

基于单颗粒气溶胶质谱仪的香河采暖季前后含铅颗粒物的组成特征研究

杨彬^{1*}, 白晓春¹, 吴华成², 吴健¹, 周卫青², 李朋², 王绿³

1. 国网陕西省电力公司电力科学研究院, 西安 710100

2. 国网冀北电力有限公司电力科学研究院, 北京 100045

3. 国网(西安)环保技术中心有限公司, 西安 710100

摘要:为了研究粒径在0.2—2.0 μm的含铅颗粒物的化学组分和粒径分布特征,运用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)于2017年10月至2018年1月在河北省香河县开展观测活动。通过自适应神经网络算法(ART-2a)对含铅颗粒物进行命名、合并后,主要分为六类:富钾(Pb-K)、元素碳(Pb-EC)、有机碳元素碳(Pb-OCEC)、有机碳(Pb-OC)、金属(Pb-M)和粉尘(Pb-D)颗粒物。采暖前后含铅颗粒均是Pb-K贡献最大(约46%)。由于受到采暖季煤炭燃烧排放增加的影响,Pb-EC颗粒物占比有所增加。该地区含铅颗粒物与硝酸盐的混合程度最高,Pb-OCEC与硫酸盐的混合程度最高。六种不同类型含铅颗粒物的混合态表明:含铅颗粒物主要与硝酸盐混合(>50%),与硫酸盐混合程度最高的是Pb-OCEC,其他均<40%。本文为研究含铅颗粒物在大气中的存在形式和生态健康效应提供了理论依据。

关键词:含铅颗粒;单颗粒气溶胶质谱仪;粒径分布;化学组分;混合状态

Using single particle aerosol mass spectrum (SPAMS) to study chemical characteristics of Pb-containing particles during heating periods in Xianghe

YANG Bin^{1*}, BAI Xiaochun¹, WU Huacheng², WU Jian¹, ZHOU Weiqing², LI Peng², WANG Lü³

1. State Grid Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710100, China

2. State Grid Jibei Electric Power Research Institute, Beijing 100045, China

3. State Grid (Xi'an) Environmental Protection Technology Center Co. Ltd., Xi'an 710100, China

Abstract: Background, aim, and scope Lead is one of the most common toxic metals, which has attracted wide attention because of its serious harm to human health, especially the neurotoxicity to fetuses and infants. In addition, lead in the atmosphere can also affect the ecosystem and climate through dry and wet deposition. Lead particles in the atmosphere are mainly sourced from natural and anthropogenic activities. Since lead-containing gasoline was banned worldwide, the sources and concentrations of lead in the environment have changed greatly. However, reducing lead pollution remains a challenge, determining the source and chemical

收稿日期:2020-09-23; 录用日期:2021-04-03; 网络出版:2021-04-13

Received Date: 2020-09-23; **Accepted Date:** 2021-04-03; **Online first:** 2021-04-13

基金项目:国家电网有限公司总部科技项目(52010118000C)

Foundation Item: Science and Technology Program of State Grid Corporation of China (52010118000C)

通信作者:杨彬, E-mail: yangbin_sgcc@163.com

Corresponding Author: YANG Bin, E-mail: yangbin_sgcc@163.com

引用格式:杨彬,白晓春,吴华成,等.2022.基于单颗粒气溶胶质谱仪的香河采暖季前后含铅颗粒物的组成特征研究[J].*地球环境学报*,13(1): 73–85.

Citation: Yang B, Bai X C, Wu H C, et al. 2022. Using single particle aerosol mass spectrum (SPAMS) to study chemical characteristics of Pb-containing particles during heating periods in Xianghe [J]. *Journal of Earth Environment*, 13(1): 73–85.

composition characteristics of lead in the atmosphere have great significance for controlling lead pollution. In recent years, online single particle mass spectrometry, which can determine the particle size and chemical composition of a large number of particles at a high time resolution, has made a significant contribution to the study of environmental aerosols, and the research results are of great significance for our in-depth understanding the physical and chemical characteristics of lead-containing particles. In this study, SPAMS was used to determine the chemical composition, size distribution and mixing state of lead-containing particles, the contribution of the heating season to lead particle pollution, and provides scientific basis for related departments to carry out lead pollution prevention and control. **Materials and methods** The number concentration of PM_{2.5} in Xianghe were measured by SPAMS, from Oct. 5, 2017 to Feb. 1, 2018. PM_{2.5} mass concentration, relative humidity (RH), SO₂ concentration and NO_x concentration were obtained from the meteorological tower and National Control Station of Xianghe Atmospheric Observatory. We discussed the chemical composition, size distribution and mixing state of lead-containing particles by MATLAB R2014b. In order to explore the influence of heating season on lead particle emission characteristics, our work was divide into the following two stages for analysis: (1) before heating (from 15 : 00 on Oct. 5, 2017 to 23 : 00 on Nov. 14, 2017); (2) after heating (00 : 00 on Nov. 15, 2017 to 23 : 00 on Jan. 31, 2018). **Results** The average mass concentration of PM_{2.5} before and after heating were 77.2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and 102.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, its maximum was 145.0 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and 256.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The relative coefficient between the variation trend of particles number concentration measured by SPAMS and the mass concentration of PM_{2.5} during the observation period was 0.8. The average relative humidity (RH) before and after heating was 52% and 36%, respectively. The average gas concentration before and after heating were similar, only the average O₃ concentration decreased from 8.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ to 0.8 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. According to the natural isotopic abundance of lead, particles with mass charge ratio (*m/z*) in 206, 207 and 208 were defined as lead-containing particles, accounting for 0.8% of the total number of particles. Based on the mass spectrum characteristics of lead-containing particles, six categories were classified by ART-2a method: potassium-rich (Pb-K), elemental carbon (Pb-EC), organic carbon (Pb-OCEC), organic carbon (Pb-OC), metal (Pb-M) and dust (Pb-D) particles. Pb-K particles were the main contribution (larger than 45%) of lead type particles. Lead-containing particles was mainly distributed between 0.5 μm and 1.2 μm . Each particle was exhibited the peak of secondary species, such as nitrate (⁴⁶NO₂⁻, ⁶²NO₃⁻) and sulfate (⁹⁷HSO₄⁻), with different degrees of intensity in the average mass spectra. When RH lowered than 40%, the proportion of all lead particle types were basically stable. With the increase of humidity, except for Pb-D, the proportion of other lead particle types were show different trends. **Discussion** Before and after the heating season, the proportion of Pb-K particles ranged from 45.6% to 46.6%, while the proportion of Pb-EC particles changes significantly, rising from 29.7% to 31.7%, indicating the important contribution of coal combustion to lead particles. The size distribution of Pb combined with carbonaceous component (Pb-EC, Pb-OCEC, Pb-OC) were from fine mode particles and mainly concentrate on <600 nm, Pb combined with other component (Pb-K, Pb-M, Pb-D) were from coarse mode particles and mainly concentrate on >600 nm. The results of mixing state shown that Pb-containing particles are mainly mixed with nitrate, especially Pb-K and Pb-D. The prevalence of nitrate in Pb-containing particles may be due to the formation of lead nitrate particle, which is a ubiquitous mode of existence of lead. Overall, RH has no significant influence on inorganic components of Pb particles, but has a certain degree of influence on organic components. **Conclusions** SPAMS were used to investigate the particle size distribution, chemical composition and mixing characteristics of lead particles in the year 2017 heating season in BTH region. The degree of Pb-OCEC mixing with sulfate was the highest, indicating that carbon particles of organic elements were tend to combined with sulfate. Through the analysis of the relationship between RH and the relative proportions of six types of lead-containing particles, it was found that with the increase of RH, the proportions of sulfate and nitrate in lead-

containing particles changed different, showing that liquid phase reaction promoted the formation of sulfate and contributed to the formation of nitrate to a certain extent. **Recommendations and perspectives** Real-time monitoring of the composition characteristics of metal particles in aerosol particles through SPAMS is of great significance to human health and plays an important role in taking effective measures to control lead pollution.

Key words: lead-containing particles; single particle aerosol mass spectrometer; size distribution; chemical composition; mixed state

铅作为普遍存在的有毒金属之一, 因其严重危害人体健康而被广泛关注 (Barregard et al, 2010; Grandjean and Herz, 2015)。它能够严重危害人的神经系统, 尤其是胎儿和婴幼儿 (Counter et al, 2011)。铅颗粒经呼吸道可进入人体肺部和血液, 以血液作为载体, 在人体内循环、累积 (Nemmar et al, 2002; Oberdörster et al, 2004), 从而对人体造成损伤。流行病学研究表明: 即使铅浓度水平略有升高, 也会导致永久性神经损伤和智商下降, 尤其是儿童 (Canfield et al, 2003; Zou et al, 2003; Schnaas et al, 2006)。据报道, 成年人血压的升高与血铅水平升高有关 (Gennart et al, 1992)。此外, 大气中的铅颗粒还可以通过干湿沉降作用危害生态系统、导致气候变化等 (Cziczo et al, 2009)。

大气中的铅颗粒来源于自然作用和人为活动排放 (Flament et al, 2002), 例如: 道路扬尘、工业排放、煤炭燃烧、垃圾焚烧以及含铅汽油的使用等 (Nriagu, 1989; Pacyna and Pacyna, 2001)。聂瑞丽等 (2001) 认为, 北京大气中铅颗粒物的主要来源中汽车尾气、燃煤和扬尘中铅元素含量分别为 $20.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.033 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中汽车尾气铅含量最高, 是铅污染的一个重要贡献源。此外, Mukaii et al (2001) 在中国哈尔滨、上海、南京等六大城市分析大气中铅同位素丰度比的结果显示: 汽车尾气、燃煤飞灰和工业排放 (尤其是冶炼、冶金工业) 是中国城市铅污染的主要来源。自世界各国广泛禁止含铅汽油的使用后, 铅在环境中的来源和浓度水平发生了极大的改变。法国巴黎大气中铅的主要来源由道路交通变成工业活动, 工业对铅的贡献通常高于 50% (Widory et al, 2004)。美国大气中铅的浓度降低至少 20 倍, 主要的排放源是冶炼、铸造厂和煤炭燃烧 (EPA, 2002)。研究表明: 与未禁止使用含铅汽油之前 (2000 年) 相比, 禁止使用含铅汽油后 (2001 年), 中国道路交通排放

对铅污染的贡献由 80% 降到 5%, 此时, 煤炭燃烧成为铅污染的主要来源, 贡献达到 50% 以上 (Li et al, 2012)。尽管如此, 高浓度的铅仍然广泛存在于大气中。根据 2001—2006 年北京地区总悬浮颗粒 (TSP) 的观测, 发现铅的浓度呈上升趋势 (Okuda et al, 2008)。上海 2002—2003 年冬季 PM_{10} 的气溶胶样品中仍观测到高浓度的铅, 这说明上海大气中的铅微粒主要来自消除含铅汽油后的燃煤 (Zheng et al, 2004; Tan et al, 2006)。煤炭是中国的主要能源, 在过去的二十年中, 煤炭燃烧急剧增加 (Ewing et al, 2010)。根据《中国能源统计年鉴 2009》(国家统计局, 2009), 最大的煤炭消费途径是工业, 其次是电力公用事业和住宅使用。北方城市冬季使用煤炭采暖对空气质量有明显的影响, 大气污染水平显著高于其他季节。有观测表明: 晴天时由采暖引起的大气污染并不严重, 但在多云和阴天的天气条件下, 采暖会引起相当严重的大气污染, 其瞬时粒子数密度可达到 $1600 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-3}$, 并且采暖期增加的主要是亚微米细颗粒 (粒径 $< 1 \mu\text{m}$), 对人体危害较大 (游荣高和任丽新, 1990)。通过分析北京冬季居民取暖季对颗粒物化学组分等的影响的结果表明采暖季亚微米细颗粒物平均浓度水平显著高于采暖前 (约 50%), 同时, 化学组分有明显的差异; 其中, 冬季燃煤排放对颗粒物中的有机物、硫酸盐和氯化物影响最为显著, 而对二次粒子硝酸盐和二次有机气溶胶影响较小 (Wang et al, 2015)。根据 2005—2009 年的排放数据, 由于煤炭消费量高, 铅排放量主要集中在中国东部和中部, 其中排放量最大的山东、河北、山西、河南和江苏这五个地区占总排放量的近 40% (Li et al, 2012)。面对中国城市大气铅污染这样复杂的环境问题, 减少铅污染仍然是一个挑战, 因此, 综合各种技术的优势确定大气中铅的来源对铅污染控制具有重要意义。

铅对人类健康的影响不仅与铅在颗粒物中的

含量有关，而且与其存在的化学形态有更加密切的关系。不同化学形态的铅，其溶解性、移动性和生物效应都有很大的差异。在自然环境中铅主要以 PbSO_4 、 PbCO_3 、 PbS 和 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})$ (Brown et al, 1999)。利用同步辐射 XANES 谱研究上海某隧道 PM_{10} 颗粒物的结果表明交通排放源中铅的存在形式主要以 PbSO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 PbCO_3 为主 (金婵等, 2007)。大气中含铅颗粒的研究主要基于离线滤膜采集和后续的分析。该方式通常只能针对含铅颗粒进行整体分析，无法获得含铅颗粒物上的不同化学组分以及混合状态等特征。Li et al (2003) 采用粒子诱导 X 射线发射 (PIXE) 在上海市开展研究，但 PIXE 测量的单颗粒粒径具有较大的局限性，且只能分析有限数量的单个含铅颗粒 (如 100 个)，不具有较好的统计学意义。近年来，高时间分辨率在线质谱仪的出现解决了大量含铅颗粒的粒径和化学组成测量 (Sullivan and Prather, 2005)。一些研究已经利用其探索大气中含铅颗粒的化学组分、混合状态以及来源等 (Tolocka et al, 2004; Guo et al, 2007; Liu et al, 2007)。Moffet 研究小组于 2006 年在墨西哥开展的研究表明：早晨出现的内部混合有锌、铅、氯的颗粒物主要来自垃圾焚烧 (Moffet et al, 2008)。北京的源解析结果表明：燃烧过程和钢铁工业是铅的主要来源 (Cai et al, 2017)。彭龙等 (2017) 利用单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS) 探讨了广州不同季节含铅颗粒物的分布，认为不同混合状态的含铅颗粒可以来自燃煤、工业以及沙尘。对比华南地区两个站点在 2012 年铅污染事故中的含铅颗粒物的质谱特征均同时含有明显的铅 (Pb^+)、元素碳 (EC_n^\pm)、硫 (S^{2-})、硫酸盐 (SO_4^{2-}) 等信号，认为可能来自于燃煤源的排放 (李梅等, 2015)。以上研究结果对于深入认识含铅颗粒物的物理化学特征具有重要意义。

本研究利用单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS) 测定含铅颗粒物的化学成分和粒径分布，进一步在单颗粒的层面对其质谱特征进行剖析。为了综合分析京津冀地区含铅颗粒在采暖季前后的颗粒类型、化学成分、混合状态和来源，于 2017 年 10 月至 2018 年 1 月在香河大气观测站开展联合观测活动，探讨采暖季对铅颗粒污染的贡献，为相关部门开展铅污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS)

SPAMS 的工作原理和性能已有文献进行了详细阐述，本文简要介绍仪器原理。气溶胶颗粒被 $\text{PM}_{2.5}$ 切割头切割后，经内径为 0.635 cm 的不锈钢管，通过空心的硅胶干燥管，由 0.1 mm 的进样微孔导入到空气动力学透镜，聚焦、形成粒子束，并且逐一进入由波长为 532 nm 的连续双激光粒径测量系统后得到颗粒的空气动力学粒径；同时，颗粒的飞行时间确定了触发波长为 266 nm 紫外脉冲激光的时间，颗粒物被电离后产生的正负离子被双极飞行时间质量分析器分别检测；从而实现了对颗粒物粒径和化学组分的实时、同步测量。为了保证仪器性能稳定和数据质量，观测期间定期使用聚苯乙烯小球 (PSL) 进行粒径校正。SPAMS 测量的粒径范围为 0.2—2.0 μm ，质谱 (m/z) 测量范围为 -250—250 u。

1.2 采样点介绍

本文于 2017 年 10 月 5 日至 2018 年 2 月 1 日在香河大气观测站开展联合观测活动。观测点位于河北省香河县，地势平坦，西北方向距北京约 45 km，东南方向距天津约 75 km，西南方向距廊坊约 30 km (Wang et al, 2020)。该观测点此前用来研究细颗粒物的化学性质 (Sun et al, 2016; Wang et al, 2019)、物理特征 (Ran et al, 2016) 和气候效应 (Liu et al, 2007)。充分说明该观测点可以代表京津冀 (BTH) 地区的气溶胶特性。因此，香河的观测结果可以反映采暖前后区域尺度含铅气溶胶的特征和来源。

1.3 数据分析

观测期间采集到的总颗粒物个数 (测径颗粒) 是 20150795，含有质谱信息的颗粒个数 (打击颗粒) 是 3207869。采集的单颗粒数据基于 MATLAB R2014b 运行的软件包进行处理，搜索 m/z 在 206、207 和 208 有信号的颗粒物，并将其定义为含铅颗粒 (Ma et al, 2016)，共计 25471 个，占含有质谱信息的颗粒个数的 0.8%。随后采用自适应共振神经网络算法 (ART-2a) 对含铅颗粒进行分类 (Song et al, 1999)，学习效率为 0.05，相似度为 0.8，迭代次数为 20。手动根据颗粒物质谱特征的相似性进行命名、合并，最终获得富钾 (Pb-K)、元素碳 (Pb-EC)、有机元素

碳 (Pb-OCEC)、有机碳 (Pb-OC)、金属 (Pb-M) 和粉尘 (Pb-D) 型六种含铅颗粒物类型, 占含铅颗粒总数的 95% 以上。PM_{2.5} 质量浓度、相对湿度 (RH)、SO₂ 浓度、NO_x 浓度的数据来自国控站和香河大气观测站的气象塔。

2 结果与讨论

2.1 含铅颗粒的数浓度分布

观测期间共采集到 3207869 个含有质谱信息的颗粒, 其中含铅颗粒物占 0.8%。本研究将观测期间的数据分为两个阶段进行讨论: (1) 采暖前 (2017 年 10 月 5 日 15:00 至 2017 年 11 月 14 日 23:00), PM_{2.5} 平均质量浓度为 77.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值为 145.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。(2) 采暖后 (2017 年 11 月 15 日 00:00 至 2018 年 1 月 31 日 23:00), PM_{2.5} 平均质量浓度 102.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值为

256.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。图 1 中观测期间 SPAMS 所测得的颗粒物的数浓度变化趋势与 PM_{2.5} 质量浓度基本一致, 其相关性为 0.78, 说明 SPAMS 能够较好地反映气溶胶颗粒物的变化特征。采暖前 RH 平均值为 52%, 显著高于采暖后的平均值 (36%)。采暖前后气体的平均浓度变化不大, 只有 O₃ 的平均浓度由采暖前的 8.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到采暖后的 0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

在 10 月 14 日 12:00 检测到的含铅颗粒物最高 (245 个· h^{-1}), 占到总颗粒个数 (1356 个· h^{-1}) 的 5.5%; 在 1 月 26 日 08:00, 检测到的含铅颗粒物为 183 个· h^{-1} , 占到总颗粒个数 (5764 个) 的 3.2%。含铅颗粒与总颗粒个数的变化趋势基本一致, 其相关系数为 $R=0.46$, 表明此次观测到的含铅颗粒物能够基本反应该地区的铅污染特征, 同时污染程度的增加还会引起含铅颗粒物的上升。

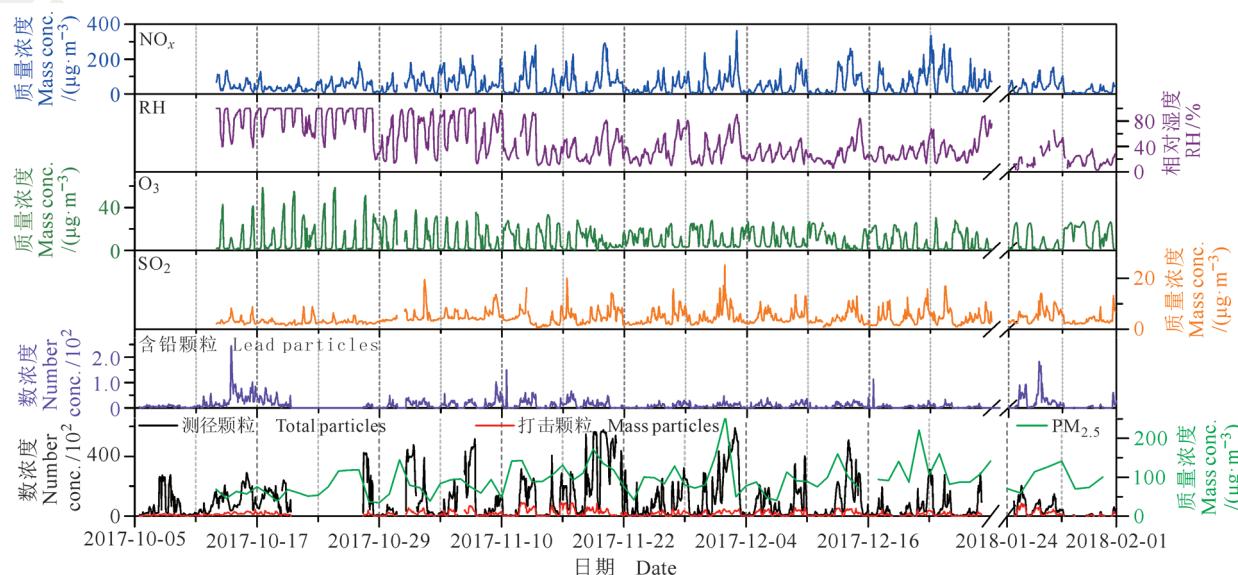


图 1 气体 (SO₂、NO_x、O₃) 和 PM_{2.5} 质量浓度、相对湿度、SPAMS 测到的颗粒 (测径颗粒)、含质谱信息颗粒 (打击颗粒) 和含铅颗粒的时间序列图

Fig. 1 Time series of pollution gaseous (SO₂, NO_x, O₃) and PM_{2.5} mass concentration, relative humidity (RH), SPAMS measurement of total particles, mass particles and lead particles

本研究中含铅颗粒物的占比低于 Ma et al (2016) 在 2011 年北京地区春季的观测结果, 其对不同天气情况 (晴朗、霾天和沙尘天气) 分析了含铅颗粒物占总颗粒物的百分比分别为 4.2%—5.3%、21.8%—22.7%、3.2%。2007 年上海地区夏季含铅颗粒占总颗粒的 3% (Zhang et al., 2009), 高于本研究结果。彭龙等 (2017) 于 2015—2016 年春季研究广州不同季节的含铅颗粒

物的占比是 1.0% (春季)、3.6% (夏季), 夏季占比较高是因为在此期间出现了较严重的铅污染事件, 该研究结果与本文比较接近。随着年度变化, 含铅颗粒物的占比在全国范围内有一定程度的降低 (邹天森等, 2015), 说明全国经过一系列的污染控制措施, 有效地改善了大气质量。

由图 2a 可知, 含铅颗粒的粒径主要分布在 0.5—1.2 μm 。不同种类的含铅颗粒物粒径主要分

布范围略有差异。Pb-K 颗粒的峰值是 540 nm，分布范围是 400—1000 nm；Pb-EC 颗粒的峰值是 480 nm，主要分布在<800 nm，Pb-OCEC 和 Pb-OC 颗粒的峰值分别是 480 nm 和 500 nm，主要分布范围是 400—800 nm；Pb-M 和 Pb-D 颗粒的峰值分别是 520 nm 和 540 nm，主要分布范围是 400—1200 nm。相对占比与粒径的关系（图 2b）说明了 Pb-K 颗粒在>500 nm 时的占比是最高的，

而 Pb-EC 和 Pb-OCEC 的占比以<500 nm 为主，Pb-M 的粒径分布范围较广，在 600—1000 nm 的占比相差不大 ($14.3\% \pm 3.5\%$)，数浓度较低的 Pb-OC 和 Pb-D 颗粒的占比分别以<600 nm 和 >600 nm 为主。Pb-D 颗粒的粒径分布情况与文献中关于土壤悬浮液颗粒物粒径分布的报道基本一致，反映了以粉尘为主要来源的粗模态颗粒物。

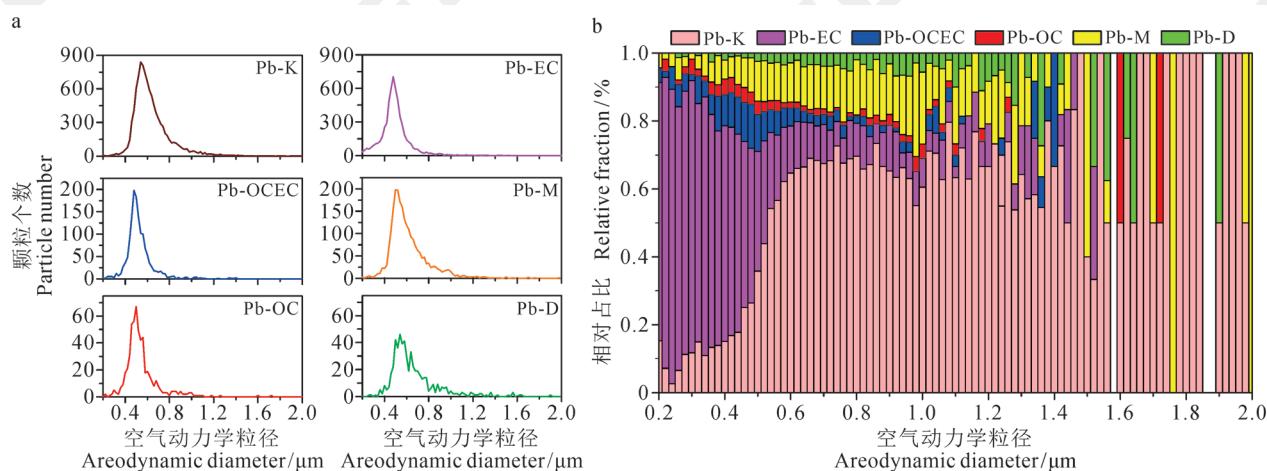


图 2 不同类型的含铅颗粒的粒径分布图
Fig. 2 Particle size distribution of different types of lead-containing particles

2.2 含铅颗粒的主要化学组分和占比

图 3 为采暖前后不同类型含铅颗粒物的占比。对比采暖前后，SPAMS 测得的含铅颗粒物均以 Pb-K 占比最高，分别为 46.6% 和 45.6%；其次是 Pb-EC，分别占总颗粒数的 29.7% 和 31.7%；再次是 Pb-M，占比分别为 11.4% 和 10.8%；Pb-OCEC 占比分别为 7.0% 和 6.5%；最后是占比均较小的有机碳和粉尘颗粒。相较采暖前，采暖后期六类含铅颗粒物的占比有较明显的变化，其中：Pb-K 降低了 1.0%，Pb-M 降低了 0.6%，Pb-OCEC 降低了 0.5%，Pb-OC 降低了 0.6%；Pb-EC 上升了 2.0%，Pb-D 上升了 0.6%。采暖期间煤炭燃烧增加，对 Pb-EC 和 Pb-D 的贡献高于其他类型颗粒物。

图 4 是本文观测期间六类含铅颗粒物的平均质谱图，均出现不同强弱程度的硝酸盐 ($^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$)、硫酸盐 ($^{97}\text{HSO}_4^-$) 等二次物种的质谱信号峰。相较其他四类颗粒物的负谱图，Pb-K 和 Pb-D 中几乎没有 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的信号（相对峰面积

<0.05 ）。Pb-EC 和 Pb-M 颗粒中的 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 信号强度明显低于 $^{62}\text{NO}_3^-$ ，而 Pb-OC 和 Pb-OCEC 颗粒的 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 信号强度与 $^{62}\text{NO}_3^-$ 相当，进一步表明 OC 与 OCEC 颗粒更富含硫酸盐（周静博等，2015），而 EC 和其他无机组分更倾向与硝酸盐混合（Li et al., 2019）。

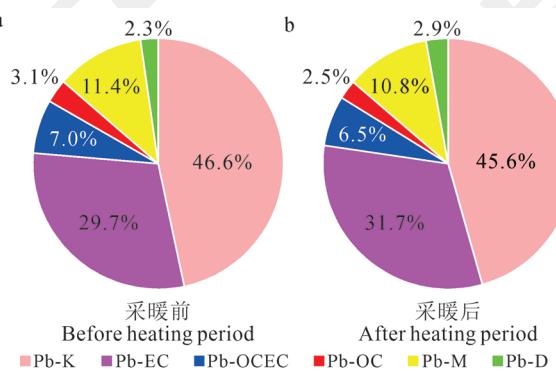


图 3 采暖期前 (a)、后 (b) 六种含铅颗粒的占比
Fig. 3 The proportion of six types of lead-containing particles before (a) and after (b) heating period

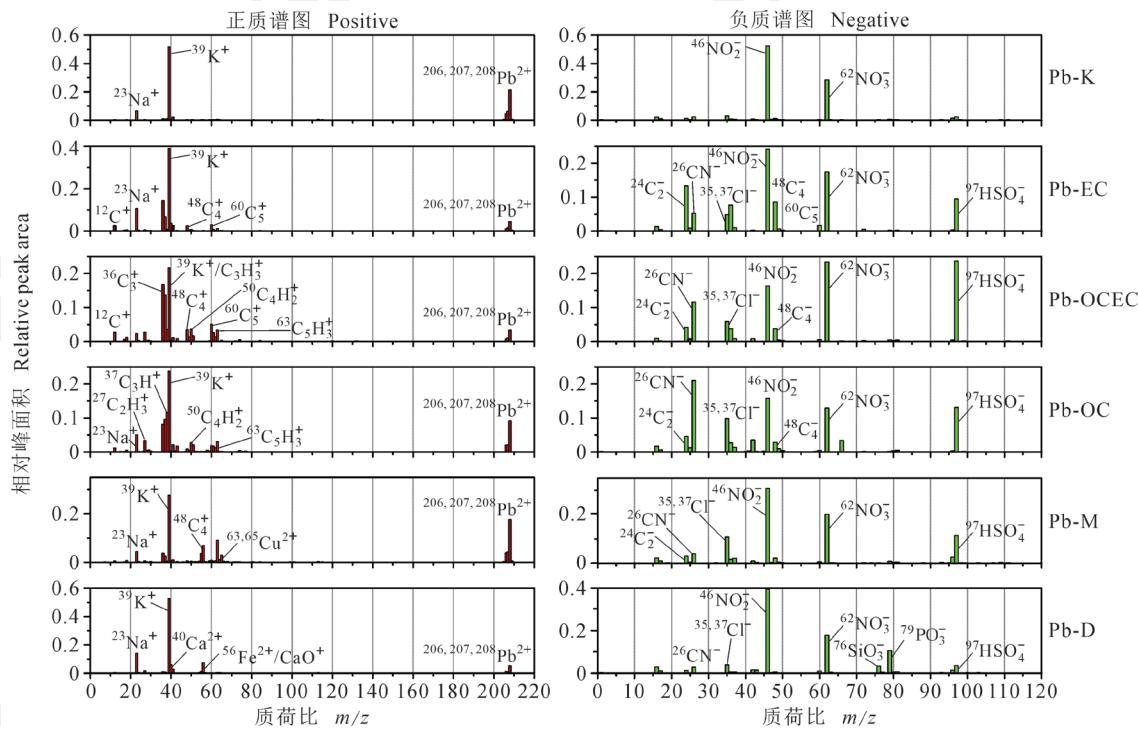


图4 观测期间六种不同类型 (Pb-K、Pb-EC、Pb-OCEC、Pb-OC、Pb-M 和 Pb-D) 的含铅颗粒物的平均质谱图

Fig. 4 The average mass spectra of Pb-K, Pb-EC, Pb-OCEC, Pb-OC, Pb-M and Pb-D particles during the whole observation periods

富钾类含铅颗粒物 (Pb-K) 的正谱图中 $^{23}\text{Na}^+$ 和 $^{39}\text{K}^+$ 的信号峰非常强, 除了 $^{206,207,208}\text{Pb}^{2+}$ 之外, 其他正离子的信号很弱甚至没有; 负谱图中 $^{46}\text{NO}_2^-$ 的相对峰面积高于 $^{62}\text{NO}_3^-$ 。元素碳类含铅颗粒物 (Pb-EC) 的正谱图含 $^{23}\text{Na}^+$ 和 $^{39}\text{K}^+$ 以及明显的碳簇离子峰 ($^{36}\text{C}_3^+$ 、 $^{48}\text{C}_4^+$ 和 $^{60}\text{C}_5^+$) , 负谱图有显著的 $^{24}\text{C}_2^-$ 、 $^{36}\text{C}_3^-$ 、 $^{48}\text{C}_4^-$ 和 $^{60}\text{C}_5^-$ 信号峰, 并且 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 和 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的相对峰面积较高。元素碳颗粒主要来自化石燃料或生物质等不完全燃烧 (康苏花等, 2014)。有机碳颗粒类含铅颗粒物 (Pb-OC) 正谱图中主要有 $^{23}\text{Na}^+$ 和 $^{39}\text{K}^+$ 以及一系列的碳氢离子碎片峰 (如: $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 、 $^{37}\text{C}_3\text{H}^+$ 、 $^{50}\text{C}_4\text{H}_2^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 和 $^{63}\text{C}_5\text{H}_3^+$ 等), 负谱图中 $^{26}\text{CN}^-$ 、 $^{35,37}\text{Cl}^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的信号峰最显著, 与其他颗粒类型不同的是, 负谱图中 $m/z=66$ 位置的信号峰特别明显。元素有机碳类含铅颗粒物 (Pb-OCEC) 正谱图中同时含有显著的元素碳和有机碳的特征峰, 如 $^{12}\text{C}^+$ 、 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 、 $^{36}\text{C}_3^+$ 、 $^{37}\text{C}_3\text{H}^+$ 、 $^{48}\text{C}_4^+$ 、 $^{50}\text{C}_4\text{H}_2^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 、 $^{60}\text{C}_5^+$ 和 $^{63}\text{C}_5\text{H}_3^+$ 以及芳香烃类化合物, m/z 在 51、63、77 和 91 有信号 (Chen et al, 2017); 负谱图中的 $m/z=46$ 、 -62 和 -97 的离子峰最为显著, 除此之外, 含有 $\text{C}_{n(1-5)}^-$ 和 Cl^- 的信号。有结果表明:

OCEC 的来源是易 / 半挥发性有机物在大气中经过光化学氧化反应后, 凝结在 EC 表面, 完成从气相到颗粒相的转化 (Guo et al, 2012)。金属类含铅颗粒物 (Pb-M) 正谱图含有显著的 Na^+ 、 K^+ 信号峰以及 $^{55}\text{Mn}^{2+}$ 、 $^{56}\text{Fe}^{2+}$ 、 $^{63,65}\text{Cu}^{2+}$ 和 $^{64,66,68}\text{Zn}^{2+}$ 等重金属; 从负谱图中可以看到 $^{35,37}\text{Cl}^-$ 、 $^{46}\text{NO}_2^-$ 、 $^{62}\text{NO}_3^-$ 、 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 的信号峰较显著。粉尘类含铅颗粒物 (Pb-D) 正谱图中含有 $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{2+}$ 、 $^{56}\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}^+$ 等明显的地壳元素 (周静博等, 2017) , 在负质谱图中出现较强的硅酸盐 ($^{76}\text{SiO}_3^-$) 、磷酸盐 ($^{79}\text{PO}_3^-$) 及二次组分硝酸盐和硫酸盐的信号峰, 其中亚硝酸盐 ($^{46}\text{NO}_2^-$) 的信号最为显著, 相对峰面积达到 0.4, 而硫酸盐的信号峰很弱 (<0.05)。一般认为, 粉尘颗粒主要来源于道路或建筑扬尘。

2.3 不同类型含铅颗粒物的混合状态

图5为观测期间六种类型的含铅颗粒物与无机组分和有机组分的混合状态, 无机组分是指硝酸盐 ($^{62}\text{NO}_3^-$)、硫酸盐 ($^{97}\text{HSO}_4^-$)、氯盐 ($^{35,37}\text{Cl}^-$)、铵盐 ($^{18}\text{NH}_4^+$) ; 有机组分为 $^{43}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 。图中每个色块表示含有相应化学组分的该类颗粒物个数在该类总颗粒物个数中的占比, 不同颜色代表占比

值的大小。结果显示：六种含铅颗粒物均主要与硝酸盐混合，其中 Pb-K 和 Pb-D 与硝酸盐混合程度在 80% 以上，与其他四种含铅颗粒物混合程度在 50% 以上。与硫酸盐混合程度最低的是 Pb-K 和 Pb-D，分别为 13.4% 和 15.4%；较高的是与有机组分（Pb-OCEC 和 Pb-OC）的混合，分别为 64.9% 和 42.2%，与 Pb-EC 和 Pb-M 的混合程度分别为 31.8% 和 34.5%。与铵盐混合程度最高的是 Pb-OCEC（30.3%），其次是 Pb-M（14.7%）、Pb-OC（13.0%）和 Pb-EC（12.9%）。与有机物混合程度最强的是 Pb-OCEC 和 Pb-OC，分别为 29.0% 和 40.5%。与氯化物混合程度最强的是 Pb-EC 和 Pb-M，占比达到 38.8% 和 38.1%，其次是 Pb-OC，占比为 31.9%。由此可见，与硝酸盐混合程度最强的 Pb-K 和 Pb-D 与其他的组分混合程度均偏低，Pb-D 与氯化物的混合程度略高，可能是因为都来自于地壳元素，与硝酸盐混合程度高是在大气的光化学反应过程中通过非均相作用形成的硝酸盐，凝结在粉尘颗粒表面。铵盐和硫酸盐更倾向于与有机碳混合；代表一次组分的氯化物在 Pb-EC 和 Pb-M 中占比最高，表明其老化程度低于其他颗粒物。

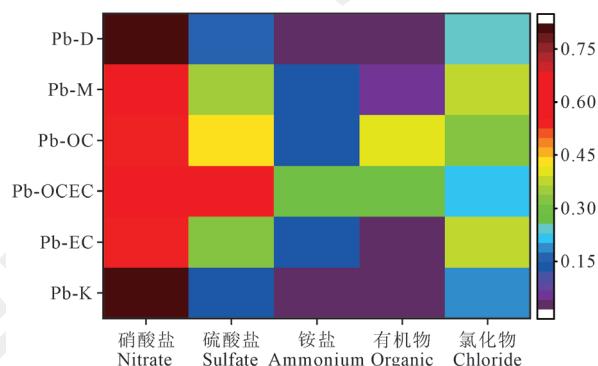


图 5 六种不同类型含铅颗粒物与无机离子和有机组分的混合状态

Fig. 5 The mixing state of six types of lead-containing particles with inorganic ions and organic components

在 Pb-OCEC 中与硫酸盐和铵盐混合程度相对其他颗粒物较高是因为气体前体物（如 SO_2 ）可以在颗粒物表面发生非均相氧化反应后形成硫酸盐，而液相环境中， NH_3 的中和作用也至关重要（Cheng et al., 2016）。本研究中硝酸盐的普遍存在可能是因为能够与铅形成硝酸铅颗粒物，硝酸铅是铅元素普遍存在的一种形式；在大气中，气

态硝酸易与含铅、钾类的颗粒物发生非均相反应，形成颗粒态的硝酸盐。

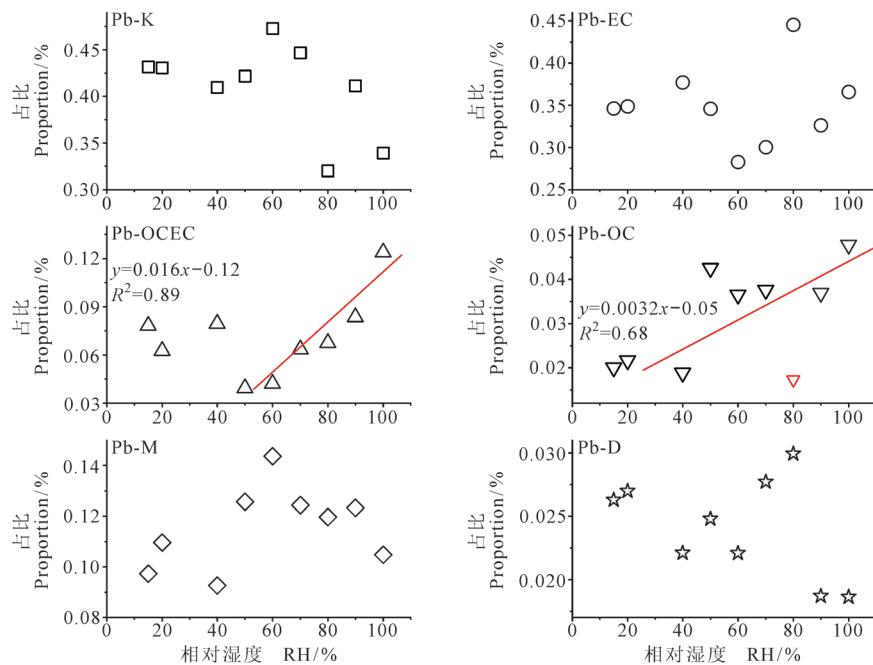
2.4 不同湿度下含铅颗粒物的特征

为了进一步探讨 RH 对不同类型含铅颗粒物的影响，分析了观测期间不同含铅颗粒物的相对贡献随 RH 的变化趋势。根据图 6， $\text{RH} < 40\%$ 时，各种含铅颗粒物的相对占比基本保持稳定，随着湿度的增强，除了 Pb-D 基本保持不变，其他不同的含铅颗粒物呈现不同的变化趋势。当 $\text{RH} > 40\%$ 时，Pb-K、Pb-M 和 Pb-OC 的占比开始增加，而 Pb-EC 和 Pb-OCEC 下降；当 RH 为 60% 时，Pb-K 和 Pb-M 的占比升到最高，随后 Pb-K 开始下降，而 Pb-M 基本保持稳定，Pb-EC 和 Pb-OCEC 降到最低，随后开始上升。总体上，含铅颗粒物中除了 Pb-OC 和 Pb-OCEC 比重随湿度的变化，其他颗粒物并没有较显著的变化规律，反映了湿度对含铅颗粒类型中的无机组分并没有明显的影响，而对有机组分具有一定影响。图 6 中 Pb-EC 与 RH 没有明显的相关性，含铅颗粒中 Pb-OC 和 Pb-OCEC 与 RH 呈显著相关，在 RH 小于 50% 时，Pb-OCEC 基本保持不变，当 RH 高于 50% 时，其与 RH 呈正相关，相关系数 (R^2) 为 0.89；含铅颗粒中 Pb-OC 随着 RH 的升高，基本呈现逐渐上升的趋势，其相关系数 (R^2) 为 0.68。这说明 RH 的不同在一定程度上会影响含铅颗粒物中包裹物的有机化学组分（彭龙等，2017）。此外，饱和烃和挥发性有机化合物（VOCs）通过液相反应会形成更多的有机物（Sullivan and Prather, 2007；Huang et al., 2014），附着在含铅颗粒物上也会使得含铅颗粒物中有机组分占比随着湿度的升高而增加。图 7 中，铅颗粒中铁（Fe）、硝酸盐和硫酸盐均与 RH 呈正相关，其相关系数

(R^2) 分别为：0.77、0.81 和 0.92，说明高湿度下的非均相液相反应用于硝酸盐 ($61\% \rightarrow 87\%$) 和硫酸盐 ($28\% \rightarrow 46\%$) 气溶胶的形成具有重要作用。而 O_3 与 RH 呈负相关；前体物 SO_2 浓度先随 RH 的上升而升高，在 RH 为 50% 时达最高 ($6.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)，之后开始快速下降（最低为 $2.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ），可能是由于湿度的增高使得更多的 SO_2 参与液相反应，生成更多的硫酸盐气溶胶；而此时，铅颗粒中的 Fe 组分也呈上升趋势（约 1% 上升到约 3%），说明铁在硫酸盐气溶胶生成的过程中扮演着重要的角色。有报道称在高湿度

下, 气态前体物 SO_2 在氧化剂 (O_3 、 NO_x 等) 和催化剂 (Fe 等) 的作用下会发生非均相氧化反应生成更多的硫酸盐气溶胶 (李佳耘, 2016; 蒋琳等, 2017), 这可能是引起与硫酸盐混合程度更高的原因。

的 Pb-OC (42.2%)、Pb-OCEC (64.9%) 和 Pb-M (34.5%) 的贡献上升的原因, 尤其是 Pb-OCEC 在 RH 由 60% 逐渐升高的过程中呈线性增长, 而 Pb-EC 和 Pb-M 的变化相对稳定。



红色三角形表示数据明显偏离线性关系, 拟合时未考虑。

The red triangle indicates the data deviates significantly from the linear relationship and is omitted in linear fitting.

图 6 六种不同类型含铅颗粒物与 RH 的关系

Fig. 6 The relationship between six types of lead-containing particles and RH

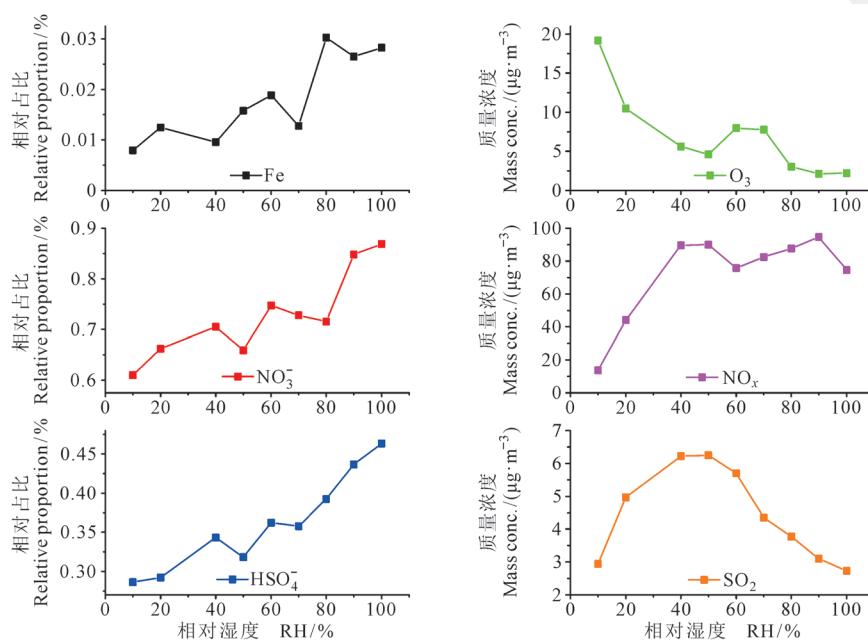


图 7 金属铁 (Fe)、硝酸盐 (NO_3^-)、硫酸盐 (HSO_4^-)、臭氧 (O_3)、氮氧化物 (NO_x) 和二氧化硫 (SO_2) 与相对湿度 (RH) 的关系图

Fig. 7 The relationship between the relative proportion of Fe, NO_3^- , HSO_4^- in total particles, the mass concentration of O_3 , NO_x , SO_2 and RH

综上,本研究中 RH 从 50% 升高的过程中, SO₂ 浓度显著降低,与硫酸盐混合程度高的含铅颗粒类型的相对贡献相对升高,表明 RH 增加有利于硫酸盐的形成,且 RH 高于 80% 时硫酸盐生成率较高。一般认为, NO_x 是硝酸盐的重要前体物, 颗粒物中硝酸盐的生成受到温度和湿度的共同影响(徐鹏, 2017)。由图 6 可知, 随着 RH 增加(高于 40%),与硝酸盐混合程度高的含铅颗粒物(Pb-K)的占比也同样增加,说明 RH 有助于 NO_x 转变为硝酸盐的过程,对硝酸盐形成有一定的贡献(Wang et al, 2009),但是当 RH 继续升高时(高于 70%),与硝酸盐混合程度高的颗粒物的贡献开始下降,此时可能受到温度和光化学反应(O₃ 浓度很低, <3 μg·m⁻³)的限制。

3 结论

本研究采用 SPAMS 探究 2017 年采暖季京津冀地区含铅颗粒的粒径分布、化学组分和混合态特征。根据铅的天然同位素丰度,将质荷比(*m/z*)在 206、207、208 具有质谱信号的粒子定义为含铅颗粒,其占大气中所测含有质谱信息颗粒个数的 0.8%。根据含铅颗粒物的质谱特征,通过 ART-2a 的方法将其分为六大类:富钾(Pb-K)、元素碳(Pb-EC)、有机碳元素碳(Pb-OCEC)、有机碳(Pb-OC)、金属(Pb-M)和粉尘(Pb-D)颗粒。采暖季前后富钾颗粒是含铅颗粒的主要贡献者,占总含铅颗粒的 45.6% 到 46.6%,而占比变化较明显的是元素碳颗粒,由 29.7% 上升到 31.7%,说明了煤炭燃烧对铅颗粒的重要贡献。含铅颗粒物与硝酸盐的混合程度最高,只有 Pb-OCEC 与硫酸盐的混合与其相当,说明了有机元素碳颗粒易与硫酸盐结合。通过分析 RH 分别与六种含铅颗粒物的相对占比之间的关系,发现随 RH 的升高,富含硫酸盐和硝酸盐的含铅颗粒的占比变化趋势不同,表明液相反应对硫酸盐的生成有促进作用,同时对硝酸盐形成有一定的贡献。通过 SPAMS 实时监测气溶胶颗粒物中的金属颗粒的组分特征,对人体健康影响具有重要意义,对采取有效措施控制铅污染具有重要作用。

参考文献

国家统计局. 2009. 中国能源统计年鉴 2009 [M]. 北京: 中国统计出版社. [National Bureau of Statistics. 2009. China energy statistical yearbook 2009 [M]. Beijing: China

- Statistics Press.]
- 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 2017. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析[J]. 中国环境科学, 37(10): 3601–3610. [Jiang L, Zhu B, Wang H L, et al. 2017. Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 37(10): 3601–3610.]
- 金婵, 李玉兰, 张桂林, 等. 2007. 用同步 XANES 谱研究交通来源颗粒物中铅的化学种态[C]// 2007 年全国铅污染监测与控制治理技术交流研讨会论文集. 北京: 中国环境科学学会: 17–22. [Jin C, Li Y L, Zhang G L, et al. 2007. The speciation of lead in PM₁₀ from traffic sours by XANES spectroscopy [C]// Proceedings of national lead pollution monitoring and control technology exchange seminar. Beijing: Chinese Society for Environmental Sciences: 17–22.]
- 康苏花, 李会来, 杨丽杰, 等. 2014. 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, 31(6): 531–536. [Kang S H, Li H L, Yang L J, et al. 2014. Carbon fraction analysis of different gradients of atmospheric particles in Shijiazhuang City [J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 31(6): 531–536.]
- 李佳耘. 2016. 北京秋冬季节亚微米气溶胶化学组分对比和 APEC 个例研究[D]. 兰州: 兰州大学. [Li J Y. 2016. Chemical characterization of submicron aerosols in Beijing and a typical case of APEC [D]. Lanzhou: Lanzhou University.]
- 李梅, 毕燕茹, 黄正旭, 等. 2015. 在线单颗粒气溶胶质谱在大气重金属铅污染事故中的应用研究[J]. 中国环境监测, 31(6): 118–124. [Li M, Bi Y R, Huang Z X, et al. 2015. Application of on-line single particle aerosol mass spectrometry on atmospheric lead pollution accidents [J]. *Environmental Monitoring in China*, 31(6): 118–124.]
- 聂瑞丽, 罗海江, 赵承义, 等. 2001. 北京市大气污染动态变化的树木年轮分析[J]. 中国环境监测, 17(4): 20–24. [Nie R L, Luo H J, Zhao C Y, et al. 2001. Tree ring analysis of the dynamic variation of air pollution in Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 17(4): 20–24.]
- 彭龙, 林钦浩, 阳宇翔, 等. 2017. 运用单颗粒气溶胶质谱技术表征广州市大气含铅颗粒的污染特征[J]. 地球

- 化学, 46(6): 538–545. [Peng L, Lin Q H, Yang Y X, et al. 2017. Characterization of atmospheric lead-containing particles in Guangzhou, China, by single particle aerosol mass spectrometry [J]. *Geochimica*, 46(6): 538–545.]
- 徐鹏. 2017. 北京城区亚微米气溶胶特征及其有机气溶胶的来源解析 [D]. 重庆: 西南大学. [Xu P. 2017. Characterization of submicron aerosol and source apportionment of organic aerosol in urban area of Beijing [D]. Chongqing: Southwest University.]
- 游荣高, 任丽新. 1990. 北京采暖期间和采暖期前大气气溶胶物理特性的对比研究 [J]. 大气科学, 14(3): 354–363. [You R G, Ren L X. 1990. Comparative studies of the physical characteristics of atmospheric aerosols during and before the coal heating period in Beijing [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 14(3): 354–363.]
- 周静博, 任毅斌, 洪纲, 等. 2015. 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 [J]. 环境科学, 36(11): 3972–3980. [Zhou J B, Ren Y B, Hong G, et al. 2015. Characteristics and formation mechanism of a multi-day haze in the winter of Shijiazhuang using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) [J]. *Environmental Science*, 36(11): 3972–3980.]
- 周静博, 张强, 戴春岭, 等. 2017. 基于单颗粒质谱技术的石家庄冬春季气溶胶成分特征及混合状态研究 [J]. 安全与环境学报, 17(2): 707–713. [Zhou J B, Zhang Q, Dai C L, et al. 2017. Analysis and investigation of the composition features and mixing status of aerosol in Shijiazhuang in winter and spring based on the single particle aerosol mass spectrometer [J]. *Journal of Safety and Environment*, 17(2): 707–713.]
- 邹天森, 张金良, 陈昱, 等. 2015. 中国部分城市空气环境铅含量及分布研究 [J]. 中国环境科学, 35(1): 23–32. [Zou T S, Zhang J L, Chen Y, et al. 2015. Contents and distribution characteristics of atmospheric lead in urban China [J]. *China Environmental Science*, 35(1): 23–32.]
- Barregard L, Fabricius-Lagging E, Lundh T, et al. 2010. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: impact of different exposure sources [J]. *Environmental Research*, 110(1): 47–54.
- Brown G E Jr, Foster A L, Ostergren J D. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3388–3395.
- Cai J, Wang J D, Zhang Y J, et al. 2017. Source apportionment of Pb-containing particles in Beijing during January 2013 [J]. *Environmental Pollution*, 226: 30–40.
- Canfield R L, Henderson C R Jr, Cory-Slechta D A, et al. 2003. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microg per deciliter [J]. *The New England Journal of Medicine*, 348(16): 1517–1526.
- Chen Y, Yang F M, Mi T, et al. 2017. Characterizing the composition and evolution of urban particles in Chongqing (China) during summertime [J]. *Atmospheric Research*, 187: 84–94.
- Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, et al. 2016. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2(12): e1601530. DOI: 10.1126/sciadv.1601530.
- Counter S A, Buchanan L H, Ortega F, et al. 2011. Assessment of auditory brainstem function in lead-exposed children using stapedius muscle reflexes [J]. *Journal of the Neurological Sciences*, 306(1/2): 29–37.
- Cziczo D J, Stetzer O, Worrigen A, et al. 2009. Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead [J]. *Nature Geoscience*, 2(5): 333–336.
- EPA. 2002. Latest findings on national air quality: 2002 status and trends [R]. Carolina: United States Environmental Protection Agency.
- Ewing S A, Christensen J N, Brown S T, et al. 2010. Pb isotopes as an indicator of the Asian contribution to particulate air pollution in urban California [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(23): 8911–8916.
- Flament P, Bertho M L, Deboudt K, et al. 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 296(1/2/3): 35–57.
- Gennart J P, Buchet J P, Roels H, et al. 1992. Fertility of male workers exposed to cadmium, lead, or manganese [J]. *American Journal of Epidemiology*, 135(11): 1208–1219.
- Grandjean P, Herz K T. 2015. Trace elements as paradigms of developmental neurotoxicants: lead, methylmercury and arsenic [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31: 130–134.
- Guo S, Hu M, Guo Q F, et al. 2012. Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing,

- China [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(18): 9846–9853.
- Guo X Y, Zhao W W, Huang M Q, et al. 2007. Single particle analysis of soil dust by aerosol time-of-flight laser mass spectrometry [J]. *Optica Applicata*, 37(3): 229–235.
- Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 514(7521): 218–222.
- Li L, Wang Q Y, Zhang X, et al. 2019. Characteristics of single atmospheric particles in a heavily polluted urban area of China: size distributions and mixing states [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 26(12): 11730–11742.
- Li Q, Cheng H G, Zhou T, et al. 2012. The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990—2009 [J]. *Atmospheric Environment*, 60: 1–8.
- Li X, Zhu J, Guo P, et al. 2003. Preliminary studies on the source of PM₁₀ aerosol particles in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 210: 412–417.
- Liu J, Xia X, Wang P, et al. 2007. Significant aerosol direct radiative effects during a pollution episode in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 34(23): L23808. DOI: 10.1029/2007GL030953.
- Ma L, Li M, Huang Z X, et al. 2016. Real time analysis of lead-containing atmospheric particles in Beijing during springtime by single particle aerosol mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 154: 454–462.
- Moffet R C, de Foy B, Molina L T, et al. 2008. Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16): 4499–4516.
- Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. 2001. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(6): 1064–1071.
- Nemmar A, Hoet P H M, Vanquickenborne B, et al. 2002. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans [J]. *Circulation*, 105(4): 411–414.
- Nriagu J O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals [J]. *Nature*, 338(6210): 47–49.
- Oberdörster G, Sharp Z, Atudorei V, et al. 2004. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain [J]. *Inhalation Toxicology*, 16(6/7): 437–445.
- Okuda T, Katsuno M, Naoi D, et al. 2008. Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006 [J]. *Chemosphere*, 72(6): 917–924.
- Pacyna J M, Pacyna E G. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide [J]. *Environmental Reviews*, 9(4): 269–298.
- Ran L, Deng Z Z, Wang P C, et al. 2016. Black carbon and wavelength-dependent aerosol absorption in the North China Plain based on two-year aethalometer measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 142: 132–144.
- Schnaas L, Rothenberg S J, Flores M F, et al. 2006. Reduced intellectual development in children with prenatal lead exposure [J]. *Environmental Health Perspectives*, 114(5): 791–797.
- Song X H, Hopke P K, Fergenson D P, et al. 1999. Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural network, ART-2A [J]. *Analytical Chemistry*, 71(4): 860–865.
- Sullivan R C, Prather K A. 2005. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation [J]. *Analytical Chemistry*, 77(12): 3861–3885.
- Sullivan R C, Prather K A. 2007. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(23): 8062–8069.
- Sun Y L, Jiang Q, Xu Y S, et al. 2016. Aerosol characterization over the North China Plain: haze life cycle and biomass burning impacts in summer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(5): 2508–2521.
- Tan M G, Zhang G L, Li X L, et al. 2006. Comprehensive study of lead pollution in Shanghai by multiple techniques [J]. *Analytical Chemistry*, 78(23): 8044–8050.
- Tolocka M P, Lake D A, Johnston M V, et al. 2004. Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals [J]. *Atmospheric Environment*, 38(20): 3263–3273.
- Wang Q Q, Sun Y L, Jiang Q, et al. 2015. Chemical

- composition of aerosol particles and light extinction apportionment before and during the heating season in Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(24): 12708–12722.
- Wang Q Y, Liu S X, Li N, et al. 2019. Impacts of short-term mitigation measures on PM_{2.5} and radiative effects: a case study at a regional background site near Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(3): 1881–1899.
- Wang X F, Zhang Y P, Chen H, et al. 2009. Particulate nitrate formation in a highly polluted urban area: a case study by single-particle mass spectrometry in Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(9): 3061–3066.
- Wang Y C, Wang Q Y, Ye J H, et al. 2020. Chemical composition and sources of submicron aerosols in winter at a regional site in Beijing-Tianjin-Hebei region: implications for the Joint Action Plan [J]. *Science of the Total Environment*, 719: 137547. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137547.
- Widory D, Roy S, le Moullec Y, et al. 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes [J]. *Atmospheric Environment*, 38(7): 953–961.
- Zhang Y P, Wang X F, Chen H, et al. 2009. Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 74(4): 501–507.
- Zheng J, Tan M G, Shibata Y, et al. 2004. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline [J]. *Atmospheric Environment*, 38(8): 1191–1200.
- Zou C C, Zhao Z Y, Tang L F, et al. 2003. The effect of lead on brainstem auditory evoked potentials in children [J]. *Chinese Medical Journal*, 116(4): 565–568.