

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载铜或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的蔡代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗肿内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)
《环境科学》征订启事(2094)	
《环境科学》征稿简则(2164)	
信息(2183, 2411, 2445)	

基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径

韩珣^{1,2}, 任杰^{1,2}, 陈善莉^{1,2}, 王瑾瑾^{1,2}, 沈潇雨^{1,2}, 魏英^{1,2}, 郭照冰^{1,2*}, 朱彬³

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044)

摘要: 采用 EA-IRMS 联用技术对 2014 年夏季南京北郊大气 PM_{2.5} 中硫酸盐的硫和氧同位素组成进行了分析, 计算了 SO₂ 氧化为硫酸盐的异相和均相氧化过程的贡献率以及一次、二次硫酸盐的比例。结果表明, 2014 年夏季南京北郊大气中硫酸盐气溶胶的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}$) 范围为 1.7‰~4.8‰, 平均值为 $3.2\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ ($n=15$); 氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O}$) 值范围为 7.5‰~12.9‰, 平均值为 $9.3\text{‰} \pm 1.7\text{‰}$ ($n=15$)。通过比较气溶胶硫酸盐及可能污染源的 $\delta^{34}\text{S}$, 该研究区域夏季大气中的硫源主要来自当地燃煤与尾气排放。大气气溶胶中的硫酸盐主要为二次硫酸盐, 且 SO₂ 的氧化途径以均相氧化为主, 比例为 59.3%。夏季大气中 SO₂ 的异相氧化以过量 O₂ 下的 Fe³⁺ 催化氧化为主, 均相氧化的主要机制包括 O₃ 氧化反应及 NO₂ 氧化反应。

关键词: PM_{2.5}; 硫酸盐; 硫同位素; 氧同位素; 均相氧化; 异相氧化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2010-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709111

Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes

HAN Xun^{1,2}, REN Jie^{1,2}, CHEN Shan-li^{1,2}, WANG Jin-jin^{1,2}, SHEN Xiao-yu^{1,2}, WEI Ying^{1,2}, GUO Zhao-bing^{1,2*}, ZHU Bin³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The sulfur and oxygen isotopic compositions of sulfate in PM_{2.5} were determined by EA-IRMS to study the sulfur sources and oxidation formation pathways of sulfates in PM_{2.5} from Nanjing northern suburbs during July 2014. The results indicated that $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate ranged from 1.7‰ to 4.8‰ with an average of $3.2\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$, while $\delta^{18}\text{O}$ values ranged from 7.5‰ to 12.9‰ with an average of $9.3\text{‰} \pm 1.7\text{‰}$. Comparing the $\delta^{34}\text{S}$ values of aerosol sulfate and potential pollution sources, we concluded that the sulfur source of PM_{2.5} was mainly local coal combustion and vehicle exhaust. In addition, the secondary sulfate was dominant in PM_{2.5}, and 59.3% of the formation of the secondary sulfate was caused by SO₂ homogeneous oxidation. In addition, the heterogeneous oxidation of SO₂ in the atmosphere was dominated by ferrous iron oxidation in excess O₂. The main mechanisms of homogeneous oxidation include oxidation in the presence of electric discharge (presumably forming O₃) and NO₂.

Key words: PM_{2.5}; sulfate; S isotope; O isotope; homogeneous oxidation; heterogeneous oxidation

随着长江三角洲地区工业园区和机动车数量的增加, 大气颗粒物浓度污染事件频发。其中南京市是重要的工业城市, 颗粒物污染较严重。已有研究显示, 硫酸盐是大气细颗粒物的重要组分^[1], 约占 PM_{2.5} 质量浓度的 30%~60%。硫酸盐气溶胶具有很强的光散射效应, 对全球气候变化和区域空气质量具有重要影响。因此, 研究大气中二次硫酸盐气溶胶的来源和形成机制, 对研究南京北郊地区的气候变化以及提出全新区域大气污染治理对策具有重要意义。

目前, 气溶胶源解析的方法很多, 包括相关性

分析、化学质量平衡法 (chemical mass balance, CMB)、富集系数 (enrichment factor, EF)、因子分析、主成分分析 (principal component analysis, PCA)、元素示踪、后向轨迹等。大多学者通过化学方法判断环境空气中硫酸盐的来源, 但化学方法在

收稿日期: 2017-09-12; 修订日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41373023, 91544229-02, 41625006); 江苏省“333 人才工程”项目; 江苏省“青蓝工程”项目; 江苏省大学生创新训练计划项目 (201710300019)

作者简介: 韩珣 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染机制, E-mail: hanxun9406@gmail.com

* 通信作者, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

测定分析时易受环境影响且不能定量表达环境污染源, 而且也很难揭示气溶胶的形成与转化过程, 而稳定同位素法以其灵敏度高、定位定量准确而被逐渐应用于大气污染物示踪^[2~5]. 利用不同污染源的硫稳定同位素组成之间的差异可以追踪 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫的来源, 结合氧同位素组成可探究 SO_2 的氧化过程^[6~8]. Han 等^[9]通过 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐的 $\delta^{33}\text{S}$ 值, 对北京地区硫酸盐气溶胶的来源与形成过程进行研究, 就不同季节 $\delta^{33}\text{S}$ 值变化分析, 得出该地区硫酸盐气溶胶主要来源是农村地区家用燃煤; 魏英等^[10]研究了冬季南京北郊地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 表明冬季南京北郊地区大气主要硫源为附近工业园区直接排放硫和来自北方的远距离传输. 本研究在南京北郊采集 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_2 样品, 通过分析硫酸盐气溶胶的硫、氧同位素组成, 并测定其中主要水溶性离子的浓度, 探讨夏季南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐颗粒的来源以及大气中 SO_2 的氧化途径.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2014 年 7 月, 在南京信息工程大学培训楼楼顶使用改造过的武汉天虹仪表厂生产的 TH1000H 型大流量采样器采样. $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_2 样品的采集分别使用石英滤膜和经碱液浸泡过的玻璃纤维滤膜. 采样时间为每日上午 08:00 至次日 08:00, 连续采集 24 h.

1.2 样品制备与分析

取 1/4 样品滤膜剪碎后放入塑料离心管, 加入 50 mL 去离子水后摇匀, 恒温超声 30 min, 高速离心后抽滤. 滤液中滴加 HCl (1 + 1)、3 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液, 充分振荡后室温静置 24 h. 再次抽滤以获得 BaSO_4 沉淀, 并用去离子水反复清洗沉淀. 将沉淀物连同滤膜置于马弗炉内以 800°C 下灼烧 2 h, 获得纯净的 BaSO_4 粉末^[11], 每个样品 BaSO_4 粉末不少于 3 mg.

硫、氧同位素测定在中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室完成. 采用元素分析仪 (EA, Flash 2000, Thermo) 结合同位素质谱仪 (IRMS, Delta V Plus, Finningan) 测定硫、氧同位素比值. 分析结果分别用相对于国际标准 V-CDT 和 V-SMOW 的千分差“ $\delta^{34}\text{S}$ ”和“ $\delta^{18}\text{O}$ ”值表示, 测试精度分别优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 和 $\pm 0.3\text{‰}$.

水溶性离子测定使用美国戴安 (Dionex) 公司生产的 ICS-2000 型离子色谱仪测定 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中阴离

子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 的含量. 样品分析过程中进行了严格的质量控制.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_4^{2-} 、 SO_2 的浓度特征

夏季南京北郊地区 $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_4^{2-} 、 SO_2 的浓度特征变化趋势如图 1 所示. 在 7 月观测期内, $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度范围是 $18 \sim 92 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均质量浓度为 $57.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 低于成都 ($165.10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[12]、西安 ($142.60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[13] 和北京 ($115.80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[14], 但高于香港 ($55.50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[15], 符合国家二级标准 ($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 7 月 6 日 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度仅为 $28 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 这是由于 4、5 日持续性降水和大风, 以及大气垂直对流增强, 不利于污染物的堆积. 7 月 14 ~ 16 日 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度出现大幅骤降, 其原因是降雨对大气颗粒物的沉降稀释作用. 此外, $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_4^{2-} 、 SO_2 的变化趋势基本一致, 表明 SO_4^{2-} 、 SO_2 对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化有直接影响.

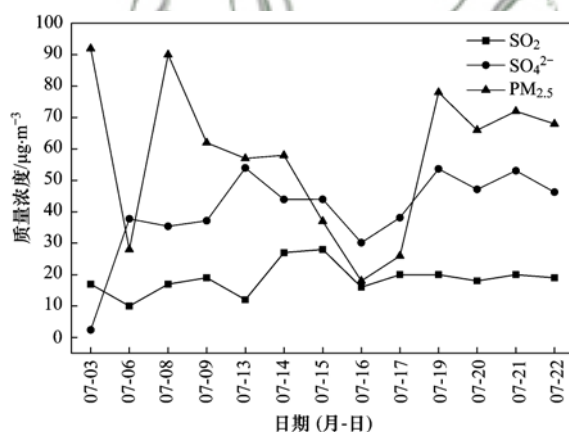


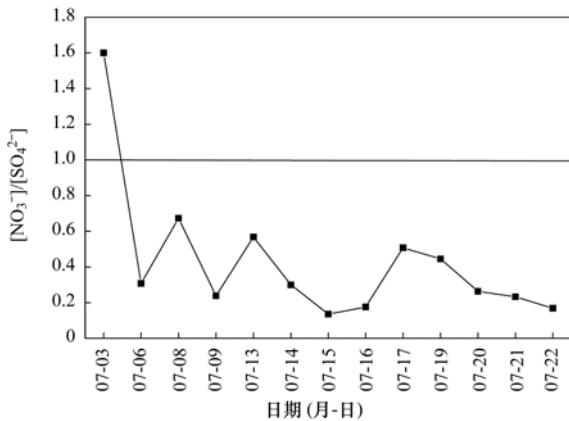
图1 $\text{PM}_{2.5}$ 与 SO_4^{2-} 、 SO_2 浓度特征

Fig. 1 Concentration of $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} , and SO_2

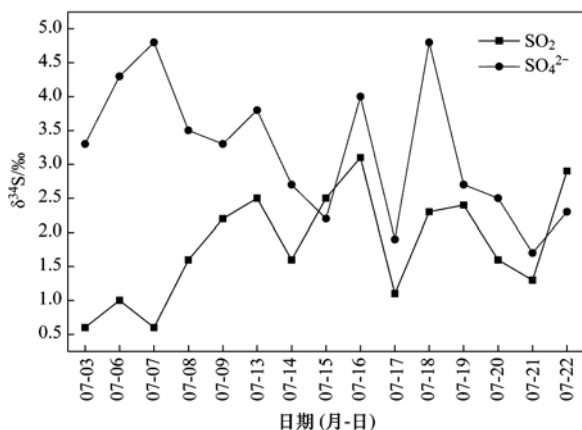
为了使硫稳定同位素示踪法能更准确地追溯南京地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源, 利用 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值判断大气中固定和移动源的相对重要性 (见图 2). 若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值大于 1, 则表明大气气溶胶受移动源 (主要代表汽车尾气) 的影响超过固定源 (主要代表煤炭燃烧)^[16]. 如图 2 所示, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值范围为 0.14 ~ 1.6, 平均值为 0.43, 观测期间仅有 7 月 3 日比值大于 1. 因此, 可以得出结论: 南京北郊地区夏季大气气溶胶主要受固定源影响, 即煤炭燃烧是夏季南京北郊地区硫酸盐气溶胶的主要来源.

2.2 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SO_2 的硫同位素组成特征

2014 年夏季南京北郊地区大气中 SO_4^{2-} 和 SO_2

图2 夏季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值Fig. 2 Ratio of NO_3^- to SO_4^{2-} in summer

的硫同位素组成见图3. 夏季 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围是 $0.6\text{‰} \sim 3.1\text{‰}$, 平均值为 $1.8\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$ ($n = 15$); SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围是 $1.7\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$, 平均值为 $3.2\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ ($n = 15$). 该值与南京地区燃煤及尾气排放的一次硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 比较接近 (燃煤: $4.6\text{‰} \sim 6.6\text{‰}$; 尾气: $4.6\text{‰} \sim 9.7\text{‰}$ ^[17]), 表明夏季南京北郊地区大气硫源主要来自燃煤与尾气排放. 同时, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 波动较大, 表明大气中硫的来源及转化过程较为复杂, 这与夏季温度高、湿度大、日照时间长, 有利于 SO_2 的二次转化有关. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 值低于 4.6‰ , 可能与生物成因硫 ($\delta^{34}\text{S}$: $-10\text{‰} \sim +5\text{‰}$) 有关^[18], 而南京北郊存在还原性地表水体环境, 有利于夏季生物 H_2S 的释放. 此外, 观测期间 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 值基本高于 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_2)$ 值, 值得注意的是, 7月15、22日出现反常现象, 初步推测这两日 SO_2 的氧化途径可能与其他日不同.

图3 夏季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 和 SO_2 的硫同位素组成Fig. 3 $\delta^{34}\text{S}$ composition of SO_4^{2-} and SO_2 in $\text{PM}_{2.5}$

2.3 大气 SO_2 氧化途径分析

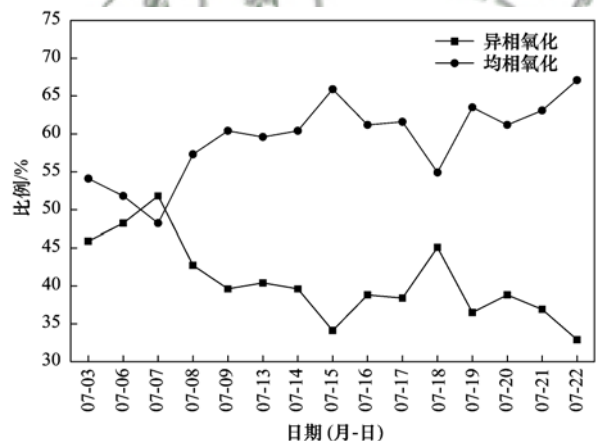
SO_2 氧化生成硫酸盐的过程会存在硫同位素分

馏, 也可以引起硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化^[19]. 如图3所示, 南京地区夏季大气中的 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_2)$ 值明显低于 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 值, 两者平均值相差 2.8‰ . SO_2 在大气中的氧化途径很多, 根据反应介质的不同可分为气相均相氧化、液相异相氧化和固相氧化三类. SO_2 通过均相与异相氧化形成硫酸盐的过程中, 硫同位素值的变化值分别为 16.5‰ 与 -9‰ ^[20,21], 由此可计算出 SO_2 氧化为硫酸盐的异相和均相氧化过程的贡献率^[22].

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_2) + 16.5a - 9b = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$$

$$a + b = 1$$

式中, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_2)$ 、 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为大气 SO_2 和硫酸盐气溶胶的硫同位素组成, a 、 b 分别代表异相和均相氧化反应对硫酸盐的贡献. 如图4所示, 夏季南京北郊地区 SO_2 氧化为硫酸盐的均相氧化过程的贡献率约为 59.3% , 显著高于异相氧化 (40.7%), 这主要归结于夏季温度高, SO_2 在水中的溶解度降低, 且夏季大气中存在的大量气态氧化剂 (O_3 、 NO_2 等) 有利于 SO_2 发生均相氧化反应^[23]. 7月7日反常值的出现考虑是由于当天大气具有较高湿度且 O_3 浓度较高. 此外, 7月15、22日均相氧化贡献率明显高于其他观测日, 解释了图3中这两日 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_2)$ 值高于 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ 值的现象.

图4 SO_2 氧化为硫酸盐过程中均相氧化和异相氧化的贡献Fig. 4 Percentage of heterogeneous oxidation and homogeneous oxidation in the oxidation process of SO_2

2.4 二次硫酸盐比例计算及主要氧化机制

夏季南京北郊 SO_4^{2-} 和 SO_2 的氧同位素组成见图5. 夏季 SO_4^{2-} 的 $\delta^{18}\text{O}$ 范围为 $7.5\text{‰} \sim 12.9\text{‰}$, 平均值为 $9.3\text{‰} \pm 1.7\text{‰}$ ($n = 15$); SO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 范围为 $8.9\text{‰} \sim 15.8\text{‰}$, 平均值为 $13.3\text{‰} \pm 2.0\text{‰}$ ($n = 15$). 有研究表明, 二次硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值远远低于一次硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 40\text{‰}$)^[24], 约为 $-17\text{‰} \sim 5\text{‰}$,

表明南京北郊夏季大气气溶胶是一次硫酸盐和二次硫酸盐的混合物. 此外, 夏季 $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_2)$ 值远远高于 $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$, 这是因为夏季温度高、辐照强, 大气中二次硫酸盐含量增多, 二次硫酸盐的形成过程有大量水的参与, 且水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为负值^[24], 因此夏季 $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ 值有所降低.

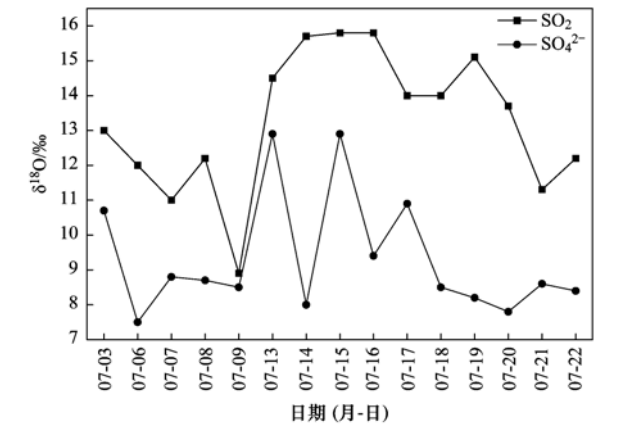


图5 夏季大气PM_{2.5}中SO₄²⁻和SO₂的氧同位素组成

Fig. 5 $\delta^{18}\text{O}$ composition of SO_4^{2-} and SO_2 in $\text{PM}_{2.5}$

南京北郊夏季大气中一次、二次硫酸盐的比例计算可采用下列关于水汽和硫酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的方程式^[24]. 其中主要的异相氧化机制包括:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}} = 0.06 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{vapour}} + 38\text{‰} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}} = 0.79 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}} + 12.0\text{‰} \quad (\text{Fe}^{3+} \text{ 和过量 } \text{O}_2) \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}} = 0.528 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}} - 3.4\text{‰} \quad (\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 和 } \text{HCl}) \quad (3)$$

SO₂ 的均相氧化途径主要包括:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}} = 0.69 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}} + 9.5\text{‰} \quad (\text{O}_3) \quad (4)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}} = 0.84 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}} + 6.2\text{‰} \quad (\text{NO}_2) \quad (5)$$

由于高温条件下形成的一次硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{vapour}}$ 与其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}}$ 几乎相同, 且式(1)中系数仅为 0.06, 误差影响很小, 因此可以使用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{liquid}}$ 替代 $\delta^{18}\text{O}_{\text{vapour}}$ 进行计算. 南京大气降水中氧同位素组成平均值为 -9.18‰ ^[25], 根据式(1) ~ (5) 可计算出一次硫酸盐和各二次硫酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$, 再根据同位素质量平衡式(6)即可计算出在多云或雾天气条件下南京北郊大气中二次硫酸盐所占比例, 结果见表 1.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Aerosol}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Primary}} \times (1 - f_{\text{Secondary}}) + \delta^{18}\text{O}_{\text{Secondary}} \times f_{\text{Secondary}} \quad (6)$$

由表 1 可见, 夏季异相氧化途径中二次硫酸盐所占百分比为 54% ~ 92%, 平均约为 73.9%, 均相

表 1 南京北郊夏季气溶胶中二次硫酸盐的比例及主要氧化机制¹⁾
Table 1 Proportion and oxidation mechanism of secondary sulfate in summer aerosols in the northern suburbs of Nanjing

日期(月-日)	$\delta^{18}\text{O}$	$f_{\text{secondary}}$	
		异相	均相
07-03	10.7	0.59 ~ 0.82	0.78 ~ 0.69
07-06	7.5	0.66 ~ 0.92	0.87 ~ 0.77
07-07	8.8	0.63 ~ 0.88	0.84 ~ 0.74
07-08	8.7	0.63 ~ 0.88	0.84 ~ 0.74
07-09	8.5	0.63 ~ 0.89	0.84 ~ 0.74
07-13	12.9	0.54 ~ 0.75	0.72 ~ 0.63
07-14	8.0	0.64 ~ 0.90	0.86 ~ 0.76
07-15	12.9	0.54 ~ 0.75	0.72 ~ 0.63
07-16	9.4	0.61 ~ 0.86	0.82 ~ 0.72
07-17	10.9	0.58 ~ 0.81	0.77 ~ 0.68
07-18	8.5	0.63 ~ 0.89	0.84 ~ 0.74
07-19	8.2	0.64 ~ 0.90	0.85 ~ 0.75
07-20	7.8	0.65 ~ 0.91	0.86 ~ 0.76
07-21	8.6	0.63 ~ 0.88	0.84 ~ 0.74
07-22	8.4	0.64 ~ 0.89	0.85 ~ 0.75

1) 异相和均相的主要氧化机制分别为 Fe^{3+} 、过量 O_2 和放电产生的 O_3 氧化、 NO_2 氧化

氧化途径中二次硫酸盐所占百分比为 63% ~ 87%, 平均约为 77.1%, 表明夏季南京北郊地区大气气溶胶中的硫酸盐以二次硫酸盐为主. 研究还发现, 夏季该地区大气中 SO_2 的异相氧化以过量 O_2 下的 Fe^{3+} 催化氧化为主, 而均相氧化中放电情况下可能产生的 O_3 氧化反应以及含有 NO_2 的氧化反应均有贡献.

3 结论

(1) 夏季南京北郊地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均为正值, 该地区硫酸盐气溶胶相对富集重硫同位素($\delta^{34}\text{S}$)和重氧同位素($\delta^{18}\text{O}$).

(2) 夏季南京北郊地区大气中硫酸盐的主要来源是当地燃煤和机动车尾气排放, 生物成因硫释放的 H_2S 也可能对该区域大气中的硫酸盐气溶胶有一定贡献.

(3) 研究区域大气气溶胶中的硫酸盐主要为二次硫酸盐, SO_2 转化为硫酸盐的氧化途径以均相氧化为主, 而主要的均相反应包括 O_3 氧化反应及 NO_2 氧化反应.

参考文献:

[1] Chen S L, Guo Z Y, Guo Z B, *et al.* Sulfur isotopic fractionation and its implication: sulfate formation in $\text{PM}_{2.5}$ and coal combustion under different conditions [J]. Atmospheric Research, 2017, **194**: 142-149.
[2] Li X Q, Bao H M, Gan Y Q, *et al.* Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-

- city in central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 591-599.
- [3] Dai S, Bi X, Chan L Y, *et al.* Chemical and stable carbon isotopic composition of PM_{2.5} from on-road vehicle emissions in the prd region and implications for vehicle emission control policy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3097-3108.
- [4] Ning Z, Wubulihairan M, Yang F H. PM, NO_x and butane emissions from on-road vehicle fleets in Hong Kong and their implications on emission control policy [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **61**: 265-274.
- [5] Proemse B C, Mayer B, Fenn M E. Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(12): 2425-2434.
- [6] Lin M, Zhang Z S, Su L, *et al.* Resolving the impact of stratosphere - to-troposphere transport on the sulfur cycle and surface ozone over the Tibetan Plateau using a cosmogenic ³⁵S tracer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(1): 439-456.
- [7] Guo Z B, Wu M L, Liu F L, *et al.* Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, **57**(11): 2671-2675.
- [8] Proemse B C, Mayer B, Chow J C, *et al.* Isotopic characterization of nitrate, ammonium and sulfate in stack PM_{2.5} emissions in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **60**: 555-563.
- [9] Han X K, Guo Q J, Strauss H, *et al.* Multiple sulfur isotope constraints on sources and formation processes of sulfate in Beijing PM_{2.5} aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(14): 7794-7803.
- [10] 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等. 硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM_{2.5} 中硫酸盐来源[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1182-1186.
- Wei Y, Guo Z B, Ge X, *et al.* Tracing sources of sulfate aerosol in Nanjing northern suburb using sulfur and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1182-1186.
- [11] Guo Z B, Li Z Q, Farquhar J, *et al.* Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115**(D7): D00K07.
- [12] Tao J, Zhang L M, Engling G, *et al.* Chemical composition of in an urban environment in Chengdu, China: importance of springtime dust storms and biomass burning [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **122**: 270-283.
- [13] Wang P, Cao J J, Shen Z X, *et al.* Spatial and seasonal variations of PM_{2.5} mass and species during 2010 in Xi'an, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **508**: 477-487.
- [14] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, *et al.* Variability, formation and acidity of water-soluble ions in PM_{2.5} in Beijing based on the semi-continuous observations[J]. *Atmospheric Research*, 2014, **145-146**: 1-11.
- [15] Cheng Y, Lee S C, Gu Z L, *et al.* PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway [J]. *Particuology*, 2015, **18**: 96-104.
- [16] Sakata M, Ishikawa T, Mitsunobu S. Effectiveness of sulfur and boron isotopes in aerosols as tracers of emissions from coal burning in Asian continent [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **67**: 296-303.
- [17] 石磊, 郭照冰, 姜文娟, 等. 南京地区大气 PM_{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 22-27.
- Shi L, Guo Z B, Jiang W J, *et al.* Investigations on sulfur and carbon isotopic compositions of potential polluted sources in atmospheric PM_{2.5} in Nanjing region [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 22-27.
- [18] De Las Heras A. Air pollution and anthropogenic climate change [A]. In: De Las Heras (Ed.). *Sustainability Science and Technology*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2014. 173.
- [19] Guo Z B, Shi L, Chen S L, *et al.* Sulfur isotopic fractionation and source appointment of PM_{2.5} in Nanjing region around the second session of the Youth Olympic Games[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **174-175**: 9-17.
- [20] Eriksen T E. Sulfur isotope effects. III. Enrichment of ³⁴S by chemical exchange between SO_{2g} and aqueous solutions of SO₂ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1972, **26**(3): 975-979.
- [21] Tanaka N, Rye D M, Xiao Y T, *et al.* Use of stable sulfur isotope systematics for evaluating oxidation reaction pathways and in-cloud-scavenging of sulfur dioxide in the atmosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21**(14): 1519-1522.
- [22] Seal II R R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, **61**(1): 633-677.
- [23] Hung H M, Hoffmann M R. Oxidation of Gas-Phase SO₂ on the surfaces of acidic microdroplets: implications for sulfate and sulfate radical anion formation in the atmospheric liquid phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13768-13776.
- [24] Norman A L, Anlauf K, Hayden K, *et al.* Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: s and o isotopes in PM_{2.5} [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(15): 2676-2689.
- [25] 王涛, 张洁茹, 刘笑, 等. 南京大气降水氧同位素变化及水汽来源分析[J]. *水文*, 2013, **33**(4): 25-31.
- Wang T, Zhang J R, Liu X, *et al.* Variations of stable isotopes in precipitation and water vapor sources in Nanjing area [J]. *Journal of China Hydrology*, 2013, **33**(4): 25-31.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)