

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.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

基于 SPAMS 的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源

林秋菊¹, 徐娇¹, 李梅², 王玮³, 史国良^{1*}, 冯银厂¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071; 2. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 3. 南开大学计算机学院, 天津 300071)

摘要: 天津位于京津冀区域, 近年来面临的颗粒物污染问题受到广泛关注, 研究其大气环境中颗粒物的化学组成及来源具有重要意义。为明确天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及可能来源, 于 2017 年 7 月利用单颗粒气溶胶质谱仪 (single particle aerosol mass spectrometer, SPAMS) 在津南区采集到成功电离有粒径及完整质谱信息颗粒 209 887 个, 利用 ART-2a 对有质谱数据的颗粒按照质谱特征的相似性进行聚类共获得 369 个颗粒物类别, 随后按照类别的化学组成 (质谱谱图) 的相似性进行人工合并获得 19 个颗粒物类别, 包括: K-EC (0.20%)、K-EC-Sec (0.18%)、K-NO₃-PO₃ (12.00%)、K-NO₃-SiO₃ (2.98%)、K-Sec (0.16%)、EC (39.60%)、EC-Sec (3.46%)、EC-HM-Sec (3.93%)、HEC (1.49%)、HEC-Sec (1.38%)、OC-Amine-Sec (3.58%)、OC-Sec (0.36%)、OCEC-Sec (0.71%)、Dust-HEC (21.35%)、Dust-Sec (0.72%)、Cl-EC-NO₃ (1.22%)、Na-Cl-NO₃ (3.20%)、HM-Sec (2.58%) 和 PAH-Sec (0.90%) 颗粒。得到的各个颗粒类别可归因于气溶胶颗粒的不同来源及不同的传输和反应过程, 综合分析采集到的颗粒贡献源主要包括机动车排放源、生物质燃烧源、工业排放源、扬尘源、燃煤源和二次源等。其中 K-EC、EC、HEC 和 Dust-HEC 等颗粒主要来自一次源直接排放, K-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、OCEC-Sec 和 Na-Cl-NO₃ 等颗粒大都是一次源排放颗粒经历了不同程度的老化或与二次组分进行了不同程度的混合。

关键词: 天津夏季; 细颗粒物; 单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS); 自适应共振神经网络; 粒径分布; 极坐标

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2505-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.201907203

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)

LIN Qiu-ju¹, XU Jiao¹, LI Mei², WANG Wei³, SHI Guo-liang^{1*}, FENG Yin-chang¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. College of Computer Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Tianjin is located in the Beijing-Tianjin-Hebei region. Recently, particulate matter pollution has received wide attention; therefore, studying the chemical composition and sources of particulate matter in the atmospheric environment is of great significance. To clarify the mixed state and possible sources of particulate matter in the summer ambient air in Tianjin, this study used single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) to collect 209 887 samples. Particle size and complete spectrometry information were collected in July 2017. A total of 369 particle classes were obtained with respect to clustering particles with similarities in mass spectrometry characteristics using ART-2a. Then, according to the similarity in the chemical composition (mass spectrometry) of the categories, 19 particulate matter categories were artificially merged: K-EC (0.20%), K-EC-Sec (0.18%), K-NO₃-PO₃ (12.00%), K-NO₃-SiO₃ (2.98%), K-Sec (0.16%), EC (39.60%), EC-Sec (3.46%), EC-HM-Sec (3.93%), HEC (1.49%), HEC-Sec (1.38%), OC-Amine-Sec (3.58%), OC-Sec (0.36%), OCEC-Sec (0.71%), Dust-HEC (21.35%), Dust-Sec (0.72%), Cl-EC-NO₃ (1.22%), Na-Cl-NO₃ (3.20%), HM-Sec (2.58%), and PAH-Sec (0.90%). The obtained particle classes can be attributed to different sources of aerosol particles and different transmission and reaction processes. According to comprehensive analysis, the collected particle contribution sources were found to mainly include motor vehicle emission sources, biomass combustion sources, process sources, dust sources, and secondary processes. Among them, K-EC, EC, HEC, and Dust-HEC particles were mainly from direct emissions of primary sources. K-Sec, OC-Amine-Sec, OC-Sec, OCEC-Sec, Na-Cl-NO₃, and PAH-Sec particles mainly undergo different degrees of aging or mixed with secondary components.

Key words: Tianjin summer; fine particulate matter; single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS); ART-2a; particle size distribution; polar plot

收稿日期: 2019-07-23; 修订日期: 2019-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41775149); 天津市自然科学基金项目 (17JCYBJC23000); 中央高校基本科研业务费专项

作者简介: 林秋菊 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: qiuju@mail.nankai.edu.cn

* 通信作者, E-mail: nksgl@nankai.edu.cn

气溶胶颗粒均匀分散在由气体形成的相对稳定的悬浮体系中,通过散射和吸收太阳光、地面辐射和作为成云的凝结核对全球气候、区域环境污染及人类健康具有很大影响^[1,2]. 其中细颗粒物(空气动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物)具有比表面积大,在环境中停留时间长和光散射效率高等特点,对大气环境和人体健康的影响更为严重^[3,4]. 现阶段我国大气颗粒物污染形势较为严峻,重污染过程频发^[5-7],因此对气溶胶颗粒物的研究越来越重视.

国内外有多种气溶胶颗粒研究手段,早期采用滤膜采样法^[8,9],随着技术要求的发展,在线多组分的分析方法和在线质谱法得以发展利用,其中气溶胶飞行时间质谱仪(aerosol time-of-flight mass spectrometer, ATOFMS)^[10-12]和单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)^[13-15]等单颗粒质谱仪器出现并被广泛用于研究环境受体化学组成特征以及解析颗粒物的来源. 单颗粒质谱技术与传统离线分析技术不同的是时间分辨率较高,能够实时连续分析大气中颗粒物的粒径和化学组成信息^[16]. 国外最具代表性的利用单颗粒技术研究大气颗粒物是加州大学研究小组,其中包括利用自主研制的单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(ATOFMS)研究墨西哥北部大气颗粒物的典型类型以及混合状态^[17]. 目前国内应用较多的是广州禾信分析仪器有限公司生产的 SPAMS^[13-15],在北京^[18]、上海^[19]、广州^[20,21]和重庆^[22]等地开展了大量研究工作,获得了当地大气颗粒物的化学组成和粒径信息,更全面地了解单个颗粒来源及混合状态等^[23].

位于我国华北地区的天津市是京津冀大气污染传输通道上重要城市,近年来华北地区和京津冀等区域成为典型的以细颗粒物、气态污染物等为代表的复合型污染区域,许多研究的重点转向上述区域^[24,25]. 但主要侧重于通过颗粒物浓度、组分特征以及气象条件分析颗粒物来源及污染特征^[26-28],关于单个颗粒的化学组成、二次颗粒的混合状态及结合粒径等信息的研究较少,温杰等^[29]于 2018 年利用 SPAMS 对天津市夏季颗粒物从颗粒类别的日变化和粒径变化的角度讨论了各类型颗粒的组成变化,发现 EC 颗粒随粒径增长数浓度占比降低,扬尘类颗粒和 Fe-NO₃ 颗粒相反. 了解颗粒物的来源、区域传输过程以及气象条件的影响对研究颗粒物的化学组成、混合状态具有重要意义,因此本研究利用 SPAMS 得到天津市夏季分粒径的单颗粒化学组成数据,分析单颗粒的化学组成特征、二次颗粒混合状态、可能来源以及不同污染水平下颗粒物类别组成特点,以期为进一步利用单颗粒技术研究二次颗粒

物的成因提供科学信息.

1 材料与方法

1.1 采样地点

观测地点位于天津市(117.3°E, 39.0°N),仪器放置高度距地面约 5 m,大气环境中的颗粒物通过仪器的电橡胶管进入单颗粒气溶胶质谱仪中进行测径分析及电离质谱检测(SPAMS0515,广州禾信仪器股份有限公司). 此观测点位远离繁华市区,南边为学校办公楼宿舍楼.

1.2 采样过程

利用 SPAMS 在天津市进行了为期近一个月(2017 年 7 月 3~29 日)的采样,共获得测径颗粒数 4 103 369 个,其中有完整质谱信息的颗粒为 209 887 个. 同期 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度采用 β 射线颗粒物自动监测仪(BPM-200 型,聚光科技)测量,温度、相对湿度、风速、风向采用微型气象站(WS600-UMB,德国 LUFFT)监测,能见度观测采用透射式能见度仪(Model 6000,美国 Belfort)监测. 时间分辨率都为 1 h.

1.3 SPAMS 工作原理

监测仪器为单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS0515,广州禾信仪器股份有限公司),SPAMS 原理先前已被详细介绍^[10,16]. 仪器主要包括进样系统、测径与电离系统、飞行时间质谱检测系统. 测量过程简单来说,气溶胶颗粒通过进样管直接进入仪器真空环境,颗粒在空气动力学透镜的作用下聚焦成一准直颗粒束,不同颗粒由于不同的粒径有不同的速度,在测径区颗粒连续经过两束相距固定距离的激光束,测定颗粒的具体速度进一步换算得到颗粒粒径大小. 颗粒离开测径区进入电离区,被 266 nm 的紫外脉冲激光电离产生正负离子,离子在质谱检测系统被双极型飞行时间质量分析器检测,每个颗粒的谱图信息得以保存. 单颗粒气溶胶质谱仪可以检测粒径在 0.2~2.0 μm 的颗粒,与传统离线分析技术相比的优势在于:提供实时、连续和高时间分辨率的颗粒粒径与组成信息^[30];适合测量确定大量粒子的大小和组成的技术^[31];最大优势是可以识别单个颗粒中不同化学组分之间的关系,这种关系更有利于源解析^[32].

1.4 数据处理

采集的单颗粒数据在 MATLAB 平台利用 YAADA2.1 工具包(www.yaada.org)进行分析处理. 提取到的带有粒径质谱信息的颗粒使用自适应共振神经网络(ART-2a)进行分类,分类的原则是将质谱特征相似的颗粒归为一类. 在聚类过程中 ART-2a

使用的参数为：相似度 0.75,学习效率 0.05,迭代次数为 20 次。

2 结果与讨论

本研究在 2017 年 7 月利用 SPAMS 在天津市测量了大气环境中颗粒物的粒径分布及其化学组成,监测期间共采集到被成功电离有粒径及完整质谱信息颗粒209 887个。在观测期间(27 d),没有出现重污染天气,有 3 d 中度污染, 10 d 轻度污染。PM_{2.5}平

均浓度为 41.4 μg·m⁻³,其中日均浓度最高为 86.8 μg·m⁻³,平均温度为 28.3℃,平均风速为 1.5 m·s⁻¹,南风为主导风向,平均相对湿度达 73.3%。由观测期间 PM_{2.5}质量浓度与 SPAMS 监测到测径颗粒数的时间变化序列(图 1)可以发现,PM_{2.5}的质量浓度与 SPAMS 所测测径颗粒数浓度有较一致的变化趋势且中度相关(皮尔森相关系数 $R=0.75$),可以说明,SPAMS 测得的颗粒物数浓度一定程度上可以反映大气中细颗粒物的污染情况。

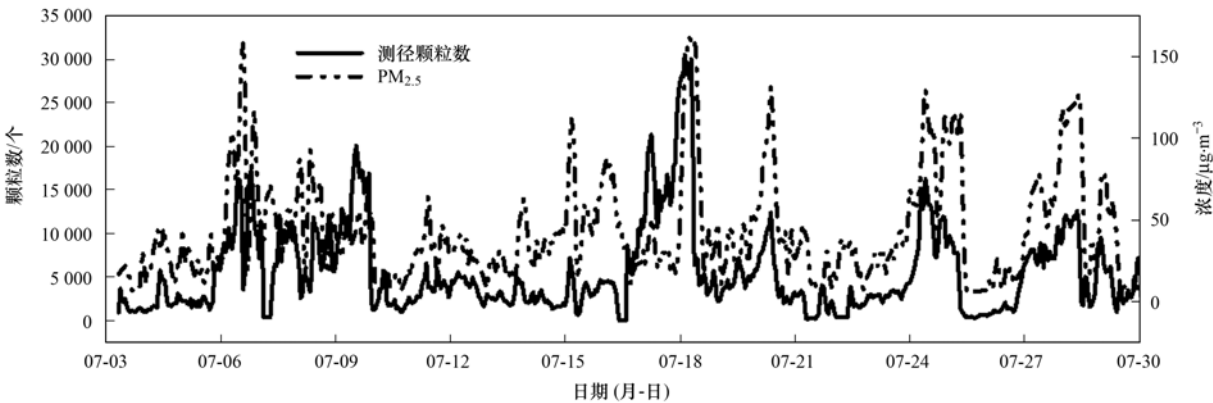


图 1 监测期间 PM_{2.5}质量浓度及 SPAMS 测径小时颗粒物个数时间变化
Fig. 1 Hourly variation of $\rho(\text{PM}_{2.5})$, and the number of calibrated particles measured by SPAMS

2.1 颗粒物的化学组分特征及来源分析

2.1.1 平均质谱特征介绍

为了研究监测期间所采集的颗粒物的化学组成特征,本研究首先将分析得到的所有颗粒物质谱图按照对应荷质比处峰面积取平均的处理方法进行处理获得所有颗粒的平均质谱谱图。如图 2 所示,正质谱中的主要信号包括 Na(23 Na⁺),Al(27 Al⁺),K(39 K⁺),Ca(40 Ca⁺),Fe(56 Fe⁺),Cu(63、65 Cu⁺),Pb(206、207、208 Pb⁺)以及元素碳(12 C⁺、24 C₂⁺、36 C₃⁺、12·n C_n⁺, $n=4,5,6\cdots$)、有机碳(27、

37、50、61 OC)、Amine(58、59、86)和 PAH(51、63、74);在负质谱图中,比较强的离子信号包括 CN(-26 CN⁻),Cl(-35 Cl⁻),NO₂(-46 NO₂⁻),NO₃(-62 NO₃⁻),SiO₃(-76 SiO₃⁻),PO₃(-79 PO₃⁻)及元素碳(-12 C⁻、-24 C₂⁻、-36 C₃⁻、-12·n C_n⁻, $n=4,5,6\cdots$)。总体来说,使用单颗粒气溶胶质谱技术对环境颗粒物分析获得的颗粒物化学组分类型与常规分析手段获得的化学组分类型较为一致^[33,34]。

2.1.2 颗粒物类别质谱特征介绍

为了深入分析环境颗粒物化学组成特征,本研究

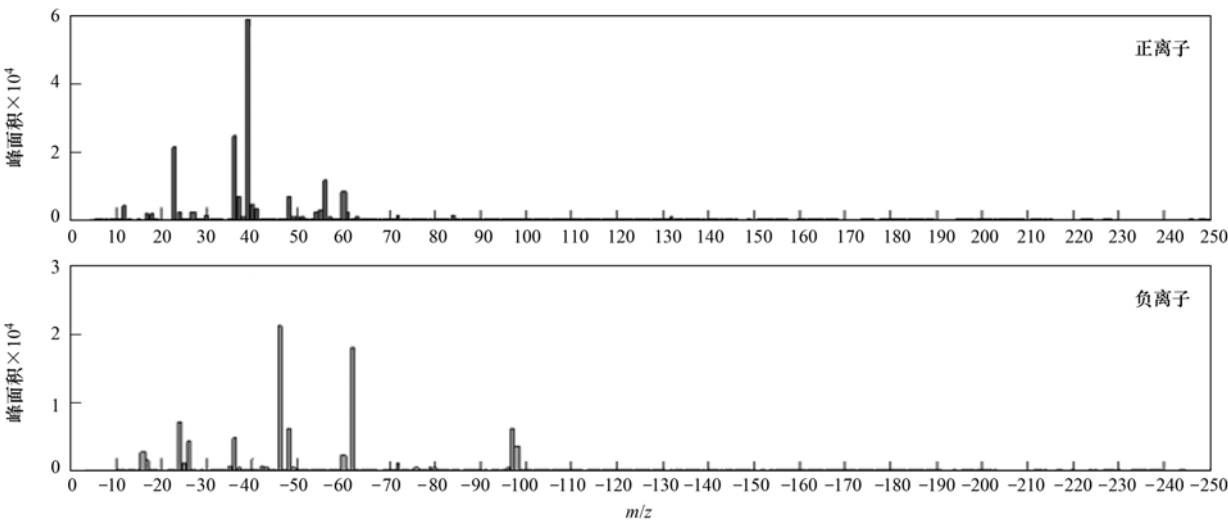


图 2 监测期间环境受体颗粒平均质谱图
Fig. 2 Average mass spectra of environmental receptor particles

利用 ART-2a 神经网络聚类算法对有质谱数据的颗粒按照质谱特征的相似性进行聚类,初步聚类获得 369 个类别.命名颗粒数在总监测颗粒数中占比 95% 以上.随后按照类别的化学组成(质谱谱图)的相似性进行人工合并,最终共获得 19 个类别,各颗粒类别颗粒数情况见表 1. 19 类颗粒中,EC-Sec、K-Sec 和 Dust-Sec 颗粒占比较高,分别为 39.60%、21.35% 和 12.00%.由于 Na 和 K 元素的电离能较低,容易被电离,仪器对二者的响应较高,所以各个颗粒类别质谱

图中都出现相关信号峰^[35,36](图 3~7).根据各类别颗粒平均质谱中主要化学组分特征将其合并为 5 个主要颗粒物类型:富钾颗粒(K-EC、K-EC-Sec、K-NO₃-PO₃、K-NO₃-SiO₃、K-Sec)、富碳颗粒(EC、EC-Sec、EC-HM-Sec、HEC、HEC-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、OCEC-Sec、PAH-Sec)、扬尘颗粒(Dust-HEC、Dust-Sec)、富氯颗粒(Cl-EC-NO₃、Na-Cl-NO₃)和含重金属颗粒(HM-Sec).其中,富碳颗粒和富钾颗粒类别占比较高,分别为 58.03% 和 27.38%.

表 1 单颗粒类别在监测期间的含量统计信息

Table 1 Statistical information of particle numbers of the single particle category during monitoring

颗粒物类型	单颗粒类别	颗粒数/个	颗粒个数百分占比/%	可能来源
富钾颗粒	K-EC	2 753	1.38	机动车排放源
	K-EC-Sec	7 145	3.58	机动车排放源、二次源
	K-NO ₃ -PO ₃	719	0.36	扬尘源
	K-NO ₃ -SiO ₃	1 412	0.71	扬尘源
	K-Sec	42 583	21.35	生物质燃烧源(老化)
富碳颗粒	EC	5 946	2.98	机动车排放源
	EC-Sec	78 974	39.60	机动车排放源、燃煤源
	EC-HM-Sec	311	0.16	工业排放源
	HEC	6 903	3.46	机动车排放源
	HEC-Sec	7 842	3.93	机动车排放源、二次源
	OC-Amine-Sec	2 430	1.22	二次源
	OC-Sec	6 374	3.20	二次源
	OCEC-Sec	5 155	2.58	机动车排放源、二次源
扬尘颗粒	PAH-Sec	1 791	0.90	机动车排放源
	Dust-HEC	362	0.18	机动车排放源
	Dust-Sec	23 942	12.00	扬尘源
富氯颗粒	Cl-EC-NO ₃	391	0.20	工业排放源
	Na-Cl-NO ₃	1 435	0.72	生物质燃烧源
重金属颗粒	HM-Sec	2 981	1.49	工业排放源

(1)富钾颗粒(27.38%) K-EC 颗粒的质谱图比较简单,正质谱中除较强的 K 信号,还有明显的元素碳(12 C^+ 、 24 C_2^+ 、 36 C_3^+ 、 $12\cdot n\text{ C}_n^+$, $n=4,5,6\cdots$)信号,负质谱图中也有比较明显的碳簇峰;K-EC-Sec 颗粒在负质谱图中有比较强的硝酸盐(-46 、 -62 NO_3^-)信号;K-NO₃-PO₃ 颗粒存在较强的 NO₃(-46 、 -62 NO_3^-)和 PO₃(-79 PO_3^-)信号峰,而K-NO₃-SiO₃ 颗粒具有较强的 SiO₃(-76 SiO_3^-)信号峰;K-Sec 颗粒质谱图中出现比较强的 K 信号峰和硝酸盐信号峰.

(2)富碳颗粒(58.0%) 可以进一步细分为元素碳和有机碳颗粒^[34]. EC、EC-Sec、HEC、HEC-Sec 颗粒都有比较明显的元素碳($\pm 12\text{ C}^+$ 、 24 C_2^+ 、 36 C_3^+ 、 $12\cdot n\text{ C}_n^+$, $n=4,5,6\cdots$)信号峰,其中 EC-Sec 和 HEC-Sec 颗粒在负质谱中有比较明显的 NO₃(-46 、 -62 NO_3^-)和 SO₄(-97 SO_4^{2-})信号峰,HEC 和 HEC-Sec 颗粒中在正质谱图中较大荷质比处出

现明显的高分子元素碳信号;EC-HM-Sec 颗粒谱图中出现比较明显的 Cu(63 Cu^+)、Pb(206 、 207 、 208 Pb^+)等重金属信号特征峰. OC-Amine-Sec、OC-Sec、OCEC-Sec 等有机碳颗粒的质谱图中都有一些常见有机峰信号($27\text{ C}_2\text{H}_3^+$ 、 $29\text{ C}_2\text{H}_5^+$ 、 $37\text{ C}_3\text{H}^+$ 、 $43\text{ C}_2\text{H}_3\text{O}^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$ 、 $51\text{ C}_4\text{H}_3^+$ 、 $63\text{ C}_5\text{H}_3^+$),负谱图中出现较强的硝酸盐(-46 、 -62 NO_3^-)、硫酸盐(-97 SO_4^{2-})信号峰;PAH-Sec 颗粒属于有机碳颗粒中的多环芳烃颗粒,有比较明显的 OC(27 、 43)和 PAH(51 、 63 、 74)信号峰.

(3)扬尘颗粒(12.18%) 颗粒质谱图中都有比较强的 Ca(40 Ca^+)信号峰,其中 Dust-HEC 颗粒平均质谱图中还有相对分子量较大的 EC 信号峰,而 Dust-Sec 颗粒质谱图中二次信号 NO₃(-46 、 -62 NO_3^-)峰比较明显.

(4)富氯颗粒(0.92%) 在 Cl-EC-NO₃、Na-Cl-NO₃ 颗粒平均质谱图中 Cl(-35 Cl^-)、NO₃(-46 、

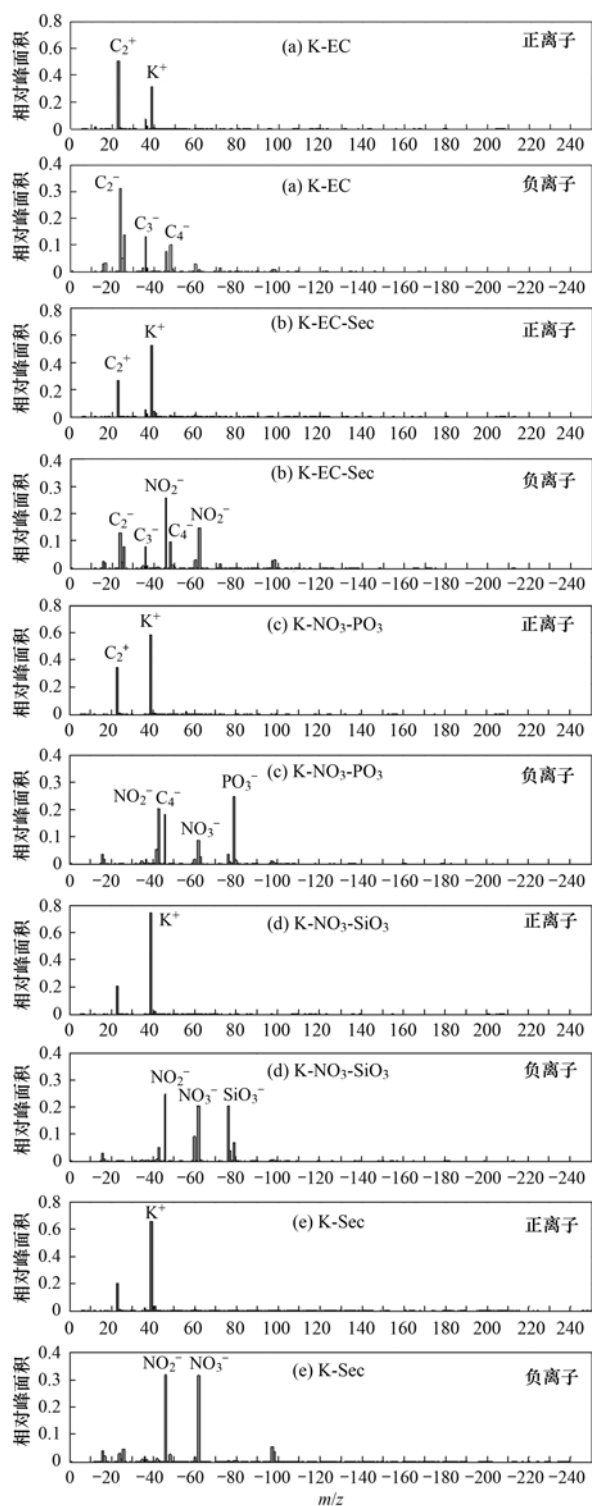


图3 监测期间富钾颗粒的平均质谱图

Fig. 3 Average mass spectra of potassium-rich particle classes

-62 NO_3^-) 信号峰都比较明显, Na-Cl-NO_3 颗粒质谱图中 K (39 K^+)、 CN (-26 CN^-) 和 AlO (-43 AlO^-) 信号峰也存在。

(5) 重金属颗粒 (1.49%) 颗粒平均质谱图中有比较明显的 Cu (63 Cu^+)、 Fe (56 Fe^+)、 Pb (206 、 207 、 208 Pb^+) 等金属离子信号峰以及二次离子 NO_3 (-46 、 -62 NO_3^-) 和 SO_4 (-97 SO_4^-) 信

号峰。

2.1.3 颗粒类别来源分析

本研究综合各颗粒物类别的化学组成特点、粒径分布特点、时间变化规律以及来向特点(风速风向极坐标)等4方面信息对颗粒物的来源和大气化学过程进行系统分析。

2.1.3.1 富钾颗粒

K 元素信号通常被认为是生物质燃烧源的显著标志^[37],富钾颗粒质谱中均有较强的 K 信号峰以及与生物质燃烧源排放颗粒相似的时间变化特征,颗粒数随时间变化波动幅度较明显^[38,39] [图 8(a)],因此富钾颗粒可能都会受生物质燃烧源影响。 K-Sec 颗粒粒径分布主要集中在 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 范围内 [图 9(a)],在风速较大时,来自西北方向的贡献源对此颗粒贡献较高,监测点西北方向有村民集中居住的城镇,因此推测 K-Sec 颗粒是从西北方向经过远距离传输发生老化的生物质颗粒。 K-EC 和 K-EC-Sec 颗粒含量在早晚交通高峰期间出现峰值 [图 10(a)] 且出现局地排放特点,因此推测机动车尾气排放对两类颗粒有贡献^[40]。 K-EC 颗粒粒径主要分布在 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 粒径段,而 K-EC-Sec 颗粒粒径分布主要集中在 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 范围内且极坐标信息显示有受风速影响的传输特点 [图 11(a)、11(b)],因此 K-EC-Sec 颗粒在大气中可能经历了复杂的反应过程^[41]。

$\text{K-NO}_3\text{-PO}_3$ ($R = 0.75$) 和 $\text{K-NO}_3\text{-SiO}_3$ ($R = 0.82$) 颗粒与 Dust-Sec 颗粒时间变化规律相似,王海婷等^[42]的研究表明磷酸盐颗粒是土壤尘和城市扬尘的主导颗粒,土壤尘颗粒中铝、氯、硅酸盐信号较强。两类颗粒极坐标显示受西北方向和东南方向的排放源贡献(图 11),粒径分布主要集中在 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 较大粒径段,结合南风主导的气象条件以及 Dust-Sec 颗粒相似的来向特征推测 $\text{K-NO}_3\text{-PO}_3$ 和 $\text{K-NO}_3\text{-SiO}_3$ 颗粒受生物质源和扬尘源贡献。有研究证明 PO_3 可能来源于生物质燃烧^[42] 和机动车尾气排放^[43] 等,因此 $\text{K-NO}_3\text{-PO}_3$ 颗粒可能有较为复杂的来源。在本研究中富钾颗粒都没有比较明显的左旋葡聚糖信号,可能因为生物质燃烧过程中颗粒中左旋葡聚糖组分在大气中的氧化反应而发生衰变甚至消失^[44]。

2.1.3.2 富碳颗粒

有研究表明元素碳多数存在于由污染源排放的一次颗粒物中^[45],主要由于燃料的不完全燃烧造成^[46]。 Shields 等^[47] 分析柴油机燃烧排放的颗粒物,得到最主要的颗粒物类别是 EC 颗粒。本研究中 EC 和 HEC 颗粒日变化相关性 R 达 0.62 ,在早晚交

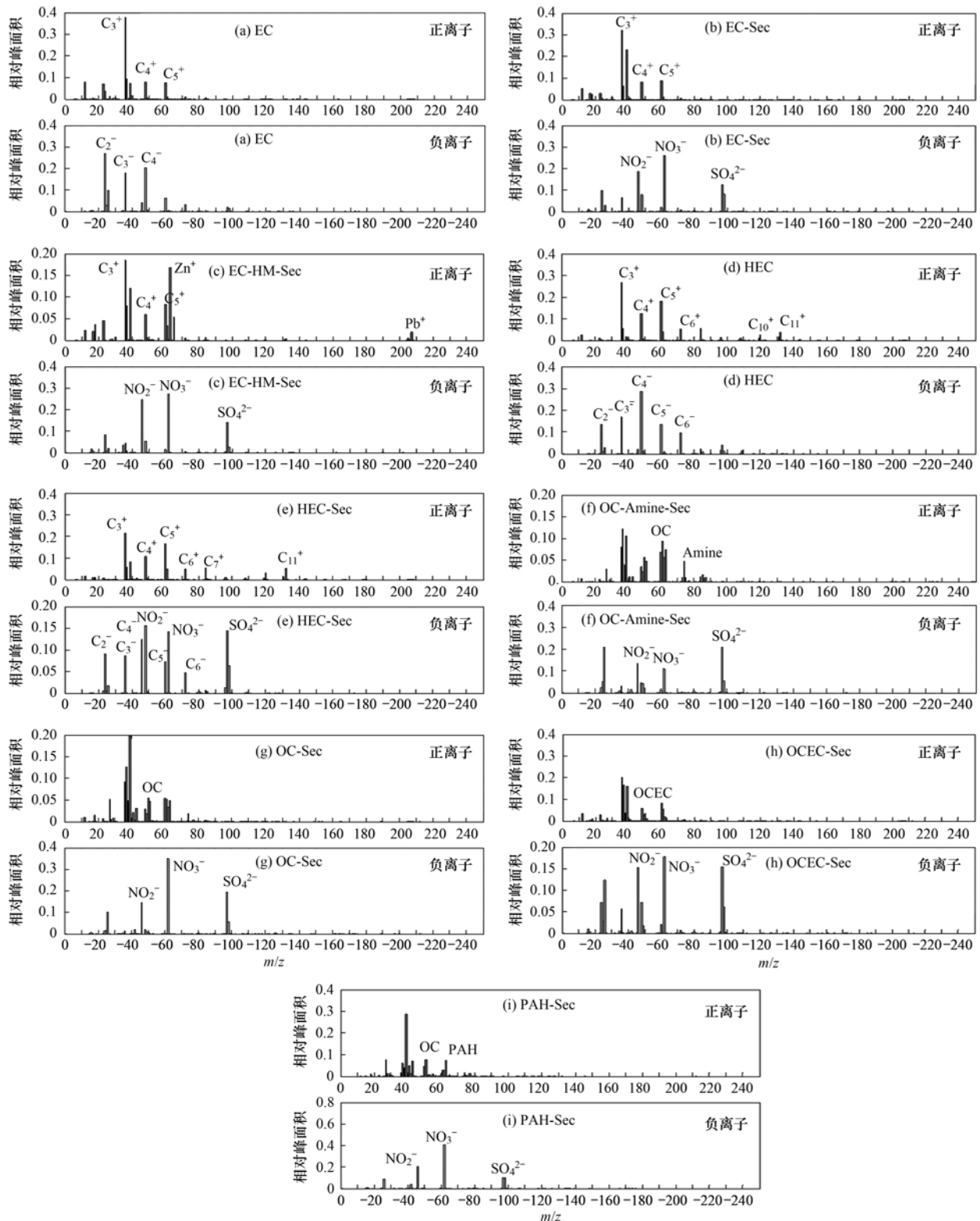


图4 监测期间富碳颗粒的平均质谱图

Fig. 4 Average mass spectra of carbon-rich particle classes

通高峰时段出现颗粒数峰值[图 10(b)],有明显的局部排放特点以及粒径分布集中在较小粒径段,监测点位周边早晚交通高峰有较多用于上下班出行的机动车,因此 EC 和 HEC 颗粒主要来自于机动车源的新鲜排放。HEC-Sec 和 EC-Sec 颗粒日变化特征除早晚高峰出现峰值,在午间 11:00 ~ 12:00 也出现峰

值[图 10(b)],这可能是由于一次排放颗粒物在传输过程中发生光化学氧化反应^[29],HEC-Sec 颗粒表现出明显的区域传输特点[图 12(e)],推测是机动车一次排放颗粒在传输过程中受西部方向西青工业园区排放源的影响经历了二次反应和老化过程的颗粒,EC-Sec 颗粒受风速影响远距离传输贡献特点显

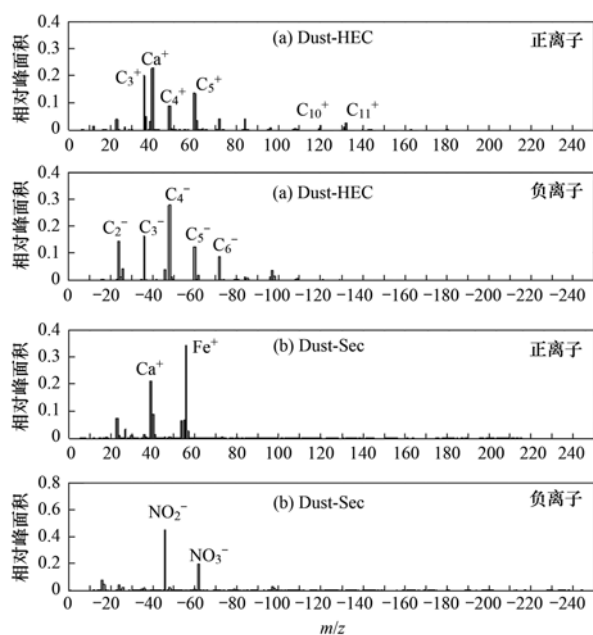


图5 监测期间扬尘类颗粒的平均质谱图

Fig. 5 Average mass spectra of dust particle classes

著,有研究表明 EC 和 SO_4^{2-} 是燃煤的标识成分,因此 EC-Sec 颗粒可能受燃煤源排放影响^[48]. EC-HM-Sec 颗粒谱图中具有明显的 Cu 和 Pb 特征峰,有学者认为 Cu、Pb 离子信号是钢铁工业,水泥工业及汽油车尾气排放源的标识信息^[49],而监测点位的西北方向有机械制造业为主的双港工业园区,极坐标信息结合颗粒贡献主要出现在 7 月的 24、28、29 日的时间特征[图 12(c)],推测此颗粒是工业排放源贡献.

本研究中有有机碳颗粒粒径主要集中分布在 0.4 ~ 0.5 μm 范围[图 9(c)],这与段等^[50]有机碳主要以细颗粒形式存在的的结果一致.由张灿等^[51]的研究可知,OC 颗粒既包括由污染源直接排放的一次有机碳(POC),也包括有机气体在大气中发生光化

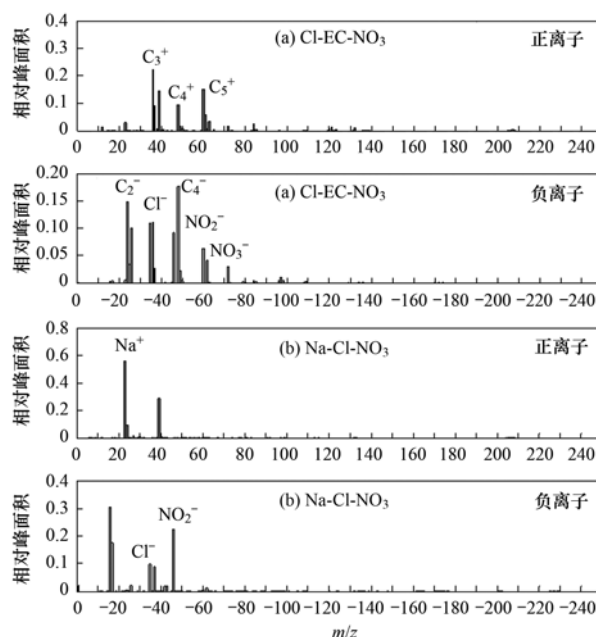


图6 监测期间富氯颗粒的平均质谱图

Fig. 6 Average mass spectra of chlorine-rich particle classes

学氧化生成的二次有机碳(SOC). POC 主要来自燃烧过程的直接排放, SOC 一般认为是由挥发性有机物被大气中的臭氧以及 NO_3 、OH 等自由基氧化而成. OC-Sec 和 OC-Amine-Sec 颗粒有受风速影响的远距离传输特点(图 12),推测这两类颗粒是挥发性有机物在大气传输过程中发生了老化过程然后作用于监测点位的二次有机碳颗粒. OCEC-Sec 颗粒是 OC 与 EC 组分的内混颗粒,有研究表明 EC 颗粒老化是此类颗粒的一个重要来源^[52],空气中挥发性有机物通过光化学氧化反应可转化为半挥发性含氧有机物,这些二次成分在 EC 颗粒上冷凝就形成了 OCEC 颗粒^[53],此颗粒有明显局地排放的贡献特点[图 12(h)]以及早晚交通高峰出现颗粒数峰值,因此 OCEC-Sec 颗粒可能由机动车一次源排放后颗粒

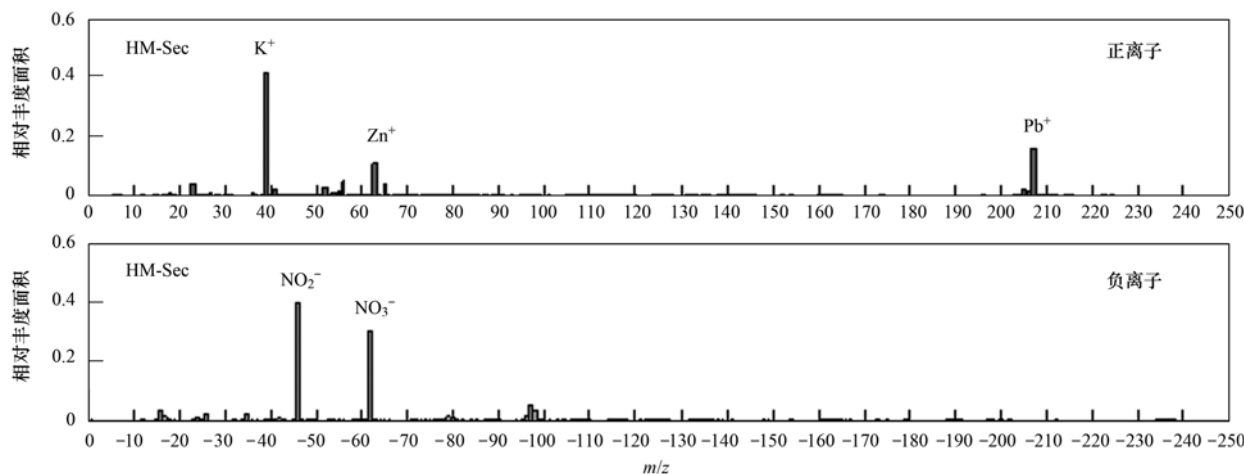


图7 监测期间重金属颗粒的平均质谱图

Fig. 7 Average mass spectra of heavy metal particle class

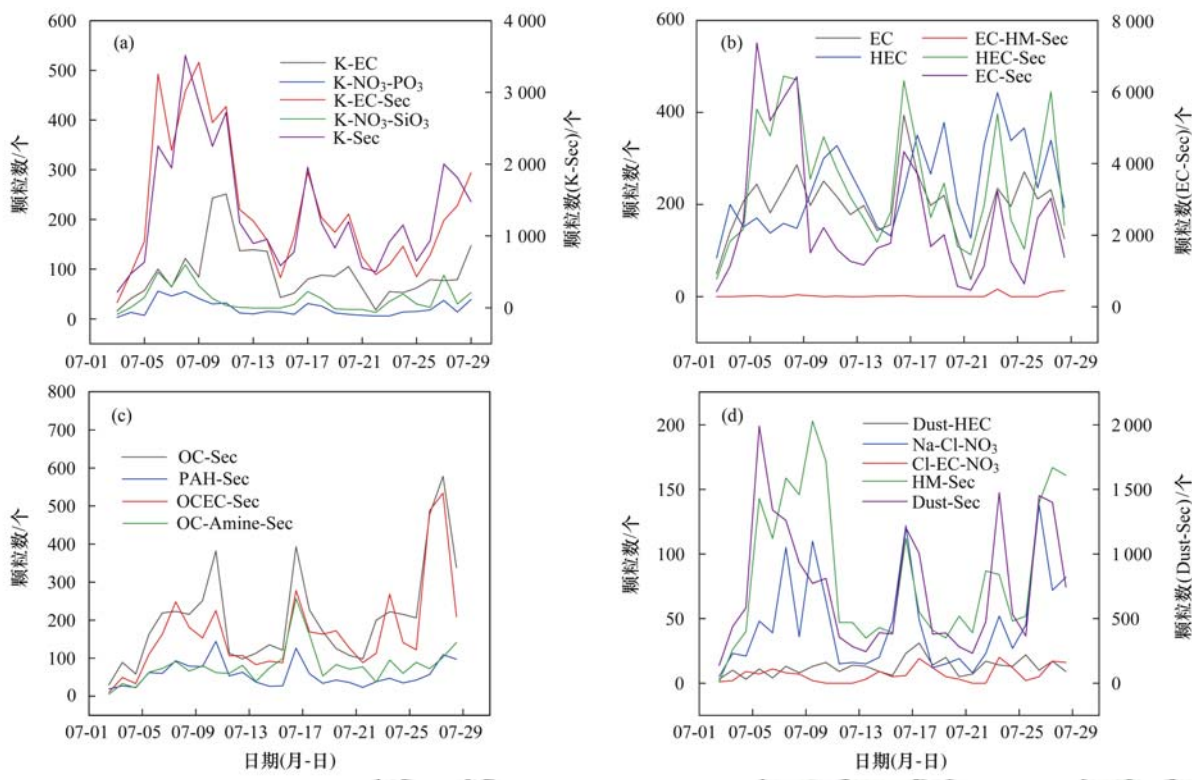


图 8 19 类颗粒物类别时间变化趋势
Fig. 8 Time trends of 19 particle classes

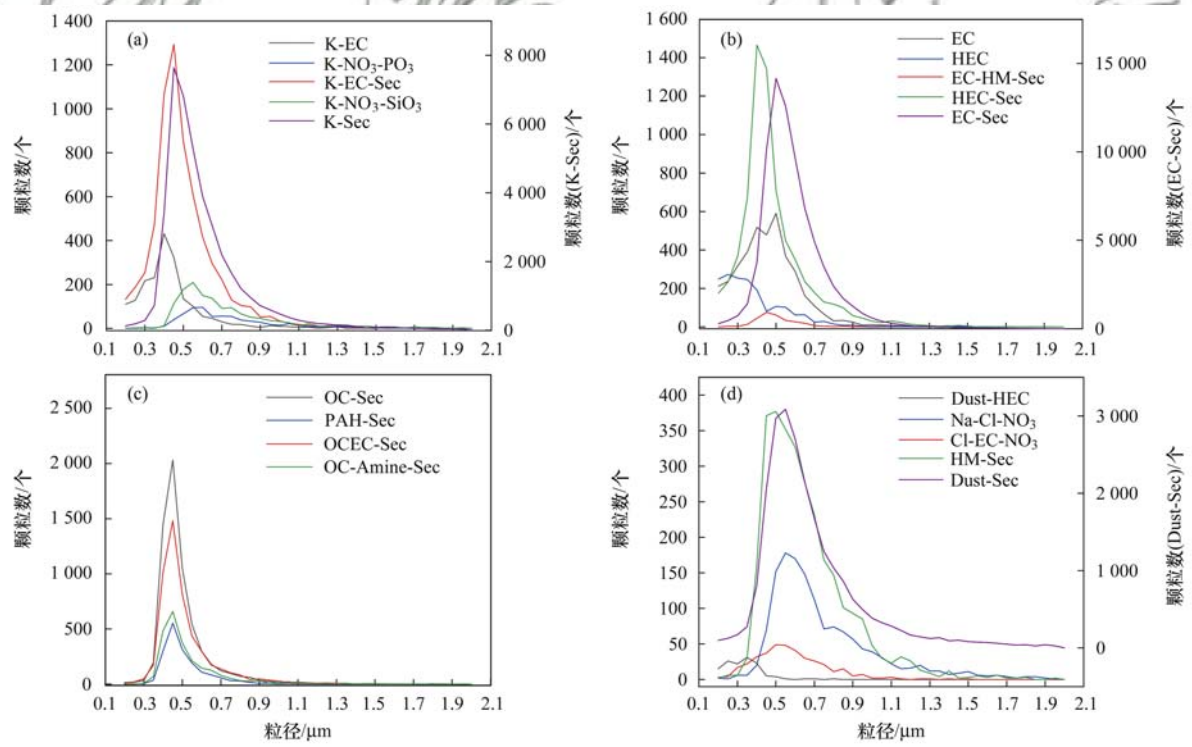


图 9 19 类颗粒粒径分布特征
Fig. 9 Particle size distribution of 19 particle classes

物表面快速附着了 NO_3 和 SO_4 等二次组分. PAH-Sec 颗粒是多环芳烃颗粒,姚渭溪等^[54]的研究发现煤和柴油的燃烧烟尘是大气中 PAH 的主要来源. 对于 PAH-Sec 颗粒,其含量在早晚交通高峰时段出现峰值,并且粒径分布主要集中在小粒径段($0.4 \sim$

$0.5 \mu\text{m}$ 粒径段),因此说明 PAH-Sec 与柴油车排放可能有关.

2.1.3.3 扬尘类颗粒

Dust-HEC 和 Dust-Sec 颗粒的时间变化相关性较低($R=0.13$),可能受不同源的影响. Zhang 等^[55]

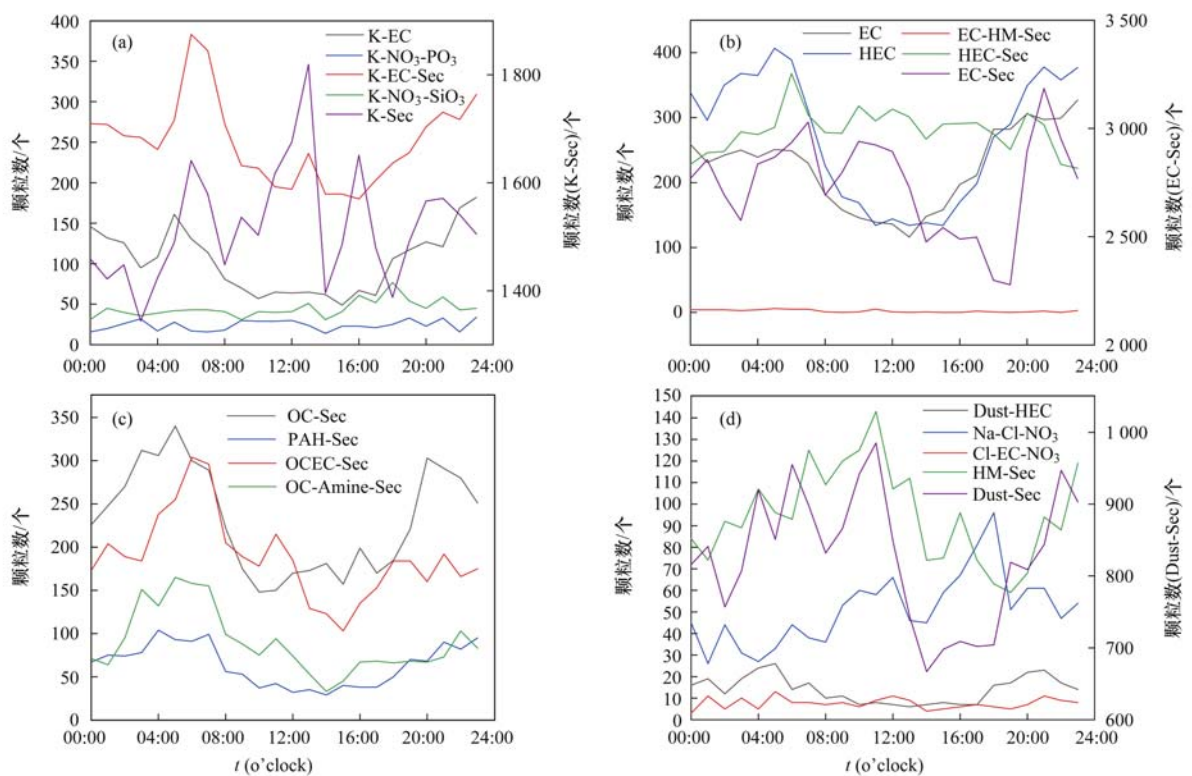
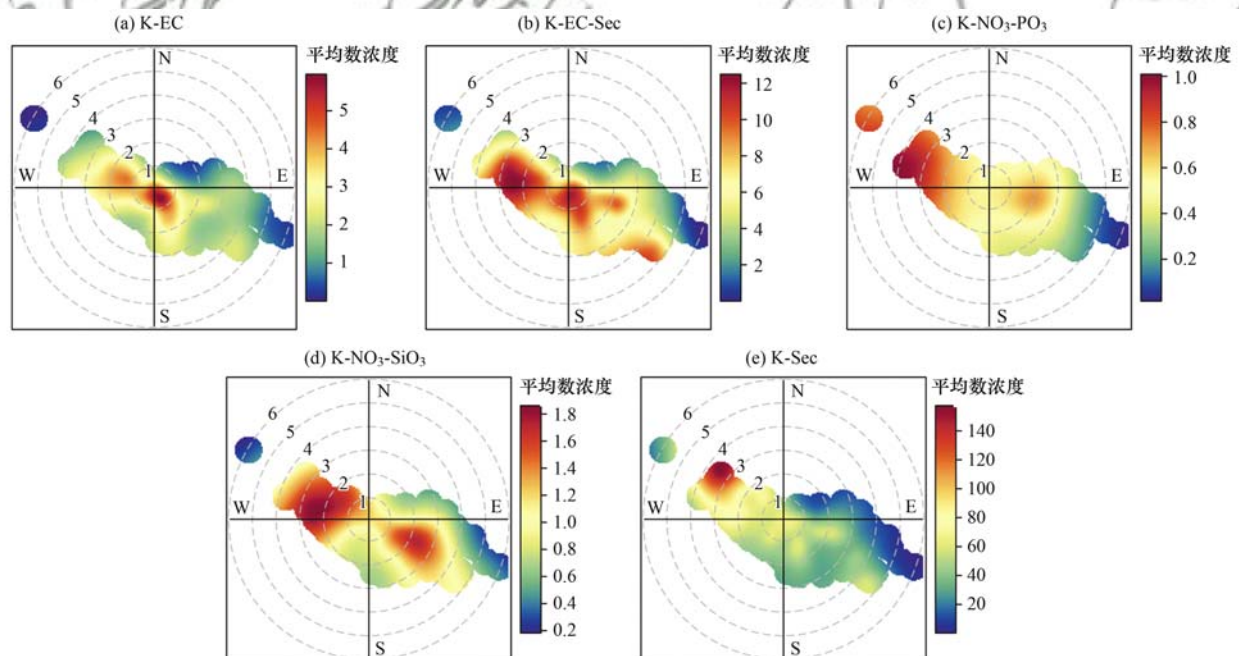


图 10 19 类颗粒物类别日变化趋势
Fig. 10 Diurnal variation of 19 particle classes



虚线上数值表示风速,单位为 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,下同

图 11 富钾颗粒物极坐标信息

Fig. 11 Polar plot information of potassium-rich particle classes

用 SPAMS 观测扬尘排放的颗粒中发现有 Dust-Sec 颗粒存在,同样有较强的硝酸盐信号,硝酸盐在扬尘类颗粒物中含量较多反映在远距离传输过程中 NO_x 在颗粒表面发生强烈的非均相反应^[56,57]. 本研究中 Dust-Sec 颗粒主要是风速较大时有远距离传输特点的源贡献[图 13(b)],结合监测期间南风主导的气

象条件推测 Dust-Sec 颗粒是扬尘颗粒在大气传输过程中颗粒表面发生了强烈的非均相反应. Dust-HEC 与 HEC 颗粒的日变化特征相似($R=0.86$),在早晚交通高峰期出现浓度峰值(图 10),且颗粒主要集中在 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下粒径段(图 9),结合极坐标结果推断 Dust-HEC 颗粒可能主要来自机动车尾气源的

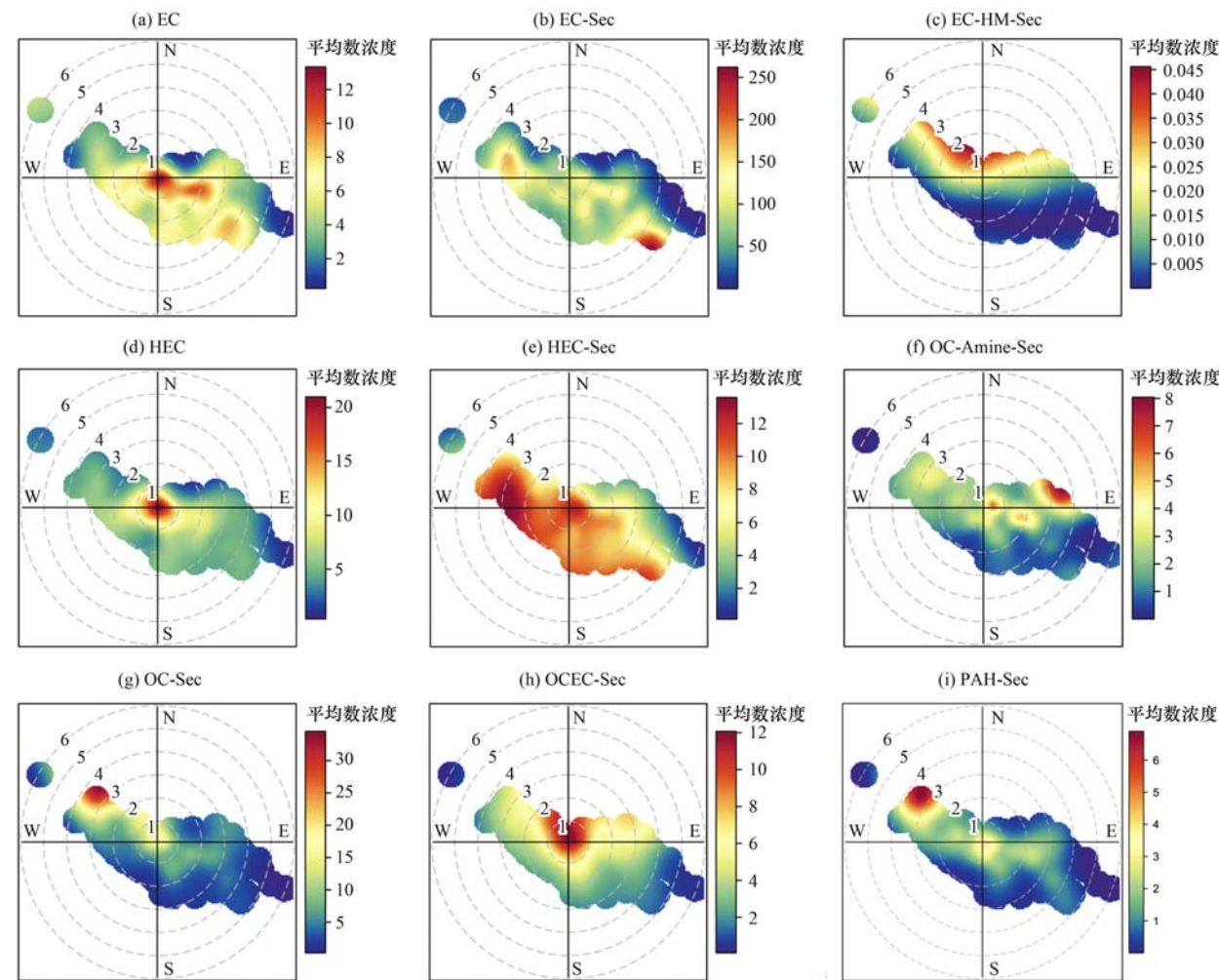


图 12 富碳颗粒物极坐标信息
Fig. 12 Polar plot information of carbon-rich particle classes

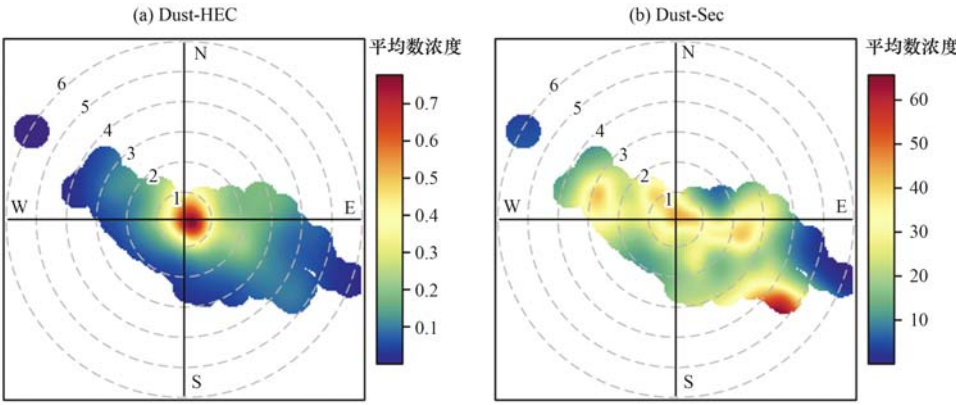


图 13 扬尘颗粒物极坐标信息
Fig. 13 Polar plot information of dust particle classes

直接排放。

2.1.3.4 富氯颗粒

Cl-EC-NO₃、Na-Cl-NO₃ 颗粒时间变化相关性较低 ($R=0.2$) 且没有发现相似的日变化趋势和粒径分布规律,可能来自不同的贡献源。Cl-EC-NO₃ 与 EC-HM-Sec 颗粒时间变化相关性达 0.64,极坐标特征也较相似,因此推测此颗粒受到西青区工业源排

放影响。Na-Cl-NO₃ 颗粒粒径分布图[图 9(d)]显示颗粒数峰值分布在 0.6 ~ 0.8 μm 粒径段,有明显的来自西北方向源的传输贡献特征[图 14(b)],与 K-Sec ($R=0.68$)、OCEC-Sec ($R=0.70$) 和 Dust-Sec ($R=0.64$) 等二次颗粒的时间变化有一定相关性,与 O₃ 和 RH 的日变化特征也相似 ($R=0.65$, $R=0.72$),因此结合观测点位位置推测此颗粒可能是

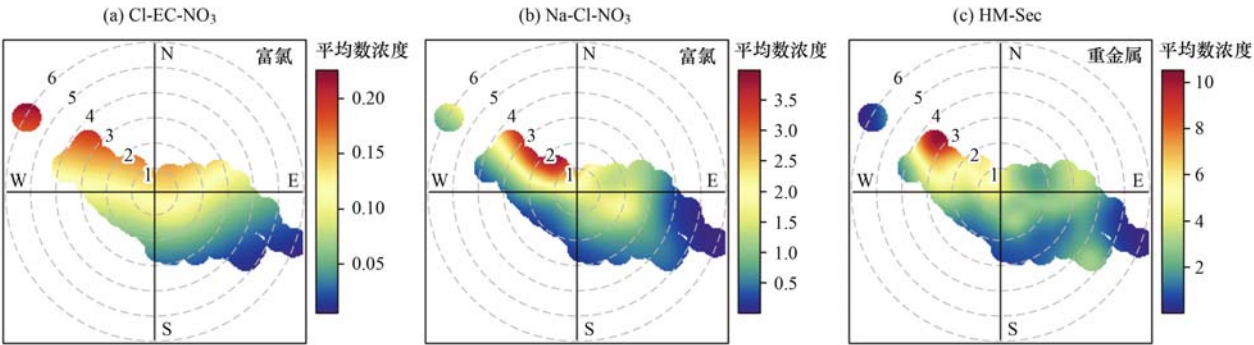


图 14 富氯和重金属颗粒物极坐标信息

Fig. 14 Polar plot information of chlorine-rich and heavy metal particle classes

西北方向生物质燃烧源贡献,在传输过程中与二次组分发生反应.

2.1.3.5 重金属颗粒

有研究显示 Fe 能够作为冶金工业源及燃煤源的标识信息^[58],Pb 可视为钢铁工业,水泥工业及汽油车尾气排放源的标识信息^[59],HM-Sec 颗粒质谱图中有明显的 Cu、Fe 和 Pb 金属离子信号峰,其极坐标特征显示颗粒主要在风速较大时来自传输贡献[图 14(c)],且颗粒数峰值出现在大粒径段 0.5 ~ 0.8 μm ,因此此颗粒可能是工业排放源排放颗粒通过传输作用于监测点^[58,59].

2.2 不同污染水平下颗粒物类别组成特征

不同颗粒物污染水平下颗粒物类别的占比会有不同,本研究时段中在 7 月 21 日出现空气质量为优的清洁天气,且清洁天气前后都出现中度污染天气,所以选取 7 月 19 日 20:00 ~ 7 月 25 日 09:00 时段进行不同污水水平下颗粒物类别占比分析(表 2).根据 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度将整个时段划分为污染天气 1(7 月 19 日 20:00 ~ 7 月 21 日 06:00)、清洁天气(7 月 21 日 07:00 ~ 7 月 22 日 23:00)和污染天气 2(7 月 23 日 00:00 ~ 7 月 25 日 09:00)这 3 个天气过程(图 15).

由污染天气 1 到清洁天气再到污染天气 2,K-EC-Sec、K- NO_3 - PO_3 、K- NO_3 - SiO_3 、K-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、OCEC-Sec、PAH-Sec 和 HM-Sec 等颗粒占比先升高后降低,K-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、PAH-Sec 和 HM-Sec 颗粒的极坐标信息显示,排放颗粒主要是在风速较大时通过远距离传输过程对监测点位贡献,因此颗粒在清洁天气下占比增加与清洁天气时风速增大密切相关^[60,61].OCEC-Sec 颗粒占比在清洁天气增加可能由于温度降低,颗粒稀释扩散作用减弱导致颗粒数占比增加. EC、HEC、EC-Sec 和 HEC-Sec 颗粒占比在清洁天气低于污染天气,这是由于污染天气时处于低风速、高湿度的不利气象条件,一方面会导致一次污染物在环境中大量

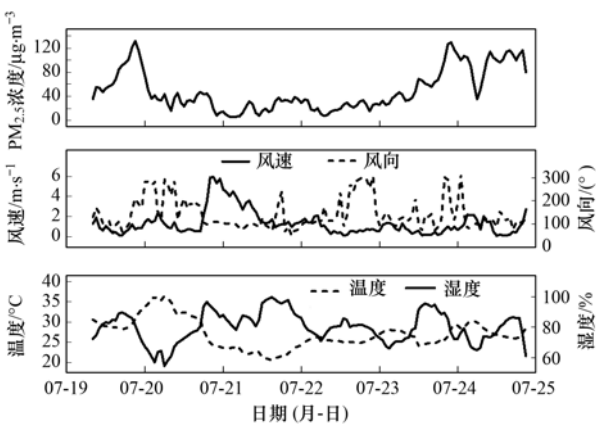


图 15 7 月 19 日 20:00 ~ 7 月 25 日 09:00 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及各项气象参数小时变化

Fig. 15 Hourly changes in $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration and various meteorological parameters(20:00 on July 19 to 09:00 on July 25)

表 2 7 月 19 日 20:00 ~ 7 月 25 日 09:00 的 3 个天气过程
颗粒物类别占比/%

Table 2 Proportion of particulate matter in the three weather processes (20:00 on July 19 to 09:00 on July 25)/%			
单颗粒类别	污染天气 1	清洁天气	污染天气 2
K-EC	2.23	1.44	0.90
K-EC-Sec	4.17	4.81	2.06
K- NO_3 - PO_3	0.16	0.31	0.17
K- NO_3 - SiO_3	0.34	0.84	0.69
K-Sec	22.35	24.23	16.47
EC	4.61	3.03	3.53
EC-Sec	36.44	22.20	36.85
EC-HM-Sec	0.00	0.00	0.11
HEC	8.02	6.24	6.85
HEC-Sec	4.72	4.18	4.88
OC-Amine-Sec	1.54	3.81	1.20
OC-Sec	2.60	5.21	3.87
OCEC-Sec	3.24	5.31	3.29
PAH-Sec	0.94	1.25	0.77
Dust-HEC	0.37	0.31	0.27
Dust-Sec	7.05	13.80	15.95
Cl-EC- NO_3	0.08	0.09	0.21
Na-Cl- NO_3	0.37	0.53	0.58
HM-Sec	0.79	2.40	1.37

累积,另一方面可能会使得一次排放颗粒表面不断附着 NO_3 、 SO_4 和 NH_4 等二次组分^[45,62],使颗粒发生老化过程造成占比在污染天气下明显增加. Dust-Sec 颗粒占比在选取的整个时间段是持续增加的,在对颗粒物来源解析中发现,这类颗粒一方面受风速较大的远距离传输影响,另一方面在不利气象条件下受其他污染源贡献发生非均相反应,因此会造成占比的持续增加.

3 结论

(1)天津夏季环境受体单颗粒类型组成复杂,本研究利用 ART-2a 聚类及人工合并获得 19 个颗粒物类别,不同颗粒粒径分布和空间来源分布差异较为明显,K-EC-Sec、K-Sec、EC-Sec、HEC-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec 和 OCEC-Sec 等颗粒数峰值出现在 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 粒径段,而 K- NO_3 - PO_3 、Dust-Sec、HM-Sec 和 Na-Cl- NO_3 等颗粒数峰值出现在较大粒径段 $0.4 \sim 1.2 \mu\text{m}$;K-EC、EC、HEC 和 Dust-HEC 等颗粒主要是本地排放源贡献,K-Sec、EC-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、Dust-Sec、HM-Sec 和 PAH-Sec 等颗粒有明显较大风速时传输贡献特征.

(2)得到的各个颗粒类别可归因于气溶胶颗粒的不同来源及不同的传输和反应过程,采集到的颗粒贡献源主要包括机动车排放源(33.7%)、生物质燃烧源(22.1%)、工业排放源(1.7%)、扬尘源(13.1%)、燃煤源(19.8%)和二次过程源(9.5%)等,其中二次过程源颗粒为二次成分主导颗粒,其他一次源排放颗粒会在大气中与二次组分内混,在本研究中将其归为一次源贡献. K-EC、EC、HEC 和 Dust-HEC 等颗粒主要来自一次源排放,而 K-Sec、OC-Amine-Sec、OC-Sec、OCEC-Sec、Na-Cl- NO_3 和 PAH-Sec 等颗粒经历了不同程度的老化或与二次组分进行了不同程度的混合.

(3)不同颗粒物污染水平下颗粒物类别的占比有所区别.在清洁天气下,较大风速有利于一次源排放颗粒稀释扩散但会使有远距离传输贡献特点的颗粒贡献增加;污染天气中,高湿度低风速等不利气象条件会导致一次污染物在环境中大量累积,同时使得含碳颗粒发生老化过程.

(4)环境中受体颗粒并非都是直接来自污染源一次排放,较多颗粒在大气环境中发生了不同程度的反应过程,造成颗粒老化.大部分颗粒都与二次无机盐组分发生内混,如 K-EC-Sec、K- NO_3 - PO_3 、K- NO_3 - SiO_3 、EC-Sec 和 HEC-Sec 等颗粒;此外,部分颗粒也可能与二次有机物的生成有关,OC-Amine-Sec、OC-Sec 和 PAH-Sec 颗粒可能是在大气传输过程中

一次排放颗粒物由挥发性、半挥发性有机物光化学氧化而成的二次有机颗粒物.对于识别老化颗粒类别,仅依据质谱特征很难识别,结合粒径分布、时间变化和来向分布等信息可更易识别其部分二次来源.

参考文献:

- [1] Pope III C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution [J]. *JAMA*, 2002, **287** (9): 1132-1141.
- [2] Deng J J, Du K, Wang K, *et al.* Long-term atmospheric visibility trend in Southeast China, 1973-2010[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 11-21.
- [3] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115** (10): 3803-3855.
- [4] Poschl U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(46): 7520-7540.
- [5] Yang F, Tan J, Zhao Q, *et al.* Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ speciation in representative megacities and across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (11): 5207-5219.
- [6] Che H Z, Zhang X Y, Li Y, *et al.* Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981-2005 [J]. *Theoretical and Applied Climatology*, 2009, **97**(3-4): 235-242.
- [7] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望 [J]. *地球科学进展*, 2014, **29** (3): 388-396.
Wang Y S, Zhang J K, Wang L L, *et al.* Researching significance, status and expectation of haze in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, **29** (3): 388-396.
- [8] 霍静, 李彭辉, 韩斌, 等. 天津秋冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ during autumn-winter period, Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31** (12): 1937-1942.
- [9] Gu J X, Bai Z P, Liu A X, *et al.* Characterization of atmospheric organic carbon and element carbon of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at Tianjin, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, **10** (2): 167-176.
- [10] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66** (9): 1403-1407.
- [11] Gard E E, Kleeman M J, Gross D S, *et al.* Direct observation of heterogeneous chemistry in the atmosphere [J]. *Science*, 1998, **279** (5354): 1184-1187.
- [12] Gard E, Mayer J E, Morrical B D, *et al.* Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: design and performance of a portable ATOFMS [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, **69** (20): 4083-4091.
- [13] Zhang Y P, Wang X F, Chen H, *et al.* Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2009, **74** (4): 501-507.
- [14] Li L, Huang Z X, Dong J G, *et al.* Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, **303** (2-3):

- 118-124.
- [15] 付怀于, 闫才青, 郑玫, 等. 在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4070-4077.
- Fu H Y, Yan C Q, Zheng M, *et al.* Application of on-line single particle aerosol mass spectrometry (SPAMS) for studying major components in fine particulate matter [J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4070-4077.
- [16] 徐娇, 王海婷, 马咸, 等. 利用单颗粒气溶胶质谱仪研究燃煤尘质谱特征[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 25-34.
- Xu J, Wang H T, Ma X, *et al.* Study on the source spectral characteristics of particles emitted from coal combustion by SPAMS[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 25-34.
- [17] Moffet R C, De Foy B, Molina L T, *et al.* Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**(16): 4499-4516.
- [18] Ma L, Li M, Zhang H F, *et al.* Comparative analysis of chemical composition and sources of aerosol particles in urban Beijing during clear, hazy, and dusty days using single particle aerosol mass spectrometry[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**: 1319-1329.
- [19] Yang F, Chen H, Du J F, *et al.* Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai[J]. Atmospheric Research, 2012, **104-105**: 193-201.
- [20] Zhang G H, Han B X, Bi X H, *et al.* Characteristics of individual particles in the atmosphere of Guangzhou by single particle mass spectrometry[J]. Atmospheric Research, 2015, **153**: 286-295.
- [21] Bi X H, Lin Q H, Peng L, *et al.* In situ detection of the chemistry of individual fog droplet residues in the Pearl River Delta region, China[J]. Journal of Geophysical Research, 2016, **121**(15): 9105-9116.
- [22] Chen Y, Wenger J C, Yang F, *et al.* Source characterization of urban particles from meat smoking activities in Chongqing, China using single particle aerosol mass spectrometry [J]. Environmental Pollution, 2017, **228**: 92-101.
- [23] Murphy D M. The design of single particle laser mass spectrometers[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2007, **26**(2): 150-165.
- [24] Wang Q Y, Huang R J, Cao J J, *et al.* Contribution of regional transport to the black carbon aerosol during winter haze period in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2016, **132**: 11-18.
- [25] 史国良, 陈刚, 田瑛泽, 等. 天津大气 PM_{2.5} 中碳组分特征和来源分析[J]. 环境污染与防治, 2016, **38**(1): 1-7.
- Shi G L, Chen G, Tian Y Z, *et al.* Characteristic and sources of carbon fractions in PM_{2.5} in Tianjin urban area [J]. Environmental Pollution and Control, 2016, **38**(1): 1-7.
- [26] 徐虹, 肖致美, 孔君, 等. 天津市冬季典型大气重污染过程特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(4): 1239-1246.
- Xu H, Xiao Z M, Kong J, *et al.* Characteristic of atmospheric heavy pollution episodes in Winter of Tianjin [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(4): 1239-1246.
- [27] 张霖琳, 王超, 刀谓, 等. 京津冀地区城市环境空气颗粒物及其元素特征分析[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(12): 2993-3000.
- Zhang L L, Wang C, Dao X, *et al.* Characterization of elements in air particulate matters in Beijing-Tianjin-Hebei megacities, China[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(12): 2993-3000.
- [28] 孙韧, 陈冠益, 董海燕. 天津市春季颗粒物污染特征及典型沙尘过程分析[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(6): 8-14.
- Sun R, Chen G Y, Dong H Y. Pollution characteristics of particulate matters and a dust storm episode in the spring of Tianjin[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **41**(6): 8-14.
- [29] 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 等. 利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3492-3501.
- Wen J, Shi X R, Tian Y Z, *et al.* Analysis of chemical composition of the fine particulate matter in summer in Tianjin city via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) [J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3492-3501.
- [30] Gross D S, Galli M E, Silva P J, *et al.* Relative sensitivity factors for alkali metal and ammonium cations in single-particle aerosol time-of-flight mass spectra [J]. Analytical Chemistry, 2000, **72**(2): 416-422.
- [31] Sullivan R C, Prather K A. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation [J]. Analytical Chemistry, 2005, **77**(12): 3861-3886.
- [32] Kelly K E, Sarofim A F, Lighty J S, *et al.* User guide for characterizing particulate matter: evaluation of several real-time methods [EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-5364545020003.html>, 2003-10-01.
- [33] 张逸琴, 王杰, 高健, 等. 2016~2017 年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5202-5212.
- Zhang Y Q, Wang J, Gao J, *et al.* Chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during the heating period of 2016-2017 in the eastern part of the North China plain[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5202-5212.
- [34] 康宝荣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- Kang B R, Liu L Z, Liu H W, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbonaceous components in PM_{2.5} in the Guanzhong area [J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- [35] Gross D S, Galli M E, Silva P J, *et al.* Single particle characterization of automobile and diesel truck emissions in the Caldecott Tunnel [J]. Aerosol Science and Technology, 2000, **32**(2): 152-163.
- [36] Healy R M, Sciare J, Poulain L, *et al.* Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(18): 9479-9496.
- [37] Hleis D, Fernández-Olmo I, Ledoux F, *et al.* Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **250-251**: 246-255.
- [38] Silva P J, Carlin R A, Prather K A. Single particle analysis of suspended soil dust from southern California [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(11): 1811-1820.
- [39] 于兴娜, 时政, 马佳, 等. 南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1521-1528.
- Yu X N, Shi Z, Ma J, *et al.* Source apportionment and mixing state of single particles in the Nanjing Jiangbei New Area [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1521-1528.
- [40] Dall'Osto M, Harrison R M, Coe H, *et al.* Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London [J]. Atmospheric

- Chemistry and Physics, 2009, **9**(7): 2459-2469.
- [41] 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 等. 利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1188-1198.
- Huang Z L, Zeng L M, Dong H B, *et al.* Analysis of single particle aging and mixing state at an agriculture site (Quzhou) in the North China Plain in summer using a single particle aerosol mass spectrometer[J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1188-1198.
- [42] 王海婷, 温杰, 徐娇, 等. 天津市城市扬尘及土壤尘单颗粒物质谱特征[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(5): 844-852.
- Wang H T, Wen J, Xu J, *et al.* Characteristics of single urban raised dust and soil dust in Tianjin City [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(5): 844-852.
- [43] Sodeman D A, Toner S M, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(12): 4569-4580.
- [44] Pratt K A, Murphy S M, Subramanian R, *et al.* Flight-based chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(24): 12549-12565.
- [45] 周静博, 任毅斌, 洪纲, 等. 利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 3972-3980.
- Zhou J B, Ren Y B, Hong G, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a multi-day haze in the winter of Shijiazhuang using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) [J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 3972-3980.
- [46] 李磊, 谭国斌, 张莉, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱仪分析柴油车排放颗粒物[J]. 分析化学, 2013, **41**(12): 1831-1836.
- [47] Shields L G, Suess D T, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for PM_{2.5} source apportionment [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(18): 3841-3852.
- [48] Xu J, Li M, Shi G L, *et al.* Mass spectra features of biomass burning boiler and coal burning boiler emitted particles by single particle aerosol mass spectrometer [J]. Science of the Total Environment, 2017, **598**: 341-352.
- [49] Widory D, Roy S, Le Moullec Y, *et al.* The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(7): 953-961.
- [50] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(8): 1-8.
- Duan F K, He K B, Liu X D, *et al.* Review of carbonaceous aerosol studies: organic carbon and elemental carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, **1**(8): 1-8.
- [51] 张灿, 周志恩, 翟崇治, 等. 基于重庆本地碳成分谱的 PM_{2.5} 碳组分来源分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 810-819.
- Zhang C, Zhou Z E, Zhai C Z, *et al.* Carbon source apportionment of PM_{2.5} in Chongqing based on local carbon profiles[J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 810-819.
- [52] 周静博, 张强, 戴春岭, 等. 基于单颗粒质谱技术的石家庄冬春季气溶胶成分特征及混合状态研究[J]. 安全与环境学报, 2017, **17**(2): 707-713.
- [53] Guo S, Hu M, Guo Q F, *et al.* Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(18): 9846-9853.
- [54] 姚渭溪, 何宇联, 李玉琴. 煤和煤烟、柴油及其发动机尾气中多环芳烃分布的研究[J]. 环境化学, 1983, **2**(2): 22-31.
- [55] Zhang J K, Luo B, Zhang J Q, *et al.* Analysis of the characteristics of single atmospheric particles in Chengdu using single particle mass spectrometry[J]. Atmospheric Environment, 2017, **157**: 91-100.
- [56] Li L, Li M, Huang Z X, *et al.* Ambient particle characterization by single particle aerosol mass spectrometry in an urban area of Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2014, **94**: 323-331.
- [57] Liu L, Wang Y L, Du S Y, *et al.* Characteristics of atmospheric single particles during haze periods in a typical urban area of Beijing: a case study in October, 2014 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **40**: 145-153.
- [58] Zhang G H, Bi X H, Lou S R, *et al.* Source and mixing state of iron-containing particles in Shanghai by individual particle analysis[J]. Chemosphere, 2014, **95**: 9-16.
- [59] Giorio C, Tapparo A, Dall'Osto M, *et al.* Local and regional components of aerosol in a heavily trafficked street canyon in central London derived from PMF and cluster analysis of single particle ATOFMS spectra [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(6): 3330-3340.
- [60] Shen L J, Wang H L, Lü S, *et al.* Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a coastal city in the Yangtze River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **565**: 1175-1184.
- [61] 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 等. 常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 980-989.
- Liu J S, Gu Y, Ma S S, *et al.* Day-night differences and source apportionment of inorganic components of PM_{2.5} during summer-winter in Changzhou City[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 980-989.
- [62] 刘凡, 谭钦文, 江霞, 等. 成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1466-1472.
- Liu F, Tan Q W, Jiang X, *et al.* Effect of relative humidity on particulate matter concentration and visibility during winter in Chengdu [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1466-1472.

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)