ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双效期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第10期
2017年10月15日

目 次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析 …… 曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平(3987)
卫星遥感在 NO_x 总量控制中的应用 …… 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇(3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估 …… 王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛(4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析 …… 吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟(4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征 …… 施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲(4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 …… 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东(4034)
泉州市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 …… 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质(4044)
2011~2012 北京大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染特征与来源分析 …… 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮(4054)
厦门海沧区 $PM_{2.5}$ 中金属元素污染评价及来源分析 …… 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷(4061)
道路扬尘 $PM_{2.5}$ 中金属元素污染特征及健康风险评价 …… 张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧(4071)
福建九仙山大气 PM_{10} 及部分化学组成的季节变化 …… 魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平(4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征 …… 李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧(4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析 …… 石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟(4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性 …… 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川(4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响 …… 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军(4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例 …… 卢晓漩, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于奭(4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例 … 梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏(4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征 …… 苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁(4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系 …… 罗宜富,李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰(4151)
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性 …… 孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非(4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险 …… 于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲(4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征 …… 左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭(4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险 …… 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强(4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析 …… 王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛(4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估 …… 董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英(4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露 …… 李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君(4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价 …… 佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召(4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变 …… 刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷(4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能 …… 张塞, 张丽丽, 胡春(4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氧化和反硝化微生物的影响 …… 李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳(4253)
利用含Cu(Ⅱ)废水强化微生物燃料电池处理含Cr(Ⅵ)废水 …… 熊晓敏, 吴夏芫, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍(4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态 …… 宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔(4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响 …… 涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一(4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除 …… 刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激(4286)
AnMBR-A-MBR 和 A^2-MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比 …… 朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军(4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行 …… 孙延芳,韩晓宇,张树军,李星,曹相生(4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷 …… 周彦卿, 郝瑞霞, 刘思远, 王丽沙(4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升 …… 朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇(4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征 …… 闾刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas(4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响 …… 王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军(4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建 …… 周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权(4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例 …… 王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文(4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 …… 陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟(4360)
三峡库区典型消落带 CH_4 排放的变化特征及影响因素 …… 柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜(4370)
地膜覆盖对菜地生态系统N_2O排放的影响 …… 冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜(4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响 …… 向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚(4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉 …… 陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明(4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化 …… 温沁雪, 曹永森, 陈志强(4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用 …… 吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳(4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响 …… 安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建(4420)
冬小麦田 O_3 气孔与非气孔沉降及风险评估 …… 徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月(4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展 …… 周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩(4438)
《环境科学》征稿简则(4261) 《环境科学》征订启事(4270) 信息(4186, 4404, 4446)

北京城区冬季空气污染时期 C2 ~ C6 碳氢化合物含量特征

李月[1], 魏巍[1,2*], 杨干[1], 陈东升[1], 程水源[1,2], 韩力慧[1,2]
(1. 北京工业大学环境与能源工程学院,北京 100124; 2. 区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘要: 本研究于 2015 年冬季, 在北京市东南城区开展了 C2 ~ C6 碳氢化合物大气环境浓度在线监测, 研究共检出 25 种 C2 ~ C6 碳氢化合物, 但鉴于分析仪器的局限性, 未包含苯这一重要物种. 检出的 25 种碳氢化合物含量之和(C2 ~ C6 HCs)在 12.4 ~ 297.5 × 10^{-9}范围内, 不同的空气质量条件下, C2 ~ C6 HCs 平均含量分别为 29.4 × 10^{-9}(Ⅰ级, $PM_{2.5}$: <35 μg·m^{-3})、63.2 × 10^{-9}(Ⅱ级, $PM_{2.5}$: 35 ~ 75 μg·m^{-3})、85.5 × 10^{-9}(Ⅲ级, $PM_{2.5}$: 75 ~ 150 μg·m^{-3})、94.9 × 10^{-9}(Ⅳ级, $PM_{2.5}$: 150 ~ 250 μg·m^{-3})、131.8 × 10^{-9}(Ⅴ级, $PM_{2.5}$: >250 μg·m^{-3}), 且碳氢化合物的化学组成亦有所差异, 烷烃、烯烃、乙炔的摩尔比分别从Ⅰ级条件的 47%、45%、7%, 变为Ⅴ级条件的 59%、30%、12%, 烷烃和乙炔的比重上升; 烯烃的比重下降. 碳氢化合物日变化规律显示, C2 ~ C6 HCs 在优良日($PM_{2.5}$小时浓度均低于 75 μg·m^{-3})和污染日($PM_{2.5}$小时浓度均高于 75 μg·m^{-3}), 均在 08:00 ~ 09:00、17:00 ~ 18:00 存在两个明显的峰值, 与日交通峰值时间一致, 显示了道路源对局地碳氢化合物浓度的显著影响. 通过 HCs 与 CO 浓度比值研究, 发现随着污染情况的加重, HCs/CO(× 10^{-9}/× 10^{-6})呈显著下降趋势: 90.6(Ⅰ级)、63.8(Ⅱ级)、56.9(Ⅲ级)、37.4(Ⅳ级)、36.4(Ⅴ级). 具体化合物与 CO 比值在污染条件(Ⅲ ~ Ⅴ)与优良条件(Ⅰ ~ Ⅱ)的变化率, 与各化合物的 OH 反应速率关联性很差(R = −0.31), 由此判断污染时期 C2 ~ C6 碳氢化合物并未发生强烈的化学衰减. HCs/CO 比值变化更多反映了污染源贡献的变化, 后向轨迹分析表明, 在优良日北京城区多受北部和西北部清洁气团影响, 北部地区燃烧源较少, 其气团 HCs/CO 比值较高; 而在污染日北京城区受南部和西南部污染气团输送, 南部地区工业燃烧源和散煤燃烧源均偏多, 其气团 HCs/CO 值偏低. 综上所述, 本研究认为重污染过程, 北京城区 C2 ~ C6 碳氢化合物(未包含苯)未体现出显著的化学衰减, 碳氢化合物浓度的大幅提升, 不仅源于本地污染源的排放累积, 还受到南部污染气团的输送贡献.

关键词: 北京城区; 重污染; C2 ~ C6 碳氢化合物; HCs/CO; 化学衰减; 区域传输
中图分类号: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)10-4084-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201703217

Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area

LI Yue[1], WEI Wei[1,2*], YANG Gan[1], CHEN Dong-sheng[1], CHENG Shui-yuan[1,2], HAN Li-hui[1,2]
(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A C2-C6 hydrocarbons monitoring campaign was carried out in the Beijing Southeastern Urban Area during December 2015. Twenty-five compounds excluding benzene were detected by an on-line VOCs analyzer; the sum of their concentrations is referred to as C2-C6 HCs in this study. During the monitoring period, C2-C6 HCs ranged from 12.4 × 10^{-9} to 297.5 × 10^{-9}. The mean value of C2-C6 HCs reached 29.4 × 10^{-9}, 63.2 × 10^{-9}, 85.5 × 10^{-9}, 94.9 × 10^{-9}, and 131.8 × 10^{-9}, respectively, in AQ Ⅰ (air quality) (hourly $PM_{2.5}$ <35 μg·m^{-3}), AQ Ⅱ (hourly $PM_{2.5}$: 35-75 μg·m^{-3}), AQ Ⅲ (hourly $PM_{2.5}$: 75-150 μg·m^{-3}), AQ Ⅳ (hourly $PM_{2.5}$: 150-250 μg·m^{-3}), and AQ Ⅴ (hourly $PM_{2.5}$: >250 μg·m^{-3}). Moreover, the mole percentage of alkanes, alkenes, and ethyne significantly varied, 47% vs. 59%, 45% vs. 30%, and 7% vs. 12% (AQ Ⅰ vs. AQ Ⅴ). The diurnal variation of C2-C6 HCs presented two peaks at 08:00-09:00 and 17:00-18:00 not only in clean days (when 24-h $PM_{2.5}$ <75 μg·m^{-3}) but also in polluted days (when 24-h $PM_{2.5}$ >75 μg·m^{-3}). This result is consistent with the normal traffic pattern and indicates the significant impact of vehicle emissions on atmospheric hydrocarbon concentrations. Furthermore, we calculated the HCs/CO (× 10^{-9}/× 10^{-6}) ratio to prevent the impact of meteorological diffusion on C2-C6 HCs and to trace the physical transport process and the chemical degradation process of hydrocarbons. The C2-C6 HCs/CO ratio and the individual hydrocarbon to CO ratio presented a notable decreasing trend with worsening air quality, 90.6 (AQ Ⅰ), 63.8 (AQ Ⅱ), 56.9 (AQ Ⅲ), 37.4 (AQ Ⅳ), and 36.4 (AQ Ⅴ). However, the rate

收稿日期: 2017-03-24; **修订日期**: 2017-04-28
基金项目: 国家自然科学基金项目(51478017); 北京市科技新星计划项目(Z171100001117098); 北京工业大学研究生科技基金项目(ykj-2015-12273)
作者简介: 李月(1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气监测与数值模拟, E-mail: liyue158311@emails.bjut.edu.cn
* 通信作者, E-mail: weiwei@bjut.edu.cn

of decrease in the ratio of individual hydrocarbons to CO in the polluted period (AQ Ⅲ-Ⅴ) relative to the clean period (AQ Ⅰ-Ⅱ) was never effectively related to the kinetic parameters of the reactions with the OH radical. Therefore, the strong chemical degradation of C2-C6 hydrocarbons in the polluted air was denied as the main reason. The HYSPLIT trajectory model showed that the transported air mass from the north and northwest and from the south and southwest prevail in the clean period and in the polluted period, respectively. Compared to the northern region, there were more sources of fossil fuel combustion in the southern region, which led to a lower HCs/CO ratio for the air mass in the southern region. Therefore, the increase in C2-C6 hydrocarbons during the polluted period was not only caused by the accumulation of local emissions but also by the air mass transport from the south.

Key words: Beijing urban area; heavy pollution period; C2-C6 HCs; HCs/CO; chemical degradation; regional transport

近年来，我国中东部地区多次出现大范围的细粒子污染事件，重污染多发于冬季，尤其是 12 月[1]. 2013 年 1 月的一次大规模污染事件中，多个城市重污染持续 20 多天，面积达 130 万 km^2，北京、上海等地 $PM_{2.5}$浓度在数小时内暴发增长至 200～500 $\mu g \cdot m^{-3}$[2,3]. 2015 年 12 月京津冀及周边地区连续发生多次大范围重污染过程，重度及以上污染发生天数占全年的 36.8%[1]. 重污染时期 $PM_{2.5}$ 暴发增长，浓度可高达优良时期的 20～50 倍. 严重影响正常的生产和交通运输，危及人体健康.

目前我国学者对于空气重污染已经开展了多方面的研究，通过重污染过程重点观测，认识了 $PM_{2.5}$浓度与气象要素的关系，获得了 $PM_{2.5}$中主要化学组分特征[4,5]；通过重污染过程来源解析，识别到燃煤、扬尘、机动车、生物质燃烧为重污染过程 $PM_{2.5}$的主要贡献来源[6,7]；并利用空气质量模型，针对京津冀、长三角和珠三角等重点区域，探讨了重污染过程气象条件影响、$PM_{2.5}$的时空变化和垂直分布特征、重污染预警预报等[8～10]. 然而，针对重污染的相关研究多集中于 $PM_{2.5}$及其无机前体物(SO_2、NO_x 等)，较少关注另一类重要前体物，(挥发性有机物 volatile organic compounds, VOCs).

挥发性有机化合物(VOCs)是指常温下饱和蒸气压大于 70 Pa、常压下沸点在 260℃以下的有机化合物. 按其化学结构可分为：烷烃、烯烃、芳香烃、醛类和酯类等. VOCs 是光化学臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA)的重要前体物，能通过干预自由基循环而影响城市或区域的大气氧化能力，对重污染贡献不容忽视[11,12]. 如 Lane 等[12]基于 VOCs 源清单模型估算二次有机气溶胶(SOA)，结果显示在美国人为源前体物中，芳香烃、烯烃、烷烃对 SOA 的贡献分别为 36.0%、32.0%、32.0%. 吕子峰等[13]认为在北京地区夏季 SOA 的生成过程中，芳香烃、烯烃(主要为植物源)、羰基化合物的贡献分别为 76%、16%、<1%. 崔虎雄等[14]对上海市春季 SOA 的生成量估算中，烷烃和芳香烃对 SOA 生成量贡献分别为 2.7%～13.2% 和 86.8%～97.3%，SOA 生成贡献较大的前体物主要为芳香烃和高碳烷烃. 近年来，国内研究者对我国重点城市大气 VOCs 开展了一些观测研究[15～19]，认识了 VOCs 浓度时空分布特征，并基于观测浓度开展了受体源解析等. 但是目前对于重污染时期 VOCs 污染特征研究还比较缺乏. 另一方面，在重污染应急控制措施中，VOCs 污染控制已逐步加强. 如在黄色、橙色和红色预警时减少涂料、油漆、溶剂等含挥发性有机物的原材料及产品使用；在红色预警时对纳入空气重污染红色预警期间制造业企业停产限产名单的企业实施停产限产措施[20].

本研究于 2015-12-08～2016-01-03 在北京市城区开展了 VOCs 浓度在线观测研究. 鉴于本研究中在线监测仪器分析能力的限制，本研究所关注的 VOCs 化合物仅包含了 C2～C6 的碳氢化合物，共计 25 种. 据文献研究表明，这些化合物为大气环境中 VOCs 的主要组分，在北京市大气环境中，25 种碳氢化合物浓度之和能占到总 VOCs 的 62%～64%[13,15～18]. 因此，本研究虽然在 VOCs 物种上有所欠缺，仍能在一定程度上反映 VOCs 在空气污染时期的特征. 本研究对于北京市空气重污染时期 VOCs 污染特征认识、北京市空气重污染防治，将具有积极意义.

1　材料与方法

1.1　实验方案与样品采集

2015 年 12 月至 2016 年 1 月，北京市发生了多次以 $PM_{2.5}$为首要污染物的空气重污染过程，并先后 2 次发布红色预警，$PM_{2.5}$小时浓度最高达到 600 $\mu g \cdot m^{-3}$. 本研究参考我国《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》[21]，按照 $PM_{2.5}$小时浓度水平，将空气质量条件划分为 Ⅰ($PM_{2.5}$：< 35 $\mu g \cdot m^{-3}$)、Ⅱ($PM_{2.5}$：35～75 $\mu g \cdot m^{-3}$)、Ⅲ($PM_{2.5}$：75～150 $\mu g \cdot m^{-3}$)、Ⅳ($PM_{2.5}$：150～250 $\mu g \cdot m^{-3}$)、

Ⅴ($PM_{2.5}$: >250 μg·m^{-3})这 5 个等级. 在 2015-12-08 ~ 2016-01-03 期间, 北京市各级空气质量条件的持续时间及本研究的有效观测时间见表 1. 从中可见, 除Ⅱ级外, 本研究的有效监测时间占比均高于 64%, 结果可代表各级空气质量条件下的 C2 ~ C6 碳氢化合物浓度特征.

VOCs 目前尚不属于常规监测污染物, 其大气环境浓度水平未在环境监测中心公报中报道. 为此, 本研究在北京工业大学(39°88′N, 116°49′E, 高度 10 m)设立一监测点, 开展 C2 ~ C6 碳氢化合物含量观测. 该点位于北京市三环东路与四环东路之间, 毗邻居民生活区和商业区, 周围无工业企业, 该点监测数据能较好地反映北京市城区的大气污染状况. 同时, 本研究还关注了 $PM_{2.5}$、CO 两项常规污染物, 其浓度数据来源于全国城市空气质量实时发布平台[22]公布的北京市东四站点小时监测值, 东四站点距本研究采样点较近, 数据具有空间可比性.

表 1 2015-12-08 ~ 2016-01-03 各级空气质量的持续时间及本研究观测时间

Table 1 Monitoring stage division and effective monitoring time

空气质量水平	持续小时/h	本研究有效观测小时/h	占比/%
Ⅰ	146	107	73
Ⅱ	76	35	46
Ⅲ	101	70	69
Ⅳ	154	109	71
Ⅴ	171	109	64

1.2 VOCs 分析方法

C2 ~ C6 碳氢化合物利用气相色谱-氢火焰离子化检测器(AMA GC5000-FID)系统完成. 该系统采用二级吸附, 两次吸附温度均为 15℃, 解析温度分别为 200℃和 270℃. 样品经过两次吸附解析在 40 mL·min^{-1}的高纯氮气吹送下进入毛细色谱柱, 经过分离后进入设定温度为 180℃氢火焰离子化检测器, 目标化合物检出限可达到 0.1×10^{-9}, 时间分辨率为 1 h. 该系统可识别 25 种碳氢化合物, 包括烷烃 14 种(乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷、异戊烷、正戊烷、甲基环戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、2,4-二甲基戊烷)、烯烃 10 种(乙烯、丙烯、反-2-丁烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-戊烯、戊烯、顺-2-戊烯、异戊二烯、己烯)和炔烃 1 种(乙炔). 鉴于分析仪器检测能力的限制, 本研究的 C2 ~ C6 碳氢化合物未包含苯. 检出化合物的定性一方面参考仪器方法推荐的保留时间, 另一方面利用 PAMS 混合标气的 2 个含量(体积分数 5×10^{-9}和 10×10^{-9})检验目标化合物的峰面积响应. 检出化合物的定量则利用 PAMS 混合标气, 采用 2 个含量(0×10^{-9}和 5×10^{-9})为目标化合物一一制定标准曲线, 并在观测期间每两天利用 5×10^{-9}的混合标气进行定量检验, 检验结果均在 ±10%, 有效保证数据质量.

2 结果与讨论

2.1 C2 ~ C6 碳氢化合物浓度特征

图 1 显示了本研究所观测的 25 种 C2 ~ C6 碳氢化合物含量之和(C2 ~ C6 HCs)的变化趋势. 观测期间, C2 ~ C6 HCs 为 12.4×10^{-9} ~ 297.5×10^{-9}(平均含量 84.4×10^{-9})(表 2). 在Ⅰ ~ Ⅴ级不同的空气质量条件下, C2 ~ C6 HCs 平均含量分别为 29.4×10^{-9}、63.2×10^{-9}、85.5×10^{-9}、94.9×10^{-9}、131.8×10^{-9}. Ⅴ级条件下, C2 ~ C6 HCs 是Ⅰ ~ Ⅱ级条件的 2.1 ~ 4.5 倍, 明显低于 $PM_{2.5}$(6.0 ~ 28.3 倍)和 CO(3.9 ~ 11.3 倍). 观测期间, C2 ~ C6 HCs 与 $PM_{2.5}$、C2 ~ C6 HCs 与 CO、$PM_{2.5}$与 CO 小时浓度的相关性达到了 0.74、0.74、0.95, 表明天气条件对大气污染物地面浓度的一致性影响. 而 C2 ~ C6 HCs 与 CO 的相关性低于 $PM_{2.5}$与 CO 的相关性, 说明非燃烧源对北京市 HCs 的重要影响[23].

此外, 在 5 个不同的空气质量条件下, C2 ~ C6 碳氢化合物的组分特征也发生了变化. 烷烃类化合物摩尔比从Ⅰ级的 47% 上升到Ⅴ级的 59%; 乙炔摩尔比从Ⅰ级的 7% 上升到Ⅴ级的 12%; 烯烃类化合物摩尔比从Ⅰ级的 45% 下降到Ⅴ级的 30%. 对于主要的 10 种化合物:乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、乙炔、乙烯、丙烯、顺-2-丁烯, 在Ⅰ ~ Ⅱ级/Ⅲ ~ Ⅴ级的平均含量(×10^{-9})水平分别为 2.7/10.8、5.7/18.7、2.2/6.9、3.1/10.6、1.5/5.8、4.6/12.3、8.7/11.1、2.7/10.1、1.9/5.1. 其中, 乙烷、正戊烷在污染时期含量上升最为显著, 增幅大于 2.5 倍; 其次是丙烷、异丁烷、正丁烷、丙烯、反-2 丁烯(2.0 ~ 2.5 倍); 而正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、乙炔、乙烯、异戊二烯的含量增长最小, 增幅低于 0.5 倍.

2.2 C2 ~ C6 碳氢化合物日变化规律

挥发性有机物包括多种有机化合物, 其大气化学活性差异非常大, 不同反应活性的化合物在环境空气中表现出不同的反应规律, 继而产生了不同的日变化规律. 本研究将一天 24 h 的 $PM_{2.5}$浓度均达

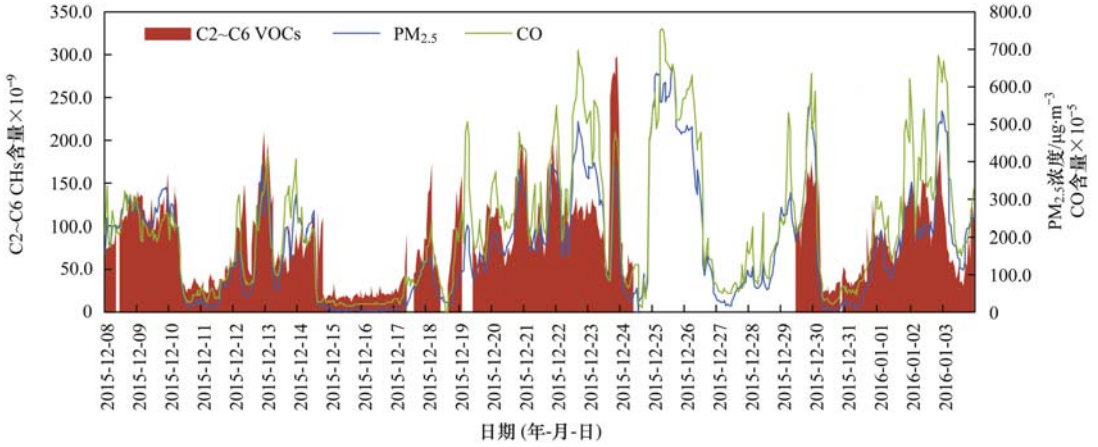


图 1　观测期间北京市东部城区 C2～C6 HCs、$PM_{2.5}$与 CO 小时含量水平

Fig. 1　Hourly concentrations of C2-C6 Hydrocarbons, $PM_{2.5}$, and CO during the study period

表 2　不同 $PM_{2.5}$浓度下 C2～C6 碳氢化合物浓度水平

Table 2　Concentrations of C2-C6 hydrocarbons at different $PM_{2.5}$ concentrations

空气质量水平	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$PM_{2.5}$/μg·m^{-3}	12.3	58.2	113.5	202.8	347.7
CO×10^{-6}	0.40	0.89	1.63	2.62	4.45
C2～C6 HCs×10^{-9}	29.4	63.2	85.5	94.9	131.8
范围(min, max)	(12.4,117.4)	(27.1,148.6)	(31.6,248.5)	(38.7,182.8)	(68.8,208.2)
烷烃摩尔比/%	47.4	49.3	51.4	54.4	58.6
烯烃摩尔比/%	45.4	39.5	37.1	33.1	29.8
炔烃摩尔比/%	7.2	11.2	11.5	12.4	11.6

标(<75 μg·m^{-3})的日期视为空气质量优良日，24 h 的 $PM_{2.5}$浓度均为污染(>75 μg·m^{-3})的日期视为空气质量污染日. 以此为标准，筛选 12 月 11 日、15～17 日为北京冬季典型空气质量优良日；12 月 13、20～22 日、2016 年 1 月 1～3 日为北京冬季典型空气质量污染日. 图 2 总结了优良日和污染日 C2～C6 碳氢化合物的日变化规律.

在空气质量优良日，C2～C6 HCs 夜间(00:00～06:00)含量较低(～31.8×10^{-9})，在 09:00、18:00形成 2 个峰值，含量为 49.0×10^{-9}、50.2×10^{-9}，分别为前两小时浓度的 1.5 倍、1.38 倍. 而同期，$PM_{2.5}$浓度未呈现上升趋势，表明机动车排放对观测点 HCs 的显著影响. 魏明等通过对北京市主要交通路段调查，发现 07:30～08:30 和 18:00～19:00 两个时间段为日机动车流量高峰[23]，与本观测的上午、下午两个峰值时间吻合.

在空气质量污染日，受夜间低层静稳逆温显著影响，C2～C6 碳氢化合物与 $PM_{2.5}$浓度整体变化趋势相似，呈白天低、夜间高状态. 夜间 C2～C6 碳氢化合物浓度约为 138.2×10^{-9}，为白天平均浓度的 1.5 倍. 此外，在 09:00、18:00，C2～C6 碳氢化合物浓度小幅上升，而此时的 $PM_{2.5}$浓度未上升，仍反映了道路机动车排放的贡献. 两个交通时间，上升幅度较小，可能源于污染日 12 月 20～22 日为北京市红色预警时期，国Ⅲ及以上排放标准机动车按单双号行驶[20]，道路源排放量减少，导致 C2～C6 碳氢化合物峰值表征弱于优良日. 综合而言优良日和污染日，08:00～09:00 和 17:00～18:00C2～C6 碳氢化合物含量，较 $PM_{2.5}$而言均存在两个明显的峰值，显示了道路机动车对于局地 C2～C6 碳氢化合物含量的显著影响.

2.3　C2～C6 HCs/CO 分析

CO 在大气中相对稳定，其含量主要受一次排放、气象要素和区域传输的影响，挥发性有机物和 CO 的含量比值(HC/CO，×10^{-9}/×10^{-6})可规避气象要素的影响，多用于开展污染来源解析研究[24]. 在Ⅰ～Ⅴ级条件下，C2～C6 HCs/CO(×10^{-9}/×10^{-6})比值分别为 90.6、63.8、56.9、37.4、36.4，呈阶梯式分布，Ⅰ级条件显著高于其他条件，Ⅱ级与Ⅲ级条件比值相近，Ⅳ级与Ⅴ级条件比值相近. 具体到主要化合物，Ⅰ～Ⅴ级条件下，乙烷/CO：7.4、4.0、3.6、3.9、5.0；丙烷/CO：12.6、10.0、9.6、6.6、6.3；异戊烷/CO：4.9、3.7、3.8、2.4、2.4. 乙炔/CO：7.5、8.9、6.3、4.3、3.9；乙烯/

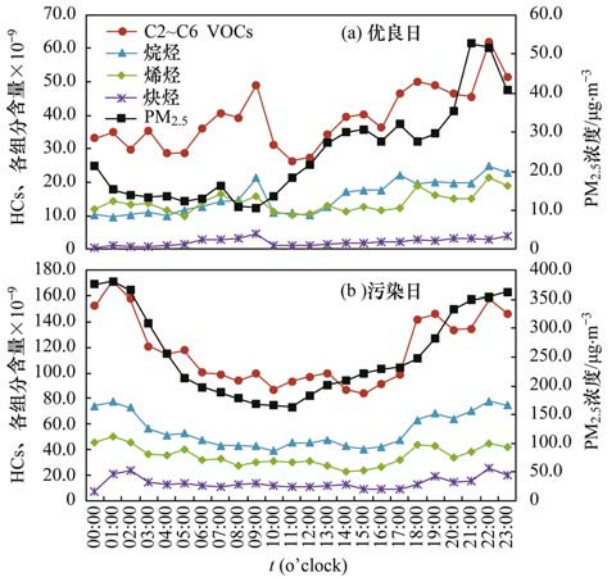


图 2 优良日和污染日 C2～C6 碳氢化合物及各组分日变化规律

Fig. 2 Diurnal variations in C2-C6 hydrocarbons during the clean and pollution periods

CO:22.3、10.9、7.7、4.3、3.1；丙烯/CO:5.3、5.0、6.0、3.1、3.5. 单一化合物与 CO 比值呈现相同的变化趋势，均随污染等级的加重而显著降低，详见图 3. 与文献[24]结果相比，本研究的比值与文献结果在一个数量级范围内，丙烷、乙炔、乙烯等化合物比值偏高，异戊烷等化合物比值偏低，乙烷等化合物比值相近. 在观测期间，本地及区域污染源排放状况无明显变化，HCs/CO 比值的显著变化可能源于如下因素:① 碳氢化合物具有较强的活性，易与·OH发生氧化反应而产生化学衰减，在污染条件下这些碳氢化合物的反应衰减程度可能加剧，致使 HCs/CO 显著降低；②观测点受本地排放和区域传输的双重影响，北京市 $PM_{2.5}$ 来源解析研究认为区域传输贡献率为 28% ～36%[25]，不同区域的污染气团具有不同的 HCs/CO 特征，而不同的空气质量条件观测点的外来输送气团的不同，也可能导致 HCs/CO 的显著变化.

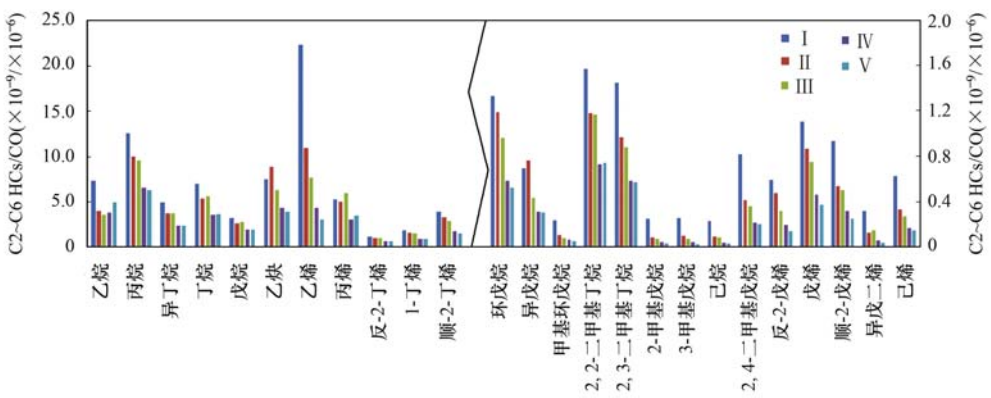


图 3 不同空气质量 C2～C6 碳氢化合物/CO 分析

Fig. 3 Analysis of C2-C6 hydrocarbons/CO in different air quality stages

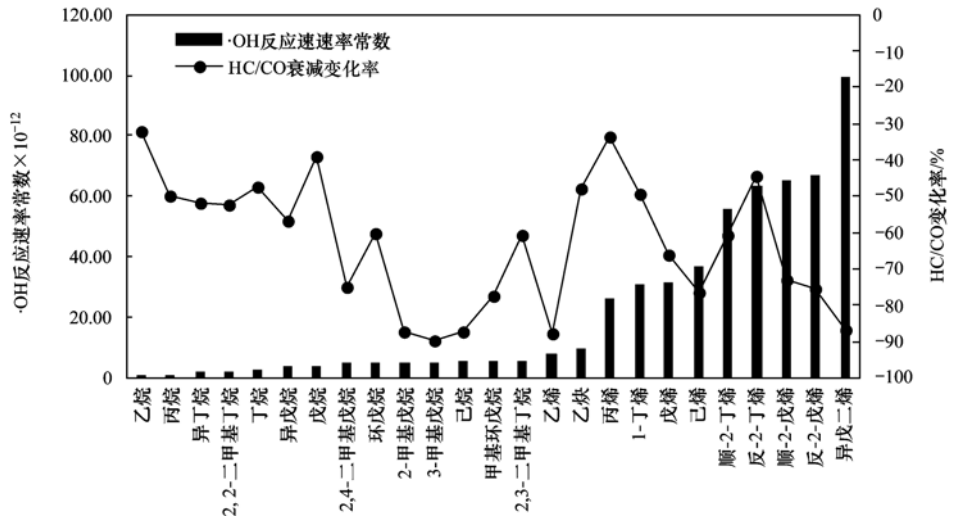


图 4 HC/CO 衰减百分比与·OH反应速率

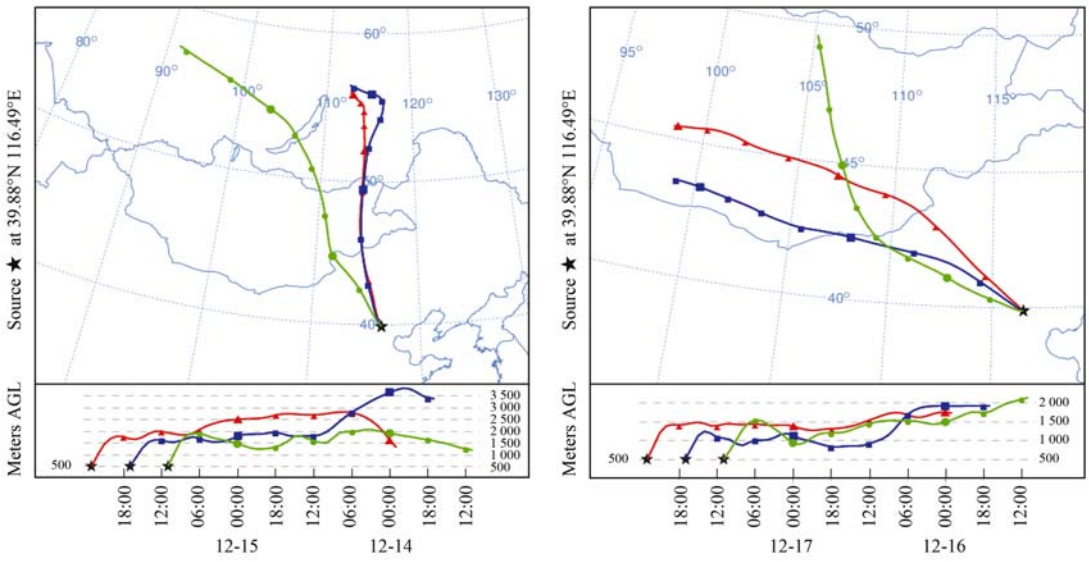
Fig. 4 HC/CO decay percentage and OH radical reaction rate

为验证推测①，本研究计算了Ⅰ ~ Ⅴ级条件下各碳氢化合物浓度与 CO 浓度比值的变化率 Δ(%)：

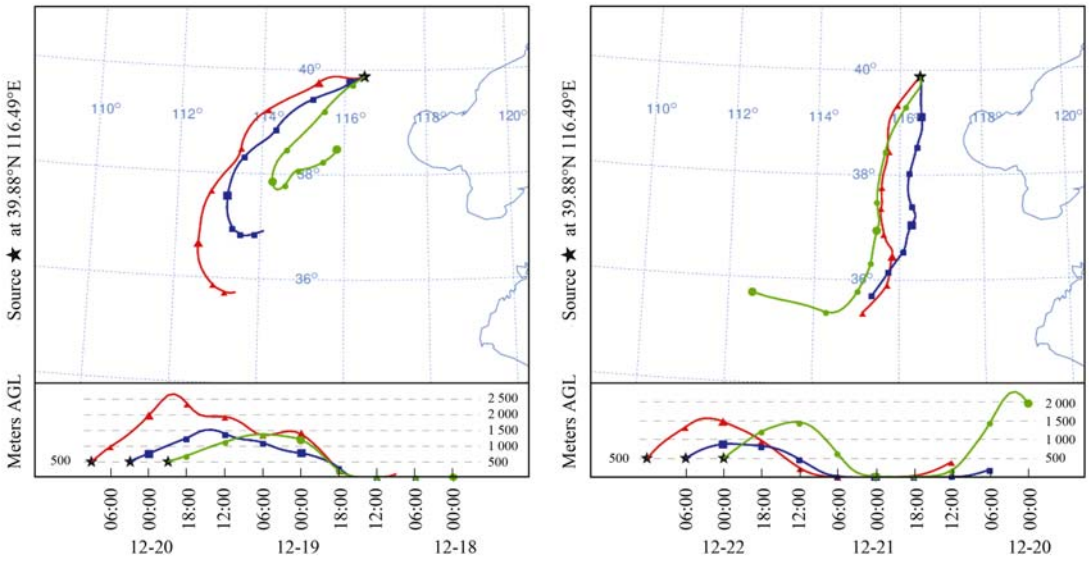
$$\Delta = \frac{[\mathrm{HC/CO(\,V\,)} - \mathrm{HC/CO(\,I\,)}]}{\mathrm{HC/CO(\,I\,)}}$$

若推测①成立，即污染条件下这些碳氢化合物的反应衰减程度可能加剧，则 Δ 应与碳氢化合物的反应衰减速率显著负相关，即碳氢化合物与·OH反应速率 k 越大，Δ 的变化率越明显. 图 4 分析了 25 种碳氢化合物的 HC/CO 变化率与其·OH反应速率的关系，未发现两者存在明显相关性（R = −0.31），与·OH反应速率高的烯烃类化合物，其 Δ 并未明显低于与·OH反应速率低的烷烃类化合物. 据此可推断，污染时期 C2 ~ C6 HCs/CO 比值降低受化学反应衰减作用较弱.

本研究对于空气质量优良日 12 月 15 日、12 月 17 日，污染日 12 月 20 日、12 月 22 日，利用 HYSPLIT 后向轨迹模式，对抵达北京城区观测点的逐小时气流进行了气团后向轨迹分析，见图 5. 从中可知，在空气质量优良日，北京地区盛行西北风和北风，本研究观测点受北部气团传输影响较大，而北京市的北部和西北区域多为山区，工业燃烧源、居民燃烧源排放贡献较小，该地区气团的 HCs/CO 偏高，北部地区污染气团的输入将导致本研究观测点较高的 HCs/CO；而空气质量污染日，主要为南部



(a) 空气质量优良日，12月15日、12月17日



(b) 空气质量污染日，12月20日、12月22日

图 5　清洁日与污染日后向轨迹分析

Fig. 5　Analysis of airflow back-trajectories in Beijing urban atmosphere in clean and pollution days

和西南部气团的输送，毗邻北京南部的河北省的钢铁工业较多，机动车和居民燃烧源贡献也较大，该地区污染气团的 HCs/CO 偏低，南部地区污染气团的输入将导致观测点较低的 HCs/CO. 综上所述，北京城区 HCs 浓度受外界传输影响不容忽视，在重污染过程，HCs 浓度大幅提升，不只源于本地污染源排放的累积，还受南部气团输送的影响.

3 结论

(1)观测期间 C2 ~ C6 碳氢化合物(C2 ~ C6 HCs，不包含苯系物)，在北京市空气质量不同时期(Ⅰ~Ⅴ级)平均含量分别为 29.4×10^{-9}、63.2×10^{-9}、85.5×10^{-9}、94.9×10^{-9}、131.8×10^{-9}. 烷烃、烯烃类化合物、乙炔的摩尔比分别为Ⅰ级:47%、45%、7%，Ⅴ级:59%、30%、12%. 烷烃、乙炔摩尔比上升；烯烃摩尔比下降.

(2)空气质量优良日和污染日，C2 ~ C6 碳氢化合物及其各类化合物含量在 09:00、18:00 均出现峰值，与北京市日交通峰值时间吻合，表明机动车排放对城区 C2 ~ C6 碳氢化合物含量的重要影响.

(3)本研究分析了不同的空气质量条件下的 HCs/CO($\times10^{-9}/\times10^{-6}$)比值. 随着污染情况的加重，该比值显著降低，90.6(Ⅰ级) ~36.4(Ⅴ级). 通过该比值在不同空气质量条件下的变化率分析，识别其与·OH反应速率相关性较差($R=-0.31$)，未识别 HCs 在污染条件下明显的化学衰减特征.

(4)通过典型日气团的后向轨迹分析，得出优良日多受北部、西北部清洁气团影响，导致本研究观测点 HCs/CO 升高；污染日有来自南部和西南部污染气团输送，北京市以南地区燃烧源贡献大，污染气团 HCs/CO 偏低. 综上所述北京市污染时期 C2 ~ C6 HCs/CO 改变是由于区域传输的缘故.

参考文献：

[1] 环境保护部. 2015 年中国环境状况公报[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201606/t20160602_353138.htm, 2016-06-02.

[2] Sun Y, Jiang Q, Wang Z F, *et al*. Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013[A]. In: International Conference on Emerging Security Information, Systems and Technologies[C]. IEEE Computer Society, 2008. 420-425.

[3] Wang L T, Wei Z, Yang J, *et al*. The 2013 severe haze over southern Hebei, China: model evaluation, source apportionment, and policy implications[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2013, **13**(11): 28395-28451.

[4] 赵晨曦, 王云琦, 王玉杰, 等. 北京地区冬春 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 污染水平时空分布及其与气象条件的关系[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 418-427.
Zhao C X, Wang Y Q, Wang Y J, *et al*. Temporal and spatial distribution of $PM_{2.5}$ and PM_{10} pollution status and the correlation of particulate matters and meteorological factors during winter and spring in Beijing[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 418-427.

[5] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al*. The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.

[6] 王苏蓉, 喻义勇, 王勤耕, 等. 基于 PMF 模式的南京市大气细颗粒物源解析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(12): 3535-3542.
Wang S R, Yu Y Y, Wang Q G, *et al*. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Nanjing by PMF[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(12): 3535-3542.

[7] 朱先磊, 张远航, 曾立民, 等. 北京市大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的来源研究[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(5): 1-5.
Zhu X L, Zhang Y H, Zeng L M, *et al*. Source identification of ambient $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2005, **18**(5): 1-5.

[8] 黄义, 范绍佳. 珠江三角洲城市群一次区域性污染过程气象特征数值模拟[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2009, **30**(1): 78-92.
Huang Y, Fan S J. Numerical simulation of meteorological conditions during a regional haze episode in Pearl River Delta city cluster[J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University (Natural Science, Medical Science), 2009, **30**(1): 78-92.

[9] 蒋伊蓉, 朱蓉, 朱克云, 等. 京津冀地区重污染天气过程的污染气象条件数值模拟研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2681-2692.
Jiang Y R, Zhu R, Zhu K Y, *et al*. Numerical simulation on the air pollution potential in the severe air pollution episodes in Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(9): 2681-2692.

[10] Wang T J, Jiang F, Deng J J, *et al*. Urban air quality and regional haze weather forecast for Yangtze River Delta region[J]. Atmospheric Environment, 2012, **58**: 70-83.

[11] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2-3): 392-400.
Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y, *et al*. The study of urban photochemical smog pollution in China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1998, **34**(2-3): 392-400.

[12] Lane T E, Donahue N M, Pandis S N. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(32): 7439-7451.

[13] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 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] 崔虎雄. 上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4529-4534.
Cui H X. Estimation of the formation potential of ozone and secondary organic aerosol in Shanghai in spring[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4529-4534.

[15] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征

[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(5): 1-5.
Zhang J, Shao M, Su F. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing city [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, **17**(5): 1-5.

[16] Guo S J, Tan J H, Duan J C, *et al*. Characteristics of atmospheric non-methane hydrocarbons during haze episode in Beijing, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(12): 7235-7246.

[17] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源[J]. 中国科学 D 辑 地球科学, 2005, **35**(S1): 123-130.
Shao M, Fu L L, Liu Y, *et al*. Major reactive species of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their sources in Beijing [J]. Science in China Series D Earth Sciences, 2005, **48**(S2): 147-154.

[18] Wu R R, Li J, Hao Y F, *et al*. Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **560-561**: 62-72.

[19] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3549-3554.
Ma Y L, Tan J H, He K B, *et al*. Characteristics of volatile organic compounds during haze episode in Foshan city [J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3549-3554.

[20] 北京市人民政府. 北京市空气重污染应急预案(2016 年修订)[EB/OL]. http://zhengce.beijing.gov.cn/library/192/33/50/200/806828/96701/index.html, 2016-11-21.

[21] 环境空气质量标准[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2012(1): 71.

[22] 中国环境监测总站. 全国城市空气质量实时发布平台[EB/OL]. http://106.37.208.233:20035/, 2012-12-31.

[23] 魏明, 陈理, 迟瑞娟, 等. 北京市拥堵路段典型交叉口交通流量调查与分析[J]. 中国农业大学学报, 2004, **9**(1): 91-95.
Wei M, Chen L, Chi R J, *et al*. Survey and analysis of traffic flow at typical intersection of congested road in Beijing[J]. Journal of China Agricultural University, 2004, **9**(1): 91-95.

[24] von Schneidemesser E, Monks P S, Plass-Duelmer C. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(39): 5053-5064.

[25] 北京市环保局. 北京市 2012-2013 年度 $PM_{2.5}$ 来源综合解析结果 [EB/OL]. http://www.bjepb.gov.cn/bjepb/323265/340674/396253/index.html, 2014-04-16.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 10

Oct. 15, 2017

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China ····· CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, *et al.* (3987)

Application of Satellite Remote Sensing in NO_x Emission Control ····· WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, *et al.* (3998)

Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration ····· WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, *et al.* (4005)

Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing ····· WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, *et al.* (4015)

Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter ····· SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, *et al.* (4024)

Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu ····· TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, *et al.* (4034)

Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ in Quanzhou City ····· ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, *et al.* (4044)

Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012 ····· ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, *et al.* (4054)

Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in $PM_{2.5}$ in Haicang District, Xiamen City, China ····· ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, *et al.* (4061)

Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in $PM_{2.5}$ Fraction of Road Dust ····· ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, *et al.* (4071)

Seasonal Variations in PM_{10} and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province ····· WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, *et al.* (4077)

Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area ····· LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, *et al.* (4084)

Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016 ····· SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, *et al.* (4092)

Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer ····· LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, *et al.* (4100)

Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River ····· ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, *et al.* (4108)

Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province ····· LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, *et al.* (4120)

Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan ····· LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, *et al.* (4130)

Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir ····· GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, *et al.* (4141)

Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir ····· LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, *et al.* (4151)

Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China ····· SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, *et al.* (4160)

Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake ····· YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, *et al.* (4169)

Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions ····· ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, *et al.* (4178)

Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir ····· YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, *et al.* (4187)

Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River ····· WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, *et al.* (4194)

Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area ····· DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, *et al.* (4212)

Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City ····· LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, *et al.* (4220)

Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities ····· TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, *et al.* (4228)

Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation ····· LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, *et al.* (4236)

Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance ····· ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)

Effect of *Eichhornia crassipes* on Ammoxidation and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters ····· LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, *et al.* (4253)

Utilization of Copper (Ⅱ) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (Ⅵ) Wastewater in Microbial Fuel Cells ····· XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, *et al.* (4262)

Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater ····· SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, *et al.* (4271)

Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in *Chlorella pyrenoidosa* Cultivated in Municipal Wastewater ····· TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, *et al.* (4279)

Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies ····· LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, *et al.* (4286)

Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A^2-MBR Processes ····· ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Lü-jun (4293)

Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies ····· SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, *et al.* (4302)

Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler ····· ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, *et al.* (4309)

Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow ····· ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, *et al.* (4316)

Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types ····· LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, *et al.* (4324)

Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge ····· WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, *et al.* (4332)

Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue ····· ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, *et al.* (4340)

Comparision of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province ····· WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, *et al.* (4348)

Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter ····· CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, *et al.* (4360)

Characteristics and Influencing Factors of CH_4 Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir ····· CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, *et al.* (4370)

Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field ····· FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, *et al.* (4380)

Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process ····· XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, *et al.* (4390)

Removal of Cd from Soil by *Aspergillus fumigatus* in a Semi-solid Culture ····· CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, *et al.* (4398)

Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process ····· WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)

Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique ····· WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, *et al.* (4412)

Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization ····· AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, *et al.* (4420)

Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field: Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways ····· XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, *et al.* (4427)

Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China ····· ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, *et al.* (4438)