

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析

包良满¹, 刘江峰², 雷前涛¹, 李晓林¹, 张桂林¹, 李燕¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

摘要: 碳质颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分, 对全球气候变化、环境质量、人类健康等有重要影响. 本研究使用扫描质子微探针针对上海两个典型环境监测点的大气颗粒物及 7 类污染排放源的单颗粒进行了分析. 利用微束非卢瑟福弹性背散射谱 micro-EBS (non-Rutherford elastic backscattering, EBS) 分析了单颗粒中的 C 含量, 发现燃煤烟尘、燃油烟尘、汽车尾气、柴油公交车尾气等污染源中碳质颗粒物占优, 而水泥尘、钢铁工业尘、土壤尘中无机颗粒物占优; 中心城区的碳质颗粒物占优, 而工业区的无机颗粒物占优. 单颗粒物的元素分布可以反映颗粒物发生大气化学反应的重要信息, 利用微束质子激发 X 射线荧光谱 micro-PIXE (particle induced X-ray emission, PIXE) 分析得到了大气颗粒物的 S、Ca、Fe 等元素分布, 发现含 Ca 的碳质颗粒在大气中发生了硫化反应.

关键词: 大气颗粒物; 扫描质子微探针; 单颗粒; micro-EBS; micro-PIXE; 污染源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0001-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.001

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe

BAO Liang-man¹, LIU Jiang-feng², LEI Qian-tao¹, LI Xiao-lin¹, ZHANG Gui-lin¹, LI Yan¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. College of Physics & Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Carbonaceous particles are an important component of the atmospheric aerosol particles and important for global climate change, air quality and human health. The PM₁₀ single particles from two environmental monitor locations and seven pollution emission sources were analyzed using scanning proton microprobe (SPM) techniques. The concentration of carbon in individual particles was quantitatively determined by proton non-Rutherford elastic backscattering spectrometry (EBS). The results of this investigation showed that carbonaceous particles were dominant in the pollution sources of coal and oil combustions, diesel bus exhaust and automobile exhaust, while inorganic particles were dominant in the sources of steel industry, cement dust and soil dust. Carbonaceous matter was enriched in particles from the city center, while mineral matter was the main component of airborne particles in the industrial area. Elemental mapping of single aerosol particles yielded important information on the chemical reactions of aerosol particles. The micro-PIXE (particle induced X-ray emission) maps of S, Ca and Fe of individual carbonaceous particles showed that sulfuration reaction occurred between SO₂ and mineral particles, which increased the sulfur content of particles.

Key words: airborne particulate matter; scanning proton microprobe; individual particle; micro-EBS; micro-PIXE; pollution source

碳质颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分, 一般占 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量的 20% ~ 60%, 占亚微米颗粒物的大部分 (~50%), 对空气质量、气候变化和人体健康有重要的影响^[1]. 有机颗粒物含有许多对人体产生致癌、致畸、致突变的成分, 且细颗粒中有机成分多, 易于进入肺的深处并沉积, 从而可能引起癌症的发生, 导致健康损伤^[2]. 有机颗粒物还能够影响大气能见度, 是大气光化学烟雾、酸沉降的重要贡献者, 可通过长距离传输对区域和全球环境产生重要影响^[3]. 学者们重视大气中有机颗粒物的来源与形成机制的研究, 目前主要集中在浓度和化学组分的测量、成因和来源以及环境效应等方面^[4]. 颗粒物中的有机成分分析普遍应用了热分解法、热分解-光学分析法, 以及质谱、光谱等方

法^[5-6]. 这些方法一般需要样品的前处理, 分析使得有机成分损失或发生化学变化, 且只能进行整体法 (Bulk) 分析. 单颗粒分析能够提供整体法不具备的丰富信息, 有助于研究颗粒物的起源、形成、大气化学过程和对环境的影响, 单颗粒的组成、形状和大小, 以及元素分布可以提供有用的信息^[7]. 在大气颗粒物的单颗粒分析中, 透射电镜 (TEM) 得到了较多的应用^[8-10]. 但在 TEM 分析中, 由于电子散射造成的高背景, 使用 TEM 难以测定微区中的痕量元素. 扫描质子微探针 (scanning proton microprobe,

收稿日期: 2015-07-08; 修订日期: 2015-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11175236); 上海市科研计划项目 (14ZR1448300)

作者简介: 包良满 (1979 ~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为核分析技术应用, E-mail: baoliangman@sinap.ac.cn

SPM) 由于具有灵敏度高、检测限低、多元素同时分析的优点,在大气颗粒物的单颗粒分析中得到了很好地应用^[11]。中国科学院上海应用物理研究所利用质子微探针技术分析单个大气颗粒物,将微束质子激发 X 射线分析(proton induced X-ray emission, PIXE) 和计算机模式识别技术结合,建立了单颗粒物污染解析方法^[12]。质子微探针能在微区内综合多种物理效应,一次测量能够同时获得多种信息。常规的质子激发 X 荧光分析,因 Si(Li) 探测器密封铍窗对 X 射线的吸收产生衰减而无法分析原子序数小于 12 的元素。质子非卢瑟福弹性背散射分析(non-Rutherford elastic backscattering, EBS) 对轻元素分析比较灵敏,当质子束达到一定能量时(一般 2.0~3.0 MeV) 可突破核的库仑势垒,核散射起作用,产生散射截面增强效应,提高了分析的灵敏度,适宜于 C、O 等轻元素分析^[7]。近年来,利用质子非卢瑟福弹性背散射对大气颗粒物 C、O 元素含量进行分析已有报道,但主要针对整体样品,而单颗粒分析少^[13]。本研究利用质子微探针的 Micro-EBS 谱,测量了颗粒物中的 C 和 O,结合 Micro-PIXE 分析,利用 C/O 比值可区分有机颗粒物和无机颗粒物,探讨了颗粒物中碳质成分和无机成分特征,分析了颗粒物的来源,以期对有机大气颗粒物的研究提供一种新的方法,可帮助识别颗粒物的污染来源和评估其毒性。

1 材料与方法

1.1 样品采集

大气颗粒物样品采集于上海市中心城区人民广场(RMGCH) 和宝山工业区钢铁研究所(GYS)。宝山工业区采样点位于上海宝山区钢铁研究所一幢高约 20 m 的大楼楼顶,经纬度为东经 121.488°,北纬 31.376°。宝山区位于上海市北部,是我国重要的钢铁工业和化工基地,区内大气污染严重,是上海市重点污染治理区域。人民广场采样点位于上海市区中心,经纬度为东经 121.484°,北纬 31.236°,代表了商业区和交通密集区,广场人流量大,交通繁忙。人民广场采样点高度约为 20 m。使用 Mini-Partisol TM Model 2100 型采样器(美国 Rupprecht and Patashnick Co., Inc. 生产) 采集 PM₁₀ 样品,流速 5 L·min⁻¹,采样滤膜为 Millipore 硝化纤维膜。

根据对上海市大气颗粒物排放源的调查^[14],使用 Anderson 分级采样器采集了上海市颗粒物主要排放源: 燃煤烟尘、燃油烟尘、汽车尾气、柴油公交

车尾气、水泥尘、钢铁工业尘、土壤尘,颗粒物收集在石英滤膜上。

1.2 单颗粒样品制备

扫描质子微探针分析用的单颗粒样品制备步骤如下^[14]: ① 将 2 mg 尼龙颗粒放入到 2.5 mL 异丁醇中,加热使之形成尼龙溶液; ② 取 0.1 mL 尼龙溶液滴入去离子水中,在水面上形成约 0.2 μm 厚的尼龙膜; ③ 立刻轻抖采样膜上颗粒样品,使之均匀洒落在尼龙膜上; ④ 用孔径 10 mm 的铝托架轻轻从水中捞起尼龙膜,分散的颗粒物附着在尼龙膜上。单颗粒靶样品干燥后就可以进行 SPM 测量。通过光学显微镜观察(图 1) 颗粒物完全散开,牢固黏附在膜上,能经受质子束的长时间轰击。



图 1 单颗粒大气颗粒物的 SPM 靶样显微照片

Fig. 1 Micrographs of single aerosol particles on the SPM target film

1.3 扫描质子微探针实验

在中国科学院上海应用物理研究所的扫描质子微探针装置上进行单颗粒分析,装置介绍见文献[15]。加速器提供能量 3 MeV、束斑直径 ~5 μm、流强 100~200 pA 的质子束。PIXE 分析采用 Ortec 公司生产的 Si(Li) 探测器,探测器和束流方向成 135°处,对 5.9 keV 的 X 射线分辨率为 160 eV。EBS 分析使用 Au(Si) 面垒探测器,探测器直径 4 mm,距离样品约 50 mm,散射角度 165°,探测器的分辨率为 15 keV。3 MeV 的质子束穿透单颗粒和衬底后,利用法拉第筒测量束流强度。

实验中,采用定点测量的方式获取单颗粒的 micro-PIXE 和 micro-EBS 谱,每个颗粒测量时间约 30 min。共测定了 7 个污染源和两个环境监测点的大气颗粒物 PM₁₀ 的单颗粒样品。颗粒物元素分布使用了扫描方式测量,扫描范围 50 × 50 μm²,获得了典型颗粒物中元素分布。

使用 SIMARA 软件拟合单颗粒的背散射谱^[16]。在 EBS 谱拟合中,对 C、N、O、Na、Mg、Al、Si 等轻元素的散射截面采用了非卢瑟福背散射截面,对其

他元素采用卢瑟福散射截面. 实际的颗粒物形状各异, 元素分布不均匀. 如考虑颗粒物的形状及元素分布, 对 EBS 的谱拟合带来困难. 在数据分析中, 把单颗粒样品看作双层膜. 使用简化的模型对单颗粒和衬底做了假设, 认为颗粒物中元素均匀混合. 颗粒物的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的薄靶. 第一层膜是大气颗粒物, 主要 C、O、Si、Ca、Fe 等组成, 各元素含量待拟合; 第二层膜为尼龙衬底膜, 厚度和组分已知. 尼龙分子式 $[(\text{CH}_2)_5\text{CO-NH}]_n$, 膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ (原子面密度 $1\ 200 \times 10^{15}\ \text{atoms}\cdot\text{cm}^{-2}$), 各元素原子数百分含量为: H 58%, C 32%, N 5%, O 5%.

2 结果与讨论

2.1 污染源单颗粒物分析

对污染源进行单颗粒分析. 每类污染源分析 20~40 个单颗粒, 其 micro-EBS 和 micro-PIXE 能谱如图 2 所示.

统计了颗粒物的背散射谱, 发现颗粒物 C 和 O 含量比值变化较大. 因此, 以 C 和 O 的特征峰对颗粒物进行归类, 定义 C/O (原子数比) 比值大于 2 的颗粒为 C-rich 颗粒, C 的质量分数在 50% 以上; C/O (原子数比) 比值小于 2 的颗粒为 O-rich 颗粒, O-rich 的颗粒中氧的质量分数在 30% 以上. 利用 EBS 谱虽不能区分颗粒物中的 C 为有机 C 还是元素 C, 但根据颗粒物中有关碳质成分的已有知识, C-rich 颗粒中为有机成分较高的颗粒, 即为有机颗粒^[17,18]. O-rich 颗粒中, 矿物成分和硫酸盐、硝酸盐含量高, 无机成分较高, 为无机颗粒.

污染源颗粒物特征主要表现为: ① 燃煤排放是我国大气颗粒物的主要污染来源之一. EBS 谱和 PIXE 谱表明, 燃煤颗粒 O-rich 颗粒中 Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、无机成分较高. C-rich 颗粒则主要元素为 C, 还含有少量的金属元素和有害元素如 As. ② 柴油公交车尾气颗粒物中 C 原子含量是 O 原子的 8 倍多, 颗粒主要由 C 元素组成, PIXE 谱表明颗粒中存在 Cr、Fe、Cu、Zn、Pb 等金属元素. 据研究^[19], 柴油车尾气颗粒是复杂的聚合体, 主要由 3 种基本物质组成: 黑碳是颗粒物的核心部分; 有机物被吸附和凝结在碳颗粒表面; 硫酸盐物质由柴油中硫燃烧氧化产生. 柴油车尾气颗粒还吸附了一些重金属元素. ③ 汽车尾气颗粒中以碳元素为主, PIXE 谱表明颗粒中存在 Pb 元素. 我国已于 2000 年开始使用无铅汽油, 相应的四乙基

铅被新型汽油防爆剂所取代. 在我国, 无铅汽油是指含铅量在 $0.013\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下的汽油. 因此无铅汽油并非铅含量为零的汽油, 汽车尾气中仍然含有少量铅. ④ 燃油颗粒物 C 含量远大于 O, 颗粒中还含有 Ti、V、Fe 等金属. ⑤ 水泥颗粒中 O 含量高于 C 含量, 还含有 Mg、Al、Si、Ca 等元素, 无机矿物成分含量高. ⑥ 土壤颗粒除 C 和 O 外, 还有 Mg、Al、Si、K、Ca、Ti 等. 土壤主要由矿物质和有机质组成, 矿物质有硅酸盐类、碳酸盐类、氧化物-氢氧化物、硫酸盐和磷酸盐类组成. ⑦ 钢铁尘颗粒物的 O 含量高于 C, 颗粒富含 Fe 元素. 颗粒主要成分为 C、O 和 Fe, 钢铁尘中富含氧化铁颗粒, 由于尘粒细, 比表面积大, 颗粒还吸附有碳质成分.

比较了每类污染源中 C-rich 和 O-rich 颗粒物的比值, 如图 3 所示. 可见燃油锅炉中 C-rich 颗粒最多, 达 79%, 表明其有机成分多. 其次为汽车尾气和柴油公交尾气, 分别为 75% 和 71%. 钢铁尘、水泥、土壤中 O-rich 颗粒多, 其含量分别为 86%、80% 和 63%. 燃煤颗粒中 C-rich 和 O-rich 颗粒相当. 汽车尾气、公交尾气、燃油颗粒中碳质成分多, 钢铁尘及水泥中矿物成分占优.

2.2 上海地区典型 PM_{10} 单颗粒

对人民广场约 560 颗单颗粒和钢铁研究所约 300 颗单个颗粒进行了分析. 对典型颗粒物的 EBS 能谱和 PIXE 能谱进行了分析. 含 Pb 颗粒物的 PIXE 谱表明颗粒含 K、Ca、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb 等金属元素(图 4). 在 EBS 谱中, 左边两个峰依次对应 C 和 O, 第 3 个峰为 Na、Mg、Al、Si 的散射峰, 第 4 个为 Fe、Ti 的散射峰, 最后小峰是 Pb 的散射峰. 使用 micro-PIXE 指纹谱对颗粒进行了源识别^[20], 表明此颗粒来自于煤炭燃烧. EBS 谱的拟合结果, 以原子百分比计: C 45%, N 7%, O 21%, Na 4%, Mg 8%, Al 5%, Si 6%, Fe 1%, Ti 0.2%, Pb 0.07%. 颗粒中的 C 和 O 含量高, 在 EBS 谱中计数多, 拟合误差在 5% 左右, 而其他元素的计数少, 误差也相应大, 估计约 10%.

含 NaCl 颗粒物的 PIXE 能谱显示颗粒中含 S、Cl、K、Ca、Mn、Fe、Pb(图 5). 拟合 EBS 谱得到元素的原子百分比含量: C 37%, N 5%, O 18%, Na 10%, Mg 18%, Al 2%, Si 2%, S 1%, Cl 7%. Micro-PIXE 指纹谱源解析表明此颗粒来源于燃煤排放.

富 C 颗粒物的 EBS 谱拟合结果(图 6): C 78%, N 7%, O 14%, Na 0.5%, Mg 0.5%, S 0.1%,

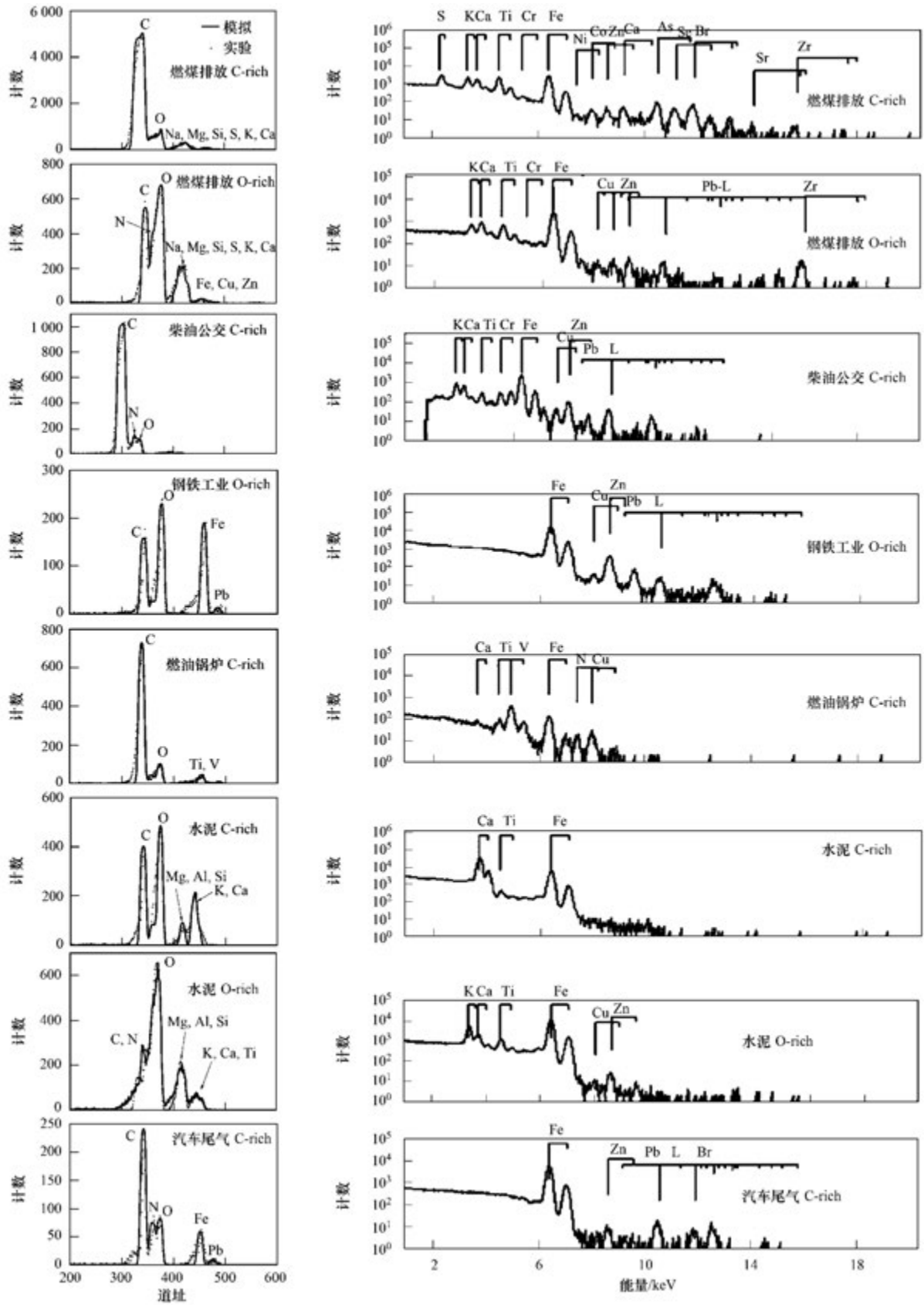


图2 燃煤排放、燃油锅炉、柴油公交、汽车尾气、钢铁工业、水泥和土壤等排放源颗粒物的 EBS 谱和 PIXE 谱
 Fig. 2 Typical micro-EBS and micro-PIXE spectra of single aerosol particles from the pollution sources of coal and oil combustions ,
 diesel bus exhaust automobile exhaust ,cement dust and soil dust

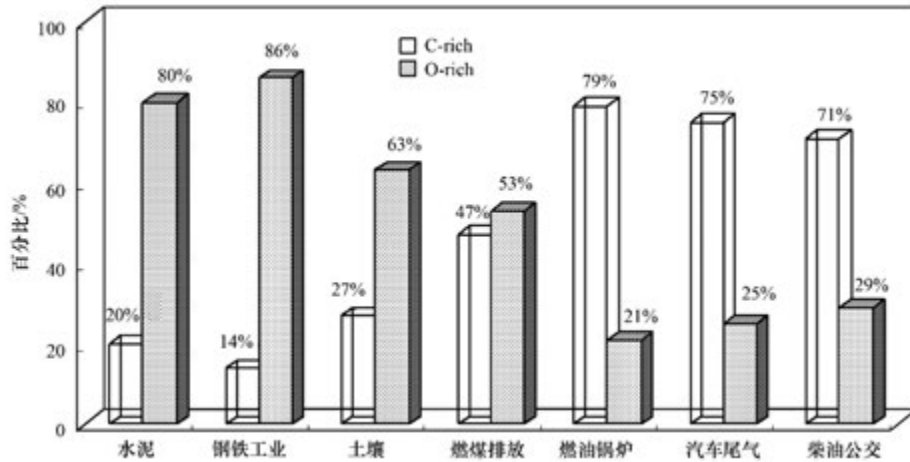


图3 水泥、钢铁工业、土壤、燃煤排放、燃油锅炉、汽车尾气、柴油公交等排放源中 C-rich 颗粒物和 O-rich 颗粒物中的百分比
 Fig. 3 Percentages of C-rich particles and O-rich particles in the pollution sources of cement dust , steel industry , soil dust , coal and oil combustions , diesel bus exhaust and automobile exhaust

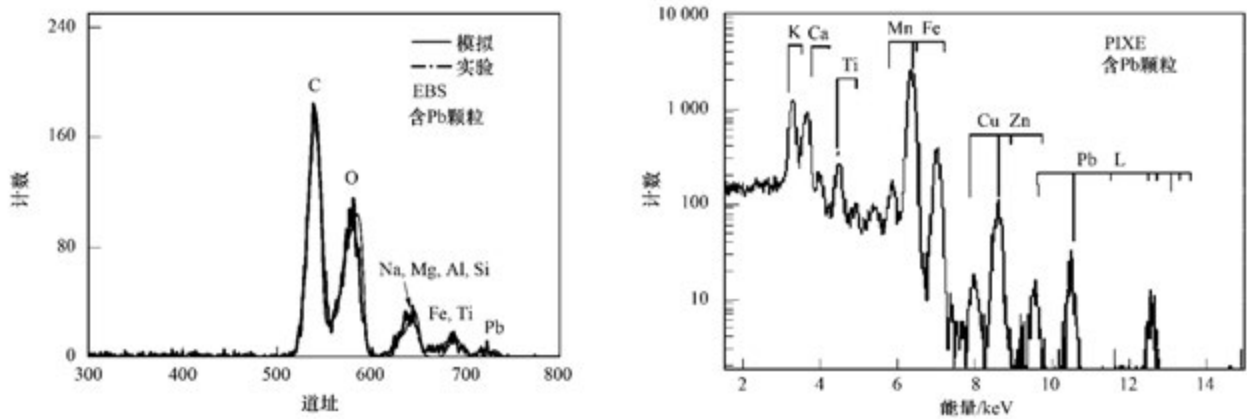


图4 含 Pb 颗粒物的 EBS 谱和 PIXE 谱

Fig. 4 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single Pb-containing aerosol particle

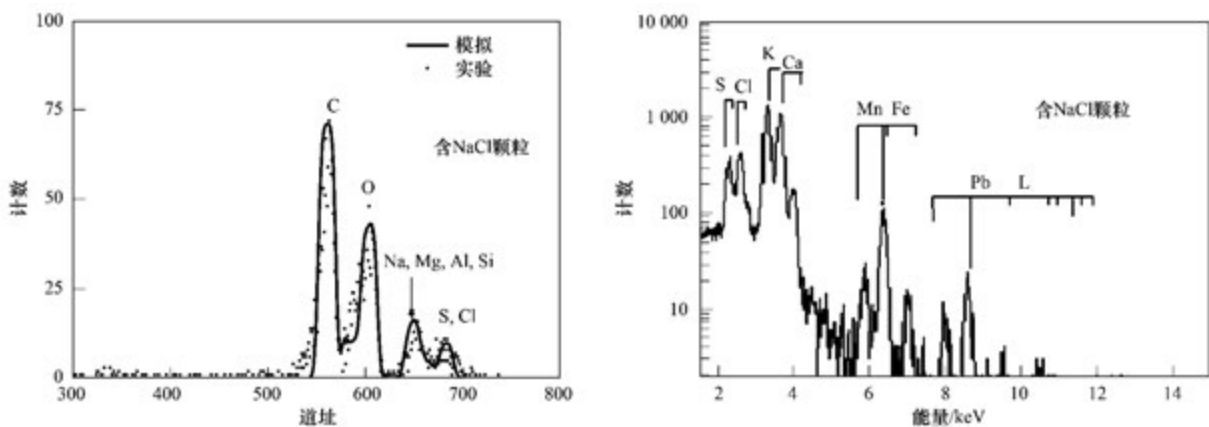


图5 含 NaCl 颗粒物的 EBS 谱和 PIXE 谱

Fig. 5 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single NaCl-containing aerosol particle

Ca 0.1%. C 含量远高于 O 的含量, 颗粒物富含碳质成分, 为有机颗粒物. PIXE 谱中表明颗粒物有 Mn、Fe、Cr、Ni、V、Cu、Pb 等元素. Micro-PIXE 指纹谱源解析表明此颗粒物来源于汽车尾气排放.

富 O 颗粒物的 EBS 谱的拟合结果(图 7): C 29% , O 63% , Mg 2% , Al 3% , Si 6% , Fe 1%. C 元素含量远小于 O 元素. 在 PIXE 谱中, 有 Ca、Ti、Mn、Fe 等金属. 推测颗粒物为 Mg、Al、Si、Ca、Ti、

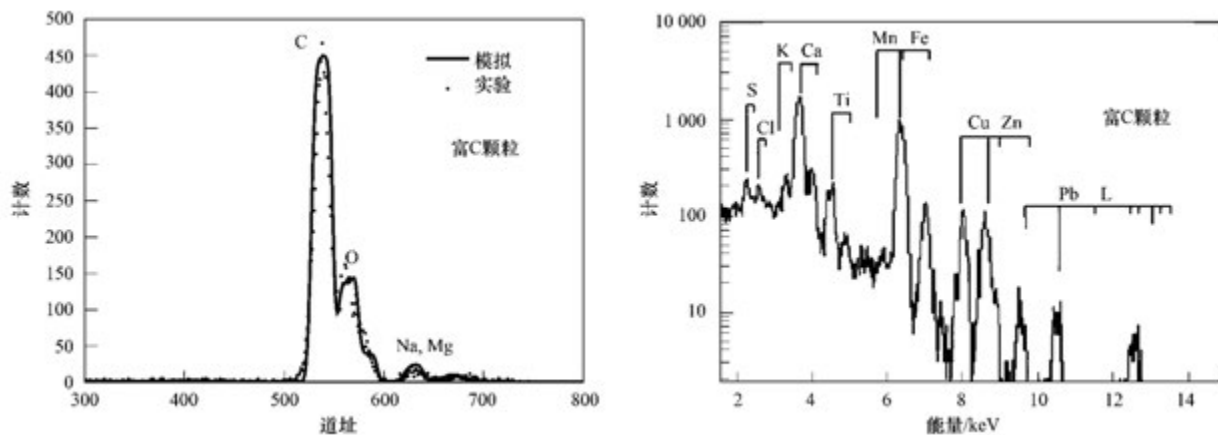


图6 富碳颗粒物的EBS谱和PIXE谱

Fig. 6 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single C-rich aerosol particle

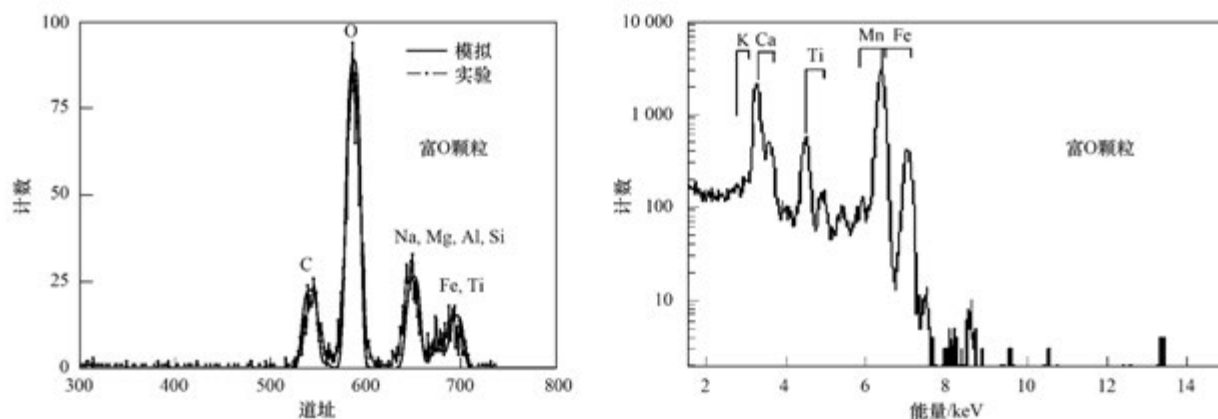


图7 富O颗粒物的EBS谱和PIXE谱

Fig. 7 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single O-rich aerosol particle

Fe的氧化物,颗粒物中矿物成分多。Micro-PIXE指纹谱源解析表明此颗粒物来源于水泥颗粒物。

利用质子微探针的EBS可测量颗粒物中的O和C,结合PIXE利用C/O比值可区分有机颗粒物和无机颗粒物,判别颗粒物的来源。对大量颗粒物分析,发现O含量高的颗粒物中,Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti等元素含量较高,表明这类颗粒为无机颗粒物,矿物成分较高,主要由氧化物组成,这类颗粒主要来源于地面扬尘、建筑扬尘、土壤等源。C含量高的颗粒物中,Na、Mg、Al、Si、K、Ca等元素含量较低,而Mn、Cr、Ni、V、Cu、Zn、Pb等金属元素含量相对较高,表明碳质成分较多的颗粒中,矿物成分较少,而有害金属含量较高。含碳质成分较多的颗粒物,大多源于燃烧过程,如燃煤、燃油及机动车尾气排放等。

2.3 含碳颗粒物的硫化反应

宝山区含C颗粒物的EBS谱和PIXE谱如图8所示。EBS谱表明颗粒物中C含量超过了O含量,

含有较多的碳质成分。PIXE谱表明颗粒物富含S、Ca、Fe,还含有K、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb等金属。图9是颗粒中S、Ca、Fe的元素分布图,S、Ca的分布类似,富集在颗粒物表面,表明S和Ca以某种化合物的形式存在。大气颗粒中S和Ca通常以CaSO₄形式存在。对PIXE能谱分析计算得到S、Ca、Fe的含量之比约为2:1:2,说明颗粒物中不仅含有CaSO₄,还有其他形式的硫酸盐,如硫酸铵等。颗粒物中S的含量高,这与宝山工业区的火力发电燃煤排放有关,对颗粒物进行了micro-PIXE源解析,表明颗粒物来源于燃煤排放。

燃煤电厂飞灰颗粒物的PIXE谱表明飞灰中存在S、Ca、Ti、Fe,EBS谱表明颗粒物中含C、O、Al、Si等轻元素(图10)。元素分布(图11)表明Ca富集,与S和Fe的分布差异很多。对PIXE能谱分析计算得到飞灰中S、Ca、Fe的含量之比约为1:32:2,Ca的含量远高于S和Fe的含量。研究表明^[21],飞灰中主要矿物为含Si、Ca、Na和K的铝硅酸盐

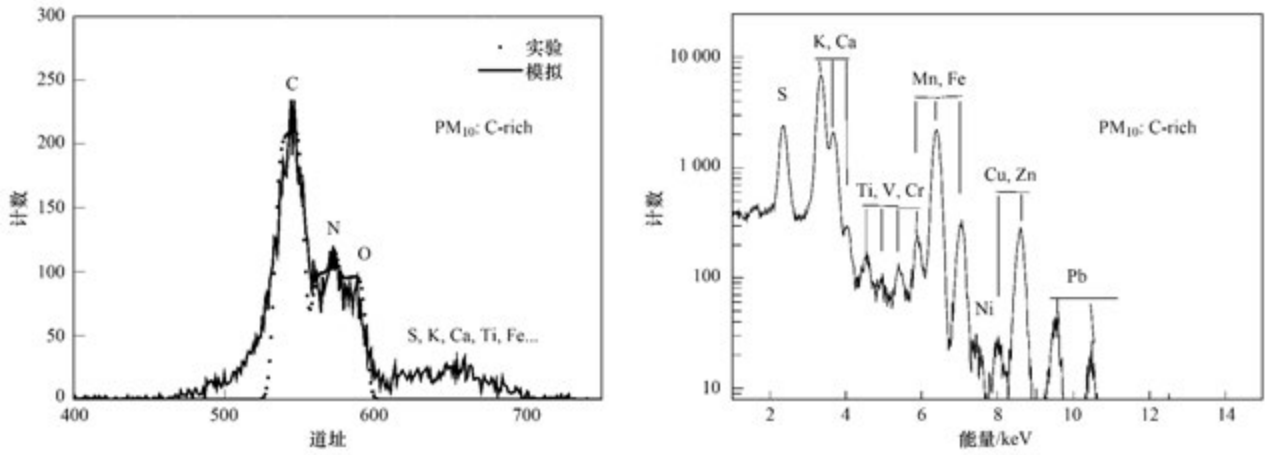


图 8 宝山区含硫颗粒物 PM₁₀ 单颗粒的 EBS 谱和 PIXE 谱

Fig. 8 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single PM₁₀ particle in Baoshan industrial area

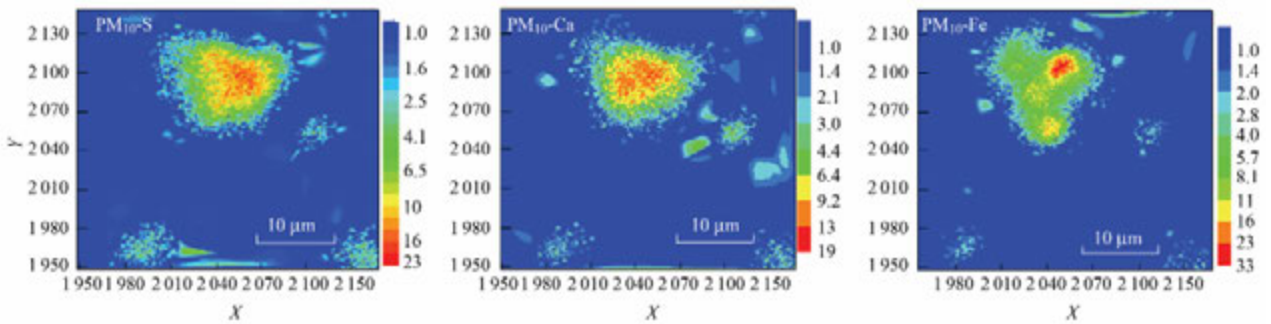


图 9 宝山区含 C 颗粒物中的 S、Ca、Fe 元素 micro-PIXE 分布

Fig. 9 Micro-PIXE distribution of S, Ca and Fe in individual aerosol particle in Baoshan industrial area

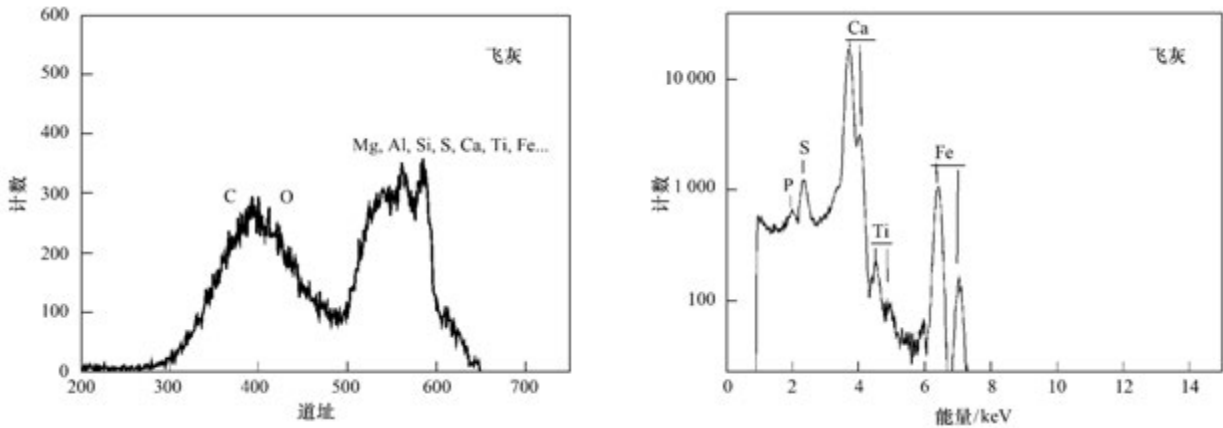


图 10 燃煤飞灰颗粒物的 EBS 谱和 PIXE 谱

Fig. 10 Micro-EBS and micro-PIXE spectra of a single fly ash particle of coal combustion

类矿物, Ca 主要以 CaO 形式存在.

燃煤排放的大气颗粒物元素分布及含量明显不同于排放源颗粒物, 可归因为颗粒物在迁移过程中在大气环境中发生了化学反应. 电厂排放的碱性矿物颗粒排入大气后, 由于水的湿润作用, 颗粒物容易吸附 SO₂ 和大气中的 H₂SO₄ 等, 吸附物和颗粒物发

生化学反应生成硫酸盐, 形成非均质的混合颗粒. 在合适的气象条件下, 当颗粒物在大气停留时间较长, 空气湿度大, 酸性气体浓度高, 这种反应可以深入颗粒物内部, 形成完全均质的混合颗粒. 此外, 燃煤排放颗粒物中的 Fe、Zn、Cr、Mn 等金属元素的催化加速了 SO₂ 向硫酸盐的转化^[22].

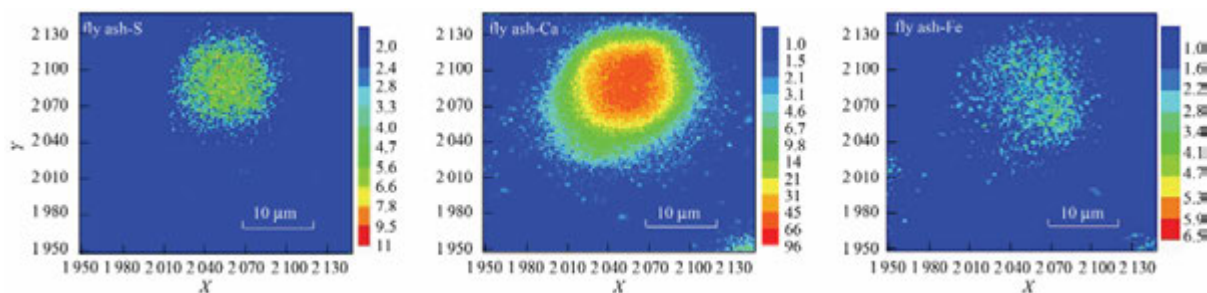


图 11 燃煤飞灰颗粒物中 Ca、S、Fe 元素分布

Fig. 11 Micro-PIXE distribution of S, Ca and Fe in individual fly ash particle of coal combustion

3 结论

碳质成分的测定是有机大气颗粒物研究中一个关键点。利用扫描质子微探针的 EBS 谱,可以直接无损测定单个颗粒物中的碳质成分,结合 PIXE 谱,利用 C/O 比值可以区分有机颗粒物和无机颗粒物。发现燃煤烟尘、燃油烟尘、汽车尾气、柴油公交车尾气等污染源中碳质颗粒物占优,即有机颗粒物多。水泥尘、钢铁工业尘、土壤尘中无机颗粒物占优。中心城区的大气颗粒物中,有机颗粒物占优,而工业区的大气颗粒物中无机颗粒物多。利用 micro-PIXE 得到了大气颗粒物的元素分布图,发现含 Ca 颗粒在大气中发生了硫化反应,使 S 含量升高。本研究结果也表明,质子微探针的 EBS 谱和 PIXE 谱结合,是研究大气颗粒物有机颗粒物及颗粒物化学反应的一个好方法,有助于识别有机颗粒物的来源及评估颗粒物的毒性,有助于研究大气颗粒物的大气化学反应形成过程。

参考文献:

- [1] Gouw J D, Jimenez J L. Organic aerosols in the earth's atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (20): 7614-7618.
- [2] Mauderly J L, Chow J C. Health effects of organic aerosols[J]. *Inhalation Toxicology*, 2008, **20**(3): 257-288.
- [3] Schneidmesser E V, Monks P S, Allan J D, *et al.* Chemistry and the linkages between air quality and climate change [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3856-3897.
- [4] Wang J Z, Ho S S H, Cao J J, *et al.* Characteristics and major sources of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} from Sanya, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **530-531**: 110-119.
- [5] 段凤魁,贺克斌,刘咸德,等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(8): 1-8.
- [6] Cheng Y, He K B, Duan F K, *et al.* Characterization of carbonaceous aerosol by the stepwise-extraction thermal-optical-transmittance (SE-TOT) method[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 551-558.
- [7] Van Malderen H, Hoornaert S, Injuk J, *et al.* Individual particle characterization of Siberian aerosols by micro-PIXE and backscattering spectrometry [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2001, **30** (5): 320-329.
- [8] 芦亚玲,常加敏,赵立宁,等. 庐山地区大气气溶胶单颗粒研究[J]. *中国科技论文*, 2013, **8**(3): 255-259.
- [9] Li W J, Wang T, Zhou S Z, *et al.* Microscopic observation of metal-containing particles from Chinese continental outflow observed from a non-industrial site [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9124-9131.
- [10] Li W J, Shao L Y. Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in northern China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114** (D9), doi: 10.1029/2008JD011285.
- [11] Grime G W. Analysis of individual environmental particles using microPIXE and nuclear microscopy [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1998, **27**: 221-231.
- [12] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles (SAP) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(10): 1900-1905.
- [13] 王广甫,鲁永芳,朱光华. 质子非卢瑟福背散射测量气溶胶样品中氢、碳、氮和氧的含量[J]. *原子能科学技术*, 2007, **41**(5): 628-632.
- [14] 岳伟生,李晓林,李燕,等. 用质子微探针研究上海吴淞空气含铅颗粒物来源[J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(6): 614-617.
- [15] 朱节清,李民乾,毛羽,等. 一台新建成的长焦距扫描质子微探针[J]. *核技术*, 1991, **14**(9): 525-531.
- [16] Mayer M. Improved physics in SIMNRA 7 [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2014, **332**(1): 176-180.
- [17] Nguyen H N, Martinsson B G. Analysis of C, N and O in aerosol collected on an organic backing using internal blank measurements and variable beam size [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2007, **264**(1): 96-102.
- [18] Fang G C, Wu Y S, Chou T Y, *et al.* Organic carbon and elemental carbon in Asia: a review from 1996 to 2006 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(2): 231-237.
- [19] 田柳青,叶代启. 柴油车排气颗粒物的后处理技术[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, **4**(10): 74-77.

- [20] 万天敏, 李晓林, 岳伟生, 等. 基于 Micro-PIXE 能谱的大气单颗粒物污染源模式识别研究[J]. 核技术, 2005, 28(12): 904-908.
- [21] 赵永椿, 张军营, 王宗华, 等. 高钙飞灰的矿物学组成及微区特征研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(8): 1427-1430.
- [22] 丁杰, 朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究[J]. 科学通报, 2003, 48(19): 2005-2013.

欢迎订阅 2016 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年, 由中国科学院主管, 中国科学院生态环境研究中心主办, 是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来, 始终坚持“防治污染, 改善生态, 促进发展, 造福人民”的宗旨, 报道我国环境科学领域内具有创新性高水平, 有重要意义的基础研究和应用研究成果, 以及反映控制污染, 清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行, 并在国内外科技界有较大影响, 被国内外一些重要检索系统收录, 如美国医学索引 MEDLINE; 美国化学文摘 CA; 俄罗斯文摘杂志 AJ; 美国生物学文摘预评 BP; 美国医学索引 IM; 日本科学技术情报中心数据库 JICST; 英国动物学记录 ZR; 剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences; 剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts; 剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等; 国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD); 中文科技期刊数据库(维普); 中国期刊全文数据库(CNKI); 数字化期刊全文数据库(万方); 中国科学引文数据库(CSCD); 中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅, 如有漏订的读者可直接与编辑部联系, 办理补订手续。

《环境科学》2016 年为 16 开本, 120 元/册, 全年 12 期。

国内统一刊号: CN11-1895/X 国际标准刊号: ISSN 0250-3301

国外发行代号: M 205 国内邮发代号: 2-821

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编: 100085

电话: 010-62941102; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn