

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.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM_{2.5} 分布格局演变及其影响因素 黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)

中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析 方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)

阳泉市秋冬季 PM_{2.5} 化学组分及来源分析 王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)

泰安市夏季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源 衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)

黄山秋季大气颗粒物理化特性 卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)

北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性 曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)

淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)

鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析 付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)

浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数 滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)

基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征 王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)

薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征 牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘杰, 甄莹莹, 祁士华 (1107)

精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法 叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)

2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估 施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)

中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势 庞莉莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)

京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单 韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)

在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测 王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵奎乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)

参数选取对畜禽养殖业大气气排放的影响: 以长三角地区为例 张琪, 黄凌, 殷可佳, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)

乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析 吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)

长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征 李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)

伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素 刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹翔, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)

城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)

基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例 王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)

黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素 梁晓文, 邵田田, 王涛 (1217)

人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析 温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)

滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)

太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征(1997~2017年) 杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)

汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系 薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)

盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价 王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 吴向阳 (1265)

三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量 陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)

化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响 罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)

利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)

茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)

3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性 王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)

新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附 徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)

三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险 方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)

固城湖及出入河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估 阙可聪, 谷孝涛, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)

衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)

北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估 张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)

基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性 马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)

PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性 王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)

中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化 付昆明, 杨宗玥, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)

抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响 代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 沈根祥, 胡双庆 (1401)

多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验 张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志诚, 曹思雨 (1409)

剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响 邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)

硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响 何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)

工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析 李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)

耕地土壤重金属健康风险空间分布特征 姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)

黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析 赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)

不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响 李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)

红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征 章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)

有机肥与无机肥配施对潮土 N₂O 排放的影响 孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)

冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系 王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)

钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)

桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应 方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)

外源亚精胺对 As⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响 刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩甘, 刘玉荣, 胡红青 (1505)

《环境科学》征订启事(1024) 《环境科学》征稿简则(1092) 信息(1226, 1264, 1417)

2017年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估

施晓雯^{1,2}, 戈逸峰^{1,2}, 张玉婵^{1,2}, 马嫣^{1,2}, 郑军^{1,2*}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 本研究于2017年4月在江苏省常州市环境监测中心使用一套基于湿化学法的仪器对大气中的 HONO 进行了实时在线观测, HONO 浓度范围在 $0.2 \sim 13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均值为 $(2.9 \pm 2.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 同时, 对 O_3 、HCHO、VOCs、光解频率以及气象参数进行了同步监测. 利用 MCM 箱体模式模拟得到白天 $\cdot\text{OH}$ 浓度最大值范围在 $1.0 \times 10^6 \sim 1.4 \times 10^7$ 个 $\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间. 同时结合观测结果与模式模拟结果计算了 HONO、 O_3 、HCHO 和 H_2O_2 的光解以及烯烃臭氧化反应对 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 定量表征大气氧化性, 揭示了这5种来源对大气氧化能力的影响: 整体上 O_3 光解 (46.4%) > HONO 光解 (41.1%) > 烯烃臭氧化反应 (10.9%) > HCHO 光解 (1.5%) > H_2O_2 光解 (0.1%); 清晨时 HONO 光解对 $\cdot\text{OH}$ 生成起主要作用, 之后随着 O_3 浓度的增加, O_3 光解对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献占主导地位; 在 17:00 之后, 由于太阳光解频率显著降低, 烯烃臭氧化反应对 $\cdot\text{OH}$ 生成有主要贡献; 甲醛与过氧化氢的光解对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献可忽略.

关键词: 亚硝酸; 大气氧化能力; 氢氧自由基生成速率; 异相化学

中图分类号: X131.1; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1123-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909032

HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017

SHI Xiao-wen^{1,2}, GE Yi-feng^{1,2}, ZHANG Yu-chan^{1,2}, MA Yan^{1,2}, ZHENG Jun^{1,2*}

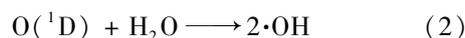
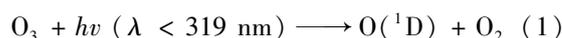
(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: HONO measurement was conducted using a wet-chemistry-based method at the Changzhou Environmental Monitoring Center in April 2017. HONO ranged from $0.2\text{--}13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ with an average of $(2.9 \pm 2.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. O_3 , HCHO, volatile organic compounds, photolysis frequency, and meteorological parameters were simultaneously monitored. $\cdot\text{OH}$ concentration was simulated by a Master Chemical Mechanism box model and the daytime maximum $\cdot\text{OH}$ concentration ranged from 1.0×10^6 to 14×10^6 molecules per cubic centimeter. The formation rates of $\cdot\text{OH}$ by photolysis of HONO, O_3 , HCHO, H_2O_2 , and alkene ozonolysis were calculated as well. The effects of the five sources on atmospheric oxidation capacity were revealed: O_3 photolysis (46.4%) > HONO photolysis (41.1%) > alkene ozonolysis (10.9%) > HCHO photolysis (1.5%) > H_2O_2 photolysis (0.1%). HONO photolysis for OH radical production played a major role in the early morning, before with an increase in O_3 concentration, O_3 photolysis began to account for most of the $\cdot\text{OH}$ production. After 17:00, due to a significant decrease in the intensity of solar radiation, the alkene ozonolysis started playing a major role in the formation of $\cdot\text{OH}$. The photolysis of formaldehyde and hydrogen peroxide played a negligible role in $\cdot\text{OH}$ radical production in this study.

Key words: HONO; atmospheric oxidation capacity; $\cdot\text{OH}$ radical production rate; heterogeneous chemistry

OH 自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是大气环境中最重要的氧化剂, 它通过氧化大气中的挥发性有机物 (VOCs) 形成过氧自由基, 过氧自由基进一步与氮氧化物 ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) 反应, 引发一系列的链式反应, 最终导致臭氧和二次有机气溶胶的形成, 而二次有机气溶胶是大气中细粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) 的重要组成部分^[1,2].

在全球范围内, 白天 $\cdot\text{OH}$ 的主要生成机制为臭氧 (O_3) 光解反应, O_3 受到波长低于 319 nm 的辐射后光解形成激发态 $\text{O}(^1\text{D})$ 原子. $\text{O}(^1\text{D})$ 原子可与水气反应直接生成 $\cdot\text{OH}$, 也可能在空气中淬灭返回到基态 $\text{O}(^3\text{P})$ ^[3]:



$\cdot\text{OH}$ 的另一个主要来源是甲醛 (HCHO) 的光解, 波长低于 370 nm 的辐射, 可使甲醛分解产生 H 和 HCO 自由基, H 和 HCO 自由基可以与空气

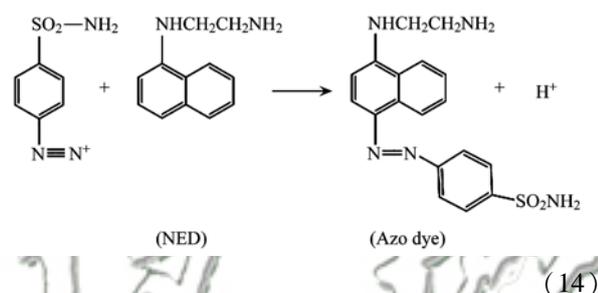
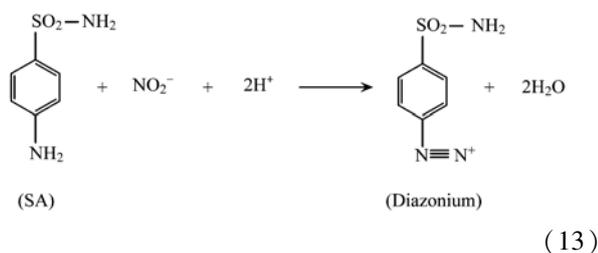
收稿日期: 2019-09-03; 修订日期: 2019-11-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202401); 国家自然科学基金项目 (41575122, 41730106, 91644213)

作者简介: 施晓雯 (1994~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: xiaowenshi94@163.com

* 通信作者, E-mail: junzheng70@163.com

收液后,吸收溶液与磺胺(SA)和盐酸萘乙二胺(NED)试剂混合,在反应线圈(4 m)内发生衍生反应,亚硝酸盐通过反应式(13)和(14)转化为能高度吸光的偶氮染料.生成的偶氮染料最后通过液体波导毛细管(LWCC, World Precision Instruments)吸收从钨灯光源(HL2000, Ocean Optics)发射的光,由USB光谱仪(USB4000, Ocean Optics)测定其吸光度,最终传输为电脑信号值.样品从吸入进样口到最终被检测的滞后时间为(30 ± 0.8) min.



本实验中使用亚硝酸钠标准溶液对亚硝酸测量仪器进行校准.气态亚硝酸在空气样品中的混合比率([HONO])使用以下方程来计算:

$$[\text{HONO}] = \frac{C_1 F_1 R T}{F_g P} \quad (15)$$

式中, C_1 表示吸收液中亚硝酸盐的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), F_1 表示吸收液的流速($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), F_g 表示空气样品的流速($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), R 为气体常数 [$8.31\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 和 P 分别为大气样品温度(298K)和压强(101 325 Pa),质量流量控制器在同样的温度和压强下进行校准.

1.2.2 其他测量

除了HONO以外,使用一台自主搭建的质子转移反应-质谱仪(PTR-MS)对包括甲醛在内的部分挥发性有机物(VOCs)进行了同步观测,具体的仪器介绍参见文献[13]中.本研究中测得的主要烯烃有丙烯、丁烯、异戊二烯和 α -蒎烯.同时对痕量污染气体:一氧化碳(CO)(Thermo Scientific, Model 48i)、臭氧(O_3)(Thermo Scientific, Model 49i)、二氧化硫(SO_2)(Thermo Scientific, Model 43i)和氮氧化物($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)(Thermo Scientific, Model 42i)进行观测.

光解频率则通过光辐射计(德国 Meteorology

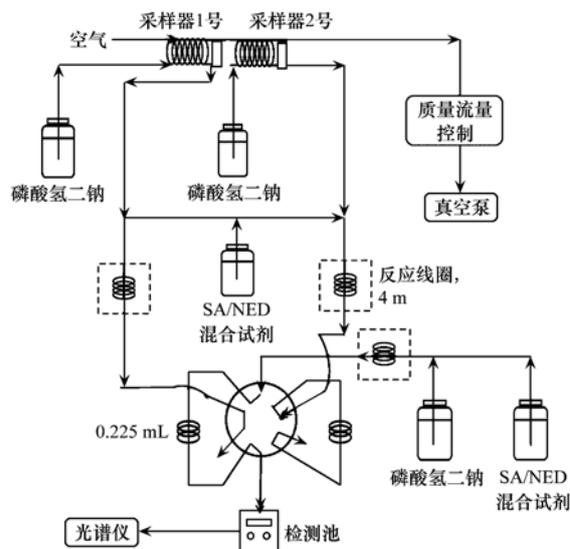


图2 基于湿化学的HONO仪器原理

Fig. 2 Schematics of the custom-built wet chemistry-based HONO instrument

Consult GmbH)进行测量.光解频率的时间分辨率为1 min,包括 $J(\text{O}^1\text{D})$ 、 $J(\text{NO}_2)$ 、 $J(\text{HONO})$ 、 $J(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 $J(\text{HCHO})$ 和 $J(\text{NO}_3)$.在模式中使用其余光解频率由方程式(16)计算得到:

$$J_i = L_i \cos(\chi) M_i \exp[-N_i \sec(\chi)] \quad (16)$$

式中, χ 代表太阳天顶角, L_i 、 M_i 和 N_i 是用于晴朗天空条件下的光解参数,取值来自Jenkin等[14]的研究.计算中通过将理论计算得到的 $J(\text{NO}_2)$ 与实际测量得到的 $J(\text{NO}_2)$ 进行校准,最终得到其余未测量的气体在污染条件下的光解频率.

$\text{PM}_{2.5}$ 数据通过 $\text{PM}_{2.5}$ 在线测量仪器(BAM1020, Met One)得到,该仪器使用 β 射线衰减原理自动测量并记录大气环境中的颗粒物质量浓度水平,时间分辨率为1h.

观测站点位于国家标准气象观测站内,可以获得实时观测的气象参数,包括风向、风速、温度、压力和相对湿度.

1.3 模式模拟

由于本次观测中没有直接测量 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,本研究使用一个基于光化学机制的MCM(master chemical mechanism)模型[15]来模拟得到 $\cdot\text{OH}$.该模型使用FACSIMILE软件(UES Software Inc.)运行.模式中使用动力学反应速率常数可在MCM网站上获得(<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>).在本研究中,以HONO、 O_3 、 NO_x 、CO、 SO_2 、HCHO等挥发性有机化合物、水蒸气、温度、压力以及光解频率等做为约束条件,最终得到 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 以及其他反应物质的平衡浓度.

本研究中通过蒙特卡罗灵敏度分析以评估模型

性能. 在每个蒙特卡罗模拟中, 模型的输入变量包括 HONO、 O_3 、NO、 NO_2 、CO、 SO_2 、HCHO、VOCs、反应速率常数和光解频率, 每个变量被独立设定在平均值的 $\pm 10\%$ 范围内, 以正态概率分布随机变化.

2 结果与讨论

2.1 观测概况

图 3 为观测期间部分污染物以及气象参数的时间序列. 观测期间温度范围在 8.7°C 和 32.1°C 之间, 平均温度 18.7°C ; 相对湿度在 13% 和 86% 之间, 平均相对湿度 53% . 风速在 $0.2 \sim 4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内变化, 风向以偏西风为主. 观测期间, 4 月 5 日夜开始下雨, 持续到 4 月 6 日 15:00 左右; 4 月 8 日夜有雨, 持续到 4 月 9 日中午. 整个观测期间, HONO 浓度在 $0.2 \sim 13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均浓度为 $(2.9 \pm 2.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于 Nie 等^[16] 于 2012 年春季在南京观测得到的 HONO 浓度 ($1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Nie 等^[16] 在南京的观测点为背景站点, 而本研究中观测点受交通源影响较大. 图 4 为 $J(\text{HONO})$ 、CO、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 、HCHO、HONO 和 NO_x 平均日变化. HONO 浓度整体呈现白天浓度低, 夜间浓度高的典型变化趋势, 在早上 06:00 达到一个峰值, 之后由于太阳光解, HONO 浓度开始降低, 直到 16:00 ~ 17:00 浓度达到最低值; 在前半夜, 21:00 之后 HONO 浓度不再增长, 反而略微降低; 在 00:00 ~ 05:00 之间, HONO 浓度维持在约 $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右. 在观测期间, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在 $11 \sim 134 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均浓度 $(47.9 \pm 25.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 丙烯 (C_3H_6)、NO、 NO_2 、 O_3 和 HCHO 的浓度范围分别为: $0.1 \sim 89.5$ 、 $0.1 \sim 107.0$ 、 $5.5 \sim 184.5$ 、 $0.3 \sim 245.5$ 和 $0.1 \sim 8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 观测点的 O_3 与 NO_x 浓度处于较高的水平. CO 作为一次排放的示踪物, 其明显的双峰结构表明, 在观测点污染物受交通干道上机动车尾气的直接排放影响较大. NO_x 的浓度变化趋势也明显受交通源影响, 呈现早晚双高峰的变化趋势. O_3 浓度的平均日变化则是一个明显的单峰特征, 符合其二次污染物的特点, 约在 14:00 ~ 15:00 左右达到最高值. 而观测点的 HCHO 浓度则没有呈现明显的日变化特征, 这可能是由于 HCHO 来源既有二次氧化又有机动车的一次排放, 而且二者的强度相当.

2.2 $\cdot\text{OH}$ 模拟

为了评估实验期间常州的大气氧化能力, 本研究利用基于主化学机制 (master chemical mechanism, MCM)^[17] 的盒子模型 (box model) 模拟了整个观测期间 $\cdot\text{OH}$ 浓度的时间序列 (图 5). 模型中以 HONO、 O_3 、HCHO、NO、 NO_2 、CO、 SO_2 、

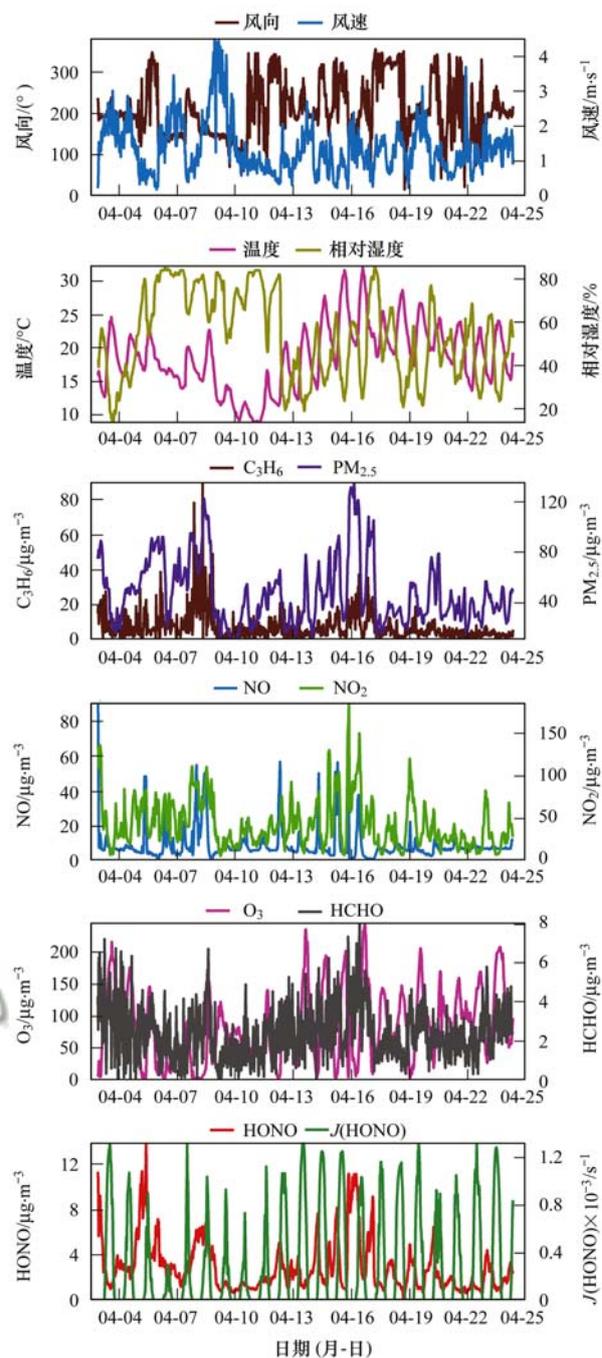


图 3 2017 年 4 月 3 ~ 24 日风向、风速、温度、相对湿度、 C_3H_6 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、NO、 NO_2 、 O_3 、HCHO、HONO 以及 HONO 光解频率的时间序列

Fig. 3 Time series of meteorological parameters, including wind direction, wind speed, ambient temperature and relative humidity (RH), mixing ratios of measured C_3H_6 , $\text{PM}_{2.5}$, NO, NO_2 , O_3 , HCHO, HONO, and $J(\text{HONO})$ from April 3 to 24, 2017

VOCs、以及水蒸气、温度、压力和光解频率为约束条件. 模拟结果如图 5 所示, $\cdot\text{OH}$ 的浓度最高值为 1.5×10^7 个 $\cdot\text{cm}^{-3}$, 白天平均值约为 3.4×10^6 个 $\cdot\text{cm}^{-3}$, 这一结果与 Lu 等^[18] 在广州后花园的观测结果较为接近. 为了与太阳辐射强度进行对比, 图 5 中还加入了 $J(\text{HONO})$ 的时间序列, 可见二者的变

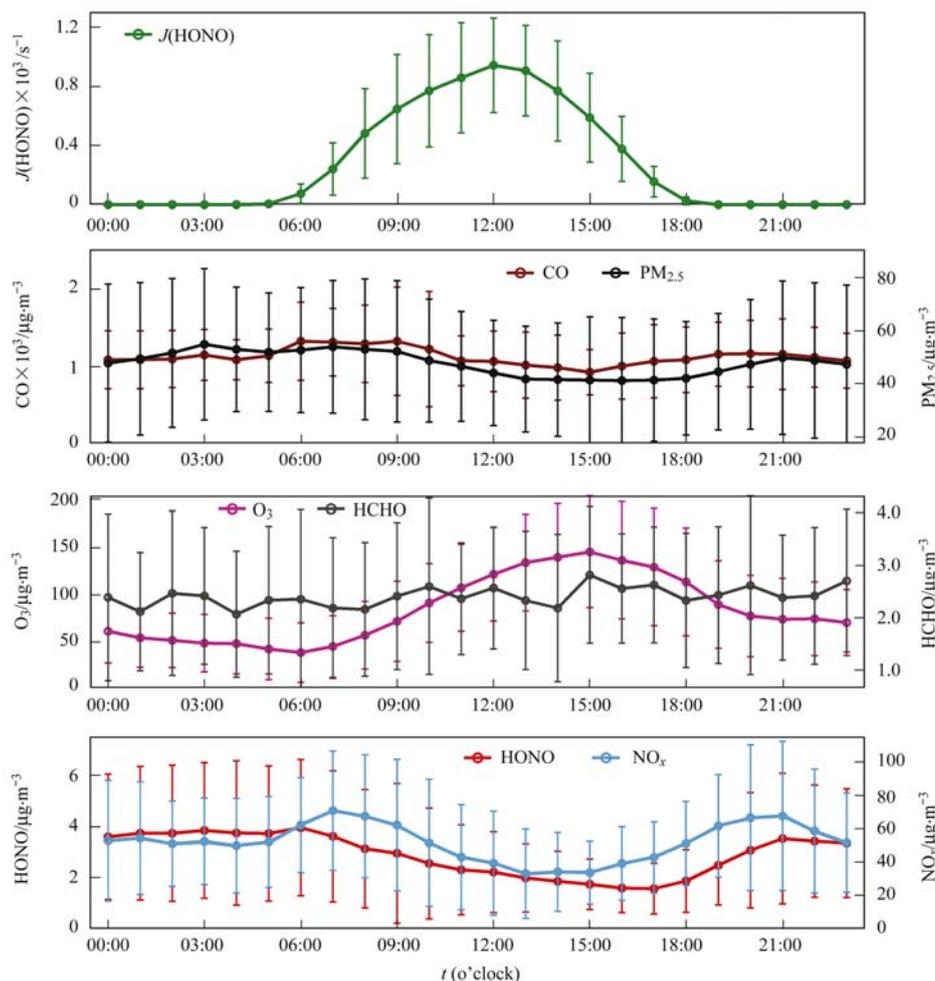


图 4 $J(\text{HONO})$ 、 CO 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 、 HCHO 、 HONO 、 NO_x 的平均日变化

Fig. 4 Campaign averaged diurnal profiles of $J(\text{HONO})$, CO , $\text{PM}_{2.5}$, O_3 , HCHO , HONO , and NO_x

化趋势十分一致. 为了进一步研究二者之间的相关性, 图 5 给出了二者观测期间的日平均变化, 二者呈现了显著的相关性, 表明 HONO 光解可能和 $\cdot\text{OH}$ 的日变化有潜在联系.

2.3 不同来源对大气氧化能力的贡献

大气中氧化剂的生成和消耗速率决定了大气的氧化能力, 有研究表明, $\cdot\text{OH}$ 是白天最主要的氧化剂^[19]. $\cdot\text{OH}$ 在大气中基本处于准静态 (steady state), 其生成速率与消耗速率近似相等, 因此本研究将 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率 $P_{\cdot\text{OH}}$ 定量表征大气氧化能力, 进而分析 $\cdot\text{OH}$ 各来源对大气氧化能力的贡献.

之前的研究表明, HONO 光解可以在白天显著增强 $\cdot\text{OH}$ 生成^[11, 20]. 在本研究中分别计算了 HONO [方程式 (17)]、 O_3 [方程式 (18) ~ (19)]、HCHO [方程式 (20)] 和 H_2O_2 [方程式 (21)] 的光解以及烯烃的臭氧分解反应 [方程式 (22)] 生成 $\cdot\text{OH}$ 的速率. 方程式 (17) 中的第二项是由于 $\text{OH} + \text{NO}$ 形成 HONO 导致的 OH 损失 [反应式 (10)]. 方程式

(17)、(18)、(20) 和 (21) 中, J 值是相应物种的光解频率, 方程式 (19) 中 $\phi_{\cdot\text{OH}}$ 是 O^1D 与 H_2O 反应而不是被氮气 (N_2) 或氧气 (O_2) 淬灭的部分. 计算 HCHO 光解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率时, 假定由反应式 (6) 形成的 $\cdot\text{HO}_2$ 立即通过反应式 (8) 转化为 $\cdot\text{OH}$. 在方程式 (22) 中, $\text{Yield}_{\cdot\text{OH}}$ 是臭氧和烯烃 (i) 的气相反应中 $\cdot\text{OH}$ 的产率, $k_{\text{alkene}(i) + \text{O}_3}$ 是臭氧与烯烃 (i) 的反应速率常数. 表 1 中列出了烯烃的臭氧分解反应的反应速率常数和相应的 $\cdot\text{OH}$ 产率. 由于在本研究期间未测量过氧化氢的浓度, 因此在计算中参考了其他研究中给出的观测值 ($0.7 \sim 7.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[21-23], 最终采用 $4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 用于计算.

$$P_{\cdot\text{OH}}(\text{HONO})_{\text{net}} = J(\text{HONO})[\text{HONO}] - k_2[\text{NO}][\cdot\text{OH}] \quad (17)$$

$$P_{\cdot\text{OH}}(\text{O}_3) = J(\text{O}^1\text{D})[\text{O}_3]\phi_{\cdot\text{OH}} \quad (18)$$

$$\phi_{\cdot\text{OH}} = 2 \times k_4 / (k_4 + k_5) \quad (19)$$

$$P_{\cdot\text{OH}}(\text{HCHO}) = 2J(\text{HCHO})[\text{HCHO}] \quad (20)$$

$$P_{\cdot\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2J(\text{H}_2\text{O}_2)[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (21)$$

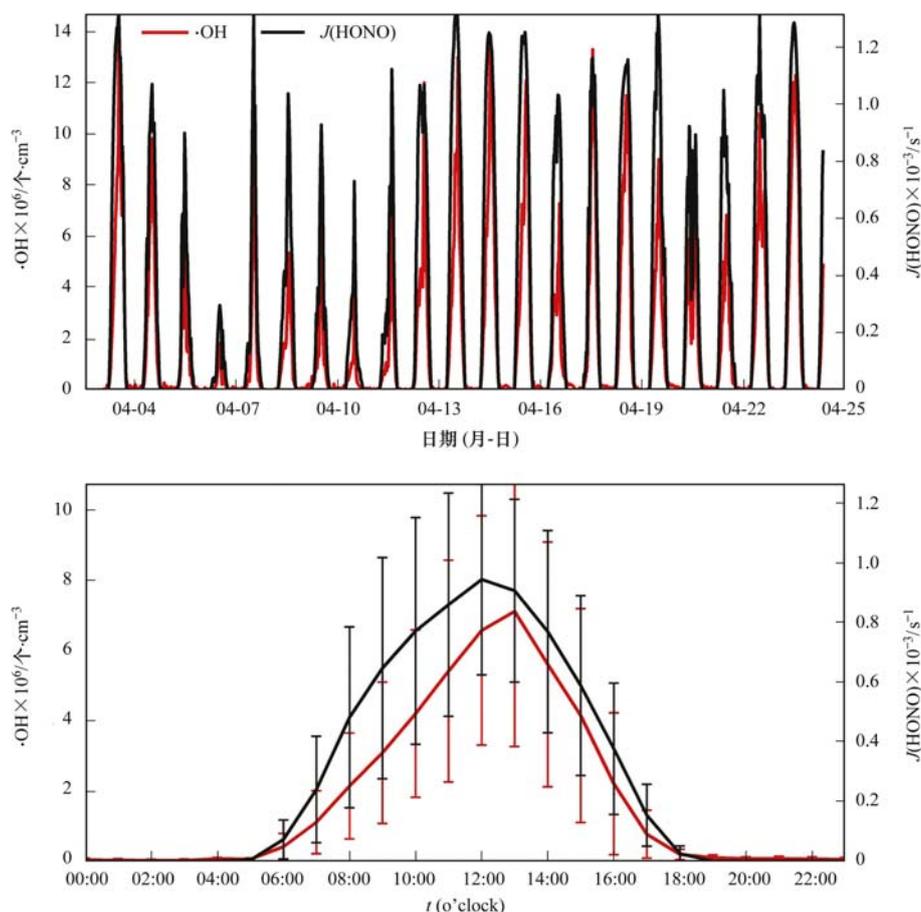


图5 MCM模式模拟得到的·OH浓度与HONO光解频率 $[J(\text{HONO})]$ 的时间序列和平均日变化曲线。

Fig. 5 Time series and average diurnal profiles of OH radical concentration simulated by MCM and HONO photolysis frequency $[J(\text{HONO})]$

$$P_{\text{OH}}(\text{O}_3 + \text{alkenes}) = \sum k_{\text{alkene}+\text{O}_3} [\text{alkene}] \cdot [\text{OH}] \text{Yield}_{\text{OH}} \quad (22)$$

表1 计算中使用的挥发性有机化合物(VOCs)的臭氧分解反应速率常数和·OH生成率

Table 1 Ozonolysis reaction rate constants and ·OH formation yields of the volatile organic compounds (VOCs) used in the calculation

烯烃	$k_{\text{alkene}+\text{O}_3} (298\text{K}) \times 10^{-18}$ $/\text{cm}^3 \cdot (\text{个} \cdot \text{s})^{-1}$	Yield _{OH}
丙烯	11.3	0.34
丁烯	9.64	0.41
异戊二烯	12.8	0.13 ± 0.03
α -蒎烯	0.84	0.79

图6中显示了整个观测期间白天(06:00~18:00)HONO、 O_3 、HCHO和 H_2O_2 的光解以及烯烃臭氧化反应对大气氧化能力的贡献。在整个观测期间, O_3 是最主要贡献者;而HONO光解对大气氧化能力的贡献在整个观测期间的清晨都占据主要地位,并在4月5~8日期间的整个白天都有最大贡献。如图7所示为HONO、 O_3 、HCHO和 H_2O_2 的光解以及烯烃臭氧化反应对·OH生成速率以及相对贡献的平均日变化。HONO、 O_3 、HCHO和 H_2O_2 光解以

及烯烃的臭氧分解产生的平均·OH生成速率为 1.13×10^7 、 1.98×10^7 、 5.07×10^5 、 1.58×10^4 和 1.35×10^6 个· $(\text{cm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$,与已有研究值相当^[24]。可以发现,在09:00之前,HONO对大气氧化能力的贡献占主导地位;之后随着 O_3 浓度逐渐增加, O_3 光解的贡献逐渐增加并在09:00以后开始占主导地位,直到16:00;在17:00之后由于烯烃浓度的累积,太阳光照强度下降,烯烃臭氧化反应对大气氧化性的贡献逐渐上升,开始占主导地位,这主要是由于该地区无明显VOC排放源(如化工园区),烯烃主要来源于机动车排放,因此在晚高峰期间,机动车排放较强时,烯烃与臭氧的反应对·OH生成有明显影响,而当夜间臭氧迅速消耗后,该反应对·OH的影响也将减弱。根据蒙特卡罗模拟结果,白天HONO、 O_3 、HCHO以及烯烃臭氧化反应对·OH生成速率的贡献范围分别为 $(19.1 \pm 4.1)\% \sim (74.9 \pm 16.2)\%$ 、 $(7.6 \pm 1.0)\% \sim (72.4 \pm 11.3)\%$ 、 $(0.4 \pm 0.1)\% \sim (1.8 \pm 0.3)\%$ 和 $(2.0 \pm 0.4)\% \sim (52.7 \pm 9.3)\%$,平均值分别为 $(41.1 \pm 8.5)\%$ 、 $(46.4 \pm 6.8)\%$ 、 $(1.5 \pm 0.3)\%$ 和 $(10.9 \pm 2.0)\%$, H_2O_2 对·OH的生成贡献可忽略不计(0.1%)。常州市高浓度的 O_3 是·OH

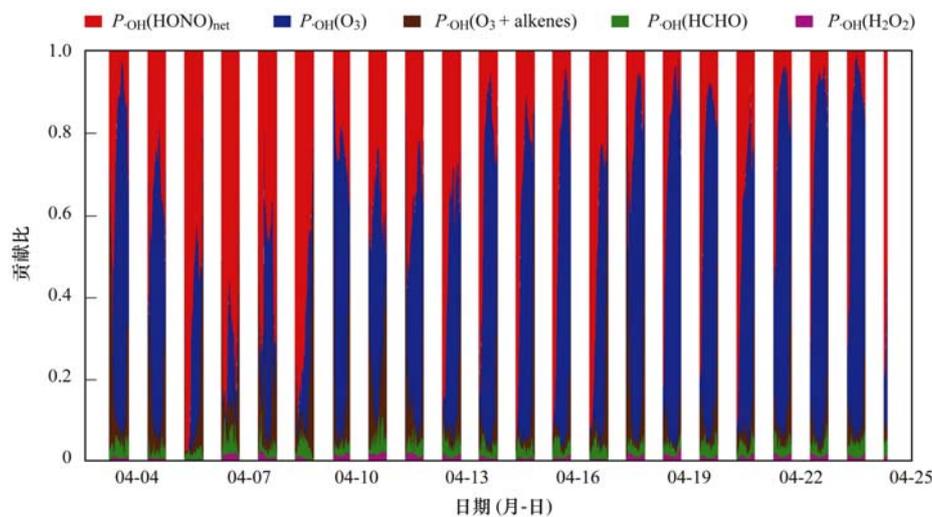
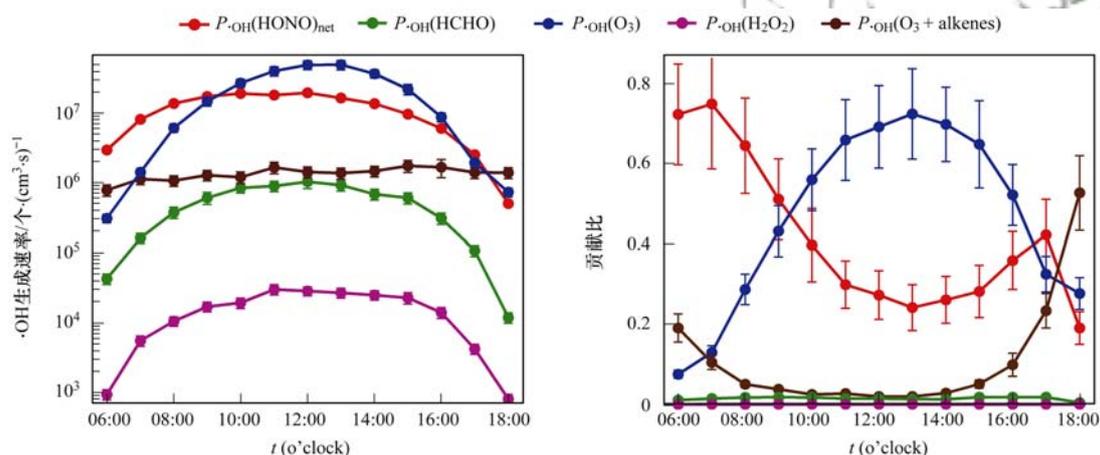


图 6 观测期间白天(06:00~18:00) HONO、O₃、HCHO、H₂O₂ 光解以及烯烃臭氧氧化反应对·OH生成速率贡献的时间序列

Fig. 6 Time series of relative contributions of photolysis of HONO, O₃, HCHO, H₂O₂, and alkene ozonolysis to primary ·OH production during the daytime(06:00-18:00)



误差线代表蒙特卡罗分析的标准偏差

图 7 白天 HONO、O₃、HCHO、H₂O₂ 光解以及烯烃臭氧氧化反应对·OH的生成速率以及相对贡献的平均日变化

Fig. 7 Average diurnal profiles of daytime production rate and relative contributions of photolysis of HONO, O₃, HCHO, H₂O₂, and alkene ozonolysis to primary ·OH

最主要的来源,而 HONO 光解对·OH的贡献同样不可忽视.研究表明清晨 HONO 浓度的提升可促进当天的 O₃ 生产并使 O₃ 的峰值时间提前^[25].受污染物以及天气条件的影响,各来源对·OH生成的贡献在不同地区各有不同. Elshorbany 等^[20]于 2005 年春季在智利圣地亚哥市中心的研究发现,55%的·OH来源于 HONO 的光解,约 24%来自烯烃与臭氧的反应,约 16%来自于 HCHO 光解生成,5%来自 O₃ 光解. Nan 等^[26]在上海的观测结果表明, HONO、HCHO 和 O₃ 的光解分别对·OH的贡献为 57.6%、30.5%和 11.9%,在该研究中,采样点受交通源影响较大. Su 等^[11]于 2004 年秋季在新垦观测到 HONO 光解生成·OH的速率约是 O₃ 光解的 3 倍. 而 Li 等^[19]于 2012 年 8~12 月在中国香港的观测结果则表明 O₃ 光解是 RO_x 自由基(·RO_x = ·OH + ·HO₂ +

·RO₂)的最主要来源(36%~47%),其次依次是 HONO 光解(25%)、HCHO 光解(20%~21%),该研究中观测点在热带气旋的影响下,在夏秋季节,常会出现严重的光化学反应引发的烟雾事件.

为了研究颗粒物在光解反应生成·OH时产生的影响,图 8 中分析了不同污染程度下光解频率与·OH之间的相关性.根据空气质量标准,将 PM_{2.5}分为 3 组,即 < 35 μg·m⁻³ (空气质量:优), 35~75 μg·m⁻³ (空气质量:良), >75 μg·m⁻³ (空气质量:有污染). J(O¹D)为 O₃ 光解频率,与 HCHO, HONO 的光解频率有一定联系, Ehhalt 等^[27]在研究中将 J(O¹D)作为表征这 3 个前体物的光解频率.在整个观测阶段,·OH与 J(O¹D)之间相关性为 0.76;同时可以观察到,随着 PM_{2.5}浓度的增加,·OH与 J(O¹D)之间线性回归的斜率逐渐降低,空气质量处于污染

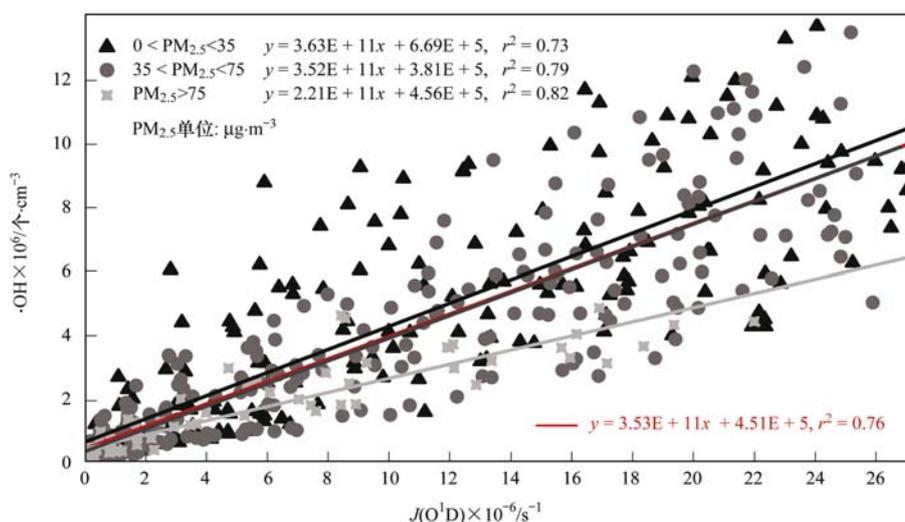


图 8 白天不同 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下, $\cdot\text{OH}$ 与光解频率 $J(\text{O}^1\text{D})$ 之间的相关性

Fig. 8 Relationship between OH and photolysis rate $J(\text{O}^1\text{D})$ classified into different $\text{PM}_{2.5}$ levels

状况时,线性回归的斜率降低更为明显.这可能是当污染物浓度较高时,削弱了光解作用对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率. Nan 等^[26]在上海的观测结果同样发现了颗粒物对光解反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的削弱作用.当白天污染较严重($\text{PM}_{2.5} > 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)时, O_3 的平均浓度为 $28.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,低于白天月平均值 ($51.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),同时 $J(\text{O}^1\text{D})$ 的平均值为 $5.2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 低于月平均值 ($8.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$).这也表明颗粒物对光解反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的削弱作用可能会进一步对 O_3 浓度产生影响.

3 结论

(1) 2017 年 4 月常州环境监测中心附近污染较为严重,氮氧化物、臭氧以及气态亚硝酸的浓度均处于较高的水平.通过 MCM 模式模拟,得到的 $\cdot\text{OH}$ 的浓度最高值为 1.5×10^7 个 $\cdot\text{cm}^{-3}$,白天平均值约为 3.4×10^6 个 $\cdot\text{cm}^{-3}$.

(2) 本研究中提出的 $\cdot\text{OH}$ 生成速率作为表征大气氧化能力指标,其主要来源对大气氧化性的影响依次为: O_3 光解 (46.4%) > HONO 光解 (41.1%) > 烯烃臭氧化反应 (10.9%) > HCHO 光解 (1.5%) > H_2O_2 光解.

(3) 在清晨时 HONO 光解对 $\cdot\text{OH}$ 生成起主要作用,之后随着 O_3 浓度的增加, O_3 光解对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献占主导地位;在 17 点之后,太阳光解频率显著降低后,烯烃臭氧化反应对 $\cdot\text{OH}$ 生成有主要贡献.白天,气态亚硝酸和臭氧对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献处于比较相当的水平,即使在下午气态亚硝酸浓度较低时,它对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献依然不可忽视.

致谢:感谢美国马里兰大学任信荣老师为本研究提供了 HONO 测量仪器.

参考文献:

- [1] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29** (23): 3527-3544.
- [2] 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.
- [3] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N Jr. *Chemistry of the upper and lower atmosphere* [M]. San Diego: Academic Press, 1999.
- [4] Zheng J, Zhang R Y, Garzón J P, et al. Measurements of formaldehyde at the U. S. -Mexico border during the Cal-Mex 2010 air quality study [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **70**: 513-520.
- [5] Zhou X L, Civerolo K, Dai H P, et al. Summertime nitrous acid chemistry in the atmospheric boundary layer at a rural site in New York State [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, **107** (D21): 4590, doi: 10.1029/2001JD001539.
- [6] Bernard F, Cazaunau M, Grosselin B, et al. Measurements of nitrous acid (HONO) in urban area of Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23** (6): 5818-5829.
- [7] Platt U, Perner D, Harris G W, et al. Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption [J]. *Nature*, 1980, **285** (5763): 312-314.
- [8] Neftel A, Blatter A, Hesterberg R, et al. Measurements of concentration gradients of HNO_2 and HNO_3 over a semi-natural ecosystem [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (17): 3017-3025.
- [9] Kleffmann J, Gavriloaiei T, Hofzumahaus A, et al. Daytime formation of nitrous acid: a major source of OH radicals in a forest [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, **32** (5): L05818, doi: 10.1029/2005GL022524.
- [10] Acker K, Möller D, Wiprecht W, et al. Strong daytime production of OH from HNO_2 at a rural mountain site [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33** (2): L02809, doi: 10.1029/2005GL024643.
- [11] Su H, Cheng Y F, Shao M, et al. Nitrous acid (HONO) and its

- daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, **113** (D14): D14312, doi: 10.1029/2007JD009060.
- [12] Ren X, Gao H, Zhou X, *et al.* Measurement of atmospheric nitrous acid at Bodgett Forest during BEARPEX2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (13): 6283-6294.
- [13] Ma Y, Diao Y W, Zhang B J, *et al.* Detection of formaldehyde emissions from an industrial zone in the Yangtze River Delta region of China using a proton transfer reaction ion-drift chemical ionization mass spectrometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, **9**(12): 6101-6116.
- [14] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(1): 81-104.
- [15] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *et al.* Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3** (1): 161-180.
- [16] Nie W, Ding A J, Xie Y N, *et al.* Influence of biomass burning plumes on HONO chemistry in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15** (3): 1147-1159.
- [17] Jenkin M E, Wyche K P, Evans C J, *et al.* Development and chamber evaluation of the MCM v3.2 degradation scheme for β -caryophyllene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(11): 5275-5308.
- [18] Lu K D, Rohrer F, Holland F, *et al.* Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(3): 1541-1569.
- [19] Li Z Y, Xue L K, Yang X, *et al.* Oxidizing capacity of the rural atmosphere in Hong Kong, Southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 1114-1122.
- [20] Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, *et al.* Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 2257-2273.
- [21] Hua W, Chen Z M, Jie C Y, *et al.* Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(22): 6755-6773.
- [22] Ren Y, Ding A J, Wang T, *et al.* Measurement of gas-phase total peroxides at the summit of Mount Tai in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(9): 1702-1711.
- [23] Guo J, Tilgner A, Yeung C, *et al.* Atmospheric peroxides in a polluted subtropical environment: seasonal variation, sources and sinks, and importance of heterogeneous processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (3): 1443-1450.
- [24] Alicke B, Platt U, Stutz J. Impact of nitrous acid photolysis on the total hydroxyl radical budget during the Limitation of Oxidant Production/Pianura Padana Produzione di Ozono study in Milan [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, **107** (D22): 8196, doi: 10.1029/2000JD000075.
- [25] Li G, Lei W, Zavala M, *et al.* Impacts of HONO sources on the photochemistry in Mexico City during the MCMA-2006/MILAGO Campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (14): 6551-6567.
- [26] Nan J L, Wang S S, Guo Y L, *et al.* Study on the daytime OH radical and implication for its relationship with fine particles over megacity of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **154**: 167-178.
- [27] Ehhalt D H, Rohrer F. Dependence of the OH concentration on solar UV [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, **105** (D3): 3565-3571.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	Ji Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)