

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序	郝郑平(477)
我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响	陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)
基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例	胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)
南京工业挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估	张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)
某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种	武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)
某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析	胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)
某典型石化工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征	毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)
杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征	卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)
秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征	虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)
浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数	杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)
汽车制造企业恶臭来源及影响分析	石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)
典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价	高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)
成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价	李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)
上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析	蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)
江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	夏思佳,刘倩,赵秋月(592)
江门市人为源挥发性有机物排放清单	陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)
长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布	刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)
北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单	黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)
公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱	胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)
生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究	褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)
低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解	郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)
水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价	陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)
城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征	许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)
不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价	佟瑞鹏,张磊(663)
家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价	佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)
北京市 PM _{2.5} 时空分布特征及其与 PM ₁₀ 关系的时空变异特征	杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)
小型池塘水-气界面 CH ₄ 冒泡通量的观测	张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)
中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险	王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)
铁岭市河流氮素时空分布及源解析	杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)
基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征	刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)
宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价	徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)
巢湖水体可溶性重金属时空分布及污染评价	吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)
广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性	蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)
内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制	郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)
河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程	徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)
降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析	刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)
城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系	梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)
三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征	张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)
基于污染评价的地下水中优控污染物筛选	赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)
硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响	陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)
活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能	孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)
三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制	马福臻,周少奇,刘泽琚,支亮亮,周璇(828)
MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制	许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)
污水厂二级出水中难凝有机物的臭氧化特性	侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)
染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测	孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)
污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试	李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)
间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响	刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)
好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响	李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)
处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻	蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)
基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价	姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)
西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价	刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)
开封城市土壤磷素组成特征及流失风险	白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)
电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价	尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)
上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价	孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)
四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征	迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)
硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控	李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)
电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例	严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

某典型石油化工园区冬季大气中 VOCs 污染特征

毛瑶^{1,2}, 李刚³, 胡天鹏², 郑煌², 安艺伟¹, 闵洋¹, 邢新丽², 祁士华^{1,2*}

(1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 3. 克拉玛依市环境科研监测中心站, 克拉玛依 834000)

摘要: 利用 TH-300B 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)在线监测系统于 2014 年 12 月~2015 年 2 月对我国某石油化工园区的 VOCs 进行连续在线监测. 分析了其组成特征、时间变化特征、来源以及光化学活性特征. 结果表明, 研究区冬季大气中 VOCs 的混合体积分数较高, 烷烃占据主导地位, 占 TVOCs 的 86.73%; TVOCs、烷烃、烯烃、芳香烃的昼夜变化特征均表现为夜间高而白天低, 且烷烃、烯烃的变化与 TVOCs 较为一致. 利用主成分分析-多元线性回归(PCA-MLR)模型解析得到 5 个因子, 分别表征燃料挥发源、工业排放源、汽油车尾气 and 植物排放混合源、柴油车尾气排放源和燃料燃烧源, 其贡献率分别为 60.02%、8.50%、2.07%、12.21%、17.20%. 利用 Propy-equiv 法和 MIR 法计算得出该研究区冬季大气中各类 VOCs 对臭氧生成的相对贡献率的大小均表现为烷烃>烯烃>芳香烃, 其中环戊烷、正丁烷和 1-戊烯的贡献率较高, 气团光化学年龄较长.

关键词: 石油化工; 组成特征; 变化特征; 来源解析; 反应活性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0525-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707049

Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park

MAO Yao^{1,2}, LI Gang³, HU Tian-peng², ZHENG Huang², AN Yi-wei¹, MIN Yang¹, XING Xin-li², QI Shi-hua^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 3. Karamay Environmental Monitoring Center Station, Karamay 834000, China)

Abstract: Concentrations of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air of a typical petrochemical industry park were measured using an on-line monitor (TH-300B) from December 2014 to February 2015. The composition, temporal variations, sources, and photochemical reactivity of VOCs were analyzed. Alkanes were the most abundant VOC species and contributed to 86.73% to total VOC concentrations in winter. Concentrations of TVOCs, alkanes, alkenes, and aromatic hydrocarbons were high at night and low during the day. The changes in alkane and alkene concentrations were consistent with those in TVOC concentrations. Using principal component analysis and multiple linear regression (PCA - MLR) in combination, five sources of VOCs were identified; fuel evaporation, industrial emissions, a mix of gasoline vehicle exhaust and plant emissions, diesel vehicle exhaust emissions, and fuel combustion with contributions of 60.02%, 8.50%, 2.07%, 12.21%, and 17.20%, respectively. Propylene-equivalent concentration (Propy-Equiv) and maximum incremental reactivity (MIR) method were used to calculate the contributions of VOCs measured in the study area to ozone production. Alkanes contributed most to ozone production followed by alkenes and aromatic hydrocarbons. The contribution rate of cyclopentane, n-butane, and 1-pentene were higher owing to their long photochemical age in the study area.

Key words: petrochemical industry; composition characteristics; variation characteristics; source apportionment; reaction activity

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是指在 25℃ 时蒸气压大于 133.32 Pa, 沸点为 50~260℃ 的一类化合物^[1], 多具有光化学反应活性, 是光化学烟雾和二次气溶胶的重要前体物, 可对生态系统造成严重危害^[2]. 此外, 城市空气中某些 VOCs 对人体健康存在较严重威胁, 其中苯、氯乙烯和 PAHs 已被证实为致癌物质^[3,4]. 大气中的 VOCs 主要来源于人为排放源, 大多为石化相关产业的生产过程、产品消费行为及机动车尾气排放等. 有研究表明^[5], 城市大气中 VOCs 主要来源于

机动车尾气排放, 而石化地区大气中的 VOCs 则几乎全部来源于工业排放. 我国对 VOCs 的研究主要集中于北京^[6]、上海^[7]、广州^[8]、南京^[9]等较发达城市, 而对石油化工等工业区的研究较少. 因此, 为弥补国内关于石油化工地区大气中 VOCs 的研究

收稿日期: 2017-07-07; 修订日期: 2017-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(2015053079); 盆地水文过程与湿地生态恢复创新基地开放课题项目(BHWR201503A)

作者简介: 毛瑶(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: maoyao1065@163.com

* 通信作者, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

的不足,本文选取我国西北某典型的石油化工园区为研究对象,以期对石油化工地区大气中 VOCs 的防治工作的开展提供科学借鉴。

本研究区是我国重要的石油石化基地,是世界石油石化产业的聚集区,油气资源丰富。据统计,该地区 2012 年原油年产量为 1.10×10^7 t,天然气年产量为 3.10×10^9 m³。本研究选取了该地区的一个典型的石油化工园区,利用快速连续在线自动监测系统对其冬季大气中的 VOCs 特征进行高分辨监测,旨在研究:① 该园区冬季大气中 VOCs 的种类和组成特征;② VOCs 的时间变化特征并对其进行源解析;③ 对 VOCs 的光化学反应活性进行评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采用 TH-300B(武汉天虹)大气挥发性有机物监测系统对 2014 年 12 月至 2015 年 2 月研究区冬季大气环境中 VOCs 进行分辨率为 2 h 的连续在线观测。该系统是集自动采样、富集和分析功能于一体的挥发性有机物分析系统。环境大气通过采样系统采集后,进入浓缩系统,在超低温(−150℃)条件下,大气中的挥发性有机物在空毛细管捕集柱中被冷冻捕集,然后快速加热至 100℃ 进行解析,C2~C4 的 VOCs 由 FID 检测器检测,其他的 VOCs 则由 MS 检测器检测。该系统同时配套自动反吹和自动标定系统,可检测 C2~C12 共 98 种挥发性有机物,包括 57 种非甲烷碳氢化合物、13 种含氧(氮) VOCs 和 28 种卤代烃。

1.2 质量控制与保证

为保证数据的准确性和有效性,采用日校准和月标定进行质量控制与保证,其中每天 00:00 进行日校准(美国 Spectra Gases, VOC 标气,体积分数 4.00×10^{-9})。月标定用 EPA 的 PAMS 标准气体(美国 Spectra Gases, PAM 标气,体积分数 4.00×10^{-9}),采用 5 点校准法,其浓度分别为 0.8×10^{-9} 、 1.6×10^{-9} 、 2.4×10^{-9} 、 3.2×10^{-9} 、 4×10^{-9} ,共得到 56 种标准曲线,相关系数(R^2)在 0.9985~0.9998 之间。试验过程中,浓度超过方法检测限 10 倍的样品重复检测 2 次以上,目标化化合物的相对偏差 $\leq 15\%$,确保仪器的重现性。

1.3 VOCs 化学活性评价

结合实测数据,分别采用最大增量活性浓度(maximum incremental reactivity, MIR)、丙烯等效浓度(Propy-Equiv)两种方法分析该地区冬季大气

中 VOCs 的光化学反应活性,计算公式见式(1)和式(2)。

$$\text{OFP}_i = \text{VOC}_i \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

$$\text{Propy-Equiv}(i) = \text{VOC}_i \times K_{\text{OH}}(\text{VOC}_i)/B_{\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6) \quad (2)$$

式中, OFP_i 和 VOC_i 分别为种类 i 的 VOC 的臭氧生成潜势和体积浓度; MIR_i 为种类为 i 的 VOCs 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数,参考 Carter 等^[1]的研究结果。 $\text{Propy-Equiv}(i)$ 为种类 i 的丙烯等效体积分数, $K_{\text{OH}}(\text{VOC}_i)$ 是某一种 VOCs 物种与 OH 自由基反应的速率常数; $B_{\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6)$ 是丙烯与 OH 自由基的反应速率常数。VOCs 各物种与 OH 自由基的反应速率常数采用 Atkinson^[10]的研究。

2 结果与讨论

2.1 冬季大气中 VOCs 组成特征

研究区冬季大气中主要 VOCs 物种体积分数和组成特征分别如图 1 和表 1 所示。由图 1 可知,研究区冬季大气环境中 VOCs 以烷烃为主,占 TVOCs 的 86.73%,其次为烯烃(5.80%),乙炔(4.94%)和芳香烃(2.53%)。研究区冬季大气中烷烃平均体积分数为 185.00×10^{-9} ,变化范围为 22.39×10^{-9} ~ 469.74×10^{-9} ,且烷烃中主要物种有乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷,平均体积分分数分别为 62.74×10^{-9} 、 28.59×10^{-9} 、 18.51×10^{-9} 、 22.53×10^{-9} 、 12.20×10^{-9} 。烯烃平均体积分分数为 12.36×10^{-9} ,变化范围为 4.43×10^{-9} ~ 30.50×10^{-9} ,其中乙烯、丙烯体积分分数较高,分别为 2.82×10^{-9} 、 2.02×10^{-9} ;乙炔平均体积分分数为 10.55×10^{-9} ,变化范围为 0.17×10^{-9} ~ 32.05×10^{-9} ;芳香烃平均体积分分数为 5.40×10^{-9} ,变化范围为 1.24×10^{-9} ~ 16.23×10^{-9} ,其中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、苯乙烯体积分分数较高,分别为 1.87×10^{-9} 、 1.39×10^{-9} 、 0.30×10^{-9} 、 0.69×10^{-9} 、 $0.32 \times$

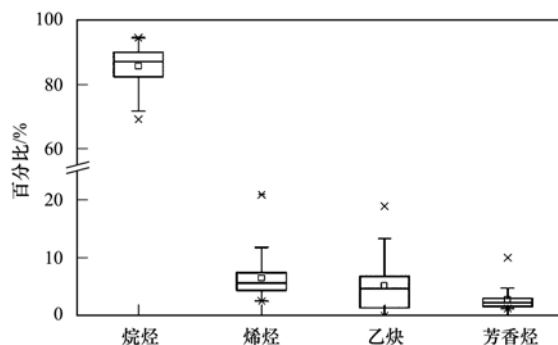


图 1 研究区 VOCs 组成特征

Fig. 1 Composition of VOCs in study area

10⁻⁹. 由于研究区为我国重要的石油化工区, 因此 大气中 VOCs 烷烃类占据主导地位.

表 1 VOCs 在线监测体积分数及其最大臭氧生成潜势体积分数和丙烯等效体积分数

Table 1 Online monitoring and maximum incremental reactivity and propy-equivalent concentrations of VOCs							
化合物	体积分数 × 10 ⁻⁹	OFP × 10 ⁻⁹	Propy-equiv × 10 ⁻⁹	化合物	体积分数 × 10 ⁻⁹	OFP × 10 ⁻⁹	Propy-equiv × 10 ⁻⁹
乙烷	62.74	15.68	0.60	正十一烷	0.18	0.07	0.08
丙烷	28.59	13.73	1.20	正十二烷	0.81	0.31	0.41
异丁烷	18.51	22.39	1.51	乙炔	10.55	18.95	—
正丁烷	22.53	22.98	2.04	乙烯	2.82	5.27	0.92
异戊烷	12.52	17.28	1.73	丙烯	2.02	20.88	2.04
正戊烷	11.48	11.94	1.74	反式-2-戊烯	0.17	1.46	—
正己烷	3.90	3.82	0.78	异戊二烯	0.08	0.75	0.32
甲基环戊烷	1.41	3.94	—	苯	1.87	0.79	0.09
环己烷	1.54	1.97	0.41	甲苯	1.39	3.75	0.30
正庚烷	1.64	1.33	0.43	乙苯	0.30	0.81	0.08
甲基环己烷	1.70	3.06	0.63	间/对-二甲苯	0.69	5.09	0.49
正辛烷	0.80	0.48	0.25	邻-二甲苯	0.19	1.23	0.10
正癸烷	0.19	0.09	0.08	苯乙烯	0.32	0.71	0.72

表 2 为研究区与国内外其他地区大气中 VOCs 主要成分的体积分数对比. 从中可知, 研究区冬季环境空气中 TVOCs 平均体积分数为 213.30 × 10⁻⁹, 高于深圳 (67.10 × 10⁻⁹)^[11]、悉尼 (98.30 × 10⁻⁹)^[12]、北京 (25.58 × 10⁻⁹)^[13] 等城市地区, 约是南京 (115.80 × 10⁻⁹)^[14] 大气中 TVOCs 体积分数的 2 倍; 与石油化工园区相比, 本研究区 VOCs 含量约是休斯顿 (119.00 × 10⁻⁹)^[15]、我国北方某炼油厂 (100.00 × 10⁻⁹)^[16] 以及上海某化工厂 (62.23 × 10⁻⁹)^[17] 等石油化工区 TVOCs 体积分数的 2 倍. 除体积分数不同, 其组成特征也存在较大差异. 有

研究表明, 城市环境大气中 VOCs 占比最高的为苯系物且稳定存在, 主要来源是机动车尾气^[18]; 而石油化工工业排放的 VOCs 成分中, 以烷烃 (乙烷、丙烷、丁烷、正己烷等)、苯、甲苯、二甲苯为主^[19]. 如表 2 所示, 城市地区主要为甲苯等苯系物, 而石油化工区主要为乙烷、丙烷等烷烃. 研究区冬季大气中 VOCs 主要成分为 C₃ ~ C₈ 化合物, 与 Wadden 等^[19] 的研究结果较为一致; 其组成特征与我国北方某石化炼油厂以及休斯顿的较为相似, 因此可初步判断本研究区大气中 VOCs 含量较高可能与石油开采、运输、存储等过程中的挥发及泄漏有较大关系.

表 2 研究区与其他地区大气中 VOCs 的主要物种体积分数 × 10⁻⁹

Table 2 Volume fraction of main VOC species in ambient air at the study site and other areas × 10 ⁻⁹								
项目	深圳	悉尼	南京	北京	上海	休斯顿	某石化炼油厂	本研究
乙烷	—	7.50	7.54	5.25	0.65	12.41	—	62.74
丙烷	4.38	5.90	3.53	3.56	0.04	16.81	—	28.59
正丁烷	4.08	7.50	1.64	—	14.10	9.22	—	22.53
异丁烷	2.84	4.70	1.61	4.01	10.10	13.32	13.40	18.51
正戊烷	—	5.00	0.90	—	2.42	4.61	—	11.48
乙炔	—	10.10	5.07	3.81	—	—	—	10.55
乙烯	—	12.50	6.23	4.19	10.40	—	—	2.82
丙烯	1.80	—	2.41	—	18.80	—	31.40	2.02
异戊二烯	0.70	—	0.75	—	1.48	—	—	0.08
苯	2.23	2.60	3.21	1.12	0.55	2.01	6.70	1.87
甲苯	10.40	8.90	2.61	2.07	15.40	5.57	4.80	1.39
乙苯	2.76	1.30	1.79	—	0.53	1.31	1.00	0.30
苯乙烯	—	—	0.38	—	0.17	2.37	—	0.32
TVOCs	67.10	98.30	115.80	25.58	62.23	119.00	100.00	213.30

2.2 冬季大气中 VOCs 的时间变化特征

图 2、图 3 为研究区大气中 TVOCs 和风速逐日变化趋势及每月 (2014 年 12 月、2015 年 1 月、2015

年 2 月) 各烃类的组成情况. 由图 2 可知, 各烃类的组成随月份的不同而存在较明显差异, 特别是烷烃及乙炔, 2015 年的 1 月、2 月较 2014 年 12 月,

乙炔的体积分数有所上升,这可能与冬季采暖增加导致燃煤量增加有关^[20];2015年的2月与1月相比,各烃类体积分数均有所增加,这可能与2月温度较低且风速保持在 $1.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 而不利于污染物的扩散有关.该研究区大气中冬季TVOCs体积分数的月平均值高达 237.37×10^{-9} ,高于某工业区大气中春季(79.50×10^{-9})和夏季(149.1×10^{-9})TVOCs^[21],可能是由于冬季气温较低且风速较小,不利于污染物扩散而使得VOCs积累.本研究中,TVOCs与风速无显著相关性,但有研究指出风速对VOCs的积累有一定的影响.如图3所示,该研究区在2014年12月8日TVOCs突然出现低值,体积分数低至 30.50×10^{-9} ,与前后两天相比,不足其一半;从风速来看,该天风速高达 $5.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,此时大气湍流加强,VOCs在湍流混合作用下,逐渐扩散稀释;当风速降至 $1.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,TVOCs体积分数慢慢上升,这与刘泽常等^[22]对济南市VOCs污染特征研究得出的结论是一致的.

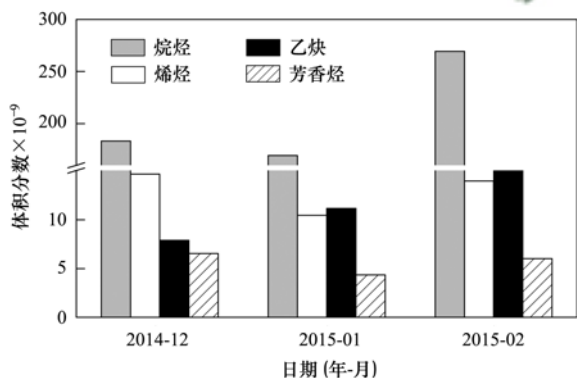


图2 研究区大气中VOCs组成情况月变化

Fig. 2 Composition of VOCs in the atmosphere in study area

监测期间VOCs逐时变化趋势如图4所示.从

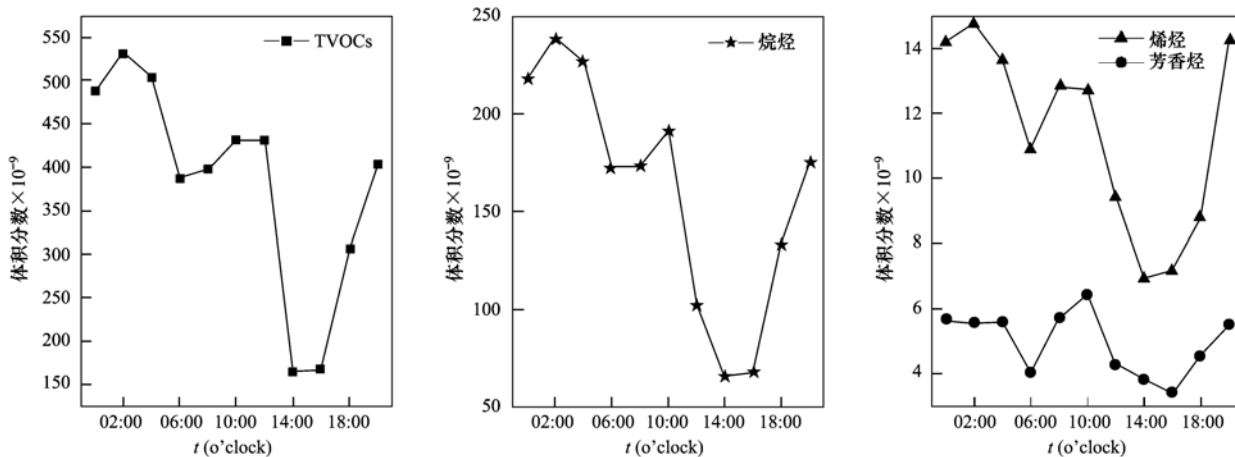


图4 研究区TVOCs及各烃类逐时变化趋势

Fig. 4 Diurnal variations in TVOCs and different groups in study area

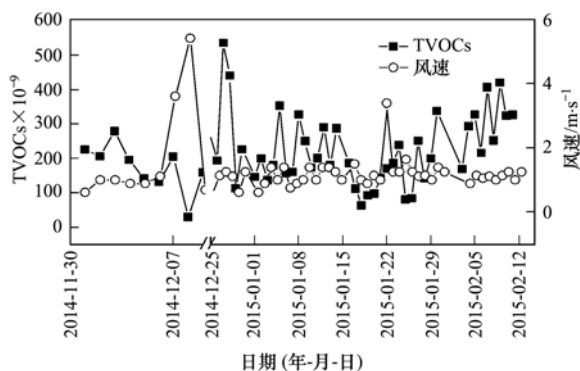


图3 研究区TVOCs和风速的逐日变化趋势

Fig. 3 Daily variations in TVOCs and wind speed in study area

中可知,烷烃、烯烃和芳香烃的日变化趋势均呈“双峰双谷”型,即有两个极大值、两个极小值.在02:00左右,有一个极大值,这可能是因为污染源排放加强,且夜晚温度较低,光化学作用减弱,从而VOCs的消耗减少;在06:00左右出现一个极小值,可能是由于污染源排放减少;而在08:00~10:00,大气中的VOCs含量又逐渐上升,这可能与早高峰期间机动车汽车尾气排放增加有关;在14:00~16:00左右,达到一天最小值,因为这一时间段是一天中气温最高、太阳辐射最强的阶段,大气中光化学反应强,不断消耗VOCs而使得其含量降低^[5].烷烃、烯烃与TVOCs的变化较一致,最大值均出现在02:00左右,这说明工厂偷排对该研究区大气中VOCs的贡献较大,而芳香烃的最大值出现在10:00左右,与上班高峰期时间一致,说明芳香烃最大值的出现主要与早高峰机动车尾气排放增加有关.研究区VOCs逐时变化显著,各烃类体积分数均呈现出夜间00:00~06:00高于白天12:00~16:00的趋势,可能的原因是:①该研究区夜间较白天严重,存在夜间偷排现象;②夜间气温较

低,不利于污染物的扩散^[23];③ 夜间光化学反应较弱,消耗减少.

2.3 来源解析

本研究共在线监测 56 种 VOCs,综合考虑数据完整性及物质种类和浓度,选取其中的 26 种进行源解析,这 26 种物质的体积分数约占 TVOCs 体积分数的 86.60%,基本可包含研究区整体状态.

本研究选取主成分分析-多元线性回归法 (principal component analysis-multiple linear

regression, PCA-MLR) 进行源解析,该方法广泛应用于 VOCs 的源解析研究中^[24],其核心是用较少的互相独立的因子反映原有变量的绝大部分信息,PCA-MLR 模型的具体应用可参见文献[25]. 采用 Spass 22.0 软件对这些主要 VOCs 物种进行分析,统计检验量 KMO =0.765,适合做因子分析,利用最大方差正交旋转法,按照特征值 >1 的提取原则进行因子分析,共提取出 5 个因子,方差累积贡献率达 90.42%,符合主成分分析的要求. 各组分的因子载荷如表 3 所示.

表 3 研究区大气中 VOCs 因子分析

Table 3 Factor analysis for VOCs in ambient air of study area					
VOCs 物种	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
乙烷	0.922				
丙烷	0.937				
异丁烷	0.926				
正丁烷	0.955				
异戊烷	0.925				
正戊烷	0.965				
正己烷	0.967				
甲基环戊烷	0.855				
环己烷	0.924				
正庚烷	0.957				
甲基环己烷	0.895				
正辛烷	0.843				
正癸烷				0.812	
正十一烷				0.865	
正十二烷				0.718	
乙烯					0.734
丙烯			0.870		
乙炔					0.897
反式-2-戊烯			0.851		
异戊二烯			0.845		
苯		0.895			
甲苯		0.943			
乙苯		0.780			
间/对-二甲苯	0.631				
邻-二甲苯	0.600				
苯乙烯		0.617			
方差贡献率/%	44.379	14.672	13.029	10.741	7.600
累计方差贡献率/%	44.379	59.050	72.080	82.820	90.421

由表 3 可看出研究区冬季大气 VOCs 可大致归纳为 5 种来源. 因子 1 中贡献率较高的物种有乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷等低碳烷烃, Barletta 等^[26]指出乙烷、丙烷和丁烷多与液化石油气 (LPG) 和天然气 (NG) 的泄漏及挥发有关,而异戊烷是典型的汽油挥发示踪剂^[27~29],该研究区是我国重要的油气基地,可一次性加工 1.10×10^7 t 的原油,因此可将因子 1 归为燃料挥发源. 因子 2 中贡献率较大的物种有苯、甲

苯、乙苯等. 苯主要来自于汽车尾气的排放,而甲苯、乙苯等苯系物主要来自工业排放、溶剂和燃料的泄漏以及汽车尾气排放^[30]. 当 B/T 比值接近 0.5 时,表明主要来源是机动车尾气排放;而当 B/T 远大于 0.5 时,则表明其主要来源于工业排放^[31]. 本研究中 B/T 特征比值为 1.35,表明苯系物主要来自工业排放,因此可将因子 2 归为工业排放源. 因子 3 中贡献率较大的物种有异戊二烯、丙烯、反式-2-戊烯. 异戊二烯主要来源于植物排放和汽油车尾

气排放^[14,29,31], 丙烯主要来源于石油液化气挥发和汽油车尾气排放^[32], 反式-2-戊烯主要来源于汽油挥发和汽油车尾气排放^[33], 由于冬季研究区气温较低挥发源贡献较小, 其主要受汽油车尾气排放影响; 异戊二烯呈现双峰变化, 在午后达到最大峰值, 表明其也受植物排放影响, 因此可将因子 3 归为汽油车尾气和植物排放混合源. 因子 4 中贡献率较大的物种主要为癸烷、十一烷、十二烷. 有研究表明^[33], 癸烷、十一烷、十二烷等正构烷烃主要来源于柴油车排放和沥青的使用, 研究区为石油化工区, 有较多运输石化产品的重型柴油车, 其尾气排放对大气中 VOCs 的贡献不可忽视, 而由于冬季挥发作用较弱, 沥青挥发带来的影响较小, 因此可将因子 4 归结为柴油车尾气排放源. 因子 5 中贡献率较大的物种为乙烯、乙炔. Barletta 等^[26]和 Chiang 等^[34]指出乙炔多和燃烧过程有关, Barrefors 等^[35]也指出乙烯、乙炔是燃料燃烧的主要产物, 因此可将因子 5 归为燃料燃烧源.

图 5 是 PCA-MLR 解析出的各类污染源对 VOCs 体积分数的贡献率, 从中可知, 燃料挥发源、工业排放源、汽油车尾气和植物排放混合源、柴油车尾气排放源、燃料燃烧源的贡献率分别为 60.02%、8.50%、2.07%、12.21%、17.20%. 其中, 该地区大气中对 VOCs 贡献最大的源是燃料挥发源, 其次是燃料燃烧源. 这可能与观测点所在地为石油化工园区有关, 也进一步反映了该地区石油工业发达程度.

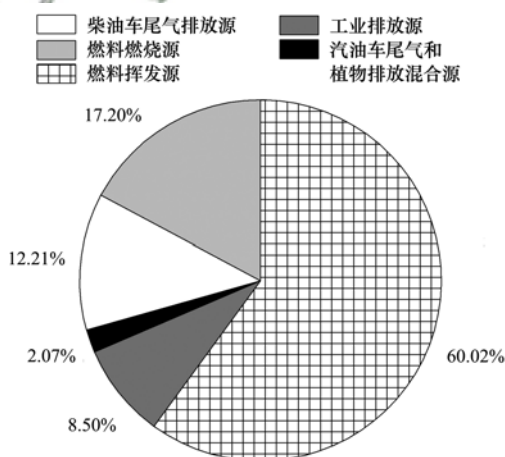


图 5 研究区大气中 VOCs 的来源贡献率

Fig. 5 Contribution of various sources to VOCs in ambient air in the study area

2.4 光化学反应活性特征

大气光化学反应是 VOCs 消耗的重要途径, 该过程 VOCs 对 OH 的消除及 O_3 的形成有重要贡献.

利用 Propy-equiv 法和 MIR 法计算得出该研究区冬季大气中 VOCs 各组分对臭氧生成的贡献率的大小均表现为烷烃 > 烯烃 > 芳香烃, 两种方法计算出的贡献率排名前三的物质均为环戊烷 (7.15%、10.46%)、1-戊烯 (17.35%、10.37%)、正丁烷 (6.28%、8.21%). 二者之间的不同之处在于, 由 MIR 法计算出的烷烃的贡献率高于利用 Propy-equiv 法计算出的贡献率, 这是因为 Propy-equiv 法忽略了过氧自由基与 NO 之间的反应, 从而低估了一些化学反应活性较高的 VOC. 该研究区内烷烃的贡献率高于烯烃、芳香烃, 即使某些烯烃和芳香烃的光化学反应活性更高, 但由于研究区为石油化工区的特殊性, 烯烃、芳香烃的体积分数远低于烷烃, 因此烷烃对臭氧生成的贡献率仍然占主导地位.

光化学年龄是反映携带污染物的气块暴露在 OH 自由基等氧化剂中发生反应程度的一种指标, 与污染物排入空气的时间和输送路径上 OH 自由基等氧化剂的浓度有关^[36]. 通常采用来源相似但光化学寿命差异较大的两类物种的环境浓度比值作为评价气团老化程度的指标, 常用的有甲苯与苯、间/对-二甲苯与乙苯的比值^[2,11]. 本研究选用间/对-二甲苯与乙苯的比值作为评价指标来评价该研究区气团的老化程度. 间/对-二甲苯和乙苯具有相似的来源, 但间/对-二甲苯的活性强于乙苯, 因此随着大气中光化学反应的发生不断被消耗, 从而二者的比值会逐渐减小, 比值越小, 则说明该气团经历的化学进程较长, 老化程度高, 离排放源较远. 由图 6 可知, 该研究区冬季大气中间/对-二甲苯与乙苯的比值为 1.51. 北京城区和郊区的间/对-二甲苯与乙苯的比值分别为 1.60 和 1.14^[35]. 与之相比, 该研究区冬季气团的老化程度高于北京城区而低于北京郊区, 且气团的光化学年龄较长. Liu 等^[37]的研究发现, 当苯/甲苯 (B/T) > 0.4、二甲苯/苯 (X/

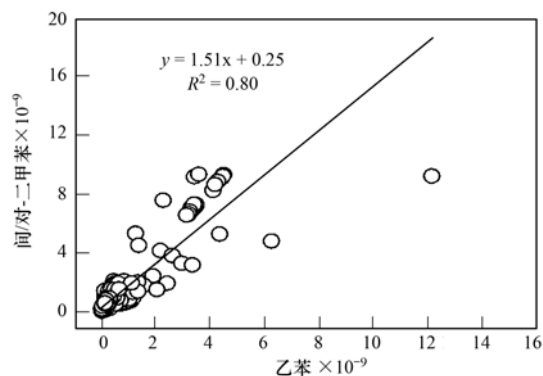


图 6 研究区间/对-二甲苯与乙苯散点图

Fig. 6 Ratio of *m/p*- xylene to ethylbenzene in the study area

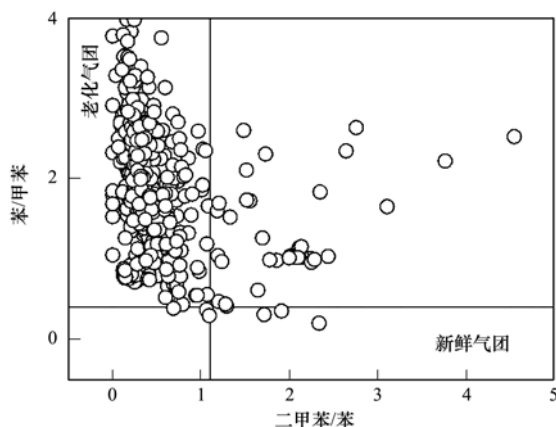


图7 研究区苯/甲苯与二甲苯/苯比值散点图

Fig. 7 Ratios of benzene-to-methylbenzene and xylene-to-benzene in the study area

B) <1.1 时表示气团老化. 由图 7 可以看出, 该研究区冬季大气气团老化程度高, 与用间/对-二甲苯与乙苯的比值法得出的结果一致, 可由此推断该研究区 VOCs 含量较高的原因之一可能是 VOCs 的积累.

3 结论

(1) 研究区冬季大气 VOCs 与其他地区相比, 其混合体积分数和组成特征差异较大, 平均混合体积分数为 213.30×10^{-9} , 其中主要成分为烷烃, 体积分数为 185.00×10^{-9} , 占 TVOCs 的 86.73%.

(2) 研究区冬季大气 VOCs 具有夜间高而白天低的逐时变化特征, 烷烃、烯烃、芳香烃均呈“双峰双谷”的变化趋势, 下午 14:00~16:00 左右, 由于该段时间温度高、太阳辐射强, 光化学作用强, 消耗 VOCs 多, 因此 TVOCs 在此时达到一天的最小值, 且风速对 VOCs 的积累有一定的影响.

(3) 根据 PCA 模型解析, 共得出 5 个因子, 分别为燃料挥发源、工业排放源、汽油车尾气 and 植物排放混合源、柴油车尾气排放源和燃料燃烧源, 贡献率分别为 60.02%、8.50%、2.07%、12.21%、17.20%, 其中燃料挥发源的贡献率最大, 这可能与监测点所在地为石油化工区有关, 也进一步反映了该地区石油工业发达程度.

(4) 利用 Propy-equiv 法和 MIR 法计算得出该研究区冬季大气中各类 VOCs 的相对贡献率的大小均表现为烷烃 > 烯烃 > 芳香烃, 其中环戊烷、正丁烷和 1-戊烯的贡献率较高. 通过比值法发现研究区气团光化学年龄较长, 气团老化程度较高.

参考文献:

[1] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile

organic compounds[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1994, 44(7): 881-899.

[2] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O_3 与 SOA 的生成潜势[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2246-2255.

Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Effect of VOCs on O_3 and SOA formation potential during the combined pollution process in Guangzhou Panyu atmospheric composition station [J]. Environmental Science, 2017, 38(6): 2246-2255.

[3] Smith M T, Zhang L P. Biomarkers of leukemia risk: benzene as a model[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106(S4): 937-946.

[4] Sponring A, Filipiak W, Ager C, *et al.* Analysis of volatile organic compounds (VOCs) in the headspace of NCI-H1666 lung cancer cells[J]. Cancer Biomarkers, 2011, 7(3): 153-161.

[5] 高松, 崔虎雄, 伏晴艳, 等. 某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4094-4102.

Gao S, Cui H X, Fu Q Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs of high pollution process at chemical industrial area in winter of China[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4094-4102.

[6] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1438-1443.

Sun J, Wang Y S, Wu F K, *et al.* Concentration and change of VOCs in summer and autumn in Tangshan[J]. Environmental Science, 2010, 31(7): 1438-1443.

[7] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 926-934.

Cai C J, Geng F H, Yu Q, *et al.* Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(5): 926-934.

[8] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4558-4564.

Li L, Li H, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China [J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4558-4564.

[9] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 976-986.

Lin X, Zhu B, An J L, *et al.* Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing[J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 976-986.

[10] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.

[11] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2140-2148.

Zhu S F, Huang X F, He L Y, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen[J]. China Environmental Science, 2012, 32(12): 2140-2148.

[12] Nelson P F, Quigley S M. Nonmethane hydrocarbons in the

- atmosphere of Sydney, Australia[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, **16**(10): 650-655.
- [13] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析[J]. *中国科学院大学学报*, 2014, **31**(3): 329-336.
- Luo D T, Gao J, Wang S L, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn in Beijing[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2014, **31**(3): 329-336.
- [14] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [15] Leuchner M, Rappenglück B. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(33): 4056-4067.
- [16] 程水源, 李文忠, 魏巍, 等. 炼油厂分季节 VOCs 组成及其臭氧生成潜势分析[J]. *北京工业大学学报*, 2013, **39**(3): 438-444, 465.
- Cheng S Y, Li W Z, Wei W, *et al.* Refinery VOCs Seasonal composition and analysis of ozone formation potential[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, **39**(3): 438-444, 465.
- [17] 裴冰, 刘娟, 孙焱婧. 某化学工业区挥发性有机物组成特征及大气化学反应活性[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, **23**(S1): 1-6, 23.
- Pei B, Liu J, Sun Y J. The composition and chemical reactivity of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a certain chemical industry park[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, **23**(S1): 1-6, 23.
- [18] 魏恩棋, 时庭锐, 李利荣, 等. 天津市大气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. *中国环境监测*, 2010, **26**(4): 4-8.
- Wei E Q, Shi T R, Li L R, *et al.* The Composition and distribution of VOCs in the atmosphere of Tianjin[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2010, **26**(4): 4-8.
- [19] Wadden R A, Scheft P A, Uno I. Receptor modeling of VOCs—II. Development of VOC control functions for ambient ozone[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(15): 2507-2521.
- [20] 韩朴. 2014 年中国主要大气污染物时空特征分析[D]. 西宁: 青海师范大学, 2015. 38-46.
- [21] 郑任轩, 陈康兴, 林渊淙, 等. 高雄市某工业区大气中 VOCs 特征与来源解析[A]. 见: 中国环境科学学会, 中国环境科学学会学术年会论文集(2015)[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015. 4947-4953.
- [22] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3656-3661.
- Liu C Z, Zhang F, Hou L J, *et al.* Pollution characteristics of VOCs in ambient air of Ji'nan city in summer[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(10): 3656-3661.
- [23] 郑佳俊, 林启灿, 袁中新, 等. 大气边界层中 VOCs 层化分布与逆温现象之相关性探讨[A]. 见: 十一届全国气溶胶会议暨第十届海峡两岸气溶胶技术研讨会摘要集[C]. 武汉: 武汉大学出版社, 2013. 148.
- [24] Rösch C, Kohajda T, Röder S, *et al.* Relationship between sources and patterns of VOCs in indoor air[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, **5**(1): 129-137.
- [25] 边璐, 李田, 侯娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源[J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- Bian L, Li T, Hou J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(10): 3840-3846.
- [26] Barletta B, Meinardi S, Rowland S F, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [27] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(1): 174-183.
- [28] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27): 4551-4560.
- [29] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, **39**(4): 507-511.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [30] Wang J L, Wang C H, Lai C H, *et al.* Characterization of ozone precursors in the pearl river delta by time series observation of non-methane hydrocarbons[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6233-6246.
- [31] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in south China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3281-3288.
- [32] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5): 757-763.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [33] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [34] Chiang P C, Chiang Y C, Chang E E, *et al.* Characterizations of hazardous air pollutants emitted from motor vehicles[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1996, **56**(1-4): 85-104.
- [35] Barrefors G, Petersson G. Volatile hydrocarbons from domestic wood burning[J]. *Chemosphere*, 1995, **30**(8): 1551-1556.
- [36] 葛宝珠, 徐晓斌, 林伟立, 等. 上甸子本底站臭氧生成效率的观测研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1444-1450.
- Ge B Z, Xu X B, Lin W L, *et al.* Observational study of ozone production efficiency at the Shangdianzi regional background station[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(7): 444-450.
- [37] Liu P W G, Yao Y C, Tsai J H, *et al.* Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **398**(1-3): 154-163.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing	 HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province	 YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors	 JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	 TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing	 YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China	 WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis	 LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China	 LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter	 ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/CAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils	 LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)