1 所示. 观测期间春季和夏季上海城区的平均温度分别为 18.5℃ 和 32.5℃; 平均湿度为 63.8% 和 75.6%; 平均风速为 4.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 4.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. 整个观测期间, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的变化

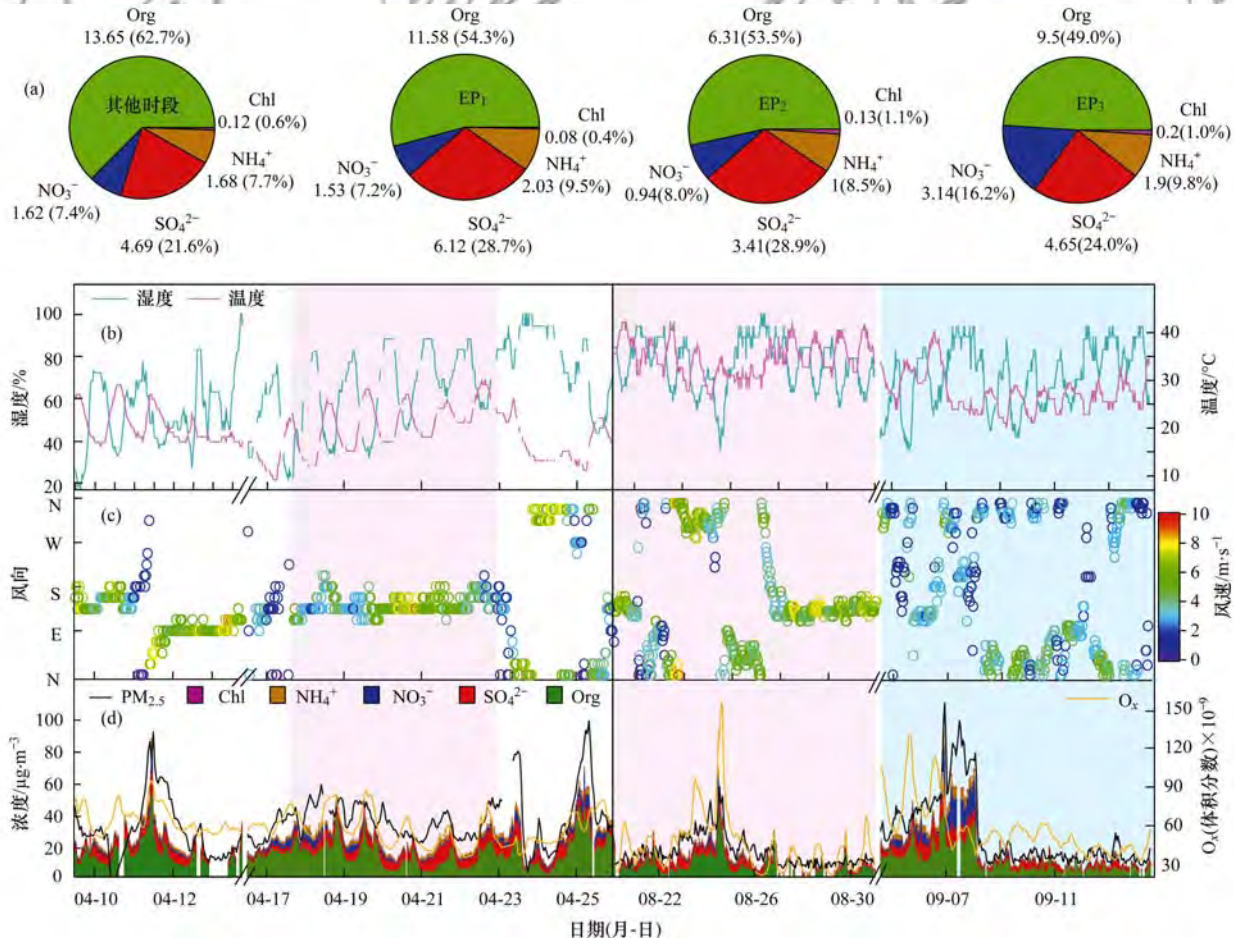


图 1 春季和夏季不同区间内 PM_{10} 主要化学组分浓度以及气象条件的时间序列

Fig. 1 Time series of major PM_{10} component concentrations and meteorological parameters in spring and summer

趋势基本一致. 春季 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均质量浓度分别为 $21.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $36.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{10} 的质量浓度显著低于 2010 年上海世博会期间的 PM_{10} 平均浓度 ($27.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17]; 夏季 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均质量浓度分别为 $15.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $21.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{10} 的质量浓度显著低于 2012 年长三角区域的 PM_{10} 平均浓度 ($29.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[22]. 部分原因是由于上海地区 2018 年夏季受西北太平洋台风的影响, 台风偏多, 且强度较大, 导致 PM_{10} 浓度处于较低水平. 但总体而言, 近期的观测结果表明上海近些年空气质量有了显著的改善. 春季和夏季 PM_{10} 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 59% 和 72%, 夏季 PM_{10} 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献远高于春季, 可能是由于夏季光化学作用强烈, 有大量的 SO_4^{2-} 及 SOA 生成, 增加了细粒子的质量浓度, 本研究会在下文进行进一步地讨论; 相比之下, 春季 PM_{10} 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比较低, 可能是由于受到春季沙尘天气的影响^[23] (观测期间春季和夏季 PM_{10} 质量浓度分别为 $82.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $32.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的比值分别为 0.4 和 0.7).

整个观测期间, PM_{10} 颗粒物中主要成分依次为 OA 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- . OA 是 PM_{10} 的重要组成部分, 春季和夏季平均浓度分别为 $12.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对 PM_{10} 的平均贡献分别为 59% 和 51%, 显著高于何瑶等^[24] 统计的 2008 年以来长三角区域有机物对 PM_{10} 贡献的 35% ~ 51%; 春季和夏季二次无机组分 (SIA) 平均浓度分别为 $8.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对 PM_{10} 的平均贡献分别为 40% 和 48%, 低于 Zhang 等^[7] 统计全球 37 个站点的结果 (SIA 占 PM_{10} 的 55%). 近年来, 随着对 SO_2 和 NO_x 等无机气态污染物排放控制的加强, 颗粒相无机组分的浓度降低, 可能是导致颗粒相中有机组分相对贡献上升的直接因素; 此外, 近年来大气氧化性逐渐增强, O_3 及 O_x ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) 浓度上升, 可能导致颗粒相中二次有机物浓度上升, 从而进一步增加有

机体对 PM_{10} 的贡献.

2.2 光化学氧化和液相反应对二次无机气溶胶形成的影响

春季观测期间, PM_{10} 质量浓度的时间序列与 O_x (氧化剂) 相关性较好, 表明光化学氧化可能对春季二次颗粒物的生成有较大的影响, 尤其以 4 月 17 ~ 23 日 (EP_1) 的局地光化学氧化过程最显著, PM_{10} 与 O_x 的相关性可以达到 0.6; EP_1 主要受偏东风清洁气流的影响, 风速较大 (平均风速 $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 受区域传输的影响较小; 在此期间局地温度、湿度也不断攀升 (温度由 22°C 上升至 26°C , 湿度由 23% 上升至 94%). 夏季 8 月 14 ~ 31 日 (EP_2) 的过程中, PM_{10} 质量浓度的时间序列也与 O_x 有较好的一致性 ($R^2 = 0.7$); 而在 9 月 4 ~ 14 日 (EP_3) 的过程中, 湿度较高 (平均 70.6%) 且风速较小 (平均风速 $3.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 尤其是 9 月 4 ~ 8 日, 颗粒物中 NO_3^- 浓度增长显著, 可能受到液相反应过程的影响. 因此, 下文讨论中以 EP_1 和 EP_2 为特征时段, 研究春季和夏季光化学氧化过程对二次气溶胶生成的影响; 以 EP_3 为特征时段研究液相反应对二次气溶胶生成的影响.

EP_1 与春季其他时段相比, PM_{10} 平均质量浓度相差不大 (分别为 $21.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $21.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 但 SO_4^{2-} 占比由 21.6% 上升至 28.7% [图 1(a)]; 同时通过春季的日变化曲线可以看出, EP_1 中 O_3 [图 2(c)] 和 SO_2 [图 2(b)] 与春季其他时段相比, 浓度值明显升高, 且 SO_4^{2-} 浓度 [图 2(a)] 在正午 12:00 ~ 14:00 左右有显著的上升, 质量浓度约为其他时段的 1.5 倍. 为进一步研究气相氧化转化对 SO_4^{2-} 的贡献, 本研究计算了 SO_2 向颗粒相 SO_4^{2-} 的二次转化率 (SOR):

$$\text{SOR} = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{n(\text{SO}_2) + n(\text{SO}_4^{2-})}$$

SOR 可以清楚地指示 SO_2 的二次转化过程^[25, 26]. 有研究认为^[27, 28], 当 $\text{SOR} > 0.1$, 表明大气

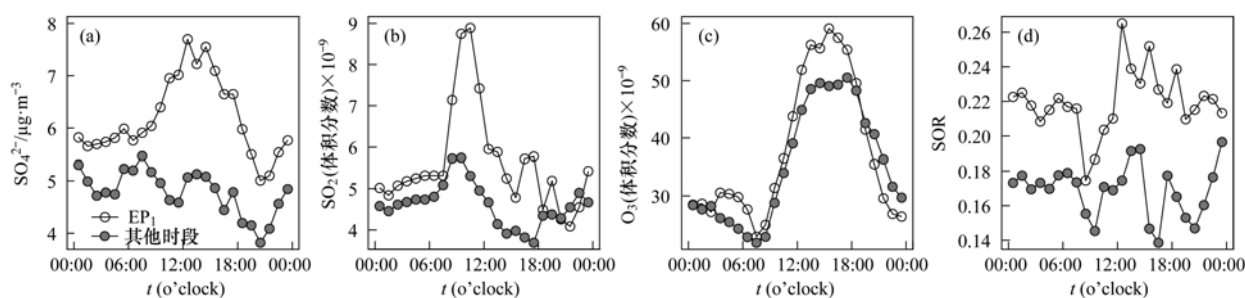


图 2 春季不同区间内 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 O_3 以及 SOR 日变化

Fig. 2 Diurnal profiles of SO_4^{2-} , SO_2 , O_3 , and SOR during different periods in spring

中有光化学氧化过程发生;SOR 值越大,气相 SO_2 发生光化学氧化反应转化为 SO_4^{2-} 的几率越大. EP_1 中, SOR 在正午时段(12:00 ~ 14:00)出现明显上升[图 2(d)], 显著高于其他时段正午的峰值. SO_4^{2-} 是热稳定的物质, 正午时段氧化剂浓度与温度较高, 光化学活动活跃, 有利于 SO_2 发生光化学氧化反应转化为 SO_4^{2-} [29, 30]. 由此可见, 在不受污染气流影响时, 春季的光化学氧化过程对 SO_4^{2-} 的生成有显著贡献, 导致 SO_4^{2-} 在 PM_1 中的占比上升显著.

对比夏季的 2 个二次气溶胶形成过程, 本研究发现在夏季液相反应过程中(EP_3 , $19.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) PM_1 的平均质量浓度显著高于光化学氧化过程(EP_2 , $11.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 液相反应过程中 OA 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 的质量浓度分别是光化学氧化过程的 1.5、1.4、3.4、1.9 与 1.6 倍. 夏季液相反应

过程中, NO_3^- 质量浓度上升最为显著, 在 PM_1 中的占比由 8% 上升至 16% [图 1(a)]. 为进一步探究影响 NO_3^- 生成的主要因素, 本文利用在线气溶胶热力学模型 E-AIMII 对颗粒相中的水含量(LWC, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)进行计算[31]. 发现液相反应期间, 颗粒相水含量与 NO_3^- 质量浓度有较好的一致性, 相关性系数达到了 0.7 [图 3(e)]. 且液相反应过程中, NO_3^- 在夜间出现峰值[图 3(a)], 与颗粒相水含量的日变化趋势一致. 夏季 O_3 浓度较高, 有利于夜间 NO_3^- 的前体物 N_2O_5 的生成[32]; 而夜间的高湿环境进一步促进了液相反应的发生, 即: 气态 N_2O_5 溶解在潮湿颗粒物及悬浮小液滴表面的液相环境后, 迅速发生非均相水解反应, 生成 HNO_3 . 以上结果表明, 夜间发生的液相对夏季 NO_3^- 的“暴发性增长”有较大的促进作用.

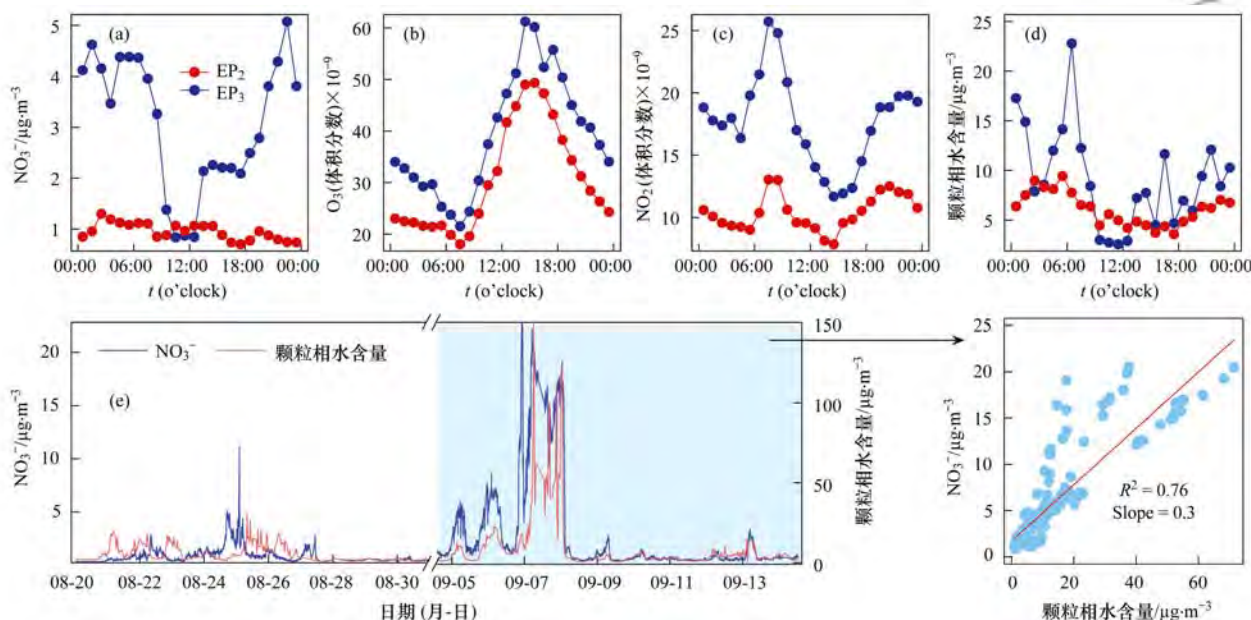


图 3 夏季不同区间内 NO_3^- 、 O_3 、 NO_2 与颗粒相水含量日变化特征以及颗粒相水含量时序

Fig. 3 Diurnal profiles of NO_3^- , O_3 , NO_2 , and liquid water contents and time series of aerosol liquid water contents during different periods in summer

2.3 有机气溶胶来源解析

如 2.1 节所描述, OA 是 PM_1 的重要组成部分. 为了深入分析有机气溶胶的来源及其形成的主要影响因素, 本研究首先利用 PMF 对 AMS 得到的春季和夏季高分辨率有机物质谱数据进行源解析, 研究 POA 与 SOA 的相对贡献; 随后对 POA 与 SOA 的成因进行了分析. PMF 解析因子的时间序列、指纹谱、元素组成 (O/C 、 H/C)、有机物与有机碳的比值 (OM/OC) 以及日变化规律如图 4~6 所示. 春季和夏季识别出四类有机气溶胶因子分别为: 还原性有机气溶胶 (HOA), 餐饮源有机气溶胶 (COA), 新鲜生成的 (半挥发) 低氧化性有机气溶胶 (SV-OOA)

和老化的 (低挥发) 高氧化性有机气溶胶 (LV-OOA). 根据元素组成以及指纹谱的特征, 其中春季解析出的高氧化性有机气溶胶 LV-OOA 又可以分为 LV-OOA_1 ($\text{O}/\text{C} = 0.7$; $\text{OM}/\text{OC} = 2.1$) 和 LV-OOA_2 ($\text{O}/\text{C} = 1.0$; $\text{OM}/\text{OC} = 2.4$) 两类; 夏季解析出的低氧化性有机气溶胶 SV-OOA 可再分为 SV-OOA_1 ($\text{O}/\text{C} = 0.2$; $\text{OM}/\text{OC} = 1.5$) 和 SV-OOA_2 ($\text{O}/\text{C} = 0.3$; $\text{OM}/\text{OC} = 1.6$) 两类.

2.3.1 一次有机气溶胶 (POA)

POA 具有氧化程度较低、受源排放直接影响的特点. 在此次观测过程中, 笔者识别了两类一次有机气溶胶, 即还原性有机气溶胶 (HOA) 与餐饮源有

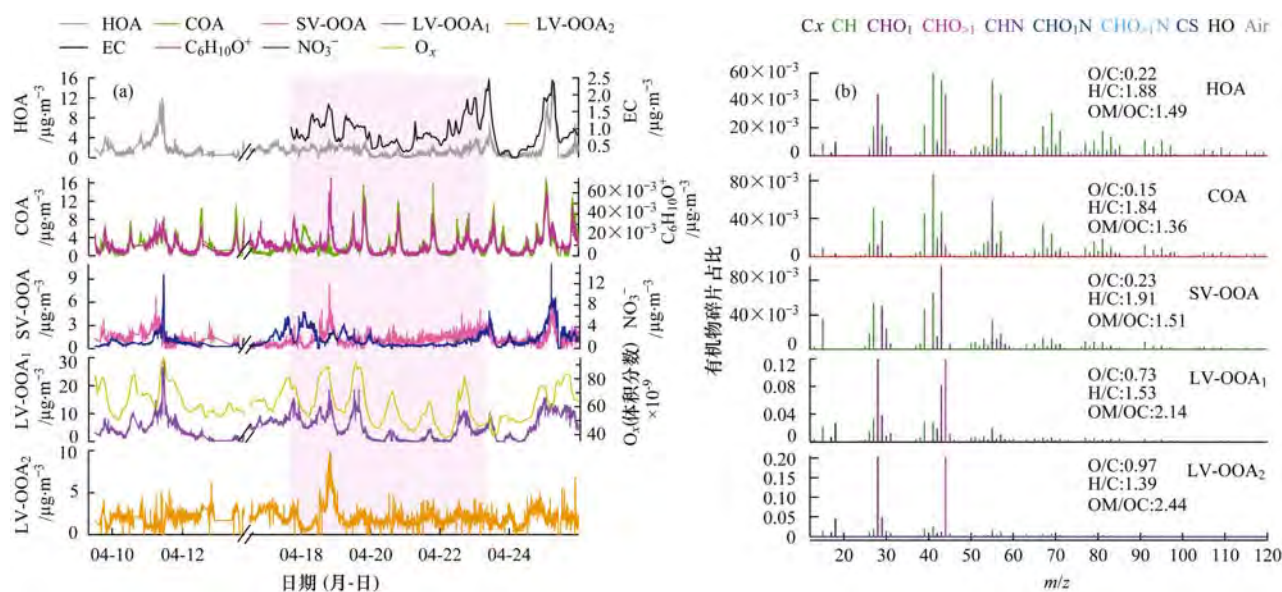


图 4 春季 PMF 解析得到的 5 个因子的时间序列以及指纹图谱

Fig. 4 Time series and mass spectra of PMF-resolved factors in spring

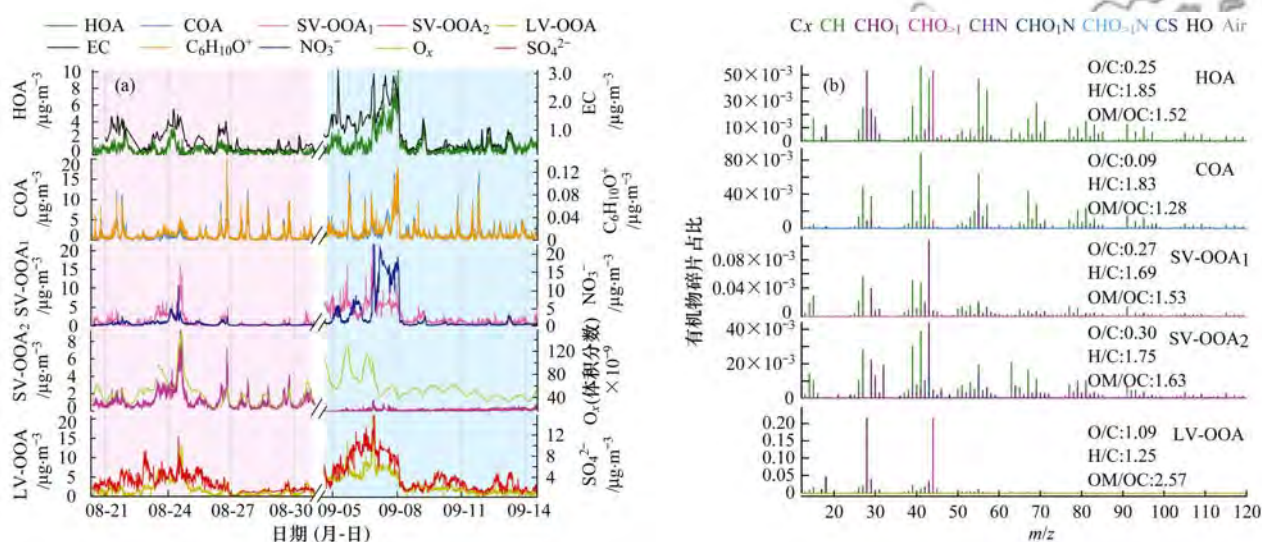


图 5 夏季 PMF 解析得到的 5 个因子的时间序列以及指纹图谱

Fig. 5 Time series and mass spectra of PMF-resolved factors in summer

机气溶胶(COA). HOA 主要来自化石燃料燃烧时的直接排放, 其源谱主要由燃料中的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ 等烷烃类离子碎片构成(如 C_3H_7^+ $m/z=43$; C_4H_7^+ $m/z=55$; C_4H_9^+ $m/z=57$ 等)^[8], 其在 HOA 图谱中约占到 55%^[33]. 春[图 4(a)]、夏[图 5(a)]季 HOA 的时间序列均与一次燃烧源排放的 EC 具有较好的相关性, 并且氧化程度较低(春季和夏季 HOA 的 O:C、H:C 分别为 0.2、1.9; 0.3、1.9); 在早上 07:00~09:00 以及晚上 18:00~20:00 出现峰值, 与上、下班早、晚高峰期一致[图 6(a)和 6(f)], 表明机动车尾气排放是 HOA 的重要来源. 观测期间上海城区春季和夏季 HOA 平均质量浓度分别为 $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对总有机物的贡献分别为 12.2% 和 14.7%, 可见城区

机动车尾气对颗粒相有机物的贡献总体而言较为稳定.

COA 主要来自于餐饮油烟^[34], 其特征峰为 $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z=55$)、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$ ($m/z=98$), 并且 COA 中 $\text{C}_4\text{H}_7^+/\text{C}_4\text{H}_9^+$ 的比值约是 HOA 的 2.5 倍^[8]. 本次观测中解析出的春[图 4(a)]、夏[图 5(a)]季 COA 的时间序列与其特征峰 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$ 的时间序列具有较高的一致性, 同时其日变化曲线[图 6(b)和 6(g)]呈现明显的双峰型, 峰值出现在中午 12:00 以及晚上 19:00, 与用餐时间相吻合, 说明此因子确实代表餐饮油烟排放. 此外, 从 COA 的日变化曲线可以看出: 春季和夏季不同污染过程中, COA 的质量浓度以及日变化趋势均较为稳定, 浓度变化不大, 不受传输、气象条件及大气氧化性的影响. 与

机动车源类似, 在上海典型城区点位, 餐饮油烟对局地贡献也较为稳定(平均浓度 $\sim 2.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总有机物的 20%). 相关研究也表明: COA 主要来自人口密集的城市地区, 平均贡献到总有机物的 20% (14% ~ 25%), 是城市有机物中较为稳定的组分^[35]. 观测期间上海城区春季和夏季 COA 对 POA

的贡献占到 63% 以上, 表明餐饮油烟在上海城区一次源排放的污染物中具有稳定且显著的贡献.

总体而言, 上海城区一次有机污染物(即 $\text{POA} = \text{HOA} + \text{COA}$)对总有机物的贡献为 34%, 占 PM_{10} 颗粒物质量浓度的 18.2%, 主要受到机动车尾气及餐饮排放的影响.

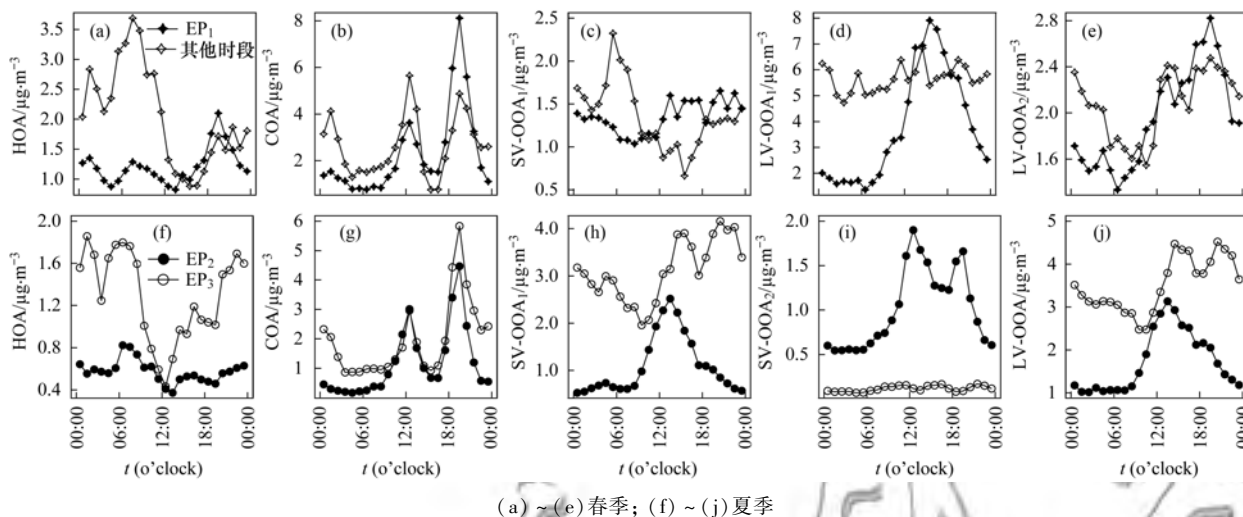


图 6 PMF 解析不同类型的有机物在春季和夏季的日变化曲线

Fig. 6 Diurnal profiles of PMF-resolved organic factors in spring and summer

2.3.2 光化学氧化和液相反应对 SOA 形成的影响

根据 SOA 的老化程度, SOA 又可以划分为 SV-OOA 和 LV-OOA. 其中, LV-OOA 的氧化程度高于 SV-OOA, 如高氧化态有机酸的特征峰 CO_2^+ 在 LV-OOA 图谱中的贡献为 17% ~ 21%, 而在 SV-OOA 中的贡献仅为 7% ~ 14%^[8].

春季 LV-OOA 可进一步解析出两个来源, 即 LV-OOA_1 与 LV-OOA_2 [图 4(a)]. LV-OOA_2 与 LV-OOA_1 相比, 氧化程度较高, 相对分子质量较大的离子碎片含量低 [图 4(b)] (LV-OOA_1 与 LV-OOA_2 中 $m/z > 80$ 的离子碎片贡献分别为 0.1、0.1). 其中在春季 EP_1 中受光照强度、氧化剂浓度等因素的影响, SV-OOA、 LV-OOA_1 与 LV-OOA_2 均在正午时段有显著生成 [图 6(c) ~ 6(e)]. 尤其是 LV-OOA_1 , 日间浓度显著高于夜间浓度, 在 14:00 左右达峰值, 表明局地光化学氧化过程也会促进低挥发性有机物的生成, 与香港的观测结果相似^[36]; EP_1 期间 LV-OOA_1 在 SOA 中的贡献高达 59%. 而春季除 EP_1 外的其他时段, LV-OOA_1 浓度较高但日变化趋势波动不大. 此外, 春季解析出的高氧化态 LV-OOA_2 在春季两个不同区间内, 日变化趋势较稳定 (日浓度变化范围 $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 且两个区间内质量浓度无显著差异, 表明 LV-OOA_2 可能来自区域传输, 可认为是城市背景中较为老化的气溶胶, 占二次有机气溶胶的 24.6%. EP_1 时段, SV-OOA 与

NO_3^- 的相关性较差 [图 4(a)], 且在正午小幅上升; 而其他时段, SV-OOA 于清晨 06:00 达峰值, 可能是受残留层化学的影响, 即清晨边界层打开, 残留层污染物回流到对流层发生氧化转化引起^[37, 38]; 随后受温度和边界层抬升的双重影响, SV-OOA 浓度持续下降, 并在下午出现最低值; 到傍晚 18:00 之后, 随着温度降低, 相对湿度升高, SV-OOA 浓度增加 [图 6(c)], 与 NO_3^- 相关性较好.

夏季 SV-OOA 可进一步解析出两个来源, 即 SV-OOA_1 和 SV-OOA_2 [图 5(a)]. SV-OOA_2 与 SV-OOA_1 相比, 氧化程度较高; 相对分子质量较大的离子碎片因官能团中含有较多的氧, 在图谱中表现为大分子量的离子碎片含量较高 [图 5(b)] (SV-OOA_1 与 SV-OOA_2 中 $m/z > 80$ 的离子碎片贡献分别为 0.2 和 0.3). 夏季 SV-OOA_1 、 SV-OOA_2 与 LV-OOA 均在正午时段出现峰值 [图 6(h) ~ 6(j)]. EP_2 (光化学氧化) 中 SV-OOA_2 在正午时段上升显著, 与 O_3 相关性较好 [图 5(a)], 表明 SV-OOA_2 可能是局地光化学的产物, 其质量浓度约是 EP_3 (液相过程) 中 SV-OOA_2 的 9 倍 [图 6(i)]. EP_3 过程中, SV-OOA_1 与 LV-OOA 均在夜间出现第 2 个峰值, 与颗粒相水含量有一定的相关性, 表明液相反应中进一步促进了夜间 SOA 的生成.

此外, 本研究估算了光化学氧化过程以及液相反应对 SOA 的贡献的最大值. 即, 分别对正午时段

以及夜间 SV-OOA 和 LV-OOA 的平均浓度进行积分,随后计算出其在相应过程中所占的比重,从而估算出春季和夏季观察到的 3 个过程对 SOA 的贡献.对比春季和夏季出现的两次光化学氧化过程(EP_1 和 EP_2)发现:本次观测期间春季和夏季光化学氧化过程对 SOA 的贡献分别为 28.2% 和 40.5%,夏季温度高、光化学反应活跃,加之较高的 VOCs 浓度^[39, 40],有利于 SOA 的生成,因此表现为夏季光化学氧化过程对 SOA 的贡献显著大于春季;而夏季夜间的液相反应(EP_3)对 SOA 的贡献为 33.3%.

综上所述,本次观测期间春季 SOA(即 $SOA = SV-OOA + LV-OOA$)的生成主要受到光化学氧化的影响;而夏季污染期 SOA 的生成受到光化学氧化和液相反应的共同影响.总体而言,SOA 对总有机物的贡献为 66%,对 PM_{10} 颗粒物的贡献为 35.5%.相比于二次无机物(PM_{10} 中占比 43%),二次有机物已成为影响上海空气质量的主要因素,加强气相有机活性前体物的管控对未来上海空气质量的改善至关重要.

3 结论

(1)本研究利用高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪对上海城区春季和夏季的亚微米颗粒物进行实时在线表征.春季和夏季 PM_{10} 平均质量浓度分别为 $22.4 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $15.6 \mu g \cdot m^{-3}$.其中有机物是 PM_{10} 的重要组成部分,对 PM_{10} 的平均贡献分别为 59% 和 51%.

(2)观测期间,春季和夏季共观察到 2 个光化学氧化过程和 1 个液相反应过程,其中春季光化学氧化期间 SO_4^{2-} 和老化的气溶胶在正午时段上升显著;夏季观察到的液相反应过程中, NO_3^- 质量浓度约为夏季光化学氧化过程的 3 倍且 SOA 在夜间出现第二个峰值,表明夜间发生的非均相反应对 NO_3^- 的“爆发性增长”以及 SOA 的生成有较大的贡献.

(3)四类有机气溶胶:HOA、COA、SV-OOA 和 LV-OOA 在不同季节对总有机物的平均贡献为 13.4%、20.6%、37.5% 和 28.6%.其中一次、二次有机气溶胶对总有机物的贡献分别为 34% 和 66%,实现了对 POA 和 SOA 的直接定量.

(4)春季光化学氧化过程对 SOA 的贡献为 28.2%,其中对氧化程度高的 LV-OOA₁ 贡献最为显著,高达 41.7%;夏季光化学氧化过程对 SOA 的贡献为 40.5%,其中对氧化程度略低的 SV-OOA₂ 贡献显著,高达 38.7%;而夏季夜间的液相反应对 SOA 的贡献为 33.3%.

参考文献:

- [1] Qiao L P, Cai J, Wang H L, *et al.* $PM_{2.5}$ constituents and hospital emergency-room visits in Shanghai, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (17): 10406-10414.
- [2] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, *et al.* Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study [J]. *Chemosphere*, 2004, **54** (2): 185-208.
- [3] May A A, Nguyen N T, Presto A A, *et al.* Gas- and particle-phase primary emissions from in-use, on-road gasoline and diesel vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **88**: 247-260.
- [4] Cheng Z, Wang S, Fu X, *et al.* Impact of biomass burning on haze pollution in the Yangtze River delta, China: a case study in summer 2011 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (9): 4573-4585.
- [5] 林瑜, 叶芝祥, 杨怀金, 等. 成都市中心城区大气 PM_{10} 的污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (9): 3220-3226.
- [6] Lin Y, Ye Z X, Yang H J, *et al.* Pollution level and source apportionment of atmospheric particles PM_{10} in downtown area of Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (9): 3220-3226.
- [7] Seinfeld J I. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [J]. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 1998, **40** (7): 26.
- [8] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34** (13): L13801.
- [9] Hu W, Hu M, Hu W W, *et al.* Seasonal variations in high time-resolved chemical compositions, sources, and evolution of atmospheric submicron aerosols in the megacity Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (16): 9979-10000.
- [10] Chapleski R C, Zhang Y F, Troya D, *et al.* Heterogeneous chemistry and reaction dynamics of the atmospheric oxidants, O_3 , NO_3 , and OH, on organic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45** (13): 3731-3746.
- [11] Tsigaridis K, Kanakidou M. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3** (5): 1849-1869.
- [12] 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.
- [13] Li Y J, Sun Y L, Zhang Q, *et al.* Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: a review [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **158**: 270-304.
- [14] Feng J L, Li M, Zhang P, *et al.* Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in $PM_{2.5}$ in Shanghai with organic tracers [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 614-622.
- [15] Zhou M, Qiao L P, Zhu S H, *et al.* Chemical characteristics of fine particles and their impact on visibility impairment in Shanghai based on a 1-year period observation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **48**: 151-160.
- [16] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.

- [16] 宫照恒, 薛莲, 孙天乐, 等. 基于高分辨质谱在线观测的 2011 深圳大运会前后 PM_1 化学组成与粒径分布[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(3): 363-372.
Gong Z H, Xue L, Sun T L, *et al.* On-line measurement of PM_1 chemical composition and size distribution using a high-resolution aerosol mass spectrometer during 2011 Shenzhen Universiade [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, **43**(3): 363-372.
- [17] Huang X F, He L Y, Xue L, *et al.* Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric fine particles during 2010 Shanghai World Expo [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(11): 4897-4907.
- [18] Hu W W, Hu M, Yuan B, *et al.* Insights on organic aerosol aging and the influence of coal combustion at a regional receptor site of Central Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(19): 10095-10112.
- [19] Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, *et al.* Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(9): 2891-2918.
- [20] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, *et al.* Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **401**(10): 3045-3067.
- [21] Middlebrook A M, Bahreini R, Jimenez J L, *et al.* Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**(3): 258-271.
- [22] Huang X F, Xue L, Tian X D, *et al.* Highly time-resolved carbonaceous aerosol characterization in Yangtze River Delta of China: Composition, mixing state and secondary formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **64**: 200-207.
- [23] Wang Q Z, Dong X Y, Fu J S, *et al.* Environmentally dependent dust chemistry of a super Asian dust storm in March 2010: observation and simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(5): 3505-3521.
- [24] 何瑶, 黄汝锦, 王启元, 等. 我国 PM_1 浓度、化学组分及来源的时空分布[J]. 中国粉体技术, 2017, **23**(3): 1-10.
He Y, Huang W J, Wang Q Y, *et al.* Temporal and spatial distribution of atmospheric PM_1 concentration, composition and source in China [J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, **23**(3): 1-10.
- [25] Behera S N, Sharma M. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(17): 3569-3575.
- [26] Khoder M I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(6): 675-684.
- [27] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [28] Truex T J, Pierson W R, McKee D E. Sulfate in diesel exhaust [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, **14**(9): 1118-1121.
- [29] Zhang X Y, Wang Y Q, Zhang X C, *et al.* Carbonaceous aerosol composition over various regions of China during 2006 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**(D14): D14111, doi: 10.1029/2007JD009525.
- [30] Quan J N, Zhang X S, Zhang Q, *et al.* Importance of sulfate emission to sulfur deposition at urban and rural sites in China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **89**(3): 283-288.
- [31] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at tropospheric temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(12): 2137-2154.
- [32] Ravishankara A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere [J]. *Science*, 1997, **276**(5315): 1058-1065.
- [33] Ng N L, Canagaratna M R, Jimenez J L, *et al.* Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(3): 910-916.
- [34] Allan J D, Williams P I, Morgan W T, *et al.* Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(2): 647-668.
- [35] Hu W W, Hu M, Hu W, *et al.* Chemical composition, sources, and aging process of submicron aerosols in Beijing: contrast between summer and winter [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2016, **121**(4): 1955-1977.
- [36] Qin Y M, Li Y J, Wang H, *et al.* Particulate matter (PM) episodes at a suburban site in Hong Kong: evolution of PM characteristics and role of photochemistry in secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(22): 14131-14145.
- [37] Pusede S E, Duffey K C, Shusterman A A, *et al.* On the effectiveness of nitrogen oxide reductions as a control over ammonium nitrate aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(4): 2575-2596.
- [38] Young D E, Kim H, Parworth C, *et al.* Influences of emission sources and meteorology on aerosol chemistry in a polluted urban environment: results from DISCOVER-AQ California [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(8): 5427-5451.
- [39] Lin P, Hu M, Deng Z, *et al.* Seasonal and diurnal variations of organic carbon in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing and the estimation of secondary organic carbon [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**(D2): D00G11, doi: 10.1029/2008JD010902.
- [40] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.

CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jinpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)