

目次(卷终)

基于气象条件指数的我国重点区域 PM _{2.5} 和臭氧复合污染气象影响评估	杨欣, 杨元琴, 李红, 高健, 牛军捷, 储王辉, 刘世杰, 陈义珍, 何友江, 赵好希 (6433)
“2+26”城市 PM _{2.5} 与气象因子的尺度依存关系及影响因素分析	吴舒祺, 金团团, 郑冬阳, 顾杨吻, 赵文吉 (6441)
武汉军运会前后大气 PM _{2.5} 化学组分和来源	刘世豪, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 祁士华 (6452)
2016~2020年邯郸市冬季 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	牛红亚, 高娜娜, 鲍晓磊, 胡伟, 胡德豪, 吴春苗, 马心怡, 纪晓腾, 樊景森, 王金喜 (6463)
渭南市冬季 PM _{2.5} 化学组成及来源解析	郭景宁, 李小飞, 余锋, 张蕊, 高月, 杨雯 (6474)
长三角城郊冬季 PM _{2.5} 中铵盐的形成过程及来源解析	项妍琨, 曹芳, 张雯洪, 范美益, 章炎麟 (6486)
上海城区硝基芳香族化合物的化学组成及特征分析	杨露, 马英歌, 郁建珍, 吴宇航, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 黄成, 童张法 (6495)
吕梁市 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评估	牟玲, 刘紫叶, 李杨勇, 李雪梅, 李晓帆, 刘添, 冯传阳, 姜辛 (6508)
广西背景大气中生物质燃烧对碳质气溶胶组成和吸光性的影响	吴星麒, 曹芳, 洪一航, 邢佳莉 (6518)
南京北郊大气棕碳吸光特性、来源及其季节变化特征	陈星州, 崔世杰, 张运江, 先久坤, 王镜雯, 汪俊峰, 盖鑫磊 (6529)
京津冀地区“煤改电”对 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	张茹婷, 陈传敏, 刘松涛, 吴华成, 周卫青, 李朋 (6541)
基于化学损耗修正的青岛胶州市环境 VOCs 来源解析	孔翠丽, 吴雨彤, 顾瑶, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 刘保双 (6551)
聊城市城区夏季 VOCs 污染特征及来源解析	李万勇, 黄浩瑜, 王艳振, 朱子博, 王一秋, 高艳珊, 彭娜娜, 伦小秀, 黄亮, 冯如帆, 菅月诚, 王强 (6564)
基于三维空气质量模型的淄博市臭氧及前体物来源解析	张馨心, 赵秀颖, 黄凌, 薛金, 卞锦婷, 王杨君, 李莉 (6576)
中国高温下臭氧抑制事件的时空特征及其影响因素	欧林冲, 陈伟华, 伍永康, 吴乐敏, 王雪梅 (6586)
基于无人机的城市大气细颗粒物与臭氧污染探测与溯源研究进展	曲雅微, 王体健, 袁成, 吴昊 (6598)
京津冀地区机动车细颗粒物污染的健康影响分析	郝永佩, 宋晓伟, 宋晓东, 王京伟, 程鹏 (6610)
中国水泥行业通过 CCUS 技术的减排潜力评估	魏宁, 刘胜男, 魏凤, 李小春 (6621)
钢铁行业生命周期碳排放核算及减排潜力评估	宋晓璐, 杜帅, 邓陈宁, 谢明辉, 沈鹏, 赵慈, 陈忱, 刘晓宇 (6630)
珠江三角洲二氧化碳源汇演变特征及驱动因素	胡景心, 沙青娥, 刘慧琳, 张雪驰, 郑君瑜 (6643)
东莞市低碳路径下加速电气化对 CO ₂ 和污染物协同减排影响	吴乐敏, 陈丙寅, 欧林冲, 白玉洁, 刘可旋, 王伟文, 彭勃, 王雪梅 (6653)
县域尺度下长株潭地区城市化与碳排放的关系	刘贤赵, 李阳 (6664)
城市草坪温室气体排放特征及影响因素	陈丽涵, 刘硕, 林溢, 郭娜, 臧昆鹏, 陈圆圆, 李嘉鑫, 邱珊珊, 卿雪梅, 洪海祥, 蒋凯, 熊浩宇, 方双喜 (6680)
双视角下中国畜牧业甲烷排放的温室效应	刘舒乐, 严薇, 高庆先, 马占云 (6692)
中国典型流域有机磷酸酯的污染特征与风险评估	赵江陆, 路海健, 吕佳佩, 杨江涛, 罗莹, 曹渺, 孙善伟, 郭昌胜, 徐建 (6700)
黄河下游悬河段饮用水源地土壤重金属污染、来源及健康风险	彭超月, 任翀, 申浩欣, 王艳锋, 段海静, 王玉龙, 李旭辉, 刘德新, 马建华 (6710)
黄河干流沉积物重金属的赋存形态特征及污染评价	王依滴, 欧阳威, 刘连华, 陆中桂 (6720)
土地利用结构与空间格局对鄱阳湖流域中小河流水质的影响	温嘉伟, 王鹏, 黄高翔, 张华, 聂明华, 丁明军, 折远洋 (6728)
内蒙古典型湖泊水环境特征及水质评价	王欣远, 潘保柱, 王立新, 刘铁军, 廖梓龙, 韩语, 杨子杰 (6744)
锡林河上游雨季降水、河水和地下水转化关系	孙金, 王怡璇, 杨璐, 段利民, 褚少杰, 张桂馨, 张波, 刘廷玺 (6754)
西北盐湖流域地下水水化学特征及控制因素	艳艳, 高瑞忠, 刘廷玺, 房丽晶, 王银龙 (6767)
巴里坤-伊吾盆地平原区地下水污染风险评价	刘钰, 曾妍妍, 周金龙, 闫志云, 白凡 (6778)
亚硫酸氢盐强化微量 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解扑热息痛	莫苗婷, 聂淑华, 晏彩霞, 丁明军, 陈诗瑶, 聂明华 (6790)
污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星	郑大洋, 邹佳丽, 徐皓, 王滕, 石宇翔, 陈永健, 李彬阳, 王亚宜, 冯沁, 吴敏 (6801)
NaHCO ₃ 活化荞麦皮生物炭对碘酸钾的吸附	魏红, 赵江娟, 景立明, 钮金芬, 付冉, 董莹 (6811)
竹基 N、P 共掺杂活性炭的制备及其铜离子吸附性能	王贵龙, 刘艳艳, 江荣源, 李思敏, 林冠峰, 卢贝丽, 黄彪, 陈燕丹 (6823)
西南高山峡谷区植被变化及影响因素分析	赖金林, 齐实, 崔冉冉, 廖瑞恩, 唐颖, 李鹏 (6833)
生物炭施用对农田土壤团聚体及有机碳影响的整合分析	孟艳, 沈亚文, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (6847)
农田土壤碳循环过程及其量化方法	孙昭安, 朱彪 (6857)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机碳组分的影响	牟芝熠, 沈育伊, 曹杨, 王紫卉, 陈运霜, 滕秋梅, 黄科朝, 毛馨月, 徐广平 (6869)
喀斯特地区植被恢复下土壤活性有机碳与碳库管理指数的演变特征	蔡华, 舒英格, 王昌敏, 廖远行, 罗秀龙, 龙慧, 李雪梅 (6880)
中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评估	陈丽红, 曹莹, 李强, 孟甜, 张森 (6894)
基于 MGWR 的土壤 pH 值空间建模及其影响因素分析	赵明松, 陈宣强, 徐少杰, 邱士其, 王世航 (6909)
某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析	张军, 李旭, 刘磊玉, 李雨茹 (6921)
重庆典型在产石化场地土壤污染特征及来源解析	张渝蓉, 罗帅, 陈媛, 曹军, 刘斌, 刘元元 (6933)
高垦殖丘陵区不同类型农用地土壤中抗生素抗性基因分布特征	陈瑞, 程建华, 唐翔宇 (6947)
有机肥配施生物炭对果园土壤反硝化微生物和酶活性的影响	邓正昕, 高明, 熊子怡, 王莹燕, 谢军, 王子芳 (6955)
有机肥处理对旱地红壤细菌群落及玉米生产力的影响	林婷婷, 郑洁, 朱国繁, 梁璐, 杨叶钰萍, 刘佳, 徐勤松, 孙波, 蒋瑞霖 (6965)
微塑料和镉复合污染对狼尾草根际土壤微生物群落结构和功能的影响	段莉阳, 张玉, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (6973)
设施番茄种植年限对土壤理化性质及微生物群落的影响	赵阳阳, 刘银双, 宋瑶, 张晓旭, 贾振华, 黄亚丽 (6982)
3 种氧化剂对焦化场地多环芳烃的修复效果与土著微生物的响应关系	李伟, 王伟伟, 孟祥宇, 孙英杰, 王亚楠, 李书鹏, 杨乐巍, 刘鹏, 刘渊文 (6992)
河北省不同盐渍化土壤类型的微生物多样性与种群结构	刘银双, 牛宏进, 赵阳阳, 孙宏勇, 陈晓波, 黄亚丽 (7004)
玉米根际微生物氮磷转化的功能基因组学分析	汪香君, 姜美彤, 李森, 倪浩为, 孙波, 梁玉婷 (7014)
外源菌剂联合柠檬酸强化龙葵修复土壤镉污染	王楷, 王丽, 王一钡, 游梦, 梁婷, 邹茸, 范洪黎 (7024)
1 株肠杆菌与硫酸盐联合施用对水稻积累镉的影响	张朴心, 姚俊帆, 刘玉玲, 张威宇, 尹雪斐, 铁柏清 (7036)
《环境科学》第 44 卷(2023 年)总目录	(7045)
《环境科学》征订启事(6507)	
《环境科学》征稿简则(6620)	
信息(6743, 6846, 6856)	

长三角城郊冬夏 PM_{2.5} 中铵盐的形成过程及来源解析

项妍琨^{1,2}, 曹芳^{1,2,*}, 张雯淇^{1,2,3}, 范美益^{1,2}, 章炎麟^{1,2}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学大气环境中心, 教育部气候与环境变化国际合作联合实验室, 南京 210044; 3. 浙江省宁波市气象台, 宁波 315012)

摘要: 气溶胶铵盐(p-NH₄⁺)作为大气气溶胶细颗粒物(PM_{2.5})中主要的二次无机气溶胶(SIAs)污染物,在灰霾形成过程中起重要作用.然而对于大气中NH_x(p-NH₄⁺和NH₃)各潜在来源的贡献仍存在争议.分别于2015年冬季和夏季在苏州东山半岛采集了3 h高频大气气溶胶PM_{2.5}样品,测定总氮(TN)和p-NH₄⁺的质量浓度及其δ¹⁵N同位素比值,并结合贝叶斯模型(SIAR)模拟,定量解析了PM_{2.5}中铵盐的生成过程和来源.结果表明,在冬夏两季SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺均为主要的水溶性离子,占比总和超过70%.PM_{2.5}、TN和p-NH₄⁺质量浓度变化趋势一致,且冬季均是夏季的2~3倍.δ¹⁵N-NH₄⁺值在冬季和夏季均与浓度呈正比,然而冬季整体(-1.7‰±4.3‰)却比夏季整体(7.8‰±5.9‰)更低,这表明每个季节内δ¹⁵N-NH₄⁺值的变化是由于不同潜在来源的贡献率不同造成的,而冬夏两季δ¹⁵N-NH₄⁺值的差异则主要是由于铵-氨气粒分配时的氮同位素分馏导致的.SIAR溯源结果显示,非农业来源是东山地区p-NH₄⁺主导来源,冬季贡献率为59%,夏季贡献率为69%,相较于农业来源挥发形成的NH₃,化石燃料燃烧生成的NH₃更易于在大气中生成气溶胶铵盐.

关键词: PM_{2.5}; 气溶胶铵盐; 稳定同位素技术; δ¹⁵N-NH₄⁺; 源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)12-6486-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202212217

Analysis of Formation Processes and Sources of PM_{2.5} Ammonium During Winter and Summer in Suburban Area of the Yangtze River Delta

XIANG Yan-kun^{1,2}, CAO Fang^{1,2,*}, ZHANG Wen-qi^{1,2,3}, FAN Mei-yi^{1,2}, ZHANG Yan-lin^{1,2}

(1. School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Atmospheric Environment Center, Joint Laboratory for International Cooperation on Climate and Environmental Change, Ministry of Education, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. Ningbo Meteorological Observatory of Zhejiang Province, Ningbo 315012, China)

Abstract: As the main pollutants of secondary inorganic aerosols (SIAs) in fine particulate matter (PM_{2.5}), aerosol ammonium (p-NH₄⁺) plays a significant role in the formation of haze. However, the contribution ratio of each potential source of atmospheric NH_x (p-NH₄⁺ and NH₃) still remains controversial. In this study, 3 h high-frequency PM_{2.5} samples were collected in Dongshan, Suzhou during winter and summer in 2015, respectively. Meanwhile, we determined concentrations and δ¹⁵N isotope ratios of total nitrogen (TN) and p-NH₄⁺ and quantitatively analyzed formation processes and sources of p-NH₄⁺ based on the Bayesian mixing model (SIAR). SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were the main water-soluble ions (WSIs) both in winter and summer, accounting for more than 70% in general. The concentration change trends of PM_{2.5}, TN, and p-NH₄⁺ were consistent, and the concentrations in winter were 2-3 times those in summer. The δ¹⁵N-NH₄⁺ value was in direct proportion to the p-NH₄⁺ concentration both in winter and summer. However, δ¹⁵N-NH₄⁺ values in winter (-1.7‰±4.3‰) were lower than those in summer (7.8‰±5.9‰). This indicated that the differences in δ¹⁵N-NH₄⁺ were caused by different contribution rates of each potential source within each season, whereas it was mainly led by nitrogen isotope fractionation during ammonium-ammonia gas particle distribution in different seasons. The SIAR model calculated that non-agricultural sources were the dominant source of p-NH₄⁺ in Dongshan, with the contribution rate of 59% in winter and 69% in summer, which indicated that NH₃ emitted by fossil fuel combustion more easily formed particle aerosol ammonium than that volatilized from agricultural sources.

Key words: PM_{2.5}; aerosol ammonium; stable isotope technology; δ¹⁵N-NH₄⁺; source apportionment

近10年来随着经济的快速发展,工业化和城市化进程加快,我国出现了较为严重的颗粒物(PM)污染事件,尤其是直径小于2.5 μm的细颗粒物(PM_{2.5})污染. PM_{2.5}对地球气候、生态环境和人体健康均有着重要的影响^[1~3]. 以SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺为主要成分的水溶性离子(WSIs)贡献了PM_{2.5}质量浓度的20%~60%^[4,5]. 氨气(NH₃)作为大气中含量最高的碱性气体,一方面其极易与大气中的酸性物质发生中和反应,生成以硝酸铵(NH₄NO₃)、硫酸铵[(NH₄)₂SO₄]和硫酸氢铵(NH₄HSO₄)为主的二次无机气溶胶(SIAs),该过程是气溶胶铵盐(p-NH₄⁺)

的唯一来源^[6]. 而SIAs作为PM_{2.5}的重要组分,在灰霾的形成过程中起主导作用^[7]. 另一方面,NH₃的干湿沉降是大气氮沉降中重要的一环,对于大气圈与生态圈的氮循环有着深远影响^[8]. 因此定量解析p-NH₄⁺及其前体物NH₃的生成过程和潜在来源,对理解灰霾天气的形成过程和改善生态环境具有重要

收稿日期: 2022-12-29; 修订日期: 2023-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0210101); 国家自然科学基金项目(42207136, 41977185)

作者简介: 项妍琨(1994~),女,博士研究生,主要研究方向为大气气溶胶铵态氮稳定同位素, E-mail: xyk6688@126.com

* 通信作者, E-mail: caofang@163.com

意义.

卫星数据显示,我国是全球 NH_3 排放的热点区域之一^[9],然而对于大气中 NH_x (p-NH_4^+ 和 NH_3) 潜在来源的研究目前尚存在争议:自上而下的 NH_3 源清单模拟结果显示农业来源,主要包括畜牧养殖和氮肥的施用,对大气中 NH_x 的贡献率超过 80%^[10,11];而近年来野外观测结合稳定同位素技术的研究却表明非农业来源,比如机动车尾气^[12]、煤燃烧^[13]、工厂 NH_3 逃逸^[14] 和人居排泄物^[15] 等对大气中 NH_x 的贡献非常重要,在城市地区或者灰霾形成时甚至起到主导作用(贡献率达到 70% ~ 90%)^[16~18]. 稳定同位素技术具有跟踪、指示和整合的特点,该技术越来越多地被应用在大气环境领域的研究中. 不同潜在来源的 NH_x 具有特定的稳定氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}$),因此利用稳定同位素技术,结合 SIAR 贝叶斯溯源模型模拟等手段可以识别不同大气氮源的贡献特征^[19],从而定量 NH_x 不同潜在来源的贡献率.

华北平原地区和长江三角洲地区是我国 NH_3 排放的热点区域^[20],然而过去 NH_x 的稳定同位素技术示踪研究多集中在华北平原城市群和长三角特定的城市区域^[16,21,22],缺少对于城郊区域的研究. 因此,本研究选取长三角重要城市——苏州的郊区东山半岛,作为长三角城郊的代表区域,分别于 2015 年冬季和夏季采集了 3 h 高频大气气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,利用稳定同位素技术结合 SIAR 贝叶斯溯源模型对东山大气中的气溶胶铵盐生成过程和潜在来源进行了定量解析,通过评估长江三角洲城郊区域大气中的污染物和铵态氮的浓度水平、稳定氮同位素特征和季节变化规律,提高对城郊背景区域大气铵态氮不同季节潜在来源的认识,以期为我国的空气污染治理和相关政策提供定量化的精准数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集与数据获取

本研究使用 KC-1000(青岛崂山)大流量采样器,分别于 2015 年冬季(1 月 21 ~ 28 日, $n = 45$) 和夏季(8 月 9 ~ 18 日, $n = 67$),每间隔 3 h 在东山自动气象站(120.26°E , 31.04°N)采集了高频 $\text{PM}_{2.5}$ 大气气溶胶样品. 如图 1 所示,该采样点位于江苏省苏州市太湖东南边的东山半岛,采样器放置在一片较为空旷的高地上. 采样时使用 $180\text{ mm} \times 230\text{ mm}$ 的石英纤维滤膜,采样流量为 $1\text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. 采样前,滤膜用马弗炉在 450°C 下焙烧 6 h 以去除杂质并进行称重. 采样后,滤膜在恒温恒湿($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{RH} =$

50%)的条件下平衡 24 h 后再次称重. 采集下来的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品用锡纸包好,放置在冰箱中避光冷冻(-25°C)保存.

东山自动气象站提供了采样期间的气象数据(气温、气压、相对湿度、风速和风向)和污染气体数据(O_3 、 CO 、 SO_2 、 NO_x 、 NO_2 和 NO 浓度). 采样期间大气中氨气(NH_3)的质量浓度由 WRF-Chem 模拟得到,采用亚洲人为源排放清单 MIX^[23],基准年为 2010 年,模式模拟的空间分辨率为 12 km,时间分辨率为 1 h.

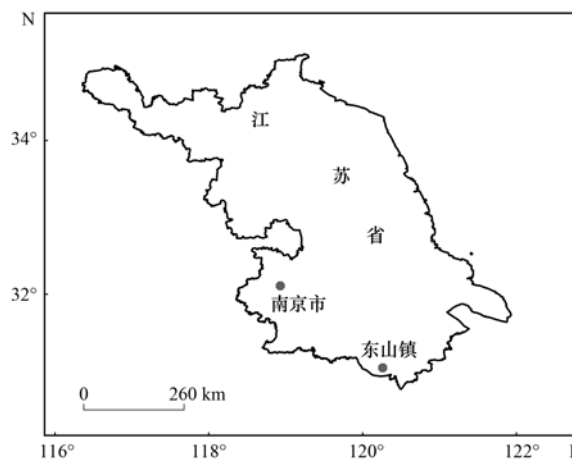


图1 东山自动气象站采样点地理位置示意

Fig. 1 Location of sampling site in Dongshan automatic meteorological station

1.2 离子浓度与稳定氮同位素比值分析测定方法

进行化学分析前,需将 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜置于干燥皿中在室温下平衡过夜. 用直径 20 mm 的圆形切割头切取 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品 2 次于 30 mL 的塑料瓶中,使用移液枪向其中加入 20 mL 超纯水($18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)后,在室温下用超声水浴振荡仪(PS-D40)振荡 30 min,之后使用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的针式过滤器过滤掉不溶解的杂质,得到 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品的浸提液. 取 5 mL 浸提液于进样管中,使用离子色谱仪(ICS-5000⁺, Thermo Fisher)对水溶性离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等)的质量浓度进行测定.

铵态氮的稳定同位素比值($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$)通过改进后的化学法^[24]进行测定. 按照进样量为 $0.25\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 N 进行计算,取适量 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品的浸提液于顶空瓶中并加入超纯水将其稀释至 4 mL. 利用碱性次溴酸盐作为氧化剂和盐酸羟胺工作溶液作为还原剂,将浸提液中的 NH_4^+ 转化为 N_2O 气体后,使用气体预浓缩装置(Precon, Thermo Fisher)、多用途在线气体制备和导入系统(GasBench II, Thermo Fisher)与同位素质谱仪(MAT 253, Thermo Fisher)测定顶空瓶上部 N_2O 气体中的稳定氮同位

素比值.该方法测定铵态氮稳定同位素比值的精度为0.2‰,同批测定N₂O标准气体、超纯水空白和3种硫酸铵国际标准(IAEA-N-1、USGS-25和USGS-26)用于δ¹⁵N-NH₄⁺的误差校正.

总氮的质量浓度和稳定同位素比值(δ¹⁵N-TN)通过快速燃烧法使用元素分析仪(EA,Flash 2000,Thermo Fisher)进行测定.用直径为14 mm的圆形切割头切取PM_{2.5}滤膜样品,将切取的滤膜用锡杯包裹成小圆球后放入EA的自动进样盘中,滤膜样品中的含氮组分在1 020℃的燃烧柱中快速燃烧生成N₂后进入同位素质谱仪进行测定.同批测定2种同位素比值不同的乙酰苯胺标准(Ace#1和Ace#2)用于校正δ¹⁵N-TN.

1.3 稳定同位素比值校正

根据同位素质量守恒原理,按照公式(1)对测定的稳定氮同位素比值进行空白校正:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{cor}} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{sample}} \times A_{\text{sample}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{blank}} \times A_{\text{blank}}}{A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}}$$

(1)

式中,δ¹⁵N_{sample}和δ¹⁵N_{blank}为测定的样品和空白中的δ¹⁵N值,A_{sample}和A_{blank}为样品和空白的峰面积.用标准曲线对δ¹⁵N_{cor}进行再次校正以去除同位素分馏的影响,标准的稳定氮同位素比值的真值如表1所示,标准曲线R²达到0.99.

表1 同位素标准及其δ¹⁵N真值

Table 1 Stable isotope standards and actual values of δ¹⁵N

标准	δ ¹⁵ N真值/‰	物质
IAEA-N-1	0.4	硫酸铵
USGS-25	-30.4	硫酸铵
USGS-26	53.7	硫酸铵
Ace#1	1.2	乙酰苯胺
Ace#2	19.6	乙酰苯胺

1.4 贝叶斯稳定同位素溯源模型

SIAR是一种在R软件上运行的对大气污染物潜在来源贡献率进行分析的方法(<https://cran.r-project.org/>).该方法基于贝叶斯混合模型,对N个PM_{2.5}样品中j个稳定同位素值的n个潜在来源进行计算^[25]:

$$X_{ij} = \frac{\sum_{n=1}^n p_n q_{jn} (s_{jn} + c_{jn})}{\sum_{n=1}^n p_n q_{jn}} + \varepsilon_{ij}$$

(2)

$$S_{jn} \sim N(\mu_{ij}, \omega_{jn}^2)$$

(3)

$$c_{jn} \sim N(\lambda_{ij}, \tau_{jn}^2)$$

(4)

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

(5)

式中,X_{ij}为测得的第i个PM_{2.5}样品的氮同位素值,j,

s_{jn}为潜在排放源n的氮同位素端元值j,c_{jn}为氮同位素j在潜在排放源n中的富集因子,p_n为潜在排放源n的贡献比率,q_{jn}为氮同位素j在潜在排放源n中的浓度,ε_{ij}为SIAR估计的观测残差值.该模型能对多个潜在来源进行分析,并且可以考虑到每个源的不确定性和端元值稳定同位素比率的变化范围^[26].本研究选取的4个大气中主要的潜在铵态氮来源及其氮稳定同位素端元值如表2所示^[14,16~18,27]:畜牧养殖来源(-20.4‰±2.2‰)、氮肥施用来源(-45.6‰±4.7‰)、化石燃料燃烧来源(包括机动车尾气和燃煤,0.2‰±5.6‰)和氨逃逸来源(指安装了urea-SCR系统后造成氨逃逸的来源,包括工厂及有尿素罐的柴油车等,-12.0‰±2.7‰).

表2 大气中NH₃主要潜在来源的δ¹⁵N端元值^[14,16~18,27]

Table 2 The δ¹⁵N values of major potential sources to atmospheric NH₃

类别	潜在来源	δ ¹⁵ N平均值/‰	δ ¹⁵ N标准差/‰
农业来源	畜牧养殖	-20.4	2.2
	氮肥施用	-45.6	4.7
非农业来源	化石燃料燃烧 (包括机动车尾气和燃煤)	0.2	5.6
	氨逃逸	-12.0	2.7

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}颗粒物及水溶性离子季节特征

东山地区冬季ρ(PM_{2.5})变化范围为9.6~154.8 μg·m⁻³,均值达到74.2 μg·m⁻³±31.9 μg·m⁻³,远超过了我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)规定的环境空气中PM_{2.5}日均一级质量浓度限值(35 μg·m⁻³),接近二级质量浓度限值(75 μg·m⁻³).如图2(a)所示,ρ(PM_{2.5})在1月24日和1月25日中午出现两次峰值,分别达到了154.8 μg·m⁻³和152.1 μg·m⁻³.图2(b)显示,在污染物浓度升高阶段,相对湿度明显上升,且冬季温度整体偏低,低温高湿的气象条件不利于污染物的扩散.如图2(c)所示,第一次污染高峰出现时,近地面风速较低且东南风为主导,表明在1月24日中午的污染加剧可能是由局地污染物累积造成的;相反,第二次污染高峰时伴随着明显增加的近地面风速和西北风为主导,表明此次污染加剧可能与西北部气团的长距离传输相关.水溶性离子以硫酸根(SO₄²⁻)、硝酸根(NO₃⁻)和铵根(NH₄⁺)为主,三者占比均值分别为29%、32%和21%.随着PM_{2.5}质量浓度的增加,SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的浓度和占比均增加,三者总和占比从70%增加至88%.

东山地区夏季ρ(PM_{2.5})变化范围和均值分别为4.2~51.9 μg·m⁻³和26.0 μg·m⁻³±12.5

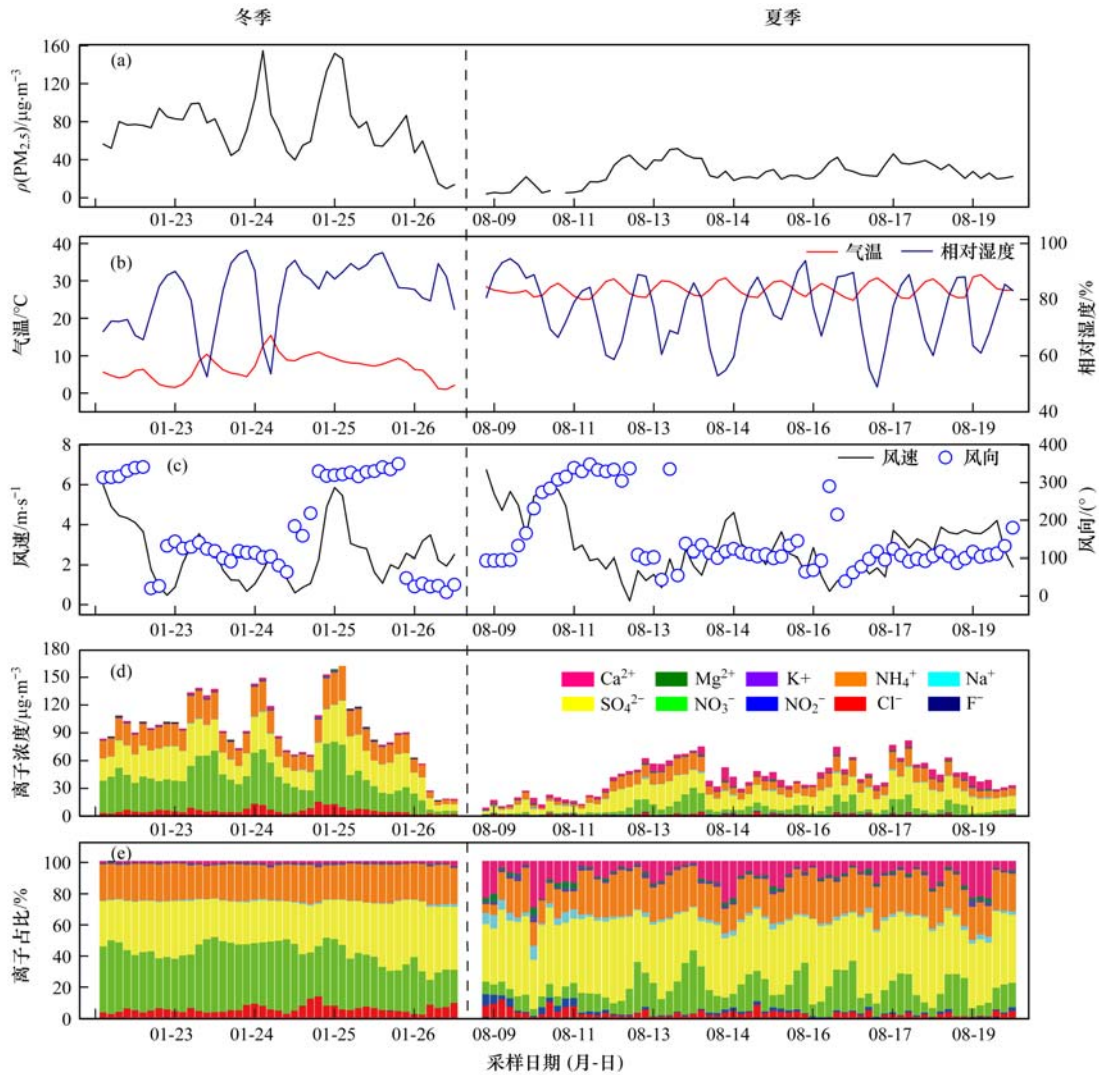


图2 冬夏两季采样期间 PM_{2.5} 浓度、气温、相对湿度、风速、风向、离子浓度和离子占比的变化特征

Fig. 2 Variation characteristics of PM_{2.5} concentrations, temperature, relative humidity, wind speed, wind direction, ion concentrations, and ion fraction during sampling periods in winter and summer

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 整个夏季采样期间,大气状况较为清洁,仅在8月13日和8月17日出现了 PM_{2.5} 质量浓度的小幅度增长. 相对湿度在夏季呈现明显的日变化趋势,白天较低而夜间高,这与夏季白天较强的光照和高温有关. 水溶性离子仍以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为主,三者占比分别达到37%、14%和20%. 与冬季相比,夏季 SO_4^{2-} 占比略微升高、 NO_3^- 占比明显降低而 NH_4^+ 占比几乎不变. 除此之外,钙离子(Ca^{2+}) 在夏季东山 PM_{2.5} 中占比平均为8%,最高达到26%. 考虑到采样期间气象站周围在进行施工作业和大面积除草,较高的 Ca^{2+} 可能是由施工和除草导致的扬尘造成的^[28].

对比冬夏两季 PM_{2.5} 质量浓度可以发现,在两季中均呈现出较明显的白天高、夜间低的日变化趋势,且最高值多出现在正午前后,冬季变化更加明显. 这是由于白天城镇周围人为活动较多,而夜间站点所处地理位置周边并无大型运输通道和需要夜间

工作的工厂所导致的. 另外冬夏两季中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的高浓度以及随着 PM_{2.5} 质量浓度增加而增加的占比,表明了以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 为主的 SIA 在污染中起主导作用. 其中 NH_4^+ 作为唯一的碱性离子,在 SIA 的形成和大气酸度的中和过程中起着重要作用,因此追踪 p-NH_4^+ 的潜在来源对大气污染的治理和空气质量的改善至关重要.

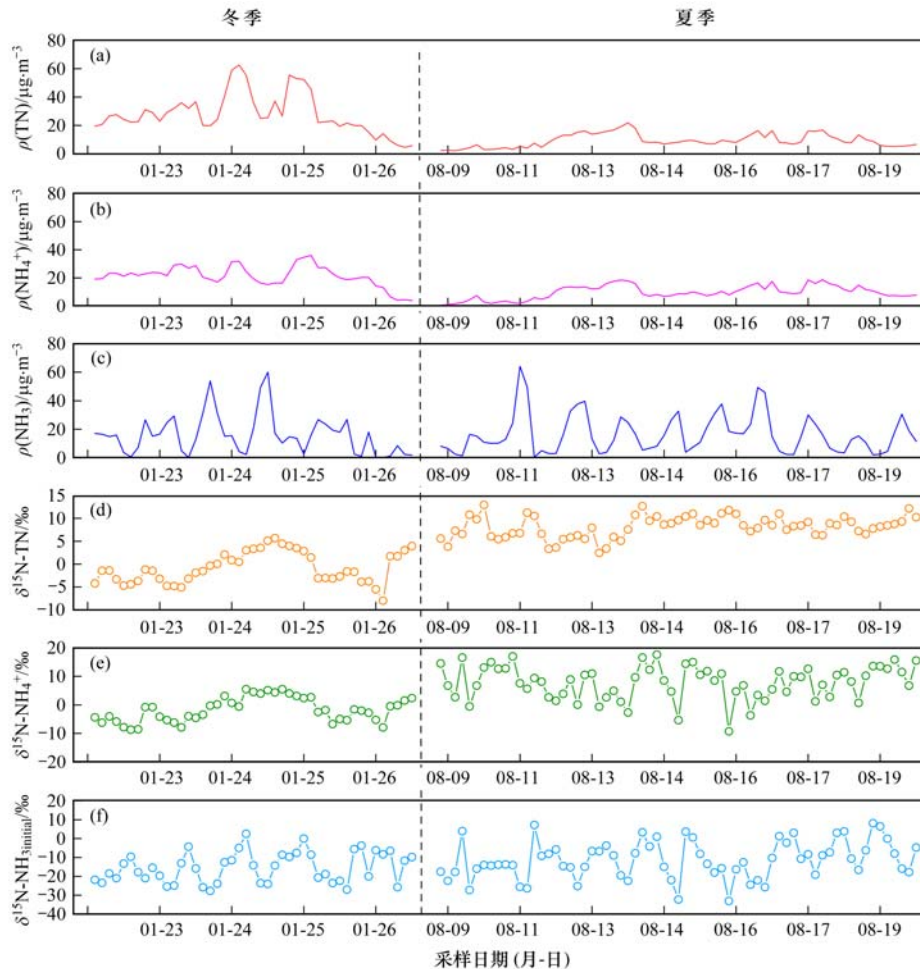
2.2 PM_{2.5} 中铵盐质量浓度及其同位素比值特征

2.2.1 浓度特征

如图3(a)所示,冬夏两季 $\rho(\text{p-NH}_4^+)$ 均值分别为 $21.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季质量浓度为夏季的2~3倍且与 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 变化趋势一致(表3),在冬季1月24日和1月25日出现两次小幅度增长,夏季则在8月13日和8月17日出现浓度的小幅增长.

$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})[\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}] = \rho(\text{p-NH}_4^+) \times (14/18) \times 0.92$, 其中 14/18 为 NH_4^+ 中的含 N 相对分子质量, 0.92 为该研究使用的离子色谱与元素分析仪的仪器误差校正系数]在 $\rho(\text{TN})$ 中的占比冬季平均为 59%, 夏季平均为 73%; 而 TN 在 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度中占比冬夏均达到

38%. 这说明了含氮气溶胶, 尤其是铵态氮在细颗粒污染物中的重要性. 此外 NH_4^+ 浓度在冬季呈现出较明显的日间浓度峰值, 在夏季却没有明显的浓度峰值. 可能是由于与夏季相比, 冬季昼夜温差大, 午间温度明显高于夜间更易于形成颗粒相的铵盐.



$\delta^{15}\text{N-TN}$ 、 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 分别为测定的 TN 稳定

氮同位素比值、测定的 NH_4^+ 稳定氮同位素比值和模拟计算的大气中初始 NH_3 的稳定氮同位素比值

图 3 冬夏两季采样期间浓度及稳定氮同位素比值的时间序列

Fig. 3 Time series of concentrations and stable isotope values during sampling periods in winter and summer

2.2.2 稳定同位素特征

为了进一步对东山地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐的形成过程和来源进行解析, 本研究对 TN 和 p-NH_4^+ 的稳定氮同位素比值进行了测定. 东山地区 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 在冬季范围和均值分别为 $-8.0\text{‰} \sim 5.7\text{‰}$ 和 $-0.8\text{‰} \pm 3.4\text{‰}$, 在夏季范围和均值分别为 $2.4\text{‰} \sim 12.9\text{‰}$ 和 $8.1\text{‰} \pm 2.4\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 冬季范围和均值分别为 $-8.7\text{‰} \sim 5.5\text{‰}$ 和 $-1.7\text{‰} \pm 4.3\text{‰}$, 夏季范围和均值分别为 $-9.3\text{‰} \sim 17.6\text{‰}$ 和 $7.8\text{‰} \pm 5.9\text{‰}$. 冬夏两季测定的 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 范围落在贵阳得到的全年 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 范围内 ($-5.9\text{‰} \sim 25.3\text{‰}$)^[29], 略低于在徐州 ($6.9\text{‰} \pm 3.6\text{‰}$)^[30] 和北京城区 ($2.8\text{‰} \pm 6.4\text{‰}$)^[31] 冬季的 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 值, 这表明全年 TN 的来源在我国不同地区较

为一致. 东山 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 与北京城区全年 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ($-33.8\text{‰} \sim 12.0\text{‰}$)^[14,17] 范围相似, 却比华北平原城区冬季 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ($12.4\text{‰} \pm 6.9\text{‰}$)^[18]、昆明城区秋季 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ($-6.4\text{‰} \sim 32.5\text{‰}$)^[32]、武汉城区秋冬 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ($3.0\text{‰} \sim 36.4\text{‰}$) 和南昌城区秋冬 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ($-3.2\text{‰} \sim 24.2\text{‰}$)^[33] 更低, 说明在不同地区存在不同的大气铵盐的潜在来源. 由于在大气物理化学过程中发生的同位素质量分馏现象, 燃烧相关来源的稳定氮同位素比值更高, 而挥发相关来源的稳定氮同位素比值则更低^[34], 因此东山地区较低的 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 表明挥发相关的农业来源对东山大气氨氮贡献率比城市地区更高.

由图 4 可见冬季 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 与 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 相关性较

高(R^2 达到 0.83),而夏季两者相关性较低(R^2 仅有 0.03),并且 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度越高时相关性越好.其原因可能是硝酸盐(p-NO_3^-)与有机氮(ON)冬夏不同的生成机制而导致了两个季节中 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 的变化复杂,从而与 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 差异较大.一方面 p-NO_3^- 在冬季主要由非均相反应生成,而夏季则是由 OH^- 反应生成占主导^[35],不同反应途径 N 同位素分馏不同,致使 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 冬夏存在较大差异;另一方面采样点临近太湖,太湖内生物质会产生较多的 ON,计

算表明冬夏两季 ON 占 TN 的质量分数均达到 14%,冬夏 ON 不同的种类和生成途径可能导致 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 的季节变化.在冬季或者夏季, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 随着污染物浓度增长而变高,然而冬季污染物浓度高于夏季, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 却更低.考虑到冬夏温度和光照等气象条件的明显差异,可推测冬夏 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 的差异是由于不同气象条件下氨-铵的气粒转化造成的,而同一季节里氮同位素比值的差异则是由不同潜在来源的贡献率导致的.

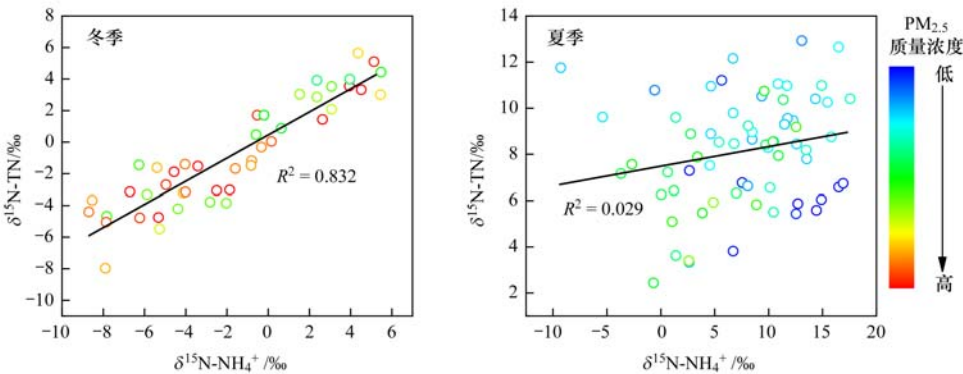


图4 冬夏两季总氮同位素($\delta^{15}\text{N-TN}$)与铵态氮同位素($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$)随 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化的相关性

Fig. 4 Correlation analysis of TN isotope values ($\delta^{15}\text{N-TN}$) and NH_4^+ isotope values ($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$) under different $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in winter and summer

表3 冬夏两季采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、TN、 NH_4^+ 和 NH_3 质量浓度水平及稳定氮同位素比值

Table 3 Mass concentrations and N stable isotope values of $\text{PM}_{2.5}$, TN, NH_4^+ , and NH_3 during sampling periods in winter and summer		
组分	冬季	夏季
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	范围 9.6~154.8	4.2~51.9
	均值 74.2 ± 31.9	26.0 ± 12.5
$\rho(\text{TN})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	范围 4.5~62.6	2.0~21.8
	均值 28.1 ± 14.3	9.3 ± 4.7
$\rho(\text{NH}_4^+)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	范围 3.9~36.0	0.4~18.6
	均值 21.2 ± 7.5	9.6 ± 4.9
$\delta^{15}\text{N-TN}/\text{‰}$	范围 -8.0~5.7	2.4~12.9
	均值 -0.8 ± 3.4	8.1 ± 2.4
$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+/\text{‰}$	范围 -8.7~5.5	-9.3~17.6
	均值 -1.7 ± 4.3	7.8 ± 5.9
$\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}/\text{‰}$	范围 -27.8~2.5	-33.1~8.1
	均值 -15.3 ± 8.0	-11.3 ± 9.9

1) $\delta^{15}\text{N-TN}$ 、 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 分别为测定的 TN 稳定氮同位素比值、测定的 NH_4^+ 稳定氮同位素比值和模拟计算的大气中初始 NH_3 的稳定氮同位素比值

2.3 污染过程与来源解析

2.3.1 氨-铵气粒分配

大气气溶胶中 p-NH_4^+ 是由潜在来源排放出的 NH_3 与酸性气体反应生成的^[6],在反应过程中 N 同位素会发生质量分馏,因此实测的 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 并不能直接与 NH_3 潜在来源的 N 同位素端元值进行比较.为了对气溶胶中铵态氮不同潜在来源的贡献率进行

定量解析,需要通过计算得到潜在来源排放出的初始 NH_3 的 N 同位素比值($\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$). 根据同位素质量守恒,潜在来源排放出的初始的 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 可以通过方程式(6)~(8)进行计算^[14]:

$$\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}} = \delta^{15}\text{N-NH}_4^+ - \varepsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3} \times (1 - f)$$
 (6)

$$f = \frac{\rho(\text{NH}_4^+)}{\rho(\text{NH}_4^+) + \rho(\text{NH}_3)}$$
 (7)

$$\varepsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3} = \frac{12.4678 \times 1000}{T} - 7.6694$$
 (8)

式中, f 为潜在来源排放出的初始 NH_3 与大气气溶胶中 p-NH_4^+ 质量浓度的比值, $\rho(\text{NH}_4^+)$ 为大气气溶胶中 p-NH_4^+ 的质量浓度, $\rho(\text{NH}_3)$ 为大气中 NH_3 的质量浓度,两者之和即为潜在来源排放出的初始 NH_3 的质量浓度. $\varepsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ 为气态氨向颗粒态铵盐转化的 N 同位素分馏系数,本研究表明该系数与温度(T)线性相关,可由方程式(8)计算得到^[36~38].在本研究中, p-NH_4^+ 的质量浓度通过离子色谱直接测定得到,大气中 NH_3 的质量浓度则通过 WRF-Chem 模式模拟获得.模拟得到的大气中 NH_3 的质量浓度和计算后得出的潜在来源排放出的初始 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 值如图 3(c)和 3(f)所示. $\rho(\text{NH}_3)$ 冬季范围和均值分别为 $0.2\sim60.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $15.9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\pm$

$14.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季范围和均值分别为 $0.4 \sim 64.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $16.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 13.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 冬季和夏季大气中的 NH_3 质量浓度相近, 而气溶胶中 p-NH_4^+ 的质量浓度冬季明显高于夏季, 两季气溶胶中 p-NH_4^+ 浓度占比 f 差别较大, 而冬夏两季温度的区别也导致了氨-铵气粒分配系数存在差异. 计算得到的 f 和 $\varepsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ 的均值冬季分别为 0.6 ± 0.1 和 $13.6\% \pm 7.9\%$, 夏季分别为 0.4 ± 0.2 和 $19.1\% \pm 7.7\%$, 可见冬季气溶胶中 p-NH_4^+ 占潜在来源排放出的初始 NH_3 的比例更大, 同位素分馏系数更小. 因此, 最终计算得到的 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 范围和均值在冬季分别为 $-27.8\% \sim 2.5\%$ 和 $-15.3\% \pm 8.0\%$, 在夏季分别为 $-33.1\% \sim 8.1\%$ 和 $-11.3\% \pm 9.9\%$, 比起颗粒物中 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值明显更加贫化, 而比起直接采集的氨气中的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ ($-33.2\% \pm 8.6\%$)^[22] 却更加富集. $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 两个季节相差不大, 冬季比起夏季略微富集, 这表明两个季节大气气溶胶中铵盐的主要潜在来源相似, 而气溶胶中 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 的季节差异主要是由氨-铵气粒分配时发生的同位素分馏导致的.

2.3.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐潜在来源定量解析

为了进一步确定 $\text{PM}_{2.5}$ 中 p-NH_4^+ 的潜在来源, 本研究将经过氨-铵分馏计算后得到的初始 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 值和选取的4个大气中主要的潜在 NH_3 来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 端元值 (表2) 输入到 SIAR 贝叶斯稳定同位素溯源模型中, 量化了东山地区冬夏两季各潜在来源对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 p-NH_4^+ 的贡献率 (图5). 结果表明,

冬夏两季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 p-NH_4^+ 的潜在来源基本一致, 非农业来源为主导来源, 贡献率在冬季和夏季分别达到 59% 和 69%. 具体而言, 化石燃料燃烧来源、氨逃逸来源、畜牧养殖来源和氮肥施用来源的贡献率在冬季分别为 31%、28%、27% 和 15%, 在夏季分别为 40%、29%、23% 和 8%, 可见畜牧养殖也是 $\text{PM}_{2.5}$ 中 p-NH_4^+ 非常重要的潜在来源, 而氮肥施用挥发的贡献率相对较小. 这与利用 NH_3 源排放清单模拟的各潜在来源的贡献率有较大区别, NH_3 源排放清单模拟的结果认为农业排放来源对大气中的 NH_3 和 p-NH_4^+ 贡献率超过 80%^[39~41], 2006~2017 年江苏省人为源氨排放清单模拟得到氮肥施用来源贡献率为 44%~59%, 畜牧养殖来源贡献率为 30%~38%, 而非农业来源整体贡献率不足 18%^[42,43]. 但是这与外场观测结果相似, 最近的同位素观测证据则指出, 在城市中非农业来源才是大气中 NH_3 和 p-NH_4^+ 的主导来源, 在北京市区铁塔高空观测到的非农业源贡献率达到了 72%^[22], 春季非农业来源贡献率为 71%^[21], 而在灰霾天时非农业源贡献率甚至超过了 90%^[14,17,44,45]. 气溶胶铵盐的稳定同位素证据表明, 非农业来源排放出的 NH_3 更易与一同排放出的其他污染气体 (如 SO_2 和 NO_x 等) 生成 p-NH_4^+ , 而农业来源挥发出的 NH_3 可能很容易沉降在地面, 生成 p-NH_4^+ 的能力较弱. 此外由于在非灰霾天 NH_3 同酸性气体反应效率较低^[46], 与冬季相比夏季大气较为清洁, 因此农业源排放出的 NH_3 在夏季更难转化为 p-NH_4^+ , 这导致夏季农业源对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 p-NH_4^+ 的贡献率反而比冬季低 10%; 并且

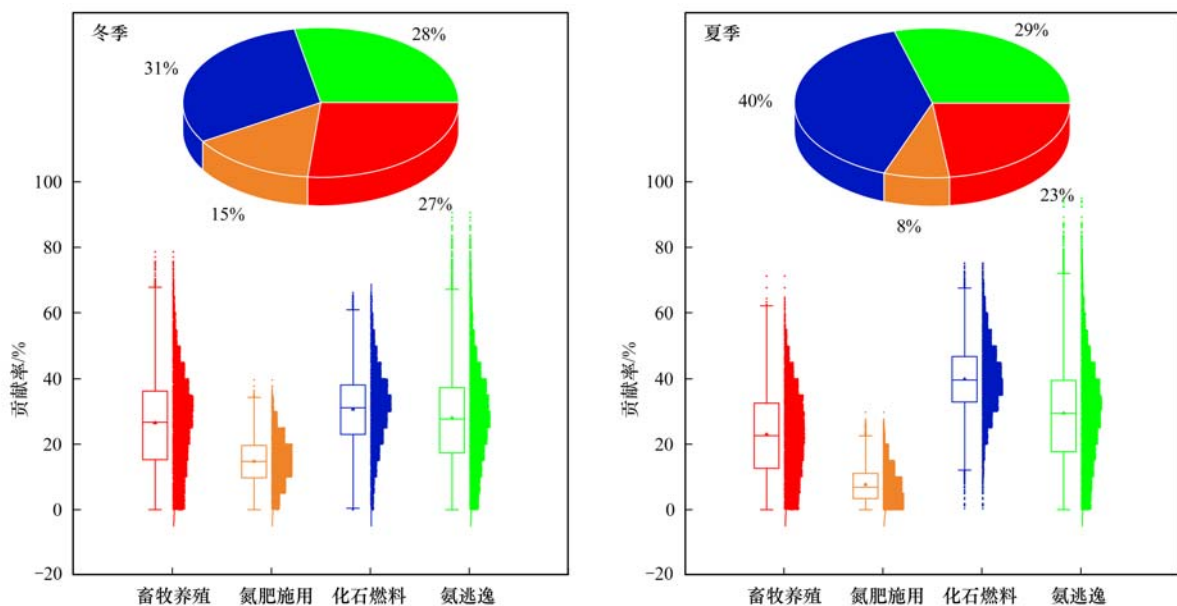


图5 SIAR 模型计算得出的不同潜在来源对东山地区冬夏两季大气气溶胶中铵盐的贡献率

Fig. 5 Contribution ratio of different potential sources to ammonium of atmospheric aerosols in Dongshan during winter and summer calculated by the SIAR model

冬夏两季光照和温度等气象条件存在较大差异,而 $\delta^{15}\text{N-NH}_{3\text{initial}}$ 会受到氨-铵气粒分配和光化学反应等影响,因此利用 $\delta^{15}\text{N}$ 对不同季节大气中铵态氮潜在来源指示的准确性有待进一步提高。

3 结论

(1) 采样期间,东山地区夏季大气状况较为清洁, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值为 $26.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 12.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 而冬季出现了明显的灰霾过程, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 是夏季的大约 3 倍以上,均值为 $74.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 31.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 峰值达到了 $154.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 在冬夏两季中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为主要的水溶性离子, 占比总和超过 70% 且其占比随着 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的增加而增加, 表明二次无机气溶胶 (SIAs) 在东山地区大气污染过程中起主导作用。

(2) $\rho(\text{NH}_4^+)$ 与 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 变化趋势均一致, 冬季 ($21.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 是夏季 ($9.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的大约 3 倍; $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 冬季 ($-1.7\text{‰} \pm 4.3\text{‰}$) 比夏季 ($7.8\text{‰} \pm 5.9\text{‰}$) 更低, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 冬季夜间高且与 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 相关性高 ($R^2=0.83$), 而夏季日间高且与 $\delta^{15}\text{N-TN}$ 相关性差 ($R^2=0.03$), 这表明 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 在同一季节里的变化是由不同潜在来源的不同贡献率造成的, 而在不同季节的差异则主要是由于氨-铵气粒分配时的 N 同位素分馏导致的。

(3) SIAR 同位素溯源结果表明, 非农业来源是东山地区 p-NH_4^+ 的主导来源, 冬季贡献率为 59%, 夏季贡献率为 69%, 此外畜牧养殖也是非常重要的来源 (超过 20%), 而氮肥施用挥发的贡献率相对较低. 这表明非农业来源的 NH_3 更易与一同排放出的其他污染气体 (如 SO_2 和 NO_x 等) 生成 p-NH_4^+ , 而农业来源挥发出的 NH_3 则更容易沉降在地面, 生成 p-NH_4^+ 的能力更弱。

参考文献:

- [1] Chen R J, Peng R D, Meng X, *et al.* Seasonal variation in the acute effect of particulate air pollution on mortality in the China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **450-451**: 259-265.
- [2] Yu S C, Alapaty K, Mathur R, *et al.* Attribution of the United States "warming hole": Aerosol indirect effect and precipitable water vapor [J]. *Scientific Reports*, 2014, **4** (1), doi: 10.1038/srep06929.
- [3] Xu X M, Zhang H F, Chen J M, *et al.* Six sources mainly contributing to the haze episodes and health risk assessment of $\text{PM}_{2.5}$ at Beijing suburb in winter 2016 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **166**: 146-156.
- [4] Tolis E I, Saraga D E, Filiou K F, *et al.* One-year intensive characterization on $\text{PM}_{2.5}$ nearby port area of Thessaloniki, Greece [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (9): 6812-6826.
- [5] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Handan City, Hebei province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **171**: 133-146.
- [6] Griffith S M, Huang X H H, Louie P K K, *et al.* Characterizing the thermodynamic and chemical composition factors controlling $\text{PM}_{2.5}$ nitrate: Insights gained from two years of online measurements in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 864-875.
- [7] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119** (7): 4380-4398.
- [8] Liu M X, Huang X, Song Y, *et al.* Ammonia emission control in China would mitigate haze pollution and nitrogen deposition, but worsen acid rain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116** (16): 7760-7765.
- [9] Van Damme M, Clarisse L, Whitburn S, *et al.* Industrial and agricultural ammonia point sources exposed [J]. *Nature*, 2018, **564** (7734): 99-103.
- [10] Kang Y N, Liu M X, Song Y, *et al.* High-resolution ammonia emissions inventories in China from 1980 to 2012 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (4): 2043-2058.
- [11] Zhang L, Chen Y F, Zhao Y H, *et al.* Agricultural ammonia emissions in China: reconciling bottom-up and top-down estimates [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18** (1): 339-355.
- [12] Suarez-Bertoa R, Mendoza-Villafuerte P, Riccobono F, *et al.* On-road measurement of NH_3 emissions from gasoline and diesel passenger cars during real world driving conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **166**: 488-497.
- [13] Li Q, Jiang J K, Cai S Y, *et al.* Gaseous ammonia emissions from coal and biomass combustion in household stoves with different combustion efficiencies [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, **3** (3): 98-103.
- [14] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, *et al.* Isotopic evidence for enhanced fossil fuel sources of aerosol ammonium in the urban atmosphere [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 942-947.
- [15] Chang Y H, Deng C R, Dore A J, *et al.* Human excreta as a stable and important source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai [J]. *PLoS One*, 2015, **10** (12), doi: 10.1371/journal.pone.0144661.
- [16] Chang Y H, Zou Z, Zhang Y L, *et al.* Assessing contributions of agricultural and nonagricultural emissions to atmospheric ammonia in a chinese megacity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (4): 1822-1833.
- [17] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, *et al.* Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: evidence from ^{15}N -stable isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (15): 8049-8056.
- [18] Xiang Y K, Dao X, Gao M, *et al.* Nitrogen isotope characteristics and source apportionment of atmospheric ammonium in urban cities during a haze event in Northern China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **269**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118800.
- [19] Kundu S, Kawamura K, Lee M. Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: implications for

- atmospheric processing and source changes of aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115** (D20), doi: 10.1029/2009jd013323.
- [20] Kong L, Tang X, Zhu J, *et al.* Improved inversion of monthly ammonia emissions in China based on the chinese ammonia monitoring network and ensemble kalman filter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(21): 12529-12538.
- [21] Gu M N, Pan Y P, Sun Q, *et al.* Is fertilization the dominant source of ammonia in the urban atmosphere? [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **838**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155890.
- [22] Zhang Y Y, Benedict K B, Tang A H, *et al.* Persistent nonagricultural and periodic agricultural emissions dominate sources of ammonia in urban Beijing: Evidence from ^{15}N stable isotope in vertical profiles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 102-109.
- [23] Li M, Zhang Q, Kurokawa J I, *et al.* MIX: a mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS-Asia and HTAP [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(2): 935-963.
- [24] 项妍琨, 曹芳, 杨笑影, 等. 利用次溴酸盐氧化结合盐酸羟胺还原法测定大气气溶胶样品铵态氮同位素[J]. *应用生态学报*, 2019, **30**(6): 1847-1853.
- Xiang Y K, Cao F, Yang X Y, *et al.* Hypobromite oxidation combined with hydroxylamine hydrochloride reduction method for analyzing ammonium nitrogen isotope in atmospheric samples[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, **30**(6): 1847-1853.
- [25] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, *et al.* Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation[J]. *PLoS One*, 2010, **5**(3), doi: 10.1371/journal.pone.0009672.
- [26] Phillips D L, Gregg J W. Uncertainty in source partitioning using stable isotopes[J]. *Oecologia*, 2001, **127**(2): 171-179.
- [27] Felix J D, Elliott E M, Gish T J, *et al.* Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, **27**(20): 2239-2246.
- [28] Huang K, Zhuang G S, Li J, *et al.* Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115** (D7), doi: 10.1029/2009JD013145.
- [29] Tian J, Guan H, Zhou Y H, *et al.* Isotopic source analysis of nitrogen-containing aerosol: A study of $\text{PM}_{2.5}$ in Guiyang (SW, China)[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143935.
- [30] Fan M Y, Zhang Y L, Lin Y C, *et al.* Isotope-based source apportionment of nitrogen-containing aerosols: a case study in an industrial city in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **212**: 96-105.
- [31] Wang Y L, Liu X Y, Song W, *et al.* Source appointment of nitrogen in $\text{PM}_{2.5}$ based on bulk $\delta^{15}\text{N}$ signatures and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2017, **69** (1), doi: 10.1080/16000889.2017.1299672.
- [32] Zhou Y H, Zheng N J, Luo L, *et al.* Biomass burning related ammonia emissions promoted a self-amplifying loop in the urban environment in Kunming (SW China) [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **253**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.118138.
- [33] Xiao H W, Wu J F, Luo L, *et al.* Enhanced biomass burning as a source of aerosol ammonium over cities in central China in autumn[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **266**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115278.
- [34] Elliott E M, Yu Z J, Cole A S, *et al.* Isotopic advances in understanding reactive nitrogen deposition and atmospheric processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 393-403.
- [35] Zhang Y L, Zhang W Q, Fan M Y, *et al.* A diurnal story of $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ in urban Nanjing and its implication for nitrate aerosol formation[J]. *npj Climate and Atmospheric Science*, 2022, **5** (1), doi: 10.1038/s41612-022-00273-3.
- [36] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1947, 562-581.
- [37] Walters W W, Chai J J, Hastings M G. Theoretical phase resolved ammonia-ammonium nitrogen equilibrium isotope exchange fractionations: Applications for tracking atmospheric ammonia gas-to-particle conversion [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, **3**(1): 79-89.
- [38] Kawashima H, Ono S. Nitrogen isotope fractionation from ammonia gas to ammonium in particulate ammonium chloride [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (18): 10629-10635.
- [39] Fu X, Wang S X, Ran L M, *et al.* Estimating NH_3 emissions from agricultural fertilizer application in China using the bi-directional CMAQ model coupled to an agro-ecosystem model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15** (12): 6637-6649.
- [40] Xu P, Liao Y J, Lin Y H, *et al.* High-resolution inventory of ammonia emissions from agricultural fertilizer in China from 1978 to 2008[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(3): 1207-1218.
- [41] Huang X, Song Y, Li M M, *et al.* A high-resolution ammonia emission inventory in China[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, **26**(1), doi: 10.1029/2011GB004161.
- [42] 沈丽, 于兴娜, 项磊. 2006~2014年江苏省氨排放清单[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 26-34.
- Shen L, Yu X N, Xiang L. Estimation of ammonia emissions inventories in Jiangsu province from 2006 to 2014 [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 26-34.
- [43] 侯新红, 于兴娜, 沈丽, 等. 2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征[J]. *环境科学*, 2019, **40** (11): 4862-4869.
- Hou X H, Yu X N, Shen L, *et al.* Establishment and characteristics of an artificial ammonia emissions inventory in Jiangsu province from 2013 to 2017[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 4862-4869.
- [44] Zhang Z Y, Zeng Y, Zheng N J, *et al.* Fossil fuel-related emissions were the major source of NH_3 pollution in urban cities of northern China in the autumn of 2017 [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **256**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113428.
- [45] Bhattarai N, Wang S X, Xu Q C, *et al.* Sources of gaseous NH_3 in urban Beijing from parallel sampling of NH_3 and NH_4^+ , their nitrogen isotope measurement and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **747**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141361.
- [46] Chang Y H, Liu X J, Deng C R, *et al.* Source apportionment of atmospheric ammonia before, during, and after the 2014 APEC summit in Beijing using stable nitrogen isotope signatures[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (18): 11635-11647.

CONTENTS

Meteorological Impact Assessment of PM _{2.5} and O ₃ Complex Pollution in Key Regions of China Based on Meteorological Conditions Index	YANG Xin, YANG Yuan-qin, LI Hong, <i>et al.</i>	(6433)
Scale Dependence Between PM _{2.5} and Meteorological Factors and Its Influencing Factors in “2+26” Cities	WU Shu-qi, JIN Jian-nan, ZHENG Dong-yang, <i>et al.</i>	(6441)
Chemical Constituents and Sources of PM _{2.5} Around the Wuhan Military Games Period	LIU Shi-hao, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(6452)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution During Winter in Handan City from 2016 to 2020	NIU Hong-ya, GAO Na-na, BAO Xiao-lei, <i>et al.</i>	(6463)
Chemical Compositions and Sources of PM _{2.5} in Weinan City	GUO Jing-ning, LI Xiao-fei, YU Feng, <i>et al.</i>	(6474)
Analysis of Formation Processes and Sources of PM _{2.5} Ammonium During Winter and Summer in Suburban Area of the Yangtze River Delta	XIANG Yan-kun, CAO Fang, ZHANG Wen-qi, <i>et al.</i>	(6486)
Chemical Composition and Characterization of Nitroaromatic Compounds in Urban Areas of Shanghai	YANG Lu, MA Ying-ge, YU Jian-zhen, <i>et al.</i>	(6495)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} , Liliang City	MU Ling, LIU Zi-ye, LI Yang-yong, <i>et al.</i>	(6508)
Effect of Biomass Burning on Carbonaceous Aerosol Composition and Light Absorption in Guangxi Regional Background Site	WU Xing-qi, CAO Fang, HONG Yi-hang, <i>et al.</i>	(6518)
Characteristics of Light Absorption, Sources, and Seasonal Variation of Atmospheric Brown Carbon in Northern Nanjing	CHEN Xing-zhou, CUI Shi-jie, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i>	(6529)
Health Benefit Assessment of Coal-to-electricity Policy on PM _{2.5} Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHANG Ru-ting, CHEN Chuan-min, LIU Song-tao, <i>et al.</i>	(6541)
Source Apportionment of Ambient VOCs in Qingdao Based on Photochemical Loss Correction	KONG Cui-li, WU Yu-tong, GU Yao, <i>et al.</i>	(6551)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Liaocheng in Summer	LI Wan-yong, HUANG Hao-yu, WANG Yan-zhen, <i>et al.</i>	(6564)
Source Analysis of Ozone and Its Precursors in Zibo Based on 3-D Air Quality Model	ZHANG Xin-xin, ZHAO Xiu-ying, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(6576)
Spatio-temporal Characteristics and Influencing Factors of Ozone Suppression Events Under High Temperature in China	OU Lin-chong, CHEN Wei-hua, WU Yong-kang, <i>et al.</i>	(6586)
Review of UAV-based Atmospheric Fine Particulate Matter and Ozone Pollution Detection and Source Localization	QU Ya-wei, WANG Ti-jian, YUAN Cheng, <i>et al.</i>	(6598)
Health Impact Analysis of Fine Particulate Pollution from Vehicles in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Yong-pei, SONG Xiao-wei, ZHU Xiao-dong, <i>et al.</i>	(6610)
Assessment of Emission Reduction Potential of CO ₂ Capture, Geological Utilization, and Storage in Cement Industry of China	WEI Ning, LIU Sheng-nan, WEI Feng, <i>et al.</i>	(6621)
Life Cycle Carbon Emission Accounting and Emission Reduction Potential Assessment of Steel Industry	SONG Xiao-cong, DU Shuai, DENG Chen-ning, <i>et al.</i>	(6630)
Evolution Characteristics and Driving Forces of Carbon Dioxide Emissions and Sinks in the Pearl River Delta Region, China	HU Jing-xin, SHA Qing-e, LIU Hui-lin, <i>et al.</i>	(6643)
Impact of Accelerated Electrification Under the Low Carbon Path in Dongguan City on the Coordinated Emission Reduction of CO ₂ and Pollutants	WU Le-min, CHEN Bing-yin, OU Lin-chong, <i>et al.</i>	(6653)
Relationship Between Urbanization and Carbon Emissions in the Chang-Zhu-Tan Region at the County Level	LIU Xian-zhao, LI Yang, <i>et al.</i>	(6664)
Characteristics and Influencing Factors of Greenhouse Fluxes from Urban Lawn	CHEN Li-han, LIU Shuo, LIN Yi, <i>et al.</i>	(6680)
Dual-Perspective Analysis of the Warming Effect of the Methane Emissions from Animal Husbandry in China	LIU Shu-le, YAN Wei, CAO Qing-xian, <i>et al.</i>	(6692)
Pollution Level and Risk Assessment of OPEs in Typical River Basins of China	ZHAO Jiang-lu, LU Hai-jian, LÜ Jia-pei, <i>et al.</i>	(6700)
Soil Heavy Metal Contamination, Sources, and Health Risk of Typical Drinking Water Sources in the Suspended Reach of the Lower Yellow River	PENG Chao-yue, REN Chong, SHEN Hao-xin, <i>et al.</i>	(6710)
Fraction Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Yellow River Mainstream	WANG Yi-di, OUYANG Wei, LIU Lian-hua, <i>et al.</i>	(6720)
Influence of Land Use Structure and Spatial Pattern on Water Quality of Small and Medium-sized Rivers in Poyang Lake Basin	WEN Jia-wei, WANG Peng, HUANG Gao-xiang, <i>et al.</i>	(6728)
Water Environment Characteristics and Water Quality Assessment of Typical Lakes in Inner Mongolia	WANG Xin-yuan, PAN Bao-zhu, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(6744)
Relationship Between Precipitation, River Water, and Groundwater Conversion in the Upper Reaches of Xilin River During the Rainy Season	SUN Jin, WANG Yi-xuan, YANG Lu, <i>et al.</i>	(6754)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in the Northwest Salt Lake Basin	YAN Yan, GAO Rui-zhong, LIU Ting-xi, <i>et al.</i>	(6767)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	LIU Yu, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(6778)
Bisulfite Promoted Minute Fe ²⁺ -Activated Peroxydisulfate for Paracetamol Degradation	MO Xi-ting, NIE Shu-hua, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(6790)
Degradation of Ciprofloxacin by Activating Peroxymonosulfate with Sludge Biochar	ZHENG Da-yang, ZOU Jia-li, XU Hao, <i>et al.</i>	(6801)
Adsorption of Iopamidol by NaHCO ₃ -activated Buckwheat Biochar	WEI Hong, ZHAO Jiang-juan, JING Li-ming, <i>et al.</i>	(6811)
Preparation of Bamboo-based N, P Co-doped Activated Carbon and Its Lanthanum Ion Adsorption Performance	WANG Gui-long, LIU Yan-yan, JIANG Rong-yuan, <i>et al.</i>	(6823)
Analysis of Vegetation Change and Influencing Factors in Southwest Alpine Canyon Area	LAI Jin-lin, QI Shi, CUI Ran-ran, <i>et al.</i>	(6833)
Effect of Biochar on Agricultural Soil Aggregates and Organic Carbon: A Meta-analysis	MENG Yan, SHEN Ya-wen, MENG Wei-wei, <i>et al.</i>	(6847)
Carbon Cycling Processes in Croplands and Their Quantification Methods	SUN Zhao-an, ZHU Biao, <i>et al.</i>	(6857)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Carbon Component in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	MOU Zhi-yi, SHEN Yu-yi, CAO Yang, <i>et al.</i>	(6869)
Evolution Characteristics of Soil Active Organic Carbon and Carbon Pool Management Index Under Vegetation Restoration in Karst Area	CAI Hua, SHU Ying-ge, WANG Chang-min, <i>et al.</i>	(6880)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Environmental Media in China	CHEN Li-hong, CAO Ying, LI Qiang, <i>et al.</i>	(6894)
Spatial Prediction Modeling for Soil pH Based on Multiscale Geographical Weighted Regression (MGWR) and Its Influencing Factors	ZHAO Ming-song, CHEN Xuan-qiang, XU Shao-jie, <i>et al.</i>	(6909)
Characteristics and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Around a Coal-fired Power Plant	ZHANG Jun, LI Xu, LIU Lei-yu, <i>et al.</i>	(6921)
Characteristics of Soil Pollution and Source Analysis of Typical Pollutants in the Petrochemical Site	ZHANG Yu-rong, LUO Shuai, CHEN Yuan, <i>et al.</i>	(6933)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes Distribution in Different Types of Agricultural Land Soils in Highly Cultivated Hilly Areas	CHEN Rui, CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6947)
Effects of Organic Fertilizer Combined with Biochar on Denitrifying Microorganisms and Enzyme Activities in Orchard Soil	DENG Zheng-xin, GAO Ming, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i>	(6955)
Effects of Organic Fertilization on Bacterial Community and Maize Productivity in Dryland Red Soil	LIN Ting-ting, ZHENG Jie, ZHU Guo-fan, <i>et al.</i>	(6965)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Cadmium on Microbial Community Structure and Function of <i>Pennisetum hybridum</i> Rhizosphere Soil	DUAN Li-yang, ZHANG Yu, REN Xue-min, <i>et al.</i>	(6973)
Effects of Tomato Planting Years on Soil Physical and Chemical Properties and Microbial Communities	ZHAO Yang-yang, LIU Yin-shuang, SONG Yao, <i>et al.</i>	(6982)
Remediation of Three Oxidants on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coking Contaminated Soil and Its Response to Indigenous Microorganisms	LI Wei, WANG Hua-wei, MENG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6992)
Microbial Diversity and Population Structure of Different Salinized Soil Types in Hebei Province	LIU Yin-shuang, NIU Hong-jin, ZHAO Yang-yang, <i>et al.</i>	(7004)
Functional Genomics Analysis of Nitrogen and Phosphorus Transformation in Maize Rhizosphere Microorganisms	WANG Xiang-jun, JIANG Mei-tong, LI Sen, <i>et al.</i>	(7014)
Remediation of Soil Cadmium Contamination by <i>Solanum nigrum</i> L. Enhanced by the Combination of Exogenous Bacteria and Citric Acid	WANG Kai, WANG Li, WANG Yi-kun, <i>et al.</i>	(7024)
Effect of Combined Application of an <i>Enterobacter</i> and Sulfur Fertilizer on Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice	ZHANG Pu-xin, YAO Jun-fan, LIU Yu-ling, <i>et al.</i>	(7036)