

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

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(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌 (5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红 (5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉 (5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧 (5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东 (5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明 (5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲 (5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊 (5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波 (5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志 (5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平 (5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波 (5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标 (5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁 (5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄 (5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭 (5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天 (5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓 (5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博 (5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明 (5473)
大兴安岭南麓湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰 (5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏 (5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊 (5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐 (5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因素分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅 (5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫 (5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军 (5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学 (5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博 (5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清 (5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐 (5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军 (5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹 (5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润 (5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发 (5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源 (5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝 (5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强 (5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正 (5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水 (5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠 (5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲 (5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠 (5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田 (5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年) 总目录	(5740)
《环境科学》征订启事 (5343) 《环境科学》征稿简则 (5439) 信息 (5595, 5619, 5638)	

长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制

黄丹丹^{1,2}, 周敏^{1,2}, 余传冠³, 朱书慧^{1,2}, 王裕成³, 乔利平^{1,2}, 楼晟荣^{1,2}, 陶士康^{1,2}, 杨强⁴, 李莉^{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; 3. 淳安县环境保护监测站, 淳安 311700; 4. 杭州市环境保护科学研究院, 杭州 310014)

摘要: 二次组分是长三角区域 PM_{2.5} 颗粒物的主要组成部分, 研究二次细颗粒物污染特征以及形成机制对污染控制至关重要. 本文揭示了长三角背景地区颗粒物的有机与无机组分的构成, 实现了对二次有机气溶胶(SOA)总量的核算; 并进一步结合气溶胶热力学模型, 模拟颗粒物的理化性质, 深入探讨颗粒相的水含量与酸碱度对二次污染物形成的影响. 结果表明, 长三角背景区域细颗粒的年平均浓度为 33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要成分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐和有机物, 其平均贡献分别为 19%、15%、12% 和 19%. 颗粒相中的硝酸盐主要为局地生成, 其质量浓度主要受到温度与颗粒相铵盐浓度的影响; 硫酸盐的生成受到区域传输与局地生成的耦合作用影响. 气溶胶热力学模型模拟的结果显示, 长三角背景地区颗粒物总体呈现强酸性, 其酸度受季节影响不大, 但显著受到了颗粒相水含量的影响; 颗粒相水含量对春季 SOA 生成的促进作用较夏季更为显著; 夏季 SOA 在 PM_{2.5} 中质量浓度占比高达 40%, 其形成主要受到大气氧化性的影响.

关键词: 细颗粒物(PM_{2.5}); 颗粒相水含量; 颗粒相酸碱度; 二次无机气溶胶; 二次有机气溶胶(SOA)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5308-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802107

Physiochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta

HUANG Dan-dan^{1,2}, ZHOU Min^{1,2}, YU Chuan-guan³, ZHU Shu-hui^{1,2}, WANG Yu-cheng³, QIAO Li-ping^{1,2}, LOU Sheng-rong^{1,2}, TAO Shi-kang^{1,2}, YANG Qiang⁴, LI Li^{1,2*}

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of the Cause and Prevention of Urban Air Complex, Shanghai 200233, China; 3. Chun'an Environmental Monitoring Station, Chun'an 311700, China; 4. Hangzhou Institute of Environment Sciences, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The study of the sources, compositions, and formation mechanisms of pollutants at the background site is crucial for the understanding of episodic events in the Yangtze River Delta (YRD). Secondary species are major components of PM_{2.5} particles. In this work, the compositions and concentrations of organic matter and secondary organic aerosol (SOA) at a background site of the YRD region were determined. The acidity and liquid water content of aerosol particles were modeled to investigate the impact of the physicochemical properties of aerosol particles on the formation of secondary species. The annual mean PM_{2.5} concentration in Chun'an is 33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with major contributions from inorganic sulfate (19%), nitrate (15%), ammonium (12%), and organic matter (19%). Nitrate is mainly locally formed, while sulfate is more affected by regional transport, except in winter. We found that the particles at the background site of the YRD have a high acidity and no seasonal variation was observed. The SOA formation at the background site of the YRD is enhanced by the liquid water content of the aerosol in spring, while it is more affected by the concentration of the oxidant, that is, O₃, in summer. The contribution of SOA to PM_{2.5} in summer is as high as 40%.

Key words: PM_{2.5}; liquid water content of the particle; particle acidity; secondary inorganic aerosol; secondary organic aerosol (SOA)

近年来长三角地区以硫酸盐、硝酸盐以及有机物为主要污染物的细颗粒物爆发性增长现象频发^[1,2,3], 灰霾问题越来越引起全社会的关注. 二次污染物对长三角细颗粒物浓度的贡献日益加剧, 例如, 2013 年上海地区二次污染物对细颗粒质量浓度的贡献高达 73%^[4], 其中二次无机与有机污染物贡献分别为 61% 与 12%. 对长三角背景区气溶胶颗粒物的观测与研究有利于深入研究区域传输、局地排放以及污染物二次生成等因素对长三角地区污

染形成的贡献. 然而, 有关长三角背景地区二次污染物的形成机制与影响因素的报道仍然十分有限.

传统认为颗粒相二次污染物主要是由有机与无机气态污染物(主要 VOC、SO₂ 及 NO_x) 在大气中经

收稿日期: 2018-02-12; 修订日期: 2018-05-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC22B03); 浙江省科研课题项目(CACGZF[2016]24)

作者简介: 黄丹丹(1989-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为气溶胶二次污染物形成机制, E-mail: dhuang.deborah@gmail.com

* 通信作者, E-mail: lili@saes.sh.cn

过氧化向颗粒相转化而形成^[5,6]。然而现有气态污染物的氧化转化的机制无法解释大气中实际观测到的高颗粒物的浓度^[7,8]。因此,一些研究开始关注其他的化学反应路径,例如,气溶胶界面反应、水相反应及酸催化反应。气溶胶界面反应是气态污染物在颗粒物表面发生反应,进而留在颗粒相中增加颗粒物质量的反应^[9];水相反应促进水溶性气态污染物通过气-液分配进入到颗粒物的水相当中,与水相中的氧化物发生(光化学)反应,生成的低挥发性的有机或者无机物,并在水份蒸发的过程中留在颗粒相中^[10];酸催化反应可以促进羰基化合物在颗粒物表面的非均相反应和颗粒物内部的液相氧化反应,主要化学过程包括水合作用、聚合作用、醇醛缩合等,生成挥发性更低的二次产物,进而促进挥发性有机物向颗粒相转化^[11]。

长三角地区,颗粒相反应对二次污染物形成的影响尚不清楚,对颗粒相的物理化学性质的模拟是研究颗粒相反应的前提。本研究在对气溶胶颗粒物的组分浓度进行在线观测的基础上,利用模型对二次有机组分进行测算,揭示了长三角背景区域的细颗粒物的化学组成、浓度水平以及日变化特征;并结合气溶胶的热力学模型对颗粒相理化性质进行表征,深入探讨气溶胶的理化性质对二次污染物形成的影响,对研究实际大气条件下颗粒相反应的过程、转化机制有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 野外观测

千岛湖观测点位于浙江省淳安县千岛湖镇环湖北路615号淳安县环境保护局监测站(29°35′49.9″N, 119°03′07.8″E),千岛湖镇地处长三角城市群西南部,三面环湖;监测站点南位于淳安县城东郊,东南方向临千岛湖水体约300 m,南北距离低山和建筑约200 m,周边以行政、旅游和轻商、住区为主,无明显污染源,可以基本表征长三角相对干净观测点。采样口架设于监测站楼顶,距地面约30 m高,环境颗粒物经由一个PM_{2.5}(流速3 L·min⁻¹)旋风切割头后,通过内径为3/8 in(0.9525 cm)的铜管进入分析仪器。观测时间段为2016年8月4日至2017年5月31日。

细颗粒物(PM_{2.5})的质量浓度采用Thermo Fisher公司生产的Thermo 5030 SHARP颗粒物监测仪测量,时间分辨率为5 min。PM_{2.5}水溶性组分采用瑞士万通公司生产的Marga-1,时间分辨率为60

min,检测组分包括Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺,最低检测限分别为0.01、0.05、0.04、0.05、0.05、0.09、0.1、0.06 μg·m⁻³。PM_{2.5}中有机碳(OC)和元素碳(EC)浓度采用OC/EC分析仪(TR20N9 1)测量,时间分辨率为60 min。臭氧(O₃)的浓度采用Thermo公司生产的Thermo-49I臭氧检测仪测量,时间分辨率为5 min。温度湿度等气象数据采用德国Lufft WS500-UMB测量。

1.2 SOA 总量核算

本文首先利用OC/EC最小比值法对二次有机碳(SOC)的浓度进行计算,采用Lim等^[12]的研究方法,SOC的可通过公式(1)和(2)计算:

$$OC_{Pri} = OC_{nc} + (OC/EC)_{Pri} \times EC \quad (1)$$

$$SOC = OC_{Tot} - OC_{Pri} \quad (2)$$

式中,OC_{Pri}、SOC和OC_{Tot}分别代表一次有机碳、二次有机碳和总碳。其中一次有机碳可通过一次源的OC/EC比值进行估算,即假设细颗粒物中OC与EC有较好的相关性并且(OC/EC)_{Pri}比值恒定;结合测得的EC的浓度计算一次有机碳的浓度,进而求得二次有机碳的浓度。OC_{nc}代表非燃烧源的一次有机碳的浓度,通常可忽略不计。总的有机物的质量浓度(OM)由1.4×OC计算得出。

获取整个观测过程中OC/EC比值较低的区间,并选取比值中最小的5%~10%的数据点。所选取的数据点的OC、EC有较好的相关性并且其截距可忽略不计(图1),表明所选取的数据较好地代表了此区域一次燃烧源排放的特征^[13]。因此,0.48作为代表区域(OC/EC)_{Pri}的值,被用于计算一次与

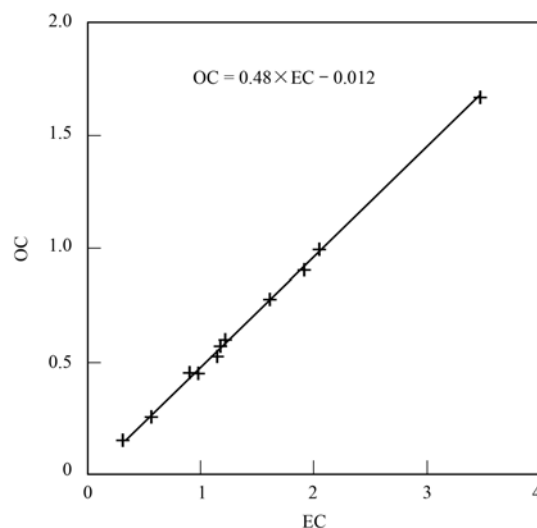


图1 OC/EC比值最小值5%~10%的数据点的相关性分析

Fig. 1 Correlation between OC and EC for the data with the lowest 5%-10% OC/EC ratios

二次有机碳的浓度^[14]. 二次有机气溶胶的浓度进一步使用 $1.6 \times \text{SOC}$ 计算得出.

1.3 颗粒相理化性质模拟

本文结合在线小时平均离子组分数据与气溶胶热力学模型 E-AIMII^[15] 对颗粒相水含量 (LWC, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 与酸碱度 (pH) 进行模拟. E-AIM 模型是对一个温度和压力分别为 T 、 p 的封闭体系进行模拟, 整个体系化学平衡的条件是使系统的总吉布斯自由能达到最小. 模型主要模拟 4 个参数: ①平衡常数 K ; ②溶液活度系数; ③水的活度; ④潮解时的相对湿度, 其中前面 3 个决定了各个组分的浓度, 而第 4 个决定了固体物质可以存在的最大可能相对湿度. 颗粒相水的浓度可直接通过模型计算得出, 颗粒相酸碱度计算的表达式为公式 (3):

$$\text{pH} = -\lg \frac{\frac{\alpha n_{\text{tot}} \times f_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{H}^+} \cdot \bar{Q}}{0.001 \times V_{\text{aq}}}}{\bar{Q}} \quad (3)$$

式中, f_{H^+} 是氢离子的摩尔占比; γ_{H^+} 为氢离子活度; n_{tot} 为颗粒相组分的总摩尔数 (mol); V_{aq} 为颗粒相水相的总体积 (m^3). 以上参数均由 E-AIMII 模型计算得出.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 及其主要组分质量浓度的变化趋势

$\text{PM}_{2.5}$ 及其中有机与无机组分的年平均以及季节平均浓度如图 2 所示. 淳安县 $\text{PM}_{2.5}$ 的年平均浓度为 $33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 主要组分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐和有机物 (OM), 其年平均浓度分别为 6.6 、 5.0 、 4.1 和 $6.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 淳安的 4 个季节中, 冬季为污染高发期, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度高达 $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为秋季浓度 ($22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的一倍; 其中, 冬季无机硝酸盐浓度 ($9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 显著高于其他季节, 而有机物对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度

的贡献在夏季 ($10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 最为显著. 秋季空气质量最佳, $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度较春、夏、冬各月份分别下降了 35%、20%、46%. 总体而言, 无机硫酸盐和有机物为 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成, 对颗粒物质量浓度贡献相当, 其全年平均浓度均为 $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量占比高达 19%, 但仍然显著低于 2015 年临安县春季的平均浓度 ($22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 其次是无机硝酸盐 ($5.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 15%) 与铵盐 ($4.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 12%). 相比于中国华北地区的背景站^[16,17] (80%), 长三角背景地区二次无机组分的占比 (56%) 较小, 长三角背景地区二次有机气溶胶贡献突出.

2.2 区域颗粒物的酸碱度

早期对气溶胶颗粒物酸碱性的研究是通过将颗粒物溶解^[18], 对颗粒物中的酸碱离子进行定量, 并通过阴阳离子平衡计算氢离子的浓度, 然而这种测试方法不能代表大气气溶胶中真实存在的自由酸的酸度, 气溶胶的酸度是指气溶胶颗粒物水相中的氢离子的活度. 气溶胶酸度的模拟需要考虑由平衡态时浓度差驱动的挥发性物质在气相与颗粒相之间的质量输送; 要进行热力学的平衡计算, 并对水溶性无机组分与气态前体物组成的热力学平衡体系中无机组分的组成和其所处的状态进行模拟^[19].

E-AIM II 模型是通过直接使系统的吉布斯自由能最小化的方式来计算的, 在计算的过程中所采用的假设较少^[20]; E-AIM II 模型主要考虑颗粒相中 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 这 3 种无机盐, 没有考虑有机物的吸湿性, 这主要是由于颗粒物中主要为吸湿性较强的无机硫酸盐与硝酸盐, 有机组分对颗粒相吸湿性的影响较小^[21]; E-AIM 模型的不确定性主要取决于无机组分的测量的准确度. 本研究利用 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的水溶性无机组分, 对长三角地区气溶胶颗粒物的理化性质进行模拟, 结果如图 3 所示. 总体而言, 淳安地区颗粒物呈现强酸性 (pH 0 ~ 2) 并且颗粒物酸性受季节影响变化不大. 传统观点认为^[22,23] 由于对 SO_2 排放的管制日益严格, 颗粒物中硫酸盐的浓度显著下降会直接导致气溶胶颗粒物的酸性减弱. 然而进一步对淳安硫酸盐日变化的分析表明, 颗粒物中硫酸盐的浓度对颗粒相酸碱度影响不大. 例如, 冬、夏硫酸盐浓度 ($8 \sim 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于春、秋两季 (约 $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 但是冬、夏颗粒物酸度与春、秋两季相似. Weber 等^[24] 的研究结果也表明气溶胶的酸碱性受颗粒相主要酸性离子 (即硫酸盐) 含量的影响不大, 而是显著受到平衡态时气态氨浓度的影响. 淳安县颗粒物呈现强酸

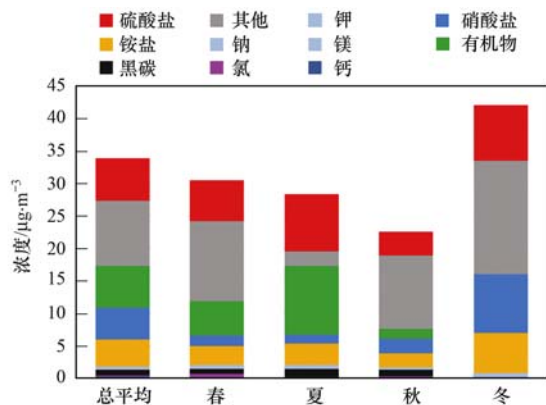


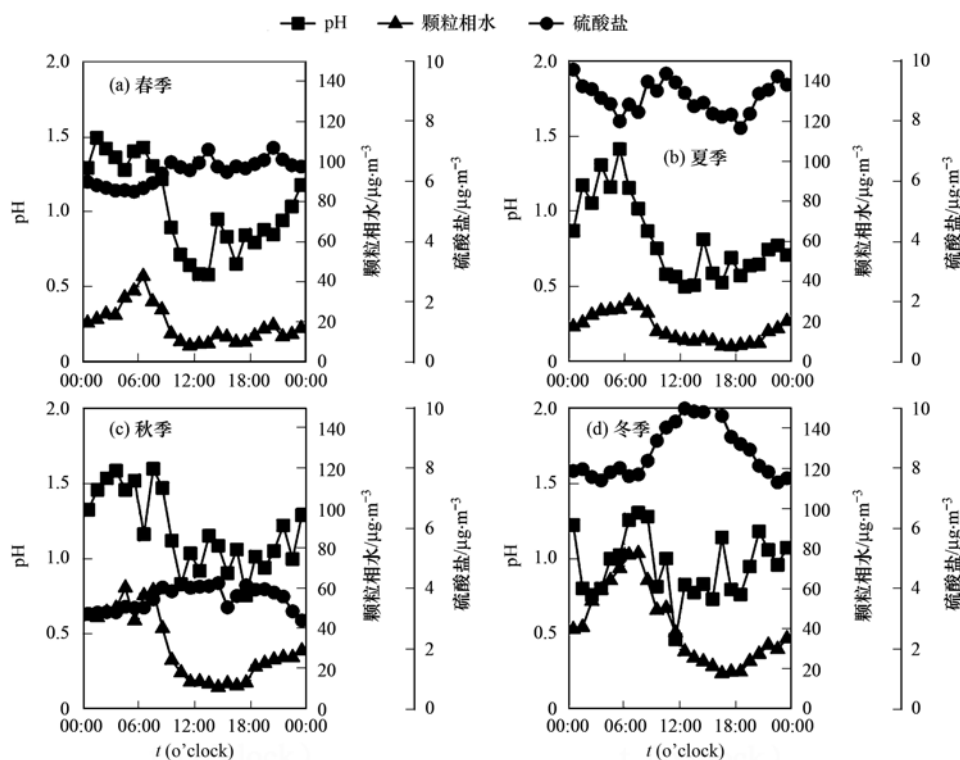
图 2 $\text{PM}_{2.5}$ 及各主要组分的年平均以及季度平均

Fig. 2 Seasonal average of $\text{PM}_{2.5}$ and average concentrations of its major components

性,与最新研究报道的美国东南部 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸度值以及中国其他地区的酸度值接近,例如, Li 等^[25]观测到华北平原地区的 pH 约为 2; Du 等^[16]于 2015 年在临安县的观测也表明气溶胶呈现酸性。

本次观测过程中发现,淳安县颗粒相酸碱度的日变化曲线受颗粒相水含量变化的影响。例如颗粒

相酸度(pH)的较高值出现在清晨(06:00 左右)颗粒相水含量较高的时候,这是由于颗粒相中水的稀释作用,使得颗粒的水相中氢离子的浓度降低,致使颗粒物中水相的酸度下降。因此,虽然近年来颗粒物中硫酸盐的浓度显著下降,但这并不会减弱颗粒相的酸度,颗粒物仍然呈现强酸性。



图中数据点为采样期间每日同一时刻的平均值

图3 不同季节颗粒相酸碱度、硫酸盐浓度与颗粒相水含量的日变化曲线

Fig. 3 Diurnal patterns of the particle LWC, pH, and inorganic sulfate concentrations in four seasons

2.3 区域二次污染物的形成

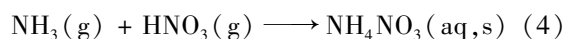
2.3.1 硫酸盐的形成

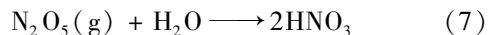
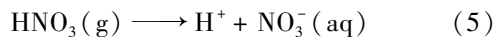
硫酸盐是细颗粒物的重要组成成分,硫酸盐主要来自于二氧化硫的气态氧化转化过程与颗粒物中水相的氧化转化过程;前者主要受到大气中氢氧自由基浓度的影响,是日间硫酸盐形成的主要途径;后者主要受到臭氧与颗粒相中水含量的影响,也是硫酸盐生成的重要过程。如图3所示,淳安春、夏、秋这3个季节,硫酸盐的日变化趋势不明显,说明硫酸盐在春、夏、秋这3个季节受到区域传输的影响大于局地生成。然而在冬季,硫酸盐在午后浓度较高(图3),暗示冬季局地氧化转化对颗粒物中硫酸盐的质量浓度贡献较大;硫酸盐与日间 O_3 的趋势相似^[26],并且冬季颗粒物中水含量较高(图3),表明冬季 SO_2 与臭氧的反应可能是冬季硫酸盐形成的重要过程。与2013年^[26]和2015年^[16]相比,长

三角背景地区硫酸盐的浓度以及占比均有所下降。

2.3.2 区域无机硝酸盐

随着颗粒物中硫酸盐的浓度逐年下降,颗粒相硝酸盐在颗粒相中的比重逐渐上升,其形成与管控显得愈发重要。本文主要分析研究影响颗粒相无机硝酸盐生成的主要因素。在淳安地区,硝酸盐对 $\text{PM}_{2.5}$ 的年平均贡献为15%,冬季高达21%,是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组分。细颗粒物中硝酸盐的浓度主要受到多种因素共同作用,例如,气态硝酸通过与气态氨的化学平衡反应[式(4)]或者溶解过程[式(5)]进入到气溶胶颗粒物中。白天气态硝酸主要通过日间的光化学反应,来自氮氧化物的氧化转化,如[式(6)];夜间主要来自于 N_2O_5 在颗粒相表面的水解过程,非均相颗粒物表面化学反应显著促进了夜间硝酸的生成[式(7)]。

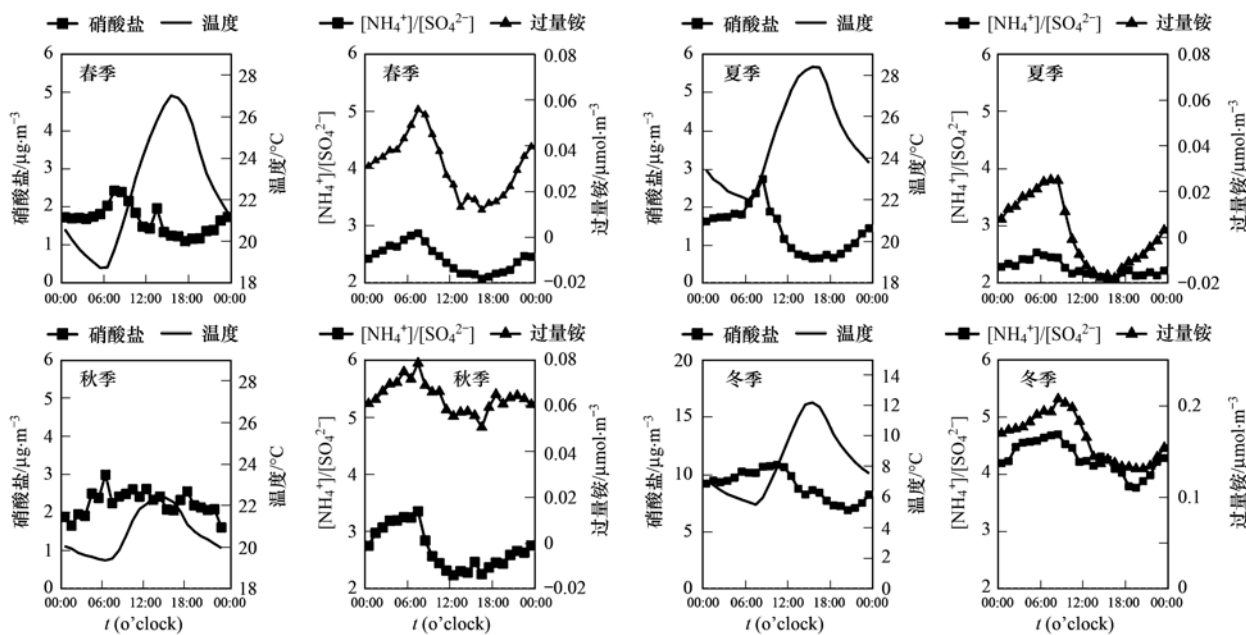




有研究表明^[27],当气溶胶颗粒物中铵盐与硫酸盐量浓度的比值 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (大于1.5时,颗粒物处于铵过剩的状态,表明空气中有足够的气态氨与气态硝酸结合,从而完成气态硝酸向颗粒相硝酸盐的转化;反之,则处于铵不足的状态.对淳安地区的细颗粒物的全年的分析发现,在不同季节中,大多数情况下,颗粒相中 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值均大于1.5,表明颗粒物中的铵盐过量,如图4

所示.

此外,与长三角其他区域类似^[28~31],冬季硝酸盐的浓度($10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)显著高于其他季节($2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),这是由于硝酸铵的半挥发性,使得当冬季环境温度较低的时候,硝酸铵容易保留在颗粒相中,其浓度显著高于其他季节;并且,硝酸盐的日变化趋势与温度的日变化趋势负相关,即夜间浓度较高,正午浓度较低,进一步表明温度对颗粒相硝酸盐含量影响较大.以上分析表明,颗粒相硝酸盐的浓度受到了温度、湿度、颗粒相氨浓度等多种因素的共同作用.



图中数据点为采样期间每日同一时刻的平均值

图4 不同季节硝酸盐、铵硫比、颗粒相过量铵盐与温度的日变化特征

Fig. 4 Diurnal patterns of the particle-phase inorganic nitrate concentrations, $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratios, excess NH_4^+ and temperature in four seasons and during the whole sampling period

2.4 二次有机气溶胶形成机制

二次有机气溶胶(SOA)是大气颗粒物的重要组成部分.模拟大气中SOA的浓度,评估大气中SOA的污染现状、追踪污染来源是深入了解污染形成机制、影响因素的重要前提.在本次观测过程中,对淳安县春(2017年5月)、夏(2016年9月)两季的SOA的浓度进行了核算.结果表明,春、夏SOA的平均浓度分别为 $5.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 与 $11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占细颗粒物质量浓度的17%与40%,可见,二次有机气溶胶对淳安颗粒物污染有非常大的贡献.

现有国内外的研究表明,气相氧化转化与颗粒相反应是SOA生成的主要途径.本研究进一步对淳安SOA形成的影响因素进行了分析,结果显示,

夏季SOA的浓度与臭氧呈正相关,如图5(a)中黑色趋势线所示,表明夏季SOA生成显著受到了臭氧浓度的影响;但是夏季SOA的浓度与颗粒相水含量的没有显著的相关性,如图5(a)中的色块所示.然而,春季颗粒相水含量对SOA生成的促进作用较为显著,如图5(b)中黑色趋势线所示,但是春季臭氧对SOA生成的影响不大.

本次观测并未观察到颗粒相酸度对SOA的生成有明显的促进作用[图5(c)、5(d)],与实验室研究不符^[11];诸多现有的野外观测的研究结果也表明^[32],颗粒相SOA的生成与颗粒相酸碱度的相关性较差.一方面,一些反应的速率常数在比较大的酸度范围内变化不大,例如环氧化合物的水解反

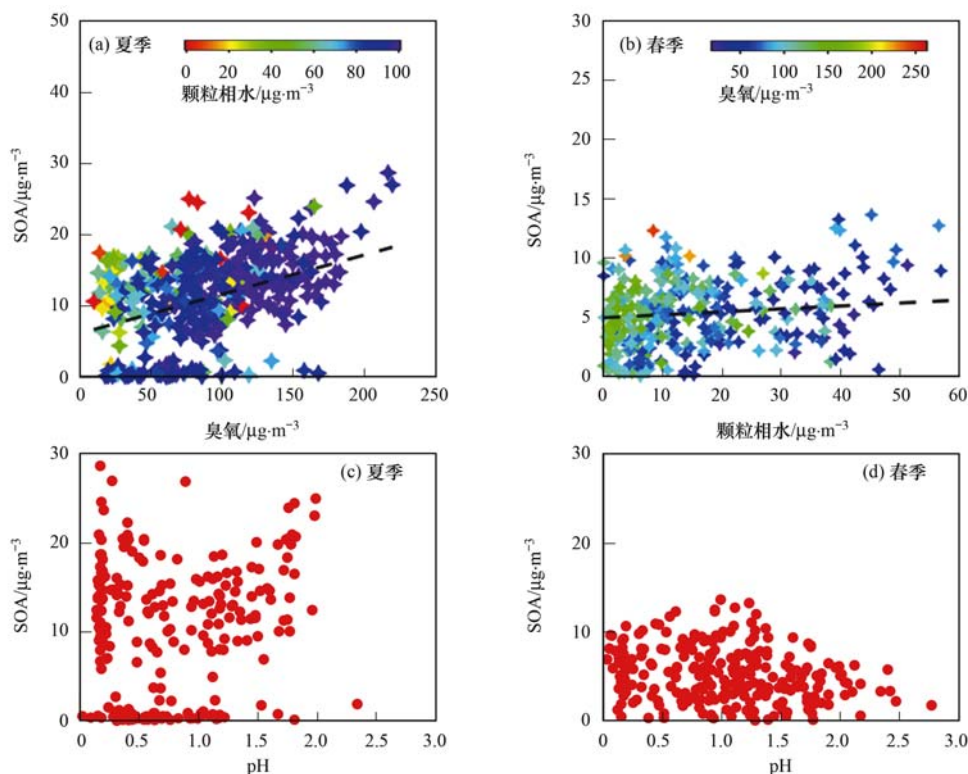


图5 春夏 SOA 浓度与臭氧、颗粒相水含量及 pH 的关系

Fig. 5 Correlations between SOA, O_3 , particle liquid water content, and pH

应是有机硫酸酯生成的重要反应之一,当颗粒相 pH 在 1.5~4 之间,其反应速率受 pH 影响变化不大;另一方面,在观测期间,颗粒相的 pH 集中于 0~2 之间,范围较小,有可能是造成颗粒相酸碱度对 SOA 浓度影响不显著的因素之一。通过以上国内外的研究结果发现,真实大气中的化学过程远远比实验室研究揭示的反应机制复杂,在未来的研究中进一步对真实大气中 SOA 的形成机制进行模拟十分重要且必要。

3 结论

(1) 淳安县细颗粒物的总浓度有明显的季节变化,冬季>春季>夏季>秋季。

(2) 淳安颗粒物呈现强酸性,其酸度受季节影响不大,但显著受到了颗粒相水含量的影响。

(3) 硫酸盐的浓度在冬季上升显著,主要受到区域传送与局地生成的耦合作用的影响,其他季节主要受到区域传输的影响;硝酸盐主要为局地生成,夏季颗粒相水含量对硝酸盐生成的促进作用较为显著。

(4) 春季 SOA 生成受到颗粒相水含量的影响较大。夏季 SOA 的局地二次生成最为显著,SOA 对细颗粒物质量浓度贡献高达 40%,其形成主要受到

臭氧浓度的影响;此外淳安地区有大量的植被,夏季 VOCs 排放不可忽视,有可能是造成夏季 SOA 浓度较高的原因之一。

参考文献:

- [1] 李莉,安静宇,严茹莎. 基于细颗粒物来源追踪技术的 2013 年 12 月上海市严重污染过程中 $PM_{2.5}$ 的源贡献分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3543-3553.
Li L, An J Y, Yan R S. Source contribution analysis of the fine particles in Shanghai during a heavy haze episode in December, 2013 based on the particulate matter source apportionment technology[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3543-3553.
- [2] 李莉,陈长虹,黄成,等. 长江三角洲地区大气 O_3 和 PM_{10} 的区域污染特征模拟[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 237-245.
Li L, Chen C H, Huang C, et al. Regional air pollution characteristics simulation of O_3 and PM_{10} over Yangtze River Delta Region[J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 237-245.
- [3] 周敏,陈长虹,乔利平,等. 2013 年 1 月中国中东部大气重污染期间上海颗粒物的污染特征[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(11): 3118-3126.
Zhou M, Chen C H, Qiao L P, et al. The chemical characteristics of particulate matters in Shanghai during heavy air pollution episode in central and eastern China in January 2013 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(11): 3118-3126.
- [4] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China

- [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [5] 王倩, 陈长虹, 王红丽. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L. Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 424-433.
- [6] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor[J]. *Science*, 1997, **276**(5309): 96-99.
- [7] Heald C L, Jacob D J, Park R J, *et al.* A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, **32**(18): 109-127.
- [8] Volkamer R, Jimenez J L, Martini F S, *et al.* Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(17): 254-269.
- [9] George I J, Abbatt J P D, *et al.* Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals[J]. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(9): 713-722.
- [10] Gaston C J, Riedel T P, Zhang Z, *et al.* Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiol to submicron aerosol particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11178-11186.
- [11] Jang M, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions[J]. *Science*, 2002, **298**(5594): 814-817.
- [12] Lim H J, Turpin B J. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(21): 4489-4496.
- [13] 吕子峰, 郝吉明, 段青春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 969-975.
- Lü Z F, Hao J M, Duan J C, *et al.* Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(4): 969-975.
- [14] Feng Y L, Chen Y J, Guo H, *et al.* Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Research*, 2009, **92**(4): 434-442.
- [15] 程艳丽, 李湉湉, 白郁华, 等. 珠江三角洲区域大气二次有机气溶胶的数值模拟[J]. *环境科学*, 2009, **30**(12): 3441-3447.
- Cheng Y L, Li T T, Bai Y H, *et al.* Numerical simulation study of SOA in Pearl River Delta region[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(12): 3441-3447.
- [16] Du W J, Zhang Y R, Chen Y T, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} during spring and winter in the Yangtze River Delta, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(9): 2165-2180.
- [17] Yang Y J, Zhou R, Yu Y, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ions at a regional background station of Beijing, Tianjin, and Hebei, North China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **55**: 146-156.
- [18] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [19] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(5): 2775-2790.
- [20] Liu M X, Song Y, Zhou T, *et al.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 5213-5221.
- [21] Song S J, Gao M, Xu W Q, *et al.* Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2018, **18**(10): 7423-7438.
- [22] Pinder R W, Gilliland A B, Dennis R L. Environmental impact of atmospheric NH₃ emissions under present and future conditions in the eastern United States[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(12): L12808.
- [23] 周佳佳, 石金辉, 李丽平, 等. 青岛大气中酸碱气体及 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系[J]. *环境科学*, 2015, **3**(9): 3135-3143.
- Zhou J J, Shi J H, Li L P, *et al.* Concentrations of acidic gases, ammonia and related water-soluble ions in PM_{2.5} and gas-particle partitioning in Qingdao[J]. *Environmental Science*, 2015, **3**(9): 3135-3143.
- [24] Weber R J, Guo H Y, Russell A G, *et al.* High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years[J]. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(4): 282-285.
- [25] Li J J, Wang G H, Wu C, *et al.* Characterization of isoprene-derived secondary organic aerosols at a rural site in North China Plain with implications for anthropogenic pollution effects[J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 535.
- [26] Wang D F, Zhou B, Fu Q Y, *et al.* Intense secondary aerosol formation due to strong atmospheric photochemical reactions in summer: observations at a rural site in eastern Yangtze River Delta of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 1454-1466.
- [27] Griffith S M, Huang X H H, Louie P K K, *et al.* Characterizing the thermodynamic and chemical composition factors controlling PM_{2.5}, nitrate: insights gained from two years of online measurements in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 864-875.
- [28] Wang H L, Qiao L P, Lou S R, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **112**: 1302-1311.
- [29] Liu G, Li J H, Wu D, *et al.* Chemical composition and source apportionment of the ambient PM_{2.5} in Hangzhou, China[J]. *Particulology*, 2015, **18**: 135-143.
- [30] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [31] 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 等. 2011 年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1644-1653.
- Li G L, Zhou M, Chen C H, *et al.* Characteristics of particulate matters and its chemical compositions during the dust episodes in Shanghai in spring, 2011[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1644-1653.
- [32] Zhang Q, Canagaratna M R, Jayne J T, *et al.* Time-and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: implications for aerosol sources and processes[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, **110**(D7): D07S09.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)