

目次

加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例 杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)

基于不同电力需求的中国减污降碳协同增效路径 向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)

城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用 张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)

基于可解释性机器学习的城市 O₃ 驱动因素挖掘 董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)

基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析 朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)

基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O₃ 来源解析 王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)

基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测 朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)

2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析 李婉苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)

夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响 杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)

气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别 杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)

2000~2021 年成渝城市群 PM_{2.5} 时空变化及驱动机制多维探测 徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)

基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 PM_{2.5} 小时浓度估算 吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)

2013~2021 年邢台 PM_{2.5} 重污染过程输送和增长特性 江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)

基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源 朱书慧 (3760)

机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征 于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢锋, 曹芳, 章炎麟 (3771)

沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献 关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)

疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估 云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)

西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势 王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)

淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价 徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)

雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应 王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)

流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例 刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)

南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化 郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)

闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析 杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)

金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素 燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)

嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性 竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郑伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)

水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响 王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)

典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探 吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)

太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响 俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)

基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算 张育福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)

千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别 俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)

沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征 李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)

外秦淮河底泥污染及疏浚效果 张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)

新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为 葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)

镉在针铁矿界面共吸附的相互作用机制 苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)

环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H₂O₂ 氧化水中有机微污染物 刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)

Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制 朱敬林, 汪舒 (3990)

微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征 谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)

中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价 王静, 魏恒, 潘波 (4006)

渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价 蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)

基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例 方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)

乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价 范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039)

荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制 黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)

近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展 赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)

改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)

沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析 赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)

两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果 梁成冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)

秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响 王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)

秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质 赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)

基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断 黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)

地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)

浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险 张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)

生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响 刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)

低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响 周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡廷江 (4170)

沼液施用对麦茬茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响 乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)

大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征 刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)

马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响 姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)

《环境科学》征订启事(3648) 《环境科学》征稿简则(3659) 信息(3714, 4150, 4178)

基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源

朱书慧^{1,2}

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 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: 有机气溶胶(OA)不仅是大气细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,其与臭氧(O₃)污染也密切相关。采用气溶胶在线热脱附(TAG)系统对上海市城区秋冬季大气PM_{2.5}中94种有机分子示踪物浓度进行了在线观测,分析了不同气流轨迹影响下有机气溶胶的组成分布特征以及大气氧化性对其生成的影响。结果表明,本地气团影响下的OA组成以饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和正构烷烃等指示一次来源的有机分子示踪物为主,偏北长距离输送影响下的OA则含有较高比例的生物质燃烧示踪物。与本地气团和长距离输送气团不同,海面气团携带的OA主要由二羧酸和羟基羧酸类指示二次来源的有机分子示踪物构成,其生成受光化学和液相氧化过程影响显著。进一步运用正定矩阵因子分解法(PMF)对PM_{2.5}和OA污染来源进行解析,获得7类一次排放源和5类二次生成源,其中,二次硝酸盐对PM_{2.5}浓度贡献率最为突出(25.2%),移动源则对OA浓度贡献率最高(24.0%)。污染过程中,燃煤源、移动源和餐饮源等人为源及其相关的二次生成源(二次硝酸盐、二次有机气溶胶2)对PM_{2.5}和OA浓度贡献均有明显上升,因此,加强本地及近周边燃煤源、移动源和餐饮源等人为源前体物排放的管控对削减PM_{2.5}浓度峰值和进一步提升上海市空气质量具有重要意义。

关键词: 高分辨率在线测量; 有机分子示踪物; 二次有机气溶胶(SOA); 细颗粒物(PM_{2.5}); 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-3760-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202208259

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers

ZHU Shu-hui^{1,2}

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

Abstract: Organic aerosols (OA) are closely related to the formation of both PM_{2.5} and O₃ in the atmosphere. In this study, a thermal desorption aerosol GC/MS (TAG) online system was adopted to measure hourly concentrations of 94 total organic molecular markers in PM_{2.5} at an urban site in Shanghai from November 6th to December 31st, 2021. Combined with air mass cluster analysis and other online measurement data, the chemical characteristics of OA under the influence of different air masses, oxidant levels, and relative humidity (RH) levels were investigated. The results showed that OA was characterized by higher mass percentages of primary organic molecular markers (e.g., saturated fatty acids, unsaturated fatty acids, and alkanes) under the influence of local air masses. Further, high loadings of biomass burning tracers were observed in OA under the influence of long-range transported air masses. In contrast, OA impacted by marine air masses was laden with significantly higher fractions of secondary organic molecular markers, such as dicarboxylic acids and hydroxyl dicarboxylic acids, which were formed from a wide range of volatile organic precursors through photochemical and aqueous-phase processing. With the application of the positive matrix factorization (PMF) model, seven total primary source factors and five secondary source factors were resolved for PM_{2.5} and OA during the observation. Among them, secondary nitrate was the highest contributor to PM_{2.5} mass with a mass percentage of 25.2%, whereas vehicle emissions were the top contributor (24.0%) to OA mass. Primary source factors, including coal combustion, vehicle emission, and cooking emission as well as their corresponding secondary source factors (e.g., secondary nitrate, secondary organic aerosols 2, etc.) showed elevated contributions in PM_{2.5} and OA with the increase in PM_{2.5} masses, indicating that more stringent controls of local emission sources (e.g., coal combustion, vehicle emission, and cooking emission) are needed to further lower PM_{2.5} pollution and improve air quality in Shanghai.

Key words: high time-resolution online measurements; organic molecular markers; secondary organic aerosols (SOA); fine particulate matters (PM_{2.5}); source apportionment

有机气溶胶是大气细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,在PM_{2.5}中占比约为20%~50%,对大气污染、气候变化和人类健康均有重要影响^[1-3]。近年来,随着我国电厂脱硫脱硝和黄标车淘汰等一系列大气污染管控措施的持续推进,二氧化硫(SO₂)和氮氧化物(NO_x)排放大幅下降,使得有机气溶胶对PM_{2.5}的浓度贡献愈加突出,已超过了硫酸盐、硝酸盐对PM_{2.5}的浓度贡献^[4],成为了制约我国大气环

境质量进一步改善的重要因素。然而,有机气溶胶组成复杂且来源广泛,其既可由自然或人为污染源直接排放进入环境大气,亦可通过气态或颗粒态前体

收稿日期: 2022-08-29; 修订日期: 2022-09-28

基金项目: 上海市2021年度“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目(21DZ1202300)

作者简介: 朱书慧(1991~),女,博士研究生,工程师,主要研究方向为大气有机气溶胶生成机制和来源解析, E-mail: zhush@saes.sh.cn

物在大气中经光化学或液相氧化生成^[5]. 因此, 精准识别和量化其主要污染源对于进一步开展 PM_{2.5} 精细化治理具有重要意义.

传统有机气溶胶的源解析研究主要是基于离线滤膜采样和实验室化学分析, 从样品采集和有机组分分析到模型结果的获取通常需要几个月或更长的时间, 因此, 无法及时捕捉源排放和有机气溶胶演变的迅速变化过程. 近几年, 国内外学者广泛应用气溶胶质谱仪 (aerosol mass spectrometer, AMS) 和气溶胶化学组分在线监测仪 (aerosol chemical speciation monitor, ACSM) 获得的高分辨率质谱数据, 结合受体模型对有机气溶胶的来源进行解析^[6-8], 弥补了传统离线源解析方法在时间分辨率方面的不足. 然而, 受限于测量技术手段, 该方法基于有机物质谱碎片信息, 能解析获得的源类别十分有限, 一般只能解析出: 高氧化性含氧有机气溶胶 (MO-OOA)、低氧化性含氧有机气溶胶 (LO-OOA)、还原性有机气溶胶 (HOA)、餐饮源有机气溶胶 (COA) 和生物质燃烧源有机气溶胶 (BBOA) 等 4~5 类污染源, 无法为当前 PM_{2.5} 污染管控方案的制定提供更为精细化的科学指引.

与有机物质谱碎片相比, 有机分子示踪物具有更强的源示踪性. 近年来, 加州大学伯克利分校和 Aerosol Dynamics 公司共同研发的气溶胶在线热脱附 (thermal desorption aerosol GC/MS, TAG) 系统可以实时在线捕捉颗粒态中多种分子水平有机示踪组分的浓度水平变化, 使得解析有机气溶胶小时时间尺度来源成为可能. Zhu 等^[9] 基于 TAG 系统将可在线解析的源类别由原来的 4~5 类扩展至十余类, 并对疫情期间上海市 PM_{2.5} 来源变化进行了全面地分析. Wang 等^[10] 利用 TAG 系统获得的有机分子小时浓度信息, 揭示了上海一次有机气溶胶的主要来源. 但目前, 基于在线有机分子示踪物测量的有机气溶胶研究仍十分有限, 本研究利用 TAG 系统在上海典型城区站点开展了为期 2 个月的秋冬季有机气溶胶在线观测, 结合 PM_{2.5} 其它主要化学组分在线监测数据和正定矩阵因子分解法 (PMF) 受体模型, 深入分析了上海市秋冬季大气有机气溶胶的污染特征及来源, 探究了光化学和液相氧化过程对不同类别二次有机气溶胶生成的影响, 以期为进一步我国 PM_{2.5} 和 O₃ 污染的精细化协同治理提供科学基础.

1 材料与方法

1.1 观测点位

观测点位于上海市中心城区上海市环境科学研究院站点 (31°10'N, 121°25'E), 该站点周围主要

为住宅区和商业区, 以南约 100 m 是地面交通主干道漕宝路, 距离东面沪闵高架路约有 500 m, 四周为无明显工业大气污染源排放, 以往研究表明, 该站点能基本代表上海市城区大气污染特征^[11-13].

1.2 观测方法

本研究的观测时段为 2021 年 11 月 6 日至 2021 年 12 月 31 日. 期间, PM_{2.5} 中有机分子示踪物采用气溶胶在线热脱附 (TAG) 系统进行测量, 图 1 为其工作原理示意. 具体而言, 该系统耦合了在线采样和自动化直接进样的热脱附技术, 将大气的颗粒物通过 PM_{2.5} 气旋切割器和固气分离采样器经过加湿和惯性碰撞采集到一个热脱附单元上, 接着通过加热该单元至 315°C 左右使得气溶胶颗粒物中的有机组分热脱附出来, 热脱附出来的有机物组分在载气 (氦气) 的吹扫下和衍生化试剂 (MSTFA) 的作用下进入富集单元使采集到的样品富集衍生化, 之后通过载气反吹模式将衍生后的样品吹扫进入气相色谱仪 (GC) 毛细管色谱柱, 由于样品中各组分在色谱柱中的流动相 (气相) 和固定相 (液相或固相) 间分配或吸附系数的差异, 在载气的冲洗下, 各有机组分在两相间作反复多次分配使各有机组分在柱中得到分离, 随后进入质谱检测器 (MS), 最后采用内标法对有机分子示踪物进行定量定性分析. 基于仪器运行的稳定性、有机物定性定量的准确性和与其它仪器测量结果的可比性, 本研究将 TAG 检测方法的时间分辨率设置为 2 h, 即每 2 h 中 1 h 为气溶胶 PM_{2.5} 的样品采集时间, 采样流量设置在 10 L·min⁻¹ 左右, 另 1 h 为样品的分析测量时间. 同时, 从标准曲线、内标信号响应、空白样品残留度和与其它在线仪器对比度等多方面对 TAG 系统在线测量获得的有机分子示踪物浓度数据进行质控质保, 确保检测结果的准确性, 详细介绍可见文献^[9, 10, 14].

另外, PM_{2.5} 及其主要化学组分的浓度在该站点也有同步在线测量. 其中, PM_{2.5} 浓度采用 Thermo Fisher 公司生产的 FH62 C14 颗粒物监测仪测量, 采样流量为 16.7 L·min⁻¹, 时间分辨率为 5 min. PM_{2.5} 中 8 种水溶性无机离子组分 (Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)、碳组分 (有机碳 OC 和元素碳 EC) 和 13 种痕量元素 (K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ba、Pb) 的浓度分别采用瑞士万通公司生产的在线气体组分及气溶胶监测系统 (MARGA)、Sunset laboratory Inc 生产的碳分析仪 (RT4) 和 Cooper Environmental 生产的 X 射线荧光光谱多金属在线分析仪 (CES Xact 625) 进行测量, 时间分辨率均为 1h. 有关上述仪器检测原理和数据质控质保的介绍具体可见文献^[15-17].

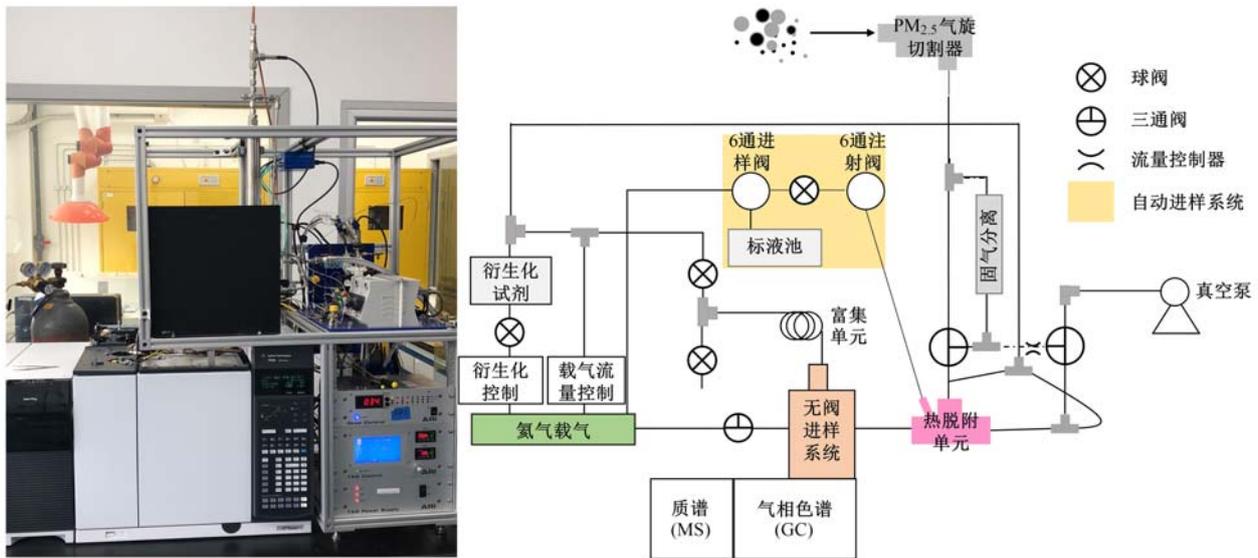


图1 气溶胶在线热脱附系统(TAG)及其工作原理示意

Fig. 1 Structure of thermal desorption aerosol GC/MS (TAG)

1.3 后向轨迹聚类分析

本研究采用美国国家海洋及大气管理局(NOAA)开发的HYSPLIT(Hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory)模型对观测期间上海市气流轨迹进行聚类分析,以观测站点为后向轨迹模拟的起始受体点,起始高度设置为100 m,气象资料采用的是美国国家环境预报中心(NCEP)提供的同时段全球资料同化系统(GDAS)数据,每日逐小时进行48h后向轨迹计算,依据模拟获得的所有后向轨迹的长度和角度进行聚类分析^[18,19]。

1.4 来源解析方法

本研究采用正定矩阵因子分解法(PMF)受体模型对观测期间上海城区大气PM_{2.5}和有机气溶胶(OA)来源进行解析。PMF模型是一种基于最小加权二乘拟合和测量数据误差估计的因子分析方法,与其它受体模型(如:化学质量平衡法,CMB)不同,它不需要输入源谱信息,可以仅通过分析实际环境样品化学组分之间的关联,通过数学方法来获取污染源的谱图并量化不同污染源对目标污染物的浓度贡献,避免了构建源成分谱的复杂采样过程^[20,21],因此,被广泛应用于大气PM_{2.5}来源解析的研究中。PMF模型的数学表达式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

式中, X_{ij} 为第*i*个样本中第*j*个组分的实测浓度, g_{ik} 为第*k*个污染源在*i*个样本中的贡献, f_{kj} 为第*k*个污染源*j*成分的浓度, p 表示污染源数目, e_{ij} 为实测的第*i*个样本中第*j*组分的实测浓度与其解析值的残差。PMF模型通过寻求目标函数*Q*最小化的解,从而确定污染源贡献谱和污染源成分谱:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2$$

式中, u_{ij} 为第*i*个样本中第*j*个组分的不确定度,其数值由物种浓度(*c*)、方法检出限(MDL)和分析误差(EF)通过如下公式计算获得:

$$\begin{cases} u_{ij} = (5/6) \text{MDL}, & X_{ij} \leq \text{MDL}, \\ u_{ij} = \sqrt{(\text{EF} \times c)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}, & X_{ij} > \text{MDL}. \end{cases}$$

2 结果与讨论

2.1 上海城区有机气溶胶组成分布

观测期间,利用TAG系统在线定量测量有机分子示踪物共94种,依据化学结构和污染来源,将其分为13类,包括自然源二次气溶胶示踪物6种、人为源二次气溶胶示踪物2种、二羧酸类5种、羟基羧酸类8种、C₉酸类3种、饱和脂肪酸类11种、不饱和脂肪酸类3种、芳香酸类有7种、生物质燃烧示踪物类5种、糖类2种、正构烷烃类17种、多环芳烃类20种和藁烷类5种。表1给出了观测期间这13类有机分子示踪物的浓度平均值水平,图2给出了各类有机分子示踪物和有机气溶胶(OA)的小时浓度变化,其中,OA浓度基于本站点观测获得的经验系数通过OC浓度乘以1.6计算获得^[22]。受观测站点断电、仪器内标进样和仪器空白样测试等因素影响,观测期间有少量小时数据缺失。

观测期间,TAG系统在线测量的有机分子示踪物中,羟基羧酸类有机物浓度平均值最高,为 $(132.0 \pm 124.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,占TAG系统定量测得总量的22.1%。其次为生物质燃烧示踪物,浓度平均值为 $(93.6 \pm 41.0) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,占比为15.7%。饱和脂肪酸、正构烷烃和二羧酸这3类有机分子示踪物在TAG测

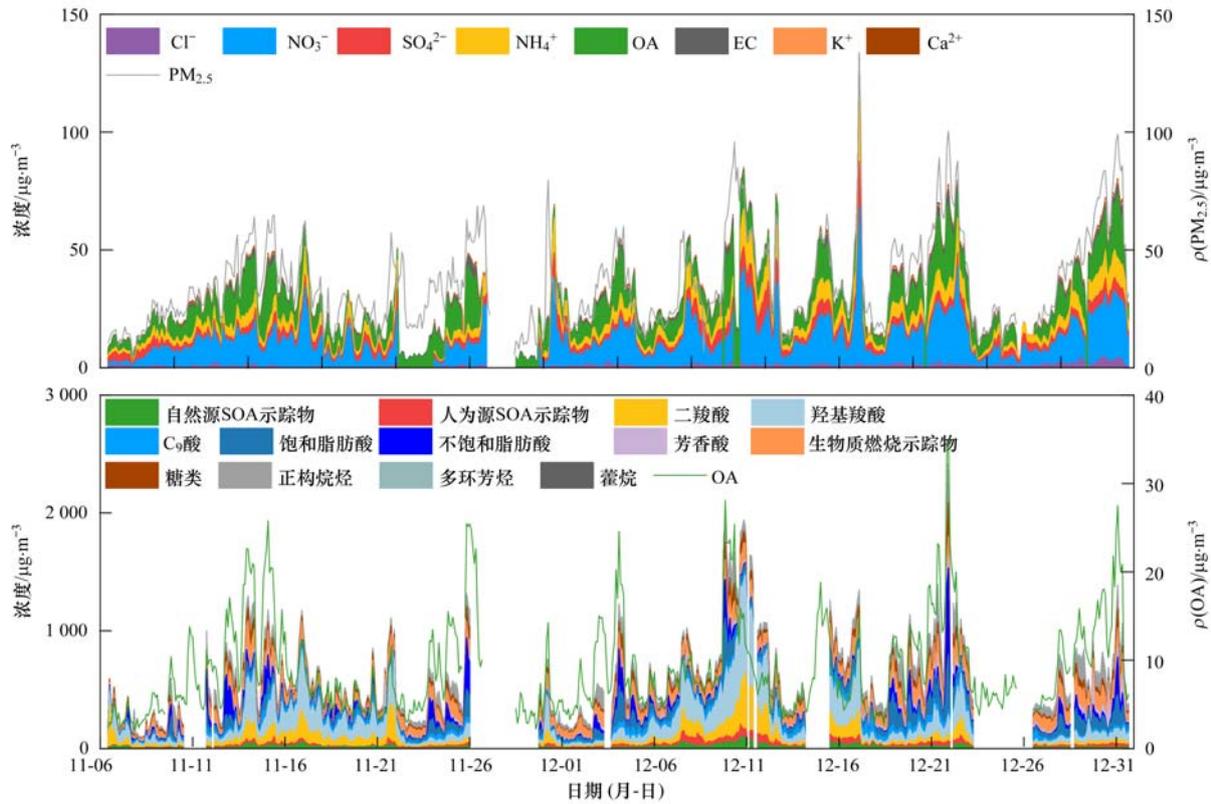
图2 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分和 TAG 系统在线测得各类有机分子示踪物小时浓度时间序列Fig. 2 Time series of hourly concentrations of major components in $PM_{2.5}$ and TAG-measured organic molecular markers

表1 观测期间 13 类有机分子示踪物浓度平均值及其来源指示

Table 1 Average concentrations and possible sources of the 13 categories of TAG-measured organic molecular markers during field campaign

类别	有机分子示踪物	浓度/ $ng \cdot m^{-3}$	主要来源
自然源二次有机气溶胶示踪物	蒎酮酸、蒎酸、3-甲基-1,2,3-丁烷三羧酸、3-乙酰基戊二酸、3-羟基-4,4-二甲基戊二酸和 β -石竹烯酸	18.7 ± 15.9	α -蒎烯和 β -石竹烯形成的二次有机气溶胶 ^[23,24]
人为源二次有机气溶胶示踪物	2,3-二羟基-4-戊酮酸(DHOPA)和邻-苯二甲酸	22.4 ± 18.1	甲苯和萘等形成的二次有机气溶胶 ^[25,26]
二羧酸	丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和辛二酸	62.2 ± 59.2	多种挥发性有机物氧化形成的较为老化的二次有机气溶胶 ^[27-29]
羟基羧酸	甘油酸、苹果酸、柠草酸、2-羟基戊二酸、3-羟基戊二酸、2-羟基己二酸、3-羟基己二酸和羟基庚二酸	132.0 ± 124.3	多种挥发性有机物氧化形成的较为老化的二次有机气溶胶 ^[27-29]
C_9 酸	壬二酸、9-羟基壬酸和壬酸	33.4 ± 18.7	餐饮源等排放的脂肪酸形成的二次有机气溶胶 ^[30-32]
饱和脂肪酸	$C_{10:0} \sim C_{20:0}$ 饱和酸	65.8 ± 61.6	烹饪餐饮 ^[33]
不饱和脂肪酸	棕榈油酸($C_{16:1}$)、油酸($C_{18:1}$)和亚油酸($C_{18:2}$)	38.4 ± 31.7	烹饪餐饮 ^[33]
芳香酸	3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、间-苯二甲酸、对-苯二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸和1,3,5-苯三甲酸	18.9 ± 18.1	生物质燃烧一次排放或芳香烃类挥发性前体物氧化生成 ^[34,35]
生物质燃烧示踪物	左旋葡聚糖、半乳糖、甘露聚糖、香草酸和丁香酸	93.6 ± 41.0	生物质燃烧 ^[36]
糖类	甘露醇和葡萄糖	38.9 ± 31.4	植物碎屑和花粉 ^[37]
正构烷烃	$C_{21} \sim C_{37}$ 正构烷烃	62.9 ± 46.3	化石燃烧和植物碎屑等 ^[38,39]
多环芳烃	菲、蒽、4H-环五菲、荧蒽、芘、苯并[c]菲、环戊二烯并[cd]芘、苯并[a]蒽、三亚苯、䓑、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘、二苯并[ah]蒽、二苯并[ac]蒽、芘、苯并[b]䓑和1,3,5-三苯基苯	8.3 ± 8.2	各类燃烧源(煤燃烧为主) ^[40,41]
藿烷	17a(H)-22,29,30-三降藿烷、17a(H)-21b(H)-30-降藿烷、17a(H)-21b(H)-30-藿烷、17a(H)-21b(H)-22S-升藿烷和17a(H)-21b(H)-22R-升藿烷	1.6 ± 1.5	化石燃料使用(如:汽车尾气和燃煤等) ^[42]
TAG 测得总量	/	597.2 ± 355.8	/

得的总量中占比相当,在 10%~11% 之间. 糖类、不饱和脂肪酸、C₉ 酸、人为源二次有机气溶胶示踪物、芳香酸和自然源二次有机气溶胶示踪物这 6 类占比相对较低,在 3%~7% 之间. 多环芳烃和藿烷在 TAG 测得的有机分子示踪物类别中浓度平均值最低,占比仅为 1.4% 和 0.3%. 虽然,受限于现有技术手段,能精确定量的分子水平有机物的总质量仅占 OA 总量的少数部分,但 TAG 系统在线测得的有机分子示踪物总量与 OA 小时浓度变化表现出非常一致的趋势 ($R_p = 0.77$),说明 TAG 系统观测获得的有机分子示踪物小时浓度信息能很好地代表观测点位有机气溶胶的化学特征,覆盖了其主要污染源.

2.2 气团来源对有机气溶胶组成的影响

利用 HYSPLIT 模型对观测期间上海城区气流轨迹进行聚类分析,获得 3 类后向轨迹,依据其气流来源方向、污染物浓度水平和风速等将它们分别定义为海面气团、本地气团和偏北长距离输送气团,图 3 给出了这 3 类气团影响下上海城区有机分子示踪物的类别构成,表 2 列出了这 3 类气团影响下 TAG 测得的有机分子示踪物、PM_{2.5} 中主要化学组分、常规污染物的平均浓度水平和气象因子参数.

受本地气团影响时,羟基羧酸占比最高,占 TAG 测得总量的 21.5%. 指示餐饮源的饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸类有机物^[33] 对本地 OA 生成贡献也十分突出,两者总量占比达 18.9%,表明本地餐饮源排放对上海城区 OA 生成有较大影响. 除此之外,指示机动车排放及工业排放的人为源 SOA 示踪物、正构烷烃和藿烷^[25,38,42] 在该气团影响时的浓度水平也要明显高于其它两类气团,反映出本地机动车排放对 OA 一次和二次生成的重要影响.

受海面气团影响时,羟基羧酸和二羧酸占比进一步提升,分别达 31.7% 和 15.4%. 羟基羧酸和二羧酸在大气环境中由多种挥发性有机物 (VOCs) 氧化生成,可以指示较为老化的二次有机气溶胶^[27~29],且从表 2 可以看出受海面气团影响时,臭氧浓度水平要高于其它两类气团,说明海面气团携带的 OA 受二次生成影响较大. 另外,海面高湿条件也有利于气态和颗粒态有机前体物经液相反应生成羟基羧酸^[43]. 与海面气团不同,受偏北长距离输送气团影响时,生物质燃烧示踪物占比最高,达 20.6%,表明秋冬季北方生物质燃烧排放较为突出. 总体而言,本地气团影响下上海城区 OA 浓度水平

表 2 不同气团影响下 TAG 系统测得有机分子示踪物、PM_{2.5} 中主要化学组分、常规污染物的浓度平均值和气象因子参数
Table 2 Average concentrations of TAG-measured organic molecular markers, major components in PM_{2.5}, criteria pollutants, and average values of meteorological factors under the influence of different air mass clusters

类别	项目	本地气团	海面气团	长距离输送气团
TAG 系统测得的有机分子示踪物/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	自然源二次有机气溶胶示踪物	23.0 ± 19.4	21.8 ± 11.5	9.5 ± 7.1
	人为源二次有机气溶胶示踪物	27.5 ± 18.3	22.4 ± 21.7	14.7 ± 9.3
	二羧酸	74.8 ± 72.5	84.0 ± 63.5	23.6 ± 18.1
	羟基羧酸	163.5 ± 164.4	173.5 ± 102.4	47.0 ± 34.6
	C ₉ 酸	36.9 ± 18.9	32.2 ± 13.9	29.0 ± 21.3
	饱和脂肪酸	88.9 ± 73.0	42.0 ± 22.3	52.7 ± 55.0
	不饱和脂肪酸	54.7 ± 49.4	18.5 ± 20.0	32.0 ± 46.2
	芳香酸	23.7 ± 24.9	10.9 ± 12.1	18.8 ± 29.4
	生物质燃烧示踪物	114.0 ± 41.4	72.2 ± 31.6	82.3 ± 33.1
	糖类	52.2 ± 37.1	29.0 ± 15.9	28.0 ± 24.3
	正构烷烃	86.7 ± 53.4	35.8 ± 18.1	51.9 ± 33.2
	多环芳烃	10.5 ± 8.2	3.6 ± 2.8	9.2 ± 8.8
	藿烷	2.2 ± 1.8	1.1 ± 0.9	1.2 ± 1.1
	有机气溶胶 (OA)	12.0 ± 5.7	6.2 ± 2.2	7.0 ± 4.7
	PM _{2.5} 中主要化学组分/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	元素碳	1.7 ± 1.0	0.8 ± 0.4
硝酸盐		14.2 ± 7.8	8.2 ± 6.9	9.7 ± 8.1
硫酸盐		3.5 ± 1.9	3.6 ± 2.1	3.4 ± 1.9
铵盐		5.5 ± 3.1	3.8 ± 2.6	4.2 ± 3.1
常规污染物	$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	46.3 ± 18.1	24.6 ± 12.3	30.1 ± 18.5
	$\rho(\text{PM}_{10})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	71.3 ± 23.8	43.7 ± 18.2	49.8 ± 25.3
	$\varphi(\text{O}_3) \times 10^{-9}$	16.4 ± 16.3	25.1 ± 14.4	19.3 ± 10.3
	$\varphi(\text{NO}) \times 10^{-9}$	31.9 ± 48.5	5.9 ± 9.7	15.5 ± 28.6
	$\varphi(\text{NO}_x) \times 10^{-9}$	69.8 ± 57.3	32.8 ± 18.9	38.1 ± 38.4
	$\varphi(\text{SO}_2) \times 10^{-9}$	2.0 ± 1.2	0.8 ± 0.5	1.7 ± 1.1
	$\varphi(\text{CO}) \times 10^{-6}$	0.8 ± 0.3	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.3
气象因子	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	2.5 ± 1.8	2.9 ± 1.6	4.9 ± 2.5
	气温/ $^{\circ}\text{C}$	10.5 ± 4.7	14.9 ± 3.7	6.7 ± 4.0
	湿度/%	60.4 ± 20.2	71.4 ± 14.9	51.0 ± 18.3

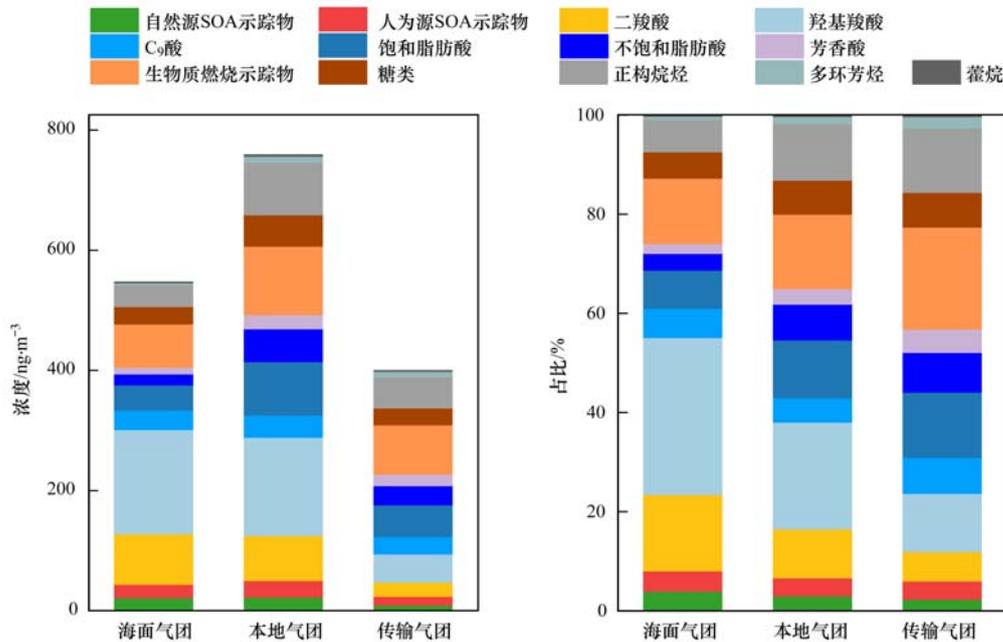


图3 不同气团影响下 TAG 系统测得有机分子示踪物类别构成

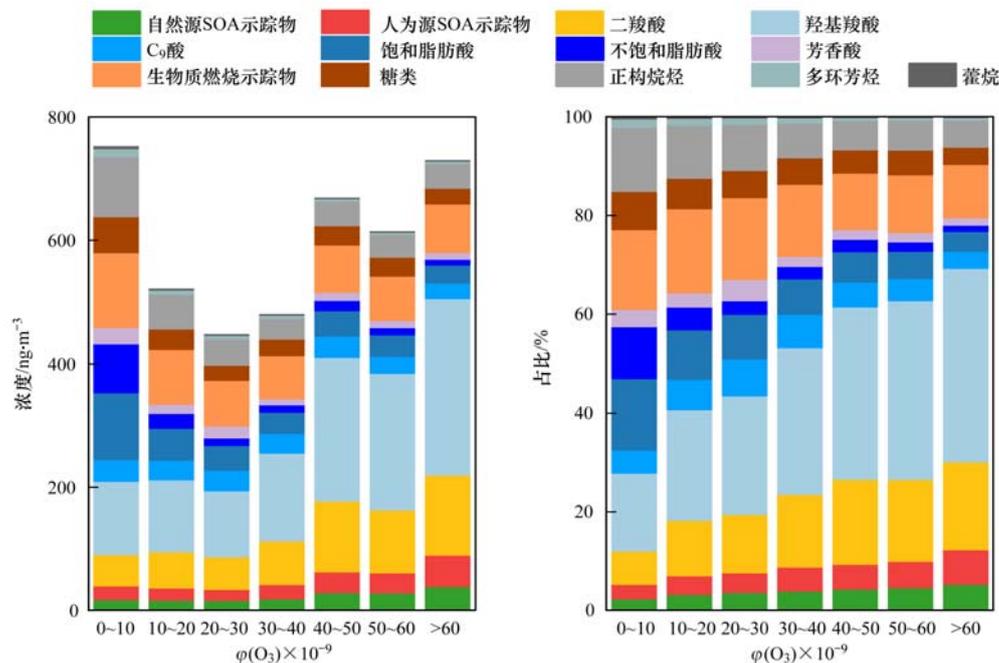
Fig. 3 Mass percentages of TAG-measured organic molecular markers under the influence of different air mass clusters

均最高,表明上海秋冬季 OA 生成受本地人为源排放影响最为显著。

2.3 二次有机气溶胶生成的影响因素

已有研究表明,二次有机气溶胶(SOA)生成主要受光化学氧化过程和液相氧化过程影响显著^[44~46]。本研究以臭氧(O₃)小时体积分数和湿度水平分别指征大气环境光化学氧化和液相氧化条件,研究了光化学氧化和液相氧化对上海城区有机气溶胶生成的影响,图4给出了不同O₃体积分数区

间下 TAG 测得的 13 类有机分子示踪物浓度水平和组成分布。从中可以看出,有机分子示踪物总量总体随 O₃ 体积分数的抬升而上升,其中,指示二次生成的二羧酸和羟基羧酸类有机分子示踪物升幅最为显著,其浓度平均值分别从 $(50.9 \pm 47.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(118.9 \pm 108.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ [$0 < \varphi(\text{O}_3) \leq 10 \times 10^{-9}$] 上升至 $(130.0 \pm 71.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(285.4 \pm 178.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ [$\varphi(\text{O}_3) > 60 \times 10^{-9}$], 同时,其占比分别从 7% 和 16% 上升至 18% 和 39%。同样指示二次来源

图4 不同 O₃ 体积分数区间下 TAG 测得的有机分子示踪物类别构成Fig. 4 Mass concentrations and percentages of TAG-measured organic molecular markers under different O₃ concentration levels

的自然源和人为源 SOA 示踪物的浓度平均值和占比也随 O_3 浓度水平的抬升呈现明显的上升趋势. 与此同时, 饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、生物质燃烧示踪物、糖类、正构烷烃、多环芳烃和藿烷等指示一次排放来源的有机分子示踪物的占比随 O_3 体积分数的上升呈现显著下降趋势, 其总占比由 63.9% [$0 < \varphi(O_3) \leq 10 \times 10^{-9}$] 大幅下降至 25.8% [$\varphi(O_3) > 60 \times 10^{-9}$], 表明光化学氧化过程对上海秋冬季大气 SOA 生成有显著促进作用. 虽然 $\varphi(O_3)$ 在 $0 \sim 10 \times 10^{-9}$ 区间时, TAG 测得的有机分子示踪物总量最高, 但从类别构成可以看出, 有机气溶胶以一次来源有机分子示踪物为主, 表明该体积分数区间下 OA 生成主要受本地排放影响突出, 其风速 ($1.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 明显低于其它浓度区间 ($3.4 \sim 4.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 也进一步证实了本地排放累积主导了静稳天气下 OA 的生成.

图 5 给出了不同湿度 (RH) 条件下 TAG 测得的

13 类有机分子示踪物浓度水平和组成分布. 与 O_3 类似, TAG 测得的有机分子示踪物总量随 RH 的抬升而上升, 其中, 指示二次生成的二羧酸和羟基羧酸类有机分子示踪物升幅最为显著, 其浓度水平分别从 (22.7 ± 13.8) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (49.8 ± 32.3) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [$\text{RH} \leq 40\%$] 上升至 (107.3 ± 80.6) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (237.3 ± 164.3) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [$90\% < \text{RH} \leq 100\%$], 其占比分别从 6% 和 13% 上升至 13% 和 30%, 说明除光化学氧化过程外, 液相氧化过程对二羧酸和羟基羧酸类 SOA 的生成也有明显的促进作用. 然而, 与高 O_3 浓度条件相比, 高湿条件下二羧酸和羟基羧酸的占比相对较低, 表明光化学氧化过程对二羧酸和羟基羧酸类二次有机气溶胶生成的促进作用要强于液相氧化过程. 与 O_3 不同, 自然源和人为源二次有机气溶胶示踪物的占比并未随 RH 的抬升呈现明显的上升趋势, 表明其二次生成主要受光化学氧化主导, 液相氧化过程对其二次生成的促进作用有限.

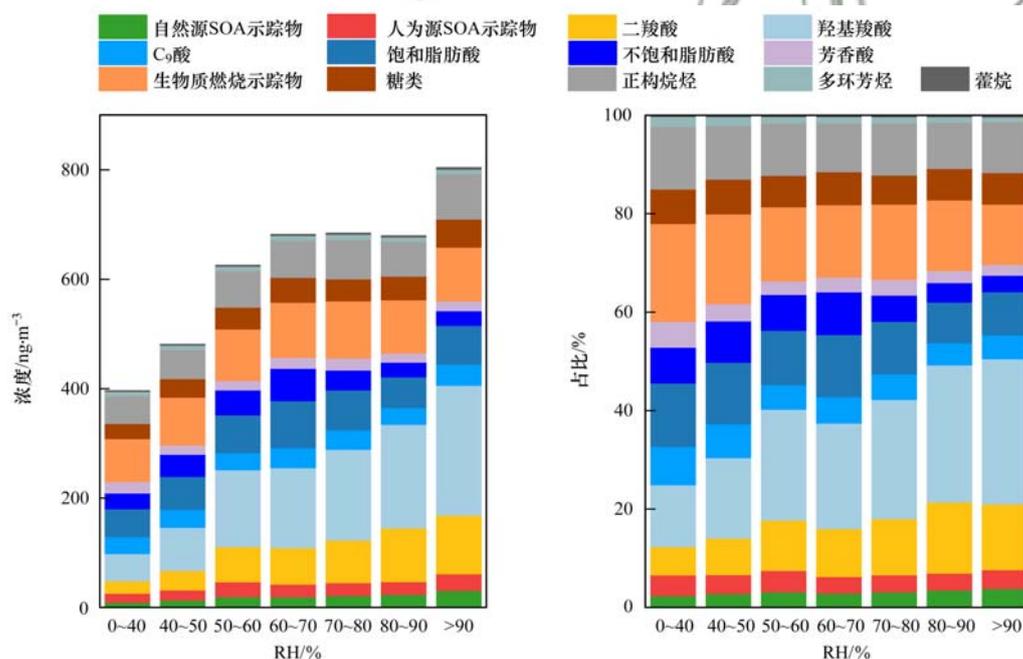


图 5 不同湿度区间下 TAG 测得的有机分子示踪物类别构成

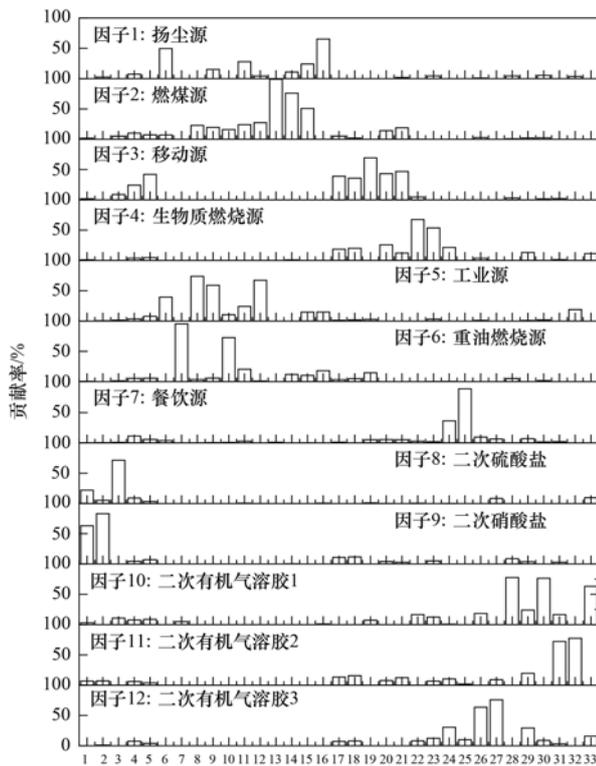
Fig. 5 Mass concentrations and percentages of TAG-measured organic molecular markers under different relative humidity (RH) levels

2.4 上海城区大气有机气溶胶来源解析

基于样本数量、源示踪性和数据质量等因素综合考虑, 本研究筛选出 33 个特征物种 (包含无机化学组分和有机分子示踪物) 作为正定矩阵因子分解法 (PMF) 受体模型的输入物种进行来源解析, 参与解析的小时浓度样本共计 664 组, 解析获得 12 类源, 其中 7 类为一次排放源, 5 类为二次生成源, 各类源的源成分谱图见图 6.

7 类一次排放源中, 第 1 个因子中地壳元素, 如: Ca、Si 和 Fe 等比例较高, 以上元素主要来源于于

工地扬尘、道路扬尘和沙尘输送等^[47], 因此定义为扬尘源; 第 2 个因子富含高浓度的 As、Se 和 Pb 元素, 主要源于电厂燃煤燃烧^[47], 且指示燃煤燃烧的有机分子示踪物多环芳烃 252 和多环芳烃 276 对其也有一定的贡献, 因此定义为燃煤源; 第 3 个因子含有高浓度的藿烷和烷烃, 已有研究表明城市地区大气颗粒物中的藿烷和烷烃主要来自机动车排放^[42], 且 EC 在这个因子中也有较高比例, 故定义为移动源; 指示生物质燃烧的有机分子示踪物甘露聚糖和左旋葡聚糖^[34,35] 主要分配在第 4 个因子中,



1. NH_4^+ , 2. NO_3^- , 3. SO_4^{2-} , 4. OA, 5. EC, 6. Ca, 7. V, 8. Mn, 9. Fe, 10. Ni, 11. Cu, 12. Zn, 13. As, 14. Se, 15. Pb, 16. Si, 17. 奇数碳烷烃, 18. 偶数碳烷烃, 19. 藿烷, 20. 多环芳烃 252 (苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]荧蒹、苯并[e]芘、苯并[a]芘), 21. 多环芳烃 276 (苊并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘), 22. 甘露聚糖, 23. 左旋葡聚糖, 24. 饱和脂肪酸, 25. 不饱和脂肪酸, 26. 壬二酸, 27. 壬酸, 28. $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 二羧酸, 29. $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 二羧酸, 30. 羟基羧酸, 31. DHOPA, 32. 邻-苯二甲酸, 33. 自然源 SOA 示踪物

图 6 PMF 模型解析获得的源特征组分谱

Fig. 6 Source profiles of the 12 factors resolved by PMF model

故该因子定义为生物质燃烧源；第 5 个因子中 Mn、Fe 和 Zn 等元素比例较高，这与上海金属冶炼和化工行业的工业排放密切相关^[48,49]，因此定义为工

业源；第 6 个因子中重油燃烧示踪元素 V 和 Ni 的占比突出，为重油燃烧源^[50,51]；第 7 个因子中含有较高的饱和和不饱和脂肪酸，在城市地区这两类有机分子示踪物主要源于餐饮烹饪过程中油和肉类中脂肪的高温裂解^[33]，因此定义为餐饮源。

5 类二次生成源中，一类因子中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的贡献率显著，另一类因子中含有高浓度的 NO_3^- 和 NH_4^+ ，因此分别定义为二次硫酸盐和二次硝酸盐；其它 3 类因子则代表了不同的 SOA 来源，其中，二次有机气溶胶 1 中含有高比例的较为老化的有机分子示踪物，如：低碳二羧酸 ($\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 二羧酸) 和羟基羧酸，另外，自然源 SOA 示踪物在这个因子中也有较高的比例，因此主要指示了自然源和较为老化的 SOA；二次有机气溶胶 2 中含有高比例的甲苯氧化产物 DHOPA 和萘氧化产物邻-苯二甲酸，与人为源排放密切相关，因此主要指示了人为源 SOA；二次有机气溶胶 3 中则含有高比例的壬二酸和壬酸，这些 C_9 酸在大气环境中主要由十八烷酸等饱和和不饱和脂肪酸经 O_3 氧化二次生成^[30~32]，因此在城市地区可以指示餐饮源有机气溶胶的二次生成。

图 7 给出了观测期间上海城区 $\text{PM}_{2.5}$ 和 OA 的来源贡献率。从中可以看出， $\text{PM}_{2.5}$ 中二次硝酸盐对其浓度贡献率最为突出，达 25.2%，其次为移动源 (16.9%)、燃煤源 (10.0%)、扬尘源 (9.4%)、二次有机气溶胶 1 (9.2%)、二次硫酸盐 (7.7%)、二次有机气溶胶 2 (5.0%) 和餐饮源 (4.5%)，二次有机气溶胶 3、生物质燃烧源、重油燃烧源和工业源对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度贡献率相对较低，约在 3% 左右。OA 中则以移动源贡献率最为显著，占比为 24.0%，其次为餐饮源 (11.3%)、燃煤源 (10.1%)、二次硫酸盐 (9.1%)，二次有机气溶胶 3、二次有机气溶胶 1 和

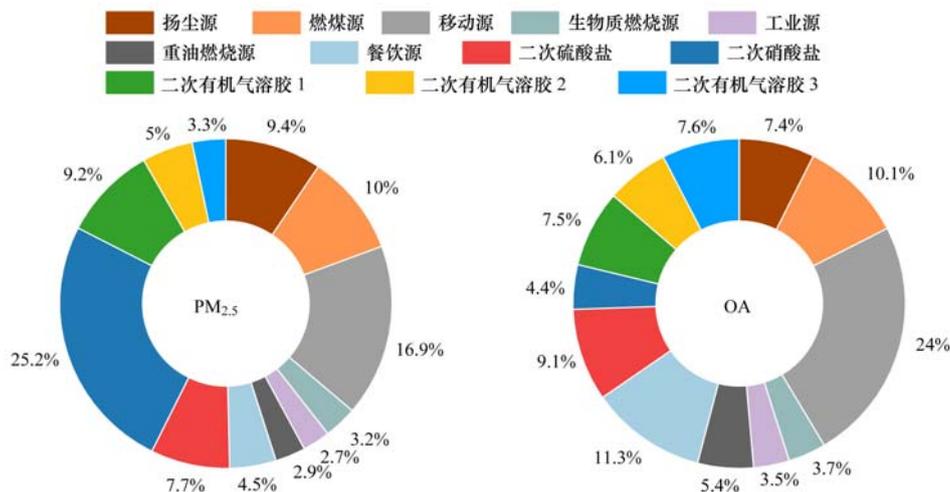


图 7 观测期间上海城区 $\text{PM}_{2.5}$ 和有机气溶胶 (OA) 的来源贡献率

Fig. 7 Percentage contributions of 12 PMF-resolved source factors to $\text{PM}_{2.5}$ and OA during the field campaign

扬尘源对 OA 的浓度贡献率在 7.5% 左右,二次有机气溶胶 2、重油燃烧源、生物质燃烧源和工业源的浓度贡献率分别为 6.1%、5.4%、3.7% 和 3.5%。总体而言,一次排放源(49.6%)和二次生成源(50.4%)对上海城区秋冬季 $PM_{2.5}$ 的浓度贡献率基本持平,而 OA 中一次排放源(65.4%)的贡献率要明显高于二次生成源(34.6%),表明人为源一次排放对上海城区秋冬季有机气溶胶生成影响显著。

图 8 进一步对比了不同污染条件下上海城区 $PM_{2.5}$ 和 OA 的来源贡献率变化。从中可以看出,随着 $PM_{2.5}$ 浓度的抬升, $PM_{2.5}$ 和 OA 中一次排放源贡献率均呈上升趋势,以燃煤源、移动源和餐饮源升幅最为显著,其对 $PM_{2.5}$ 的贡献率分别从 6.7%、13.6% 和 3.2% ($0 \mu g \cdot m^{-3} < PM_{2.5}$ 小时浓度 $\leq 35 \mu g \cdot m^{-3}$) 上升至 17.6%、18.0% 和 7.0% ($PM_{2.5}$ 小时浓度 $> 75 \mu g \cdot m^{-3}$),对 OA 的贡献率分别从 6.7%、19.3% 和 7.9% 上升至 17.5%、25.2% 和 17.2%。后向轨迹分析也显示,当 $PM_{2.5}$ 小时浓度 $> 35 \mu g \cdot m^{-3}$ 时,本地气团出现频率要明显高于海面气团和长距离输送气团,占比约在 72% 左右,而当 $PM_{2.5}$ 小时浓度 $\leq 35 \mu g \cdot m^{-3}$ 时,本地气团出现的频率仅为 25%,表明上海及近周边燃煤源、移动源和餐饮源等人为源一次排放对于秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染过程影响显著。

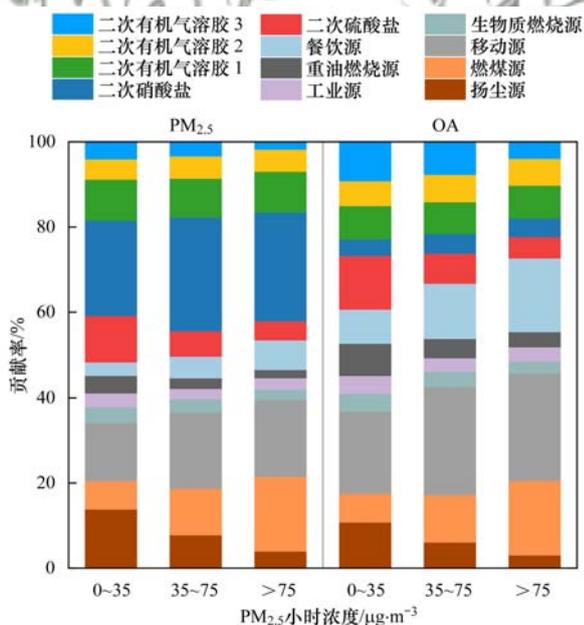


图 8 不同 $PM_{2.5}$ 污染区间下 $PM_{2.5}$ 和有机气溶胶(OA)的来源贡献率

Fig. 8 Percentage contributions of 12 PMF-resolved source factors to $PM_{2.5}$ and OA under different $PM_{2.5}$ concentration levels

二次生成源中,指示人为源的二次硝酸盐和二次有机气溶胶 2 对 $PM_{2.5}$ 和 OA 的浓度贡献率随

$PM_{2.5}$ 浓度的抬升也呈现出一定的上升趋势。其中,二次硝酸盐和二次有机气溶胶 2 对 $PM_{2.5}$ 的浓度贡献率分别从 22.5% 和 4.8% ($0 \mu g \cdot m^{-3} < PM_{2.5}$ 小时浓度 $\leq 35 \mu g \cdot m^{-3}$) 上升至 25.6% 和 5.2% ($PM_{2.5}$ 小时浓度 $> 75 \mu g \cdot m^{-3}$),对 OA 的贡献率分别从 3.9% 和 5.8% 上升至 4.4% 和 6.3%,其它 3 类二次生成源贡献则总体随 $PM_{2.5}$ 浓度的抬升也呈下降趋势。表明移动源、工业源等氮氧化物(NO_x)和苯系物气态前体物的排放加剧了污染过程中 $PM_{2.5}$ 和 OA 的二次生成,因此,进一步加强本地及近周边人为源前体物排放的管控对削减污染过程中 $PM_{2.5}$ 浓度峰值具有重要意义。

3 结论

(1) 上海城区秋冬季有机气溶胶中以羟基羧酸类有机分子示踪物占比最高,其次为生物质燃烧示踪物、饱和脂肪酸、正构烷烃和二羧酸,糖类、不饱和脂肪酸、 C_9 酸、人为源 SOA 示踪物、芳香酸和自然源 SOA 示踪物这 6 类占比相对较低。

(2) 气团来源对上海城区有机气溶胶组成分布有重要影响。受本地气团影响时,饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和正构烷烃类有机分子示踪物占比较高,而受偏北长距离输送影响时,生物质燃烧示踪物对有机气溶胶生成有较高贡献。

(3) 光化学氧化过程和液相氧化过程对秋冬季上海城区 SOA 生成均有重要影响。其中,光化学和液相氧化过程均有助于二羧酸和羟基羧酸类 SOA 的生成,而自然源和人为源 SOA 示踪物的生成则主要由光化学氧化过程主导。

(4) 基于高分辨率在线测量数据和 PMF 受体模型解析得到 12 类污染来源,其中,二次硝酸盐对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献率最为突出(25.2%),移动源则对 OA 浓度贡献率最高(24.0%)。燃煤源、移动源、餐饮源等人为源及其相关的二次生成源对污染过程中 $PM_{2.5}$ 和 OA 的浓度抬升有明显贡献。

参考文献:

- [1] Saxena P, Hildemann L M. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, **24**(1): 57-109.
- [2] Putaud J P, Raes F, Van Dingenen R, et al. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(16): 2579-2595.
- [3] Gautam S, Patra A K, Kumar P. Status and chemical characteristics of ambient $PM_{2.5}$ pollutions in China: a review [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2019, **21**(4): 1649-1674.
- [4] 赵倩彪, 胡鸣, 伏晴艳. 2016~2020 年上海市 $PM_{2.5}$ 化学组

- 成特征和来源解析[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(11): 5036-5046.
- Zhao Q B, Hu M, Fu Q Y. Chemical characterization and source apportionment of fine particulate matter in Shanghai during 2016-2020[J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(11): 5036-5046.
- [5] Sudheer A K, Aslam M Y, Upadhyay M, *et al.* Carbonaceous aerosol over semi-arid region of western India: heterogeneity in sources and characteristics[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **178-179**: 268-278.
- [6] Lee B P, Li Y J, Yu J Z, *et al.* Physical and chemical characterization of ambient aerosol by HR-ToF-AMS at a suburban site in Hong Kong during springtime 2011[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(15): 8625-8639.
- [7] Chen Q C, Miyazaki Y, Kawamura K, *et al.* Characterization of chromophoric water-soluble organic matter in urban, forest, and marine aerosols by HR-ToF-AMS analysis and excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(19): 10351-10360.
- [8] Lanz V A, Alfarra M R, Baltensperger U, *et al.* Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(1): 214-220.
- [9] Zhu S H, Wang Q Q, Qiao L P, *et al.* Tracer-based characterization of source variations of PM_{2.5} and organic carbon in Shanghai influenced by the COVID-19 lockdown[J]. *Faraday Discussions*, 2021, **226**: 112-137.
- [10] Wang Q Q, He X, Zhou M, *et al.* Hourly measurements of organic molecular markers in urban Shanghai, China: primary organic aerosol source identification and observation of cooking aerosol aging [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, **4**(9): 1670-1685.
- [11] 周敏. 上海大气PM_{2.5}来源解析对比: 基于在线数据运用3种受体模型[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 1997-2005.
- Zhou M. Comparison of three receptor models for source apportionment of PM_{2.5} in Shanghai: using hourly resolved PM_{2.5} chemical composition data [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 1997-2005.
- [12] 庄旻, 马英歌, 程玉璜, 等. 上海城区PM_{2.5}中有机组分及硝基芳香化合物分布特征[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 1725-1737.
- Zhuang M, Ma Y G, Cheng Y H, *et al.* Characteristics of nitroaromatic compounds in PM_{2.5} in urban area of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 1725-1737.
- [13] Huang D D, Zhu S H, An J Y, *et al.* Comparative assessment of cooking emission contributions to urban organic aerosol using online molecular tracers and aerosol mass spectrometry measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(21): 14526-14535.
- [14] He X, Wang Q Q, Huang X H H, *et al.* Hourly measurements of organic molecular markers in Urban Shanghai, China: observation of enhanced formation of secondary organic aerosol during particulate matter episodic periods [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117807.
- [15] 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.
- [16] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 181-188.
- Zhou M, Chen C H, Wang H L, *et al.* The variation characteristics of organic and element carbon during air pollution episodes in autumn in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(1): 181-188.
- [17] Furger M, Minguillón M C, Yadav V, *et al.* Elemental composition of ambient aerosols measured with high temporal resolution using an online XRF spectrometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, **10**(6): 2061-2076.
- [18] Bressi M, Sciare J, Ghersi V, *et al.* Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(16): 8813-8839.
- [19] Waked A, Favez O, Alleman L Y, *et al.* Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(7): 3325-3346.
- [20] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [21] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **37**(1): 23-35.
- [22] 朱雯斐. 上海市大气亚微米级颗粒物化学组分的污染特征演变规律及消光特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- Zhu W F. Characteristics evolution and optical properties in high time-resolved chemical compositions of atmospheric submicron aerosols in Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [23] Claeys M, Szmigielski R, Kourtchev I, *et al.* Hydroxycarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α -pinene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(5): 1628-1634.
- [24] Szmigielski R, Surratt J D, Gómez-González Y, *et al.* 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: an atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34**(24), doi: 10.1029/2007GL031338.
- [25] Kleindienst T E, Conner T S, McIver C D, *et al.* Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM_{2.5} [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, **47**(1): 79-100.
- [26] Kleindienst T E, Jaoui M, Lewandowski M, *et al.* The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(18): 8711-8726.
- [27] Ho K F, Lee S C, Ho S S H, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, fatty acids, and benzoic acid in urban aerosols collected during the 2006 Campaign of Air Quality Research in Beijing (CAREBeijing-2006) [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D19), doi: 10.1029/2009JD013304.
- [28] Kawamura K, Sempéré R, Imai Y, *et al.* Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D13): 18721-18728.
- [29] Zhao W Y, Kawamura K, Yue S Y, *et al.* Molecular distribution and compound-specific stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in

- PM_{2.5} from Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(4): 2749-2767.
- [30] Vesna O, Sax M, Kalberer M, *et al.* Product study of oleic acid ozonolysis as function of humidity [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(24): 3662-3669.
- [31] Zahardis J, Petrucci G A. The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system-a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(5): 1237-1274.
- [32] Ziemann P J. Aerosol products, mechanisms, and kinetics of heterogeneous reactions of ozone with oleic acid in pure and mixed particles [J]. *Faraday Discussions*, 2005, **130**: 469-490.
- [33] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, **25**(6): 1112-1125.
- [34] He X, Huang X H H, Chow K S, *et al.* Abundance and sources of phthalic acids, benzene-tricarboxylic acids, and phenolic acids in PM_{2.5} at urban and suburban sites in southern China [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, **2**(2): 147-158.
- [35] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [36] Simoneit B R T. Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(3): 129-162.
- [37] Bauer H, Claeys M, Vermeylen R, *et al.* Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(3): 588-593.
- [38] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(4): 636-651.
- [39] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, *et al.* Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, **109**(D19), doi: 10.1029/2004JD004598.
- [40] Byrne M, Coons S, Goyer M, *et al.* Exposure and risk assessment for Benzo (a) pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons [R]. Washington: Environmental Protection Agency, 1982.
- [41] Velasco E, Siegmann P, Siegmann H C. Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(29): 4957-4968.
- [42] Zheng M, Hagler G S W, Ke L, *et al.* Composition and sources of carbonaceous aerosols at three contrasting sites in Hong Kong [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**(D20), doi: 10.1029/2006JD007074.
- [43] Russell L M, Bahadur R, Ziemann P J. Identifying organic aerosol sources by comparing functional group composition in chamber and atmospheric particles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, **108**(9): 3516-3521.
- [44] Seinfeld J H, Pankow J F. Organic atmospheric particulate material [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, **54**: 121-140.
- [45] Xu W Q, Han T T, Du W, *et al.* Effects of aqueous-phase and photochemical processing on secondary organic aerosol formation and evolution in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(2): 762-770.
- [46] Huang D D, Kong L, Gao J, *et al.* Insights into the formation and properties of secondary organic aerosol at a background site in Yangtze River Delta region of China: aqueous-phase processing vs. photochemical oxidation [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **239**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117716.
- [47] Wang G, Chen J, Zhang W G, *et al.* Relationship between magnetic properties and heavy metal contamination of street dust samples from Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(9): 8958-8970.
- [48] 郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 上海 PM_{2.5} 工业源谱的建立 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(8): 1354-1359.
- Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, *et al.* Establishing PM_{2.5} industrial source profiles in Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(8): 1354-1359.
- [49] Zhang X F, Gao S, Fu Q Y, *et al.* Impact of VOCs emission from iron and steel industry on regional O₃ and PM_{2.5} pollutions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(23): 28853-28866.
- [50] Lin C C, Chen S J, Huang K L, *et al.* Characteristics of metals in Nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(21): 8113-8122.
- [51] Zhao M J, Zhang Y, Ma W C, *et al.* Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **64**: 277-286.

CONTENTS

Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region	YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)
Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China	XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)
Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance	ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)
Revealing Driving Factors of Urban O ₃ Based on Explainable Machine Learning	DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)
Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology	ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)
Analysis of O ₃ Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model	WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)
Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM	ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)
Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province	LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)
Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China	DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)
Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020	YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)
Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM _{2.5} Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021	XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)
Estimation of PM _{2.5} Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model	WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)
Transmission and Growth Characteristics of Severe PM _{2.5} Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei	JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers	ZHU Shu-hui (3760)
Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles	YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)
Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer	GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)
Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area	YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)
Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an	WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)
Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei	XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)
Spatio-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area	WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)
Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City	LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)
Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang	ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin	YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River	YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)
Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River	ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)
Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction	WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)
Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas	WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)
Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region	YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)
Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches	ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)
Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region	YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)
Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River	LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)
Sediment Pollution and Dredging Effect of Waiqinhuai River	ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)
Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)
Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite	SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H ₂ O ₂ and Oxidize Organic Micropollutants in Water	LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)
Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid)	ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)
Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics	XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)
Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China	WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)
Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing	JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)
Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province	FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi	FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)
Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)
Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review	ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059)
Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review	LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)
Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis	ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)
Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)
Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation	WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)
Application of Desulfurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta	ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)
Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA	HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)
Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)
Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province	ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)
Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i>	LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)
Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk	ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-yue, <i>et al.</i> (4170)
Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period	QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong	LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)
Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning	YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)