

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

北京及周边6个城市大气PM_{2.5}中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征

朱红霞¹, 陶雪梅², 王超¹, 张霖琳¹, 郑晓燕¹

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 甘肃省环境监测中心站, 兰州 730030)

摘要: 采集北京及周边6个城市春、夏、秋、冬这4个季节大气PM_{2.5}样品, 用离子色谱法测定其中的左旋葡聚糖(LG)、甘露聚糖(MN)和半乳聚糖(GT), 对比这3种脱水聚糖与PM_{2.5}及有机碳(OC)的浓度水平和时空分布特征, 应用SPSS 24.0软件分析了数据间的显著性差异。结果表明, 6个城市PM_{2.5}、OC和LG浓度水平的季节分布规律高度相似, 呈现冬季>春季>秋季>夏季, 4个季节3种脱水聚糖的浓度水平有显著性差异。从空间角度分析3种脱水聚糖浓度水平, 北京与天津、保定、石家庄无显著性差异, 但北京与济南、郑州有显著性差异。根据6个城市的LG/MN和LG/(MN+GT)等浓度水平的比较, 初步判断该区域PM_{2.5}中的生物质燃烧源主要来源于农作物秸秆和硬木。春季的PM_{2.5}污染过程中, 北京、天津、石家庄和济南的左旋葡聚糖在PM_{2.5}中的含量变化基本保持稳定, 显示该污染过程受生物质燃烧排放的影响较弱。

关键词: 左旋葡聚糖(LG); 甘露聚糖(MN); 半乳聚糖(GT); PM_{2.5}; 有机碳(OC); 时空分布; 北京及周边6个城市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1544-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201906029

Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM_{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities

ZHU Hong-xia¹, TAO Xue-mei², WANG Chao¹, ZHANG Lin-lin¹, ZHENG Xiao-yan¹

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China; 2. Gansu Province Environmental Monitoring Centre, Lanzhou 730030, China)

Abstract: Air PM_{2.5} samples from Beijing and six surrounding cities were collected during spring, summer, autumn, and winter. Levoglucosan (LG), mannosan (MN), and galactosan (GT) contents were analyzed by ion chromatography. The concentrations and distribution characteristics of the three anhydroglucoses with PM_{2.5} and organic carbon (OC) were compared. SPSS 24.0 was used to analyze the significant differences. The results indicated that the seasonal distributions of PM_{2.5}, OC, and LG in the six cities were highly similar and followed the order winter > spring > autumn > summer. There were significant differences in the concentration levels of the three anhydroglucoses in the four seasons. Between Beijing and Tianjin, Baoding, and Shijiazhuang, there was no significant difference in the three anhydroglucose concentrations. However, significant differences in the three anhydroglucose concentrations appeared between Beijing, Jinan, and Zhengzhou. Based on the ratios of LG/MN and LG/(MN + GT) measured in the six cities, it could be determined that the biomass combustion sources in PM_{2.5} mainly came from crop straw and hardwood in this region. During the air pollution process in spring, LG stably existed in PM_{2.5} in Beijing, Tianjin, Shijiazhuang, and Jinan, indicating that this pollution process was weakly affected by biomass combustion.

Key words: levoglucosan (LG); mannosan (MN); galactosan (GT); PM_{2.5}; organic carbon (OC); spatial and temporal distribution characteristics; Beijing and surrounding six cities

左旋葡聚糖(levoglucosan, LG)及其同分异构体甘露聚糖(mannosan, MN)和半乳聚糖(galactosan, GT)均为脱水聚糖, 极性较强, 易溶于水, 挥发性低, 化学性质稳定, 暴露在大氣光化学氧化剂下不会发生显著地分解反应^[1], 尤其是在低温的条件下^[2]。Lock等^[3]研究了LG在气态氧化剂存在条件下的大气稳定性, 含有一定浓度LG的滤膜暴露在建筑物屋顶的阳光下, LG在8 h内没有降解。Hennigan等^[4]和Fraser等^[5]研究了LG在大气中的酸催化水解, 研究显示即使在酸度很强的条件下LG在10 d内也未出现降解。LG及其异构体仅在含纤维素生物质高温热解的产物中存在, 而在碳水化合物水解过程、微生物转化过程、煤燃烧过程中没

有被发现, 故其被认为是一种极好的示踪含纤维素生物质燃烧的分子标志物^[6, 7], 且已被广泛用于大气颗粒物源解析研究^[8, 9]。

生物质燃烧大大增加了一次颗粒物和二次颗粒物的排放。相关研究表明生物质燃烧对PM_{2.5}的形成有很大影响^[10], 间接影响全球气候水平^[11]和人体健康^[12]。LG及其同分异构体的测定方法主要有气相色谱质谱法^[13]、液相色谱法和安培离子色谱法等^[14], 其中安培离子色谱法前处理方法便捷且不便

收稿日期: 2019-06-04; 修订日期: 2019-11-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0208500, 2016YFF0103000)

作者简介: 朱红霞(1986~), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境污染物分析, E-mail: zhuhx@cncmc.cn

用有毒有害试剂. 本研究选用高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测技术, 对 4 个季节北京及周边的天津、保定、石家庄、济南和郑州这 6 个城市, PM_{2.5} 样品中 LG、GT 和 MN 的含量进行测定. 分析了该区域这 3 种脱水聚糖含量水平的城市间差异及季节变化特征, 同时与有机碳(organic carbon, OC)含量进行了对比, 结合区域污染特征和各脱水聚糖间的含量比值, 探讨了生物质燃烧源的类别, 通过掌握生物质燃烧源对北京及周边城市大气 PM_{2.5} 的影响现状, 以期京津冀区域大气污染物的来源解析工作提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 采样站位和采样时间

在京津冀及周边 6 个城市(北京、天津、保定、石家庄、济南和郑州)采集 PM_{2.5} 样品, 采样点位于城市腹地, 采样时间均为早上 09:00 到次日早上 08:00, 6 个城市 4 个季节的采样日期: 2016 年 11 月 21~25 日(冬季)、2017 年 3 月 11~20 日(春季)、2017 年 5 月 16~31 日(夏季)和 2017 年 9 月 13~17 日(秋季). 共 150 个样品.

1.2 采样技术

采样器均为武汉天虹四通道采样器, 采样流量为 16.7 L·min⁻¹, 采样时长为 23 h, 采样量约为 23 m³. 采样滤膜选用直径 47 mm 的石英纤维滤膜, 在同批次滤膜中设置全程序空白滤膜, 采样结束后用镊子取出滤膜放入滤膜盒中, 0~4℃ 运输, 到实验室后于 -18℃ 下冷冻保存.

1.3 测定方法

3 种脱水聚糖的测定: 截取面积为 1.5 cm² 的滤膜样品放入 20 mL 玻璃瓶中, 加入 5 mL 超纯水后常温超声振荡 30 min, 萃取液用 0.22 μm 针式滤器(上海 ANPEL)、C₁₈ 有机物净化柱和 Na 型重金属净化柱(天津博纳艾吉尔)过滤, 滤液转入样品瓶, 用离子色谱(Thermo ICS-5000⁺)进行分析测试. 色谱柱为 Dionex CarboPac TM MA1 分析柱(4 mm×250 mm)和 Dionex CarboPac TM MA1 保护柱(4 mm×50 mm), 进样体积 200 μL. 实验中 LG 及其异构体标准曲线的相关性均大于 0.995; 每测 5 个样品插入一个标准曲线中间点溶液, 确保测量误差小于 15%, 若超出 15% 则需要重新绘制标准曲线; 样品加标回收率 75%~120%; 同时分析实验室空白, 空白的测定浓度均为未检出.

PM_{2.5} 的测定: 参照标准方法^[15], 用丹东瑞特(RT-AWS)自动称膜天平, 对滤膜样品进行平衡和称重, 恒重时两次称量的重量差小于 0.04 mg.

EC/OC 的测定: 用 DRI 2000A 热光碳分析仪对 OC 和元素碳(elemental carbon, EC)进行分析. 每 10

个样品做一个平行样, 其中 EC 和 OC 的平均算数标准偏差分别为 1.02%~5.29% 和 0.07%~4.87%.

1.4 数据处理与统计分析

选用 SPSS 24.0 软件, 对数据进行相关性分析和差异显著性检验. 当 $P < 0.05$ 认为相关性具有统计意义和显著性差异.

2 结果与讨论

2.1 3 种脱水聚糖的季节分布特征

2.1.1 4 个季节 3 种脱水聚糖的浓度水平

6 个城市 LG、MN 和 GT 的季节平均值如图 1 所示, 可见 6 个城市的 3 种脱水聚糖浓度呈现冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季. 3 种脱水聚糖中 LG 浓度最高, 最高浓度出现在冬季为 428 ng·m⁻³, 最低浓度出现在夏季为 41.1 ng·m⁻³, 冬季均值是夏季均值的 10 倍; MN 和 GT 的浓度相对较低, 高浓度出现在冬季分别为 42.3 ng·m⁻³ 和 29.8 ng·m⁻³, 低浓度出现在夏季分别为 0.8 ng·m⁻³ 和 0.5 ng·m⁻³. 对 4 个季节的脱水聚糖数据进行统计分析, P 值均小于 0.05, 表明 4 个季节间 3 种脱水聚糖含量水平有显著性差异. Zhao^[16] 等研究了西安 PM_{2.5} 中 LG 对元素碳来源的贡献, 在生物质燃烧的排放研究中发现西安冬季 LG 的浓度为夏季的 10 倍; Wang 等^[17] 研究了 2003 年我国 14 个城市的有机气溶胶的时空分布情况, 表明 LG 占总糖的 90%, 冬季糖的平均浓度(700 ng·m⁻³)是夏季平均浓度(123 ng·m⁻³)的 5 倍. 可见本研究的观测结果与国内学者研究成果相比并不相悖.

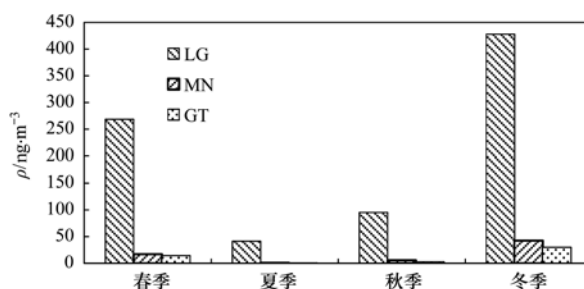


图 1 3 种脱水聚糖的季节分布

Fig. 1 Seasonal distribution of the three anhydroglucoses

由于监测点位均处于城市腹地, 且近些年环保部门对大面积秸秆焚烧管控较严, 本研究区域虽在 9 月中旬已进入秋收时节, 但秸秆焚烧现象并不明显, 本研究选择的春季样品在 3 月中旬, 仍处于采暖季, 有一定的燃料排放, 因此有秋季颗粒物中脱水聚糖浓度低于春季的现象. Pratap 等^[18] 用模型的方式研究了 LG 在环境空气中的存在周期, 在常温且湿度较高的环境中, 一周内 LG 浓度显著降低, 但在低于 0℃ 的温度下, 即使相对湿度在 60%, LG 浓度在一周内的变化也不大. 北京及周边区域夏季温度高

且降水丰富^[19], 温湿度较大, 除相对采暖季排放量较低外, 也更容易降解, 因此有夏季颗粒物中 3 种脱水聚糖浓度明显偏低的现象。

2.1.2 LG 对 OC 的季节贡献特征

LG 在 3 种脱水聚糖中浓度较高, 占比较大, 故将其作为主要示踪物判断生物质燃烧对 OC 的贡献. LG 和 PM_{2.5}、OC 在 4 个季节不同时间内的变化趋势, 如图 2 所示, 4 个季节 6 个城市 PM_{2.5} 和 OC 的均值均呈现秋冬季高, 夏秋季低的现象, LG 浓度变化曲线与 PM_{2.5} 和 OC 的变化曲线趋势相似, 可见在每个季节 LG 对 OC 和 PM_{2.5} 均有一定贡献. 为讨论 6 个城市各季节 LG 对 OC 的贡献, 选用基于受体模式的方法建立解析方法, 利用如下公式估算生物质燃烧对 OC 的贡献。

生物质燃烧贡献 (%) = $\frac{(LG/OC)_{\text{样品}}}{(LG/OC)_{\text{源}}} \times 100$

式中, (LG/OC)_{样品} 代表 PM_{2.5} 样品中 LG 与 OC 的浓度比值, (LG/OC)_源 代表生物质燃烧源谱中 LG 与 OC 的浓度比值。

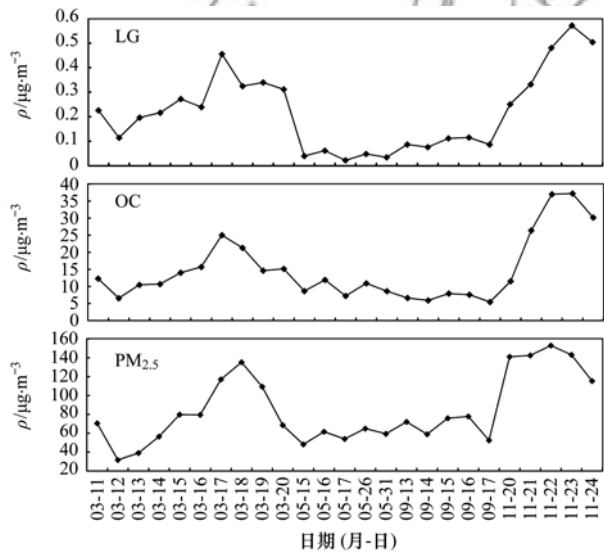


图 2 采样时间段内 LG、PM_{2.5} 和 OC 的浓度分布

Fig. 2 Concentration distribution of LG, PM_{2.5}, and OC in the sampling period

假设 LG 的来源仅为谷类秸秆燃烧, 参照文献 [20, 21] 对中国谷类秸秆燃烧释放的 PM_{2.5} 中 LG 对 OC 的排放因子即 8.3%, 将 6 个城市各季节样品的比值与 8.3% 进行对比. 结果如图 3 所示, 可见 6 个城市 4 个季节的比值均低于 30%. 春季的北京、天津和保定比值在 25%~30% 之间, 其中保定最高为 29.4%; 夏季各城市不同季节内比值仅在 3.3%~9.0% 之间, 其中保定偏高为 9.0%; 秋季不同城市变化范围较大, 保定的数据偏高为 28.2%, 其他城市则在 10%~18% 之间; 冬季济南和北京的比值偏高,

分别为 26.3% 和 23.9%, 石家庄最低, 为 12.7%. 说明生物质燃烧对 6 个城市的 OC 有一定贡献, 生物质燃烧对春秋季节保定的 OC 贡献较大, 其次是冬春季的北京, 冬季的济南和春季的天津。

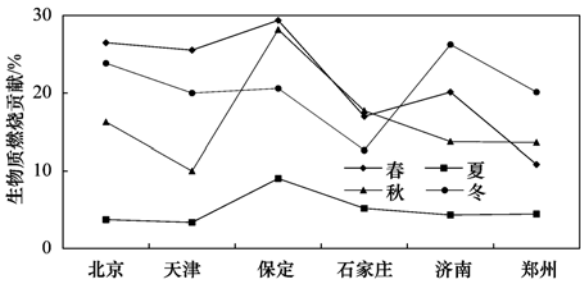


图 3 6 个城市 4 个季节 LG 对有机碳的排放因子与源谱排放因子的比较

Fig. 3 Comparison of the emission factors of LG to organic carbon in six cities and four seasons with the emission factors of source profile

2.2 3 种脱水聚糖的空间分布特征

应用 SPSS 软件对 6 个城市 LG 的监测数据进行统计分析, *P* 值如表 1 所示, 可以看出北京与天津、保定、石家庄数据的 *P* 值高于 0.05, 说明北京的 LG 浓度与这 3 个城市无显著性差异. 但北京与济南和郑州的数据统计后 *P* 值则低于 0.05, 说明北京的 LG 浓度与济南和郑州有显著性差异. 从地理位置上看, 与北京无显著性差异的城市距离北京均在 350 km 以内, 而有显著性差异的济南和郑州则距离北京较远. 可能距离较短是导致北京与天津、保定和石家庄的 LG 有一定同源性的影响因素。

保定的 LG 浓度与天津、石家庄、济南和郑州统计分析后的 *P* 值低于 0.05, 说明保定的 LG 浓度与这 4 个城市的差异较大, 而保定仅与北京的 LG 浓度无显著性差异。

表 1 6 个城市间 LG 浓度统计分析的 *P* 值

Table 1 The *P* values of statistical analysis of levoglucosan concentration data between six cities

	北京	天津	保定	石家庄	济南	郑州
北京	/	/	/	/	/	/
天津	0.193	/	/	/	/	/
保定	0.305	0.021	/	/	/	/
石家庄	0.053	0.520	0.003	/	/	/
济南	0.048	0.491	0.003	0.964	/	/
郑州	0.011	0.197	0.000	0.511	0.540	/

统计 6 个城市 PM_{2.5} 中的 3 种脱水聚糖浓度的年度平均值, 保定、北京、济南、石家庄、天津和郑州 LG 的浓度水平分别为 324.6、276.8、160.4、172.3、196.7 和 119.3 ng·m⁻³, 具体如图 4 所示. 从空间分布来看, 保定的 LG 含量水平最高, 北京次之, 郑州最低. MN 和 GT 城市间的浓度差异与 LG 一

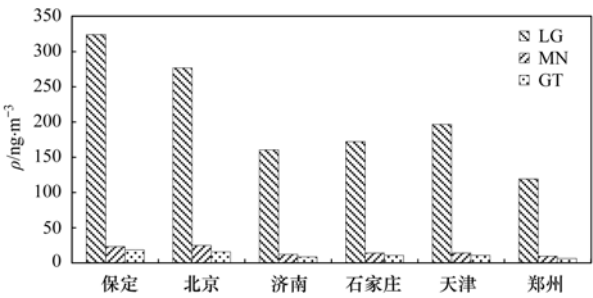


图 4 3 种脱水聚糖的城市分布

Fig. 4 Urban distribution of the three anhydroglucoses

致,即保定 > 北京 > 天津 > 石家庄 > 济南 > 郑州。

2.3 脱水聚糖之间的相关关系

应用 SPSS 24.0 软件对样品中 3 种脱水聚糖进行了相关性分析,计算 Pearson 相关性系数 r 。如表 2 所示, LG 与 MN、GT 的相关性很好,相关性系数分别为 0.93 和 0.96, MN 与 GT 相关性也高达 0.97,表现为极强相关,同时也证实了 3 种脱水聚糖的同源性。

LG、MN 和 GT 相对于 OC 的相关性系数 r 为 0.769 ~ 0.823,表现为强相关。可见 3 种脱水聚糖是

OC 的重要组成成分,因此 LG 浓度的季节变化趋势与 OC 一致。PM_{2.5} 的相关系数 r 为 0.584 ~ 0.617,表现为中等程度相关,故 LG 浓度的季节变化趋势与 PM_{2.5} 相似。

表 2 不同组分间相关性分析

Table 2 Correlation analysis between the different components					
	OC	PM _{2.5}	LG	MN	GT
OC	1.000	/	/	/	/
PM _{2.5}	0.531	1.000	/	/	/
LG	0.769	0.617	1.000	/	/
MN	0.785	0.584	0.927	1.000	/
GT	0.823	0.601	0.960	0.967	1.000

2.4 生物质燃烧的来源分析

生物质类型不同,燃烧时所排放的脱水聚糖比率不同^[22~25],故可通过 LG/MN、LG/GT、MN/GT 等区分不同类型的生物质燃烧源。根据文献[1,26]的报道,软木、硬木和作物残渣燃烧后 3 种脱水聚糖间的参考比值如表 3 所示,6 个城市 3 种脱水聚糖间的比值如表 4 所示,将表 4 与表 3 的数据进行对比。

表 3 不同生物质燃烧所排放脱水聚糖的比值

Table 3 Concentration ratios of the three anhydroglucoses from different biomass combustion					
项目	生物质类型	范围	项目	生物质类型	范围
LG/MN	软木	2.5 ~ 6.7	MN/GT	软木	0.9 ~ 10.3
	硬木	11 ~ 146		硬木	0.8 ~ 5.0
	作物残渣	12 ~ 55		作物残渣	0.6 ~ 15.9
LG/GT	软木	3.4 ~ 40.5	LG/(GT + MN)	软木	1.5 ~ 5.1
	硬木	3.6 ~ 84		硬木	7.9 ~ 20.3
	作物残渣	12.7 ~ 62.4		作物残渣	6.4 ~ 52.4

表 4 6 个城市 3 种脱水聚糖间的浓度比值¹⁾

Table 4 Concentration ratio of the three anhydroglucoses in the six cities					
城市	季节	LG/MN	LG/GT	MN/GT	LG/(GT + MN)
北京	春季	15.4 ± 9.6	14.6 ± 9.3	1.1 ± 0.3	7.5 ± 4.7
	夏季	/	/	/	/
	秋季	9.7 ± 4.1	20.9 ± 1.0	1.6 ± 0.3	7.1 ± 1.5
	冬季	7.8 ± 2.5	13.3 ± 2.9	1.8 ± 0.3	4.9 ± 1.4
天津	春季	20.6 ± 6.5	17.0 ± 4.0	1.1 ± 0.3	9.4 ± 2.6
	夏季	/	/	/	/
	秋季	9.5 ± 0.9	/	/	9.5 ± 0.9
	冬季	11.6 ± 1.7	15.1 ± 1.0	1.3 ± 0.1	6.5 ± 0.7
保定	春季	18.9 ± 3.1	19.9 ± 2.5	1.2 ± 0.2	9.6 ± 1.3
	夏季	/	/	/	/
	秋季	16.1 ± 4.0	24.2 ± 4.8	1.4 ± 0.2	9.3 ± 1.7
	冬季	10.7 ± 1.0	13.6 ± 1.6	1.3 ± 0.2	5.8 ± 0.3
石家庄	春季	14.4 ± 7.6	15.3 ± 5.7	1.2 ± 0.3	7.2 ± 3.2
	夏季	/	/	/	/
	秋季	19.3 ± 4.2	21.1 ± 6.7	1.4 ± 0.1	8.5 ± 2.6
	冬季	9.6 ± 0.7	12.9 ± 1.4	1.3 ± 0.2	5.7 ± 0.5
济南	春季	13.4 ± 4.3	16.6 ± 2.9	1.3 ± 0.2	7.7 ± 1.6
	夏季	/	/	/	/
	秋季	/	/	/	/
	冬季	9.7 ± 2.6	15.1 ± 2.0	1.5 ± 0.3	5.9 ± 1.3
郑州	春季	11.6 ± 1.9	17.0 ± 2.2	1.3 ± 0.1	6.7 ± 0.9
	夏季	/	/	/	/
	秋季	/	/	/	/
	冬季	7.6 ± 1.5	12.7 ± 3.7	1.7 ± 0.2	4.7 ± 1.6

1) “/”表示未检出,因 MN 和 GT 的浓度未检出

相同季节不同城市 LG/MN、LG/(MN + GT) 比值基本一致, 比值范围分别是 7.6 ~ 20.6 和 4.7 ~ 9.6。城市和季节间的 MN/GT 和 LG/GT 差异不大。6 个城市 LG/MN、LG/(MN + GT)、LG/GT、MN/GT 的比值范围分别是 7.6 ~ 20.6、4.7 ~ 9.6、12.7 ~ 24.2、1.1 ~ 1.8。与表 3 比对, 6 个城市 4 季节的比值结果中没有软木 2.5 ~ 6.7 的 LG/MN 以及 1.5 ~ 5.1 的 LG/(MN + GT), 因此 6 个城市脱水聚糖来源于硬木与作物残渣的概率较大。

2.5 污染过程分析

从图 2 的 $PM_{2.5}$ 变化曲线可以看出, 2017 年 3 月 16 ~ 20 日, 6 个城市 $PM_{2.5}$ 浓度均值呈现逐渐升高到降低的现象, 可以将其作为一春季的污染过程进行分析。各城市 $PM_{2.5}$ 、OC、LG 和 LG/OC 的具体数据如图 5 所示, 北京和保定的 $PM_{2.5}$ 最高浓度出现在 3 月 19 日, 其他 4 个城市 $PM_{2.5}$ 的最高浓度出现在 3 月 18 日, 除郑州外, 其他 5 个城市的 OC 浓度变化趋势与 $PM_{2.5}$ 接近; 除保定外, LG 的浓度变化趋势并不明显; 除保定和郑州外, 其他城市 LG/OC 在这一污染过程中呈现了逐渐升高的现象。这主要是

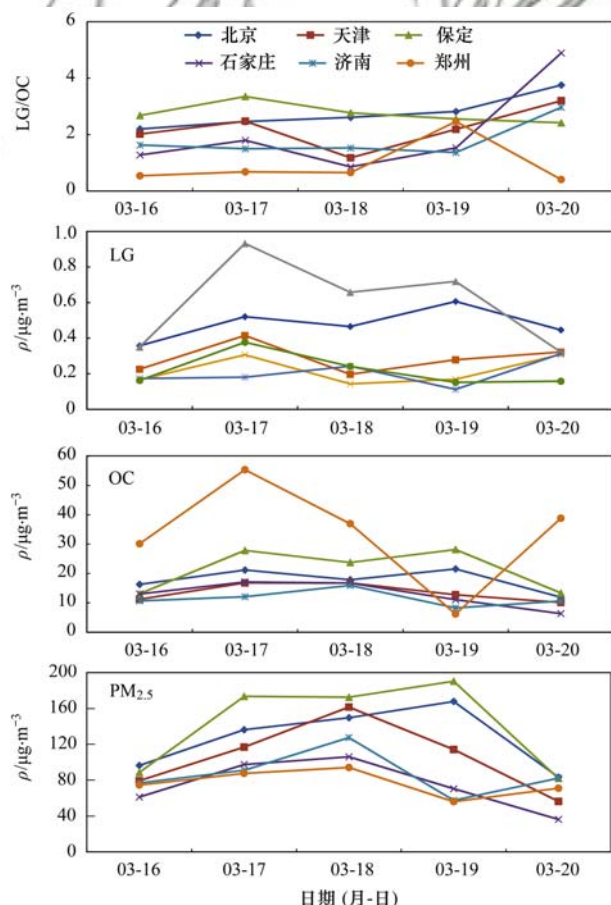


图 5 春季北京及周边区域污染过程中 $PM_{2.5}$ 、OC、LG 和 LG/OC 的分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of $PM_{2.5}$, OC, LG, and LG/OC in the spring pollution process in Beijing and surrounding areas

因为在这一污染时段, 北京、天津、石家庄和济南的 LG 含量变化不大, OC 的逐渐降低导致比值逐渐升高, 可见在该污染过程中 LG 在 $PM_{2.5}$ 中的存在状况稳定, 颗粒物浓度的降低对其影响不大, 同时也说明生物质燃烧在该污染过程中不是主导污染因素。

3 结论

(1) 6 个城市脱水聚糖浓度水平均呈现出冬季最高, 夏季最低的污染特征, 季节分布规律相似, 4 个季节脱水聚糖的含量水平有显著性差异; 从空间分布特征来看, 北京与天津、保定、石家庄的脱水聚糖浓度水平无显著性差异, 但北京的 LG 浓度与济南和郑州的有显著性差异, 其中保定与北京的 LG 同源性较强。

(2) LG 在 3 种脱水聚糖中含量最高, 3 种脱水聚糖间的相关系数 r 接近于 1, 相关性极强, 说明 3 种聚糖的来源相同, 均来自于生物质燃烧。脱水聚糖是 OC 的重要组成成分, 对 $PM_{2.5}$ 也有一定贡献。

(3) 根据 3 种脱水聚糖含量的比值判断 6 个城市的生物质燃烧源来源, 与作物残渣和硬木的混合贡献的可能性较大, 来源于软木的可能性小。

(4) 春季的污染过程中, 北京、天津、石家庄和济南的 LG 在 $PM_{2.5}$ 中的含量变化不大, 存在状况稳定, 显示该污染过程中受生物质燃烧影响不大。

致谢: 本实验的现场采样工作由 6 个城市的环境监测站协助完成, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 荆亮. 生物质燃烧对上海夏季大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 的贡献解析[D]. 上海: 上海大学, 2014. 8-11.
Jing L. Contributions of biomass burning to the fine particles in summer in Shanghai[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014. 8-11.
- [2] Pratap V, Bian Q J, Kiran S A, *et al.* Investigation of levoglucosan decay in wood smoke smog-chamber experiments: the importance of aerosol loading, temperature, and vapor wall losses in interpreting results[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **199**: 224-232.
- [3] Loke J, Paul E, Virgulto J A, *et al.* Rabbit lung after acute smoke inhalation. Cellular responses and scanning electron microscopy[J]. *Archives of Surgery*, 1988, **119**(8): 956-959.
- [4] Hennigan C J, Sullivan A P, Collett Jr J L, *et al.* Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(9): L09806.
- [5] Fraser M P, Lakshmanan K. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(21): 4560-4564.
- [6] 王鑫彤, 鞠法帅, 韩德文, 等. 大气颗粒物中生物质燃烧示踪化合物的研究进展[J]. *环境化学*, 2015, **34**(10): 1885-1894.
Wang X T, Ju F S, Han D W, *et al.* Research progress on the organic tracers of biomass burning in atmospheric aerosols[J].

- Environmental Chemistry, 2015, **34**(10): 1885-1894.
- [7] Simoneit B R T, Schauer J J, Nolte C G, *et al.* Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(2): 173-182.
- [8] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil [J]. Journal of Aerosol Science, 2010, **41**(1): 118-133.
- [9] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: an influence of biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(18): 8359-8375.
- [10] 张媛, 耿红, 张东鹏, 等. 生物质燃烧和采暖燃煤对太原市大气 PM_{2.5} 的影响 [J]. 安徽农业科学, 2016, **44**(5): 109-112, 118.
- Zhang Y, Geng H, Zhang D P, *et al.* Influences of biomass and coal burning on ambient fine particulate matter over Taiyuan City [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, **44**(5): 109-112, 118.
- [11] Kleefeld S, Hoffer A, Krivácsy Z, *et al.* Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at mace head, on the West Coast of Ireland (53°19'N, 9°54'W) [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(28): 4479-4490.
- [12] 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.
- [13] Sheesley R J, Mieritz M, DeMinter J T, *et al.* Development of an in situ derivatization technique for rapid analysis of levoglucosan and polar compounds in atmospheric organic aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2015, **123**: 251-255.
- [14] Bhattarai H, Saikawa E, Wan X, *et al.* Levoglucosan as a tracer of biomass burning: recent progress and perspectives [J]. Atmospheric Research, 2019, **220**: 20-33.
- [15] HJ 618-2011, 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法 [S].
- [16] Zhao Z Z, Cao J J, Zhang T, *et al.* Stable carbon isotopes and levoglucosan for PM_{2.5} elemental carbon source apportionments in the largest city of Northwest China [J]. Atmospheric Environment, 2018, **185**: 253-261.
- [17] Wang G H, Kawamura K, Lee S, *et al.* Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(15): 4619-4625.
- [18] Pratap V, Chen Y, Yao G M, *et al.* Temperature effects on multiphase reactions of organic molecular markers: a modeling study [J]. Atmospheric Environment, 2018, **179**: 40-48.
- [19] 尤焕芬, 邓长菊, 尹志聪, 等. 北京地区极端降水空间变化特征分析 [A]. 见: 中国气象学会 2012 城市气象论坛论文集 [C]. 深圳: 中国气象学会, 2012. 28-32.
- [20] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, *et al.* Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(2): 167-175.
- [21] 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 等. 南京北郊秋季 PM_{2.5} 碳质组分污染特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- Xu Z F, Cao F, Gao S, *et al.* Characteristics and source analysis of carbonaceous components of PM_{2.5} during autumn in the northern suburb of Nanjing [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- [22] You C, Gao S P, Xu C. Biomass burning emissions contaminate winter snowfalls in urban Beijing: a case study in 2012 [J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, **6**(3): 376-381.
- [23] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers [J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**(13): 1513-1544.
- [24] Fabbri D, Torri C, Simoneit B R T, *et al.* Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(14): 2286-2295.
- [25] Saarnio K. Chemical characterisation of fine particles from biomass burning [D]. Helsinki, Finland: University of Helsinki, 2013.
- [26] 黄绪, 郭云霞, 刘剑斌, 等. 柳州大气 PM_{2.5} 中糖类物质的分布特征与指示意义 [J]. 中国环境科学, 2017, **37**(3): 838-843.
- Huang X, Guo Y X, Liu J B, *et al.* The distribution characteristics and implications of carbohydrates in the PM_{2.5} of Liuzhou [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(3): 838-843.

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)