

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)

2015年北京大气VOCs时空分布及反应活性特征 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)

北京市建筑类涂料VOCs排放清单编制技术方法及应用 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)

基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)

2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)

北京市大气环境PM_{2.5}和PM₁₀及其碳质组分季节变化特征及来源分析 樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)

南京春季北郊地区大气PM_{2.5}中主要化学组分及碳同位素特征 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)

热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)

杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)

基于远程通讯技术的混动公交车SCR系统运行及NO_x排放特征 杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)

基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)

重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)

黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)

脱甲河水系N₂O关键产生过程及氮素来源探讨 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)

生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)

黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)

城市黑臭水体的吸收特性分析 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)

岷江上游水体中DOM光谱特征的季节变化 范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)

防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)

基于δ¹⁵N和δ¹⁸O的农业区地下水河硝酸盐污染源 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)

垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)

铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)

基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)

AAO工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)

抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)

磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)

海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除磷效能 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)

低温下A²/O-BAF反硝化除磷脱氮特性 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)

O₃-BAC深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)

基于MBR不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)

3种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)

硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)

包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)

中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)

典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)

秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)

不同肥料施用对设施蔬菜地NH₃挥发和N₂O排放的影响 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)

施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)

长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)

典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)

凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)

天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)

水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)

窖水中微生物降解污染物的关键细菌 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)

砷氧化菌对胡敏酸络合As(III)的氧化作用 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)

海域高温油田1株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)

1株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岩然 (4793)

1株镰刀菌属KY123915的分离及其对17β-雌二醇的降解特性 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)

氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)

林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)

DEP对蚯蚓抗氧化酶系的影响及DNA损伤 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)

生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 李建陶, 曾鸣 (4834)

《环境科学》征订启事(4429) 《环境科学》征稿简则(4471) 信息(4529, 4777, 4816)

南京春季北郊地区大气 PM_{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征

周一鸣^{1,2}, 韩珣^{1,2}, 王瑾瑾^{1,2}, 陈善莉^{2,3}, 沈潇雨^{1,2}, 章炎麟⁴, 朱彬³, 郭照冰^{1,2*}

(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; 4. 耶鲁大学-南京信息工程大学大气环境研究中心, 南京 210044)

摘要: PM_{2.5} 是大气的重要污染物之一, 其成分复杂, 为研究 PM_{2.5} 的污染特征及来源, 于 2016 年 3 月采集南京北郊地区大气中的 PM_{2.5}, 利用 Dinoex ICS-3000 和 ICS-2000 型离子色谱和 DRI Model 2001A 热/光碳分析仪分别测定了 PM_{2.5} 中的阴阳离子和碳质组分, 利用元素分析仪-同位素质谱仪测定大气 PM_{2.5} 中的总碳同位素 ($\delta^{13}C_{TC}$) 组成特征. 结果表明, 2016 年 3 月期间南京北郊地区 PM_{2.5} 污染严重, 平均浓度达 $(106.16 \pm 48.70) \mu g \cdot m^{-3}$, 且 88% 观测天中存在明显的二次有机污染, SOC 平均浓度为 $(3.58 \pm 2.78) \mu g \cdot m^{-3}$, 且在晴天条件下高浓度的二次有机碳 (SOC) 与紫外线作用下的 O₃ 具有较强的相关性. 大气 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}C_{TC}$ 值范围是 $-26.56\% \sim -23.75\%$, 平均值为 $(-25.47\% \pm 0.63\%)$, 结合化学组分的三相聚类分析结果可知, 大气 PM_{2.5} 主要来源于燃煤过程、机动车排放, 此外还受地质源和生物质燃烧源的影响.

关键词: 大气 PM_{2.5}; 有机碳 (OC); 元素碳 (EC); 碳同位素; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4439-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711050

Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM_{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring

ZHOU Yi-ming^{1,2}, HAN Xun^{1,2}, WANG Jin-jin^{1,2}, CHEN Shan-li^{2,3}, SHEN Xiao-yu^{1,2}, ZHANG Yan-lin⁴, ZHU Bin³, GUO Zhao-bing^{1,2*}

(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; 4. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: PM_{2.5} is an important atmospheric pollution component and has a complicated composition. The chemical constitution of PM_{2.5} in Nanjing northern region during March 2016 was analyzed using the Dinoex ICS-3000 and ICS-2000 ion chromatograph and DRI Model 2001A thermal/optical carbon analyzer, and the carbon isotopic compositions were analyzed using EA-IRMS from Thermo Scientific in order to explore pollution behaviors and source apportionment of PM_{2.5}. The results showed that the mean concentration of atmospheric PM_{2.5} was $(106.16 \pm 48.70) \mu g \cdot m^{-3}$, which equated with heavy pollution. Meanwhile, 88% of the samples exhibited the presence of the secondary organic pollutants. The average concentration of secondary organic carbon (SOC) was $(3.58 \pm 2.78) \mu g \cdot m^{-3}$ and this high concentration was attributed to the reaction of O₃ with atmospheric hydrocarbons under ultraviolet light on sunny days. In addition, $\delta^{13}C_{TC}$ in PM_{2.5} ranged from -26.56% to -23.75% and the mean was $(-25.47\% \pm 0.63\%)$. Combining the various analyses, we concluded that atmospheric PM_{2.5} for the study area was mainly derived from coal combustion, vehicle exhaust, geology (natural sources) and biomass burning.

Key words: atmospheric PM_{2.5}; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); carbon isotope; source

PM_{2.5} 是大气的重要污染物之一, 其化学组成复杂, 粒径小且停留时间长^[1]. 水溶性离子是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 主要包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐以及碱性离子, 会影响云雾形成, 改变全球辐射平衡和分布, 降低大气能见度^[2]. 碳质组分 (有机碳和元素碳) 是大气颗粒物的重要组成部分, 会诱发呼吸系统、心血管疾病等, 危害人体健康^[3-5]. 稳定的碳 ($\delta^{13}C$) 同位素组成可以提供关于碳质组分

的来源和大气过程的重要信息, 不同来源的稳定碳同位素组成存在差异, 因此可利用稳定碳同位素方

收稿日期: 2017-11-06; 修订日期: 2018-04-02

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”培养项目; 江苏省“青蓝工程”中青年学术带头人培养项目; 江苏省大学生创新训练计划项目 (201710300019)

作者简介: 周一鸣 (1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制机理与技术, E-mail: 410846668@qq.com

* 通信作者, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

法探讨大气颗粒物中碳质组分的来源^[6]。

近几年,南京地区的大气复合型污染愈发严重。PM_{2.5}是主要的污染成分,为准确判断出南京地区大气细粒子的来源,本文研究了2016年3月间南京北郊地区PM_{2.5}中的水溶性离子、碳质组分及其稳定碳同位素组成,以期在南京及其周边地区的空气污染控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2016年3月1~31日期间,在南京信息工程大学图书馆顶楼采集大气细粒子。使用大流量采样器(TH-1000H,武汉天虹)连续24h采集样品于石英滤膜(203 mm × 254 mm, Munktell, 瑞典)上,采样流量1.05 m³·min⁻¹。南京信息工程大学位于南京市北郊6 km处,距扬子工业区约3 km;东侧距交通主干道宁六路约500 m,且采样点附近有少量农田。采样期间同步记录风向、风速、气温、相对湿度等气象数据。滤膜在采样前先在马弗炉中450℃灼烧2 h,去除挥发性杂质。滤膜在采样前后于恒温恒湿天平室中使用十万分之一电子天平称量,并将其放入密封袋中保存,前后质量差为采集到的PM_{2.5}的质量。

1.2 样品分析

1.2.1 碳同位素组成测定

样品分析在南京信息工程大学大气成分和同位素综合实验室使用元素分析仪-同位素质谱仪(EA-IRMS, Thermo Scientific)对样品中的δ¹³C进行测定。首先切取1.54 cm²的已采样石英膜,装入锡杯后进入EA-IRMS分析。样品到达元素分析仪氧化柱,在过量氧气存在下瞬间高温分解,含有C、N、O、S等成分的混合气依次经过还原柱、吸水柱,然后经色谱柱(45℃)分离去除杂质气体得到纯净的CO₂气体,其中氧化和还原温度分别维持在1020℃和680℃。高纯CO₂气体被高纯He送入IRMS进行稳定碳同位素组成测定。测定结果与美国南卡罗来纳州箭石中碳同位素丰度(PDB)进行比较,以δ¹³C计,公式如下。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \times 1000\% \quad (1)$$

式中, R_{sample} 和 R_{standard} 分别代表样品和PDB标准中¹³C/¹²C比值。仪器误差在±0.2‰以内。

1.2.2 PM_{2.5}中水溶性离子的测定

取1/64滤膜,将其剪为碎条状放入聚四氟塑

料瓶中,加入50 mL去离子水完全淹没滤膜,室温超声提取30 min,提取液用0.45 μm水系针筒式过滤器过滤。为测定Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺这5类阳离子的浓度,本次试验选用的离子色谱仪为ICS-3000(美国戴安)。在测定样品前需测定标准样品,待仪器记录标准曲线之后再经过预处理的样品进行测定,测定好的数据将有仪器自动与先前记录的便准曲线做对比,并且完成一系列计算,最终得到所需的数据。

测定Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻的质量浓度所使用的离子色谱仪为ICS-2000,同样由美国戴安公司生产,仪器的流速范围为0.001~10 L·min⁻¹,与ICS-3000不同,ICS-2000离子色谱分析仪需要用去离子水与甲烷磺酸手动配置淋洗液。各离子的最低检测限均小于0.015 μg·m⁻³,样品分析过程中进行了严格的质量控制。

1.2.3 PM_{2.5}中碳质组分的测定

使用Model 2001A热/光碳分析仪测定PM_{2.5}样品中的OC、EC。测定过程中采用程序升温,分两个阶段:第一个阶段在纯氦环境下进行,温度梯度为140、280、480、580℃,分别测出OC₁、OC₂、OC₃、OC₄;第二个阶段在含2%氧气的氦气环境下进行程序升温,分别测出EC₁、EC₂、EC₃,采用633 nm激光全程照射样品,准确界定出裂解碳(OPC),最终将OC定义为OC₁+OC₂+OC₃+OC₄+OPC,EC定义为EC₁+EC₂+EC₃-OPC。仪器最低检测限:总有机碳(TOC):0.82 μg·cm⁻²,总元素碳(TEC):0.20 μg·cm⁻²,总碳(TC):0.93 μg·cm⁻²。

1.2.4 气象数据来源

风速、降水量等气象数据来源于中国环境监测总站(<http://www.cnemc.cn/>)。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}浓度特征

采样期间PM_{2.5}质量浓度的时间变化如图1所示,PM_{2.5}的浓度范围是28.89~225.77 μg·m⁻³,平均浓度为(106.16 ± 48.70) μg·m⁻³,是我国环境空气质量日均浓度二级标准(75 μg·m⁻³)的1.42倍,可见南京2016年3月大气PM_{2.5}污染较为严重。其中3月1~19日PM_{2.5}质量浓度偏高且变化幅度大,平均浓度达(124.13 ± 48.49) μg·m⁻³,3月20~31日PM_{2.5}变化幅度小,浓度较低,平均达(65.74 ± 7.90) μg·m⁻³。3月7日PM_{2.5}的浓度最高值达

225.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 3 月 9 日降至最低值 28.89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 据观测期间南京地区的气象数据, 3 月 8 日小时累计平均降水量为 1.08 mm, 伴随东北风 5~6 级, 受到降水和风的影响, 污染物得以沉降和扩散. 3 月 20 日观测点最大风速达到 4.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 风速较大有利于污染物扩散, 使得 PM_{2.5} 浓度从 3 月 19 日的 187.20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 83.49 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

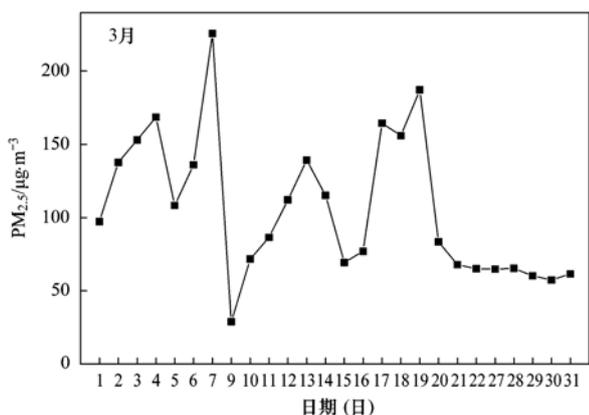


图 1 PM_{2.5} 质量浓度时间变化特征

Fig. 1 PM_{2.5} mass concentration variation over time

2.2 PM_{2.5} 来源分析

对 PM_{2.5} 样品中的 8 种水溶性离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和 OC、EC 分析测定结果表明: NO_3^- [(27.68 ± 16.31) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 SO_4^{2-} [(24.80 ± 15.63) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 NH_4^+ [(20.70 ± 14.89) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 Cl^- [(8.50 ± 3.52) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 是主要离子, 4 种离子总和占 PM_{2.5} 质量浓度的 77%; 其次是 K^+ [(1.43 ± 0.64) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 Ca^{2+} [(1.06 ± 0.86) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 Mg^{2+} [(0.41 ± 0.17) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、 Na^+ [(0.35 ± 0.18) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 含量较少. OC 的平均浓度为 (11.66 ± 3.80) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, EC 的平均浓度为 (4.11 ± 1.91) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 其中, NH_4^+ 主要来源于燃料高温燃烧排放的废气二次转化的过程^[7], 且 NH_4^+ 一般是 NH_3^+ 二次转化而来, NH_4^+ 受农业养殖等影响较大. SO_4^{2-} 主要源于燃煤以及 SO_2 的转化. Cl^- 的来源复杂, 包括海盐、燃煤和生物质燃烧, 而 Na^+ 与 Cl^- 相关性较弱 ($r = 0.425$), 且南京属内陆城市, 笔者推测 Cl^- 主要是来自于燃煤, 也可能存在生物质燃烧的状况. NO_3^- 主要是机动车尾气排放产生的 NO_x 转化而来. K^+ 作为示踪生物质燃烧的指示离子, 主要存在于 1 μm 以下的细粒子中. Ca^{2+} 一般来源于地壳颗粒, Na^+ 和 Mg^{2+} 离子大部分来自土壤、尘埃和海水飞沫等自然源. 大气气溶胶中 OC 主要来自于污染源的直

接排放和光化学反应的生成, EC 则来源于生物质和化石燃料的不完全燃烧^[8] 为了区分化石燃料燃烧中燃煤与尾气的排放, 本研究通过计算 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值来区分移动源还是固定源^[9]. 当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1$ 时, 表明是以机动车尾气为代表的移动源为主, 当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1$ 时, 表明以燃煤为代表的固定源为主. 由图 2 可知, 观测日中大部分是以移动源为主, 机动车尾气排放占据更大贡献. 3 月 31 日 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 高达 1.80, 以机动车尾气排放为主; 3 月 6 日 NO_3^- 浓度达中等水平为 24.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_4^{2-} 浓度较高为 44.07 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值最低, 污染物以燃煤排放为主; 短短时间内, 两次过程来源相差较大, 而月末几日的 SO_4^{2-} 浓度稳定在较低的范围, 因此 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 最大值出现在 3 月 31 日主要是因为当天 NO_3^- 浓度的突然增加, 且近几日气候条件变化不大, 笔者推测是因为临近清明节假日, 导致该地区机动车尾气排放量突然加大, 对 PM_{2.5} 占据更大贡献. 3 月 7 日 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度达到观测期间的峰值, 分别为 59.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 68.58 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值较低为 0.87, PM_{2.5} 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度具有强正相关性 ($r[\text{NO}_3^-] = 0.92$ 和 $r[\text{SO}_4^{2-}] = 0.96$), 当天的 PM_{2.5} 浓度骤升归因于高浓度的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} .

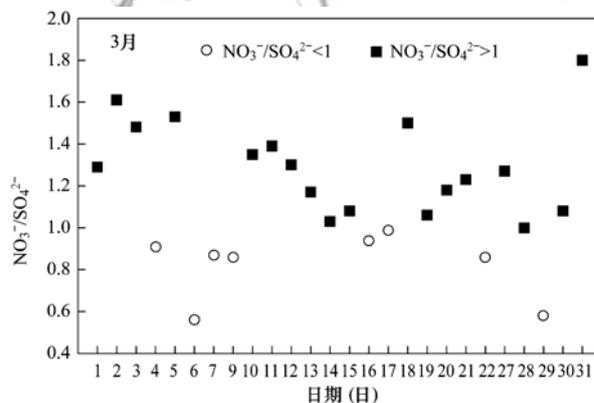


图 2 PM_{2.5} 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值的时间关系

Fig. 2 Relationship over time between $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in PM_{2.5}

为了进一步分析 PM_{2.5} 的来源, 将 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 以及 OC、EC 分为三类进行三相聚类分析 (图 3), 依次标记为 I、II 和 III. 从图 3 中可看出, 26 个观测日主要被分成 3 类 (A、B 和 C). A 类占据总观测天数的 50%, 其中 II 所占比重小于 3.9%, I 的比重最高, 在 80.5% ~ 90.5% 之间. B 类占据总观测天数的

34.6%，其中 I 的比重比 A 类偏低，在 72.1% ~ 77.2% 间，III 比重在 18.3% ~ 24.4% 间，较 A 比重增高。C 类中 I 比重趋向中值区，为 $(63.6 \pm 2.5)\%$ ，III 所占比重为 A、B、C 类中最高，范围是 26.7% ~ 33.3%。由此推断，对 $PM_{2.5}$ 影响较大的是燃煤与机动车尾气排放，均占 75% 比重，地质和生物燃烧源的影响较弱。

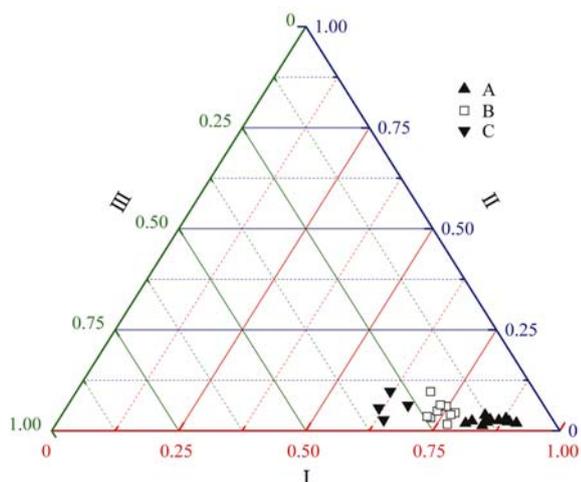


图 3 $PM_{2.5}$ 中化学成分的多因子三相聚类分析

Fig. 3 Multi-factor three-phase cluster analysis of $PM_{2.5}$ chemical constituents

2.3 $PM_{2.5}$ 中碳质组分

2.3.1 $PM_{2.5}$ 中 OC 与 EC 浓度

$PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度及其比值随时间的变化如图 4 所示。可以看出，OC 与 EC 质量浓度的变化趋势较为一致，OC 质量浓度范围为 $4.07 \sim 19.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均浓度为 $(11.66 \pm 3.80) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，EC 质量浓度范围为 $0.94 \sim 8.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均浓度为 $(4.11 \pm 1.91) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，高于姜文娟等^[10]在南京市区和郊区测得的 OC、EC 年均值。OC 的平均浓度是 EC 的 3.38 倍，高于郭安可等^[11]于 2015 年 12 月测得的 2.63 倍，与霍静等^[12]观测到的 3.40 倍相近。Liu 等^[13]和 Zhang 等^[14]的研究发现 EC 主要来源于化石燃料 $(76\% \pm 11\%)$ ，OC 主要来自非化石燃料源 $(66\% \pm 11\%)$ 。3 月 9 日 OC、EC 浓度最低，当天的 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 浓度也降至最小，3 月 5 日 OC 达到最高值，相应地 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 浓度也较高。

一般认为，当 OC/EC 比值超过 2.0 时，存在二次反应生成的二次有机碳 (SOC)。EC 浓度在 3 月 2 日高达 $8.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，OC 浓度为 $13.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，两者均高于平均浓度，OC/EC 的最低值为 1.66。3 月 9 日 EC 的浓度较低为 $0.96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，相应地 OC 浓度达到 $4.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，两者均低于平

均浓度水平，但 OC/EC 值高达 4.24。OC、EC 浓度的高低反映的是不同来源物质的浓度差异，而 OC/EC 比值受污染源、气象条件等因素影响^[15]，可间接反映是否存在二次有机碳，这与 OC、EC 的浓度高低无关。EC 浓度在 3 月 27 日降到最低为 $0.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，而当天的 OC 浓度高达 $11.23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，其 OC/EC 为最大值 11.93，OC/EC 高值表明 $PM_{2.5}$ 存在 SOC，其可能与二次污染有关。

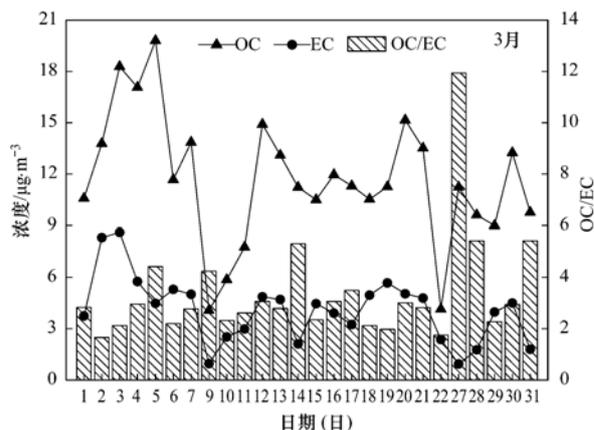


图 4 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 浓度时间变化特征

Fig. 4 OC, EC concentration over time

2.3.2 SOC 估算与分析

SOC 由于含氧、含氮等极性官能团而具有强极性和吸湿性，降低能见度，对灰霾形成、气候变化有重要影响^[16]。SOC 的计算采用 Turpin 等^[17]和 Castro 等^[18]提出的经验公式，见式(2)。

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{tot}} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} \quad (2)$$

式中，SOC 为二次有机碳； OC_{tot} 为总有机碳； $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 为所观测到的 OC/EC 最小值。

该方法可有效减少 OC 中包含的 SOC 对于计算结果的影响，但仍不能准确地得出实际 SOC 浓度，因为即使当 OC/EC 比值最小时，样品中仍可能存在少量二次有机污染^[19]。在 26 个观测日，23 个观测日的 OC/EC 值大于 2.0，表明 $PM_{2.5}$ 中存在明显的二次有机碳，SOC、 NO_x 和 O_3 的时间变化特征以及 SOC/OC 比值如图 5 所示。估算得到的 SOC 平均浓度为 $(3.58 \pm 2.78) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，SOC/OC 值平均达到 30.33%，可见二次反应普遍存在，这与吴梦龙等^[20]的研究结果相似。3 月 27 日 SOC 浓度达到 $9.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约为 EC 浓度的 10 倍，且 SOC/OC 值达到最大 82.22%，是 POC 的 4.6 倍。

通过对晴天和阴雨天的 SOC 浓度和 O_3 浓度进行相关性分析，发现晴天时 SOC 和 O_3 浓度具有较强的相关性 ($r=0.73$)，而在阴雨天气下 SOC 和 O_3

相关性不强 ($r=0.25$). 这与姜文娟等^[10]对南京某地区夏秋季的 SOC 和 O₃ 相关性分析结果相似. 有研究表明, 晴天臭氧 O₃ 浓度较高, 基本可以达到阴雨天臭氧平均浓度的 2 倍左右^[21], 阴雨天雨水的冲刷稀释作用会去除臭氧, 臭氧是光化学反应的产物, 因此, 晴天时臭氧浓度要明显高于阴雨天. 在晴天的条件下, SOC 和 O₃ 主要由光化学反应生成, 且大气中碳氢化合物易与 O₃ 等氧化剂发生光氧化反应, 利于 SOC 的生成, 二者来源相对较一致, 使 SOC 与 O₃ 具有较好的相关性. 阴雨天的条件下, 频繁的雨水冲刷使 SOC、O₃ 浓度有所降低, 导致二者相关性下降.

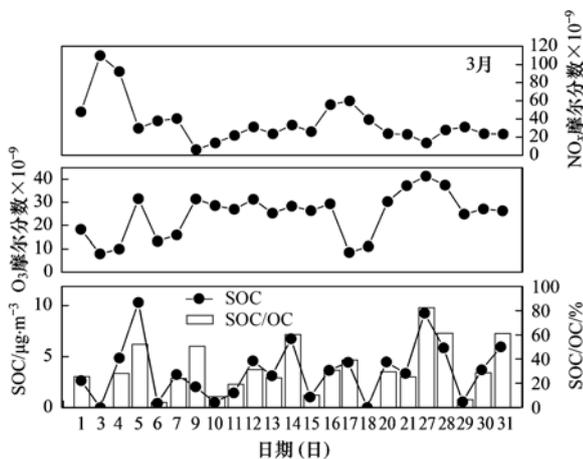


图5 SOC、NO_x 和 O₃ 的时间变化特征以及 SOC/OC 比值

Fig. 5 Variation over time for SOC, NO_x and O₃ concentration and SOC/OC ratio

2.4 PM_{2.5} 中碳同位素组成特征

采样期间, 大气 PM_{2.5} 中总碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$) 如图 6 所示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值的变化范围是 $-26.56\text{‰} \sim -23.75\text{‰}$, 平均值为 $-25.47\text{‰} \pm 0.63\text{‰}$, 与 López-Veneroni^[22] 的研究结果 ($\delta^{13}\text{C}$ 在 $-26\text{‰} \sim -23\text{‰}$ 间变化) 相近. 表 1 列出了大气潜在污染源中 TC 的同位素值, 可以看出, 地质源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 为 $-20.7\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$, 汽油车尾气尘与柴油车尾气尘的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 分别为 -25.41‰ 与 $-25.23\text{‰} \pm 0.35\text{‰}$, 燃煤中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 为 $-23.63\text{‰} \pm 0.44\text{‰}$, C3 植物燃烧中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 为 $-26.99\text{‰} \pm 1.11\text{‰}$. PM_{2.5} 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值与机动车尾气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值接近, Cao 等^[25] 的研究发现 PM_{2.5} 中碳质组分主要来自于化石燃料, 特别是煤炭燃烧与机动车尾气排放. 因此, 可以推测, 本研究中大气 PM_{2.5} 的污染源与机动车尾气最为相关, 与燃煤排放、地质源及 C3 生物质燃烧也存在相关, 这与三相聚类分析结果相同.

3 月 21 日大气 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 最重达到 -23.75‰ , 由图 2 可知, 3 月 21 日 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值为 1.23, 表明移动源的比重比煤炭燃烧的固定源更大. 此外, 3 月 21 日大气 PM_{2.5} 中 Ca^{2+} 质量浓度达到最高值 $3.97 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为平均浓度 $1.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 4 倍. 因此, 3 月 21 日大气 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值最重是受到农业土壤、扬尘的影响. 3 月 31 日 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 为 -26.00‰ , 当天的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 为最大值 1.80, 由此可知 3 月 31 日 PM_{2.5} 主要受机动车尾气和生物质燃烧影响. 3 月 3 日, 大气 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值最轻 (-26.56‰), SOC 值最低 ($0.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 且 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值为 1.48, 表明当天 PM_{2.5} 中的碳主要以一次污染物形式存在, 污染物主要来源于机动车尾气排放与少量长距离输送的 C3 植物燃烧.

由图 6 可见, TC 的浓度变化范围为 $5.03 \sim 26.90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 呈现微弱的负相关性 ($r = -0.33$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 数值仅表示不同碳源的贡献, TC 组分的复杂性和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 不同来源的差异性造成了两者间微弱的相关性^[26]. 3 月 3 日 TC 浓度高达 $26.90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 当天的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 最轻为 -23.75‰ , 仅

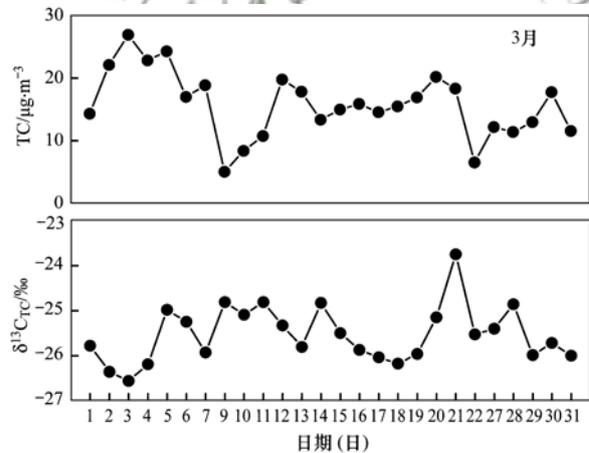


图6 PM_{2.5} 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 组成和 TC 浓度时间变化特征

Fig. 6 Variation over time for $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ composition and TC concentration in PM_{2.5}

表 1 不同来源中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值

Table 1 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ values from different sources

类型	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}/\text{‰}$	文献
柴油车尾气	-25.23 ± 0.35	[23]
汽油车尾气	-25.41	[23]
地质源(农业土壤、扬尘)	-20.7 ± 1.5	[22]
C4 植物	$-13.5 \sim -11.5$	[24]
C3 植物	-26.99 ± 1.11	[23]
燃煤	-23.63 ± 0.44	[23]

表明当天碳污染较严重, 污染物主要来自机动车尾气排放和少量生物质燃烧。

3 结论

2016年3月南京北郊地区PM_{2.5}污染较为严重. 88%观测天中存在明显的二次有机污染, SOC/OC值平均达到30.33%, 在晴天条件下高浓度的SOC与紫外线作用下的O₃具有较强的相关性. 大气PM_{2.5}中δ¹³C_{TC}的变化范围是-26.56‰~-23.75‰, 结合PM_{2.5}中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]计算、化学组分的三相聚类分析, PM_{2.5}的污染源主要为燃煤与机动车尾气, 地质源及C3生物质燃烧也有一定贡献.

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 268-327.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1992. 268-327.
- [2] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾, 等. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J]. 大气科学学报, 2011, 34(6): 683-687.
Guo Z B, Bao C X, Chen T L, *et al.* Mass concentration characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in aerosol in Beijing during 2008 Beijing Olympic Games[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2011, 34(6): 683-687.
- [3] Reddy M S, Venkataraman C. Atmospheric optical and radiative effects of anthropogenic aerosol constituents from India[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(26): 4511-4523.
- [4] Matsumoto H, Inoue K. Mutagenicity of a polar portion in the neutral fraction separated from organic extracts of airborne particulates[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1987, 16(4): 409-416.
- [5] 曹芳, 章炎麟. 碳质气溶胶的放射性碳同位素(¹⁴C)源解析: 原理、方法和研究进展[J]. 地球科学进展, 2015, 30(4): 425-432.
Cao F, Zhang Y L. Principle, method development and application of radiocarbon (¹⁴C)-based source apportionment of carbonaceous aerosols: a review[J]. Advances in Earth Science, 2015, 30(4): 425-432.
- [6] 张建强, 王莹, 彭林, 等. 太原市PM₁₀及其污染源中碳的同位素组成[J]. 中国环境科学, 2012, 32(6): 968-972.
Zhang J Q, Wang Y, Peng L, *et al.* Isotopic compositions of carbon in PM₁₀ and its emission sources in Taiyuan[J]. China Environmental Science, 2012, 32(6): 968-972.
- [7] 刀谓, 朱红霞, 谭丽, 等. 2014年APEC期间北京及周边重点城市PM_{2.5}中水溶性离子变化特征[J]. 环境化学, 2015, 34(8): 1389-1395.
Dao X, Zhu H X, Tan L, *et al.* Variations of PM_{2.5} and its water soluble ions in Beijing and surrounding cities during the APEC in 2014[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1389-1395.
- [8] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. Nature, 2001, 409(6821): 695-697.
- [9] Kato N. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of emission of atmospheric species related to the global environmental change (SO_x, NO_x, and CO₂) in Asia[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(5): 757-785.
- [10] 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京地区大气PM_{1.1}中OC、EC特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 774-779.
Jiang W J, Guo Z B, Liu F L, *et al.* Characteristics and sources apportionment of OC and EC in PM_{1.1} from Nanjing[J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 774-779.
- [11] 郭安可, 郭照冰, 张海潇, 等. 南京北郊冬季PM_{2.5}中水溶性离子以及碳质组分特征分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 248-256.
Guo A K, Guo Z B, Zhang H X, *et al.* Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 248-256.
- [12] 霍静, 李彭辉, 韩斌, 等. 天津秋冬季PM_{2.5}碳组分化学特征与来源分析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(12): 1937-1942.
Huo J, Li P-H, Han B, *et al.* Character and source analysis of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during autumn-winter period, Tianjin[J]. China Environmental Science, 2011, 31(12): 1937-1942.
- [13] Liu J W, Li J, Vonwiller M, *et al.* The importance of non-fossil sources in carbonaceous aerosols in a megacity of central China during the 2013 winter haze episode: A source apportionment constrained by radiocarbon and organic tracers[J]. Atmospheric Environment, 2016, 144: 60-68.
- [14] Zhang Y L, Kawamura K, Agrios K, *et al.* Fossil and Nonfossil Sources of Organic and Elemental Carbon Aerosols in the Outflow from Northeast China[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(12): 6284-6292.
- [15] 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 等. 常州夏秋季PM_{2.5}中碳质气溶胶特征及来源[J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4469-4477.
Ye Z L, Liu J S, Li Q, *et al.* Characteristics and source identification of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} measurements during summer and fall in Changzhou[J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4469-4477.
- [16] 杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 宁波市PM_{2.5}中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3128-3134.
Du B H, Huang X F, He L Y, *et al.* Seasonal and spatial variations of carbon fractions in PM_{2.5} in Ningbo and the estimation of secondary organic carbon[J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3128-3134.
- [17] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [18] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2771-2781.
- [19] 王果, 迪丽努尔·塔力甫, 买里克扎提·买合木提, 等. 乌鲁木齐市PM_{2.5}和PM_{2.5-10}中碳组分季节性变化特征[J].

- 中国环境科学, 2016, **36**(2): 356-362.
- Wang G, Dilnur T, Mailikezhati M, *et al.* Seasonal changes of carbonaceous species in PM_{2.5}, PM_{2.5-10} in Urumqi [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(2): 356-362.
- [20] 吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 451-457.
- Wu M L, Guo Z B, Liu F L, *et al.* Size distributions of organic carbon and elemental carbon in Nanjing aerosol particles [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 451-457.
- [21] Geng F, Tie X, Guenther A, *et al.* Effect of isoprene emissions from major forests on ozone formation in the city of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(20): 10449-10459.
- [22] López-Veneroni D. The stable carbon isotope composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City Metropolitan Area air [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(29): 4491-4502.
- [23] 陈颖军, 蔡伟伟, 黄国培, 等. 典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(3): 673-678.
- Chen Y J, Cai W W, Huang G P, *et al.* Stable carbon isotope of black carbon from typical emission sources in China [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(3): 673-678.
- [24] Martinelli L A, Camargo P B, Lara L B L S, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(14): 2427-2432.
- [25] Cao J J, Chow J C, Tao J, *et al.* Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: Influence of fossil fuels [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(6): 1359-1363.
- [26] 吴梦龙. 南京地区大气气溶胶中含碳物质特征及同位素示踪 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2014. 42-49.
- Wu M L. Characteristics of carbonaceous components and stable isotope tracing in aerosols in Nanjing [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2014. 42-49.



CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China; Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)