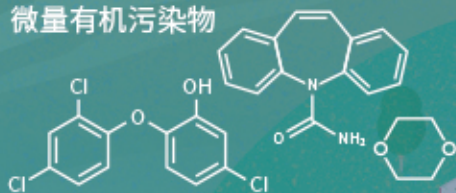


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析

陈木兰^{1,2,3}, 王赛男^{1,2,3}, 陈天舒⁴, 朱波⁵, 彭超^{1,2}, 周佳维^{1,2}, 车汉雄^{1,2}, 黄汝辉^{1,2}, 杨复沫⁶, 刘合凡⁷, 谭钦文⁷, 韩丽⁸, 陈军辉⁸, 陆克定⁹, 陈阳^{1,2,3*}

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 大气环境研究中心, 重庆 400714; 2. 中国科学院大学重庆学院, 资源与环境学院, 重庆 400714; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101400; 4. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 5. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 6. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065; 7. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610031; 8. 四川省生态环境科学研究部, 成都 610041; 9. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 含氧挥发性有机物(OVOCs)是大气光化学过程中的重要中间产物,是臭氧的重要来源之一. 利用质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF-MS)在成都平原对OVOCs进行观测,探讨其日变化特征、光化学反应活性、臭氧生成潜势和来源. 结果表明,10个VOCs[乙醛、丙酮、异戊二烯、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone, MEK)、甲基乙烯基甲酮(methyl vinyl ketone, MVK)、甲基丙烯酸酯(methacrolein, MACR)、苯、甲苯、苯乙烯、C8芳香烃和C9芳香烃]总浓度(体积分数)为 $(10.97 \pm 4.69) \times 10^{-9}$, OVOCs为 $(8.54 \pm 3.44) \times 10^{-9}$, 芳香烃为 $(1.53 \pm 0.93) \times 10^{-9}$, 生物源VOCs为 $(0.90 \pm 0.32) \times 10^{-9}$; 光化学活性和臭氧生成潜势均排名前三的物种为:异戊二烯、乙醛和C8芳香烃; 3个OVOCs物种(乙醛、丙酮和MEK)主要来源于本地生物源和人为二次源,且丙酮有较强的区域背景值,说明该地区的污染受到较为显著的区域传输的影响. 本研究可加深对西南地区臭氧的区域形成机制的认识,为科学管控臭氧污染提供依据.

关键词: 含氧挥发性有机物(OVOCs); 质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF-MS); 臭氧生成潜势; 光化学年龄参数法; 来源分析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2648-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202010101

Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer

CHEN Mu-lan^{1,2,3}, WANG Sai-nan^{1,2,3}, CHEN Tian-shu⁴, ZHU Bo⁵, PENG Chao^{1,2}, ZHOU Jia-wei^{1,2}, CHE Han-xiong^{1,2}, HUANG Rui-hui^{1,2}, YANG Fu-mo⁶, LIU He-fan⁷, TAN Qin-wen⁷, HAN Li⁸, CHEN Jun-hui⁸, LU Ke-ding⁹, CHEN Yang^{1,2,3*}

(1. Research Center for Atmospheric Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; 2. College of Resources and Environment, Chongqing School, University of Chinese Academy of Sciences (UCAS Chongqing), Chongqing 400714, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China; 4. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 5. Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 6. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 7. Chengdu Institute of Environmental Protection Science, Chengdu 610031, China; 8. Sichuan Ecological and Environmental Science Research Department, Chengdu 610041, China; 9. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) are important intermediates in the troposphere and the most important sources of ozone. Proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-TOF-MS) was used to measure VOCs in the Chengdu Plain, Southwestern China. The diurnal variations, photochemical reactivity, O₃ formation potential, and sources were also investigated. The mixing ratios of ten kinds of VOCs (acetaldehyde, acetone, isoprene, Methyl ethyl ketone, Methyl vinyl ketone and Methacrolein, benzene, toluene, styrene, C8 aromatics, and C9 aromatics) were $(10.97 \pm 4.69) \times 10^{-9}$. The concentrations of OVOCs, aromatic hydrocarbons, and biogenic VOCs were $(8.54 \pm 3.44) \times 10^{-9}$, $(1.53 \pm 0.93) \times 10^{-9}$, and $(0.90 \pm 0.32) \times 10^{-9}$, respectively. Isoprene, acetaldehyde, and m-xylene were the top three photochemically active species with the greatest O₃ formation potentials. The dominant three OVOCs species (acetaldehyde, acetone, and MEK) were mainly derived from local biogenic sources and anthropogenic secondary sources, and acetone had a strong regional background level, indicating that pollution in this area is significantly affected by regional transmission. This study deepens the understanding of regional O₃ formation mechanisms in

收稿日期: 2020-10-18; 修订日期: 2020-12-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0214003); 重庆市技术创新与应用示范重点项目(Cstc2018jszx-zdyfmxX0015)

作者简介: 陈木兰(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学,E-mail: chenmulan18@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: chenyang@cigit.ac.cn

southwest China and provides a basis for the scientifically informed control of O_3 pollution.

Key words: oxygenated volatile organic compounds (OVOCs); proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-TOF-MS); O_3 formation potential; photochemical age-based parameterization method; source apportionment

“十三五”以来,随着我国环境治理措施的不断完善和加强, $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于等于 $2.5\mu m$ 的颗粒物)浓度显著下降^[1];而城市区域近地面臭氧浓度和超标天数则持续上升,污染呈持续加重趋势^[2~4]. 根据 2019 年中国生态环境状况公报 (<http://www.mee.gov.cn/>), 168 个主要城市中以 O_3 和 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的超标天数分别占总超标天数的 46.4% 和 45.8%, 平均超标天数比例为 27.3%; 与 2018 年污染物浓度年际相比, O_3 浓度上升 $13\mu g\cdot m^{-3}$, 占比约 8.4%; $PM_{2.5}$ 持平 ($44\mu g\cdot m^{-3}$). 近几年来,在成渝地区的夏秋季节, O_3 已代替 $PM_{2.5}$ 成为主要的空气污染物. 臭氧浓度升高影响人体健康,如形成慢性阻塞性肺病^[5],可造成过早死亡. 因此探究 O_3 形成机制,持续改善空气质量,也是污染防治攻坚战的重要组成部分.

环境挥发性有机化合物(VOCs)来源复杂,天然源主要以生物源如植被排放为主;人为源主要来自于生产生活过程,如机动车排放、工业排放以及溶剂使用等^[6]. 在氮氧化物(NO_x)的参与下,VOCs 在大气中主要与羟基自由基($\cdot OH$)和臭氧等氧化剂发生化学反应,寿命一般在几个小时到几十天之间;生成的二次污染物包括含氧挥发性有机物(OVOCs)、 O_3 和过氧乙酰硝酸酯等光化学烟雾物质^[7]. OVOCs 同时也是生成二次有机气溶胶(SOA)的关键前体物和中间体^[8],在大气光化学中扮演重要的角色.

OVOCs 除一次排放外,也可由烷烃、烯烃和芳香烃等 VOCs 通过光化学反应二次生成. OVOCs 有着较高的光化学反应活性,自身可以发生光解,也可以与 $\cdot OH$ 和 NO_3 等活性自由基发生光氧化、光解和气-固相分配反应,促进臭氧和 SOA 的生成^[9]. 大部分的 OVOCs 都对人体健康有危害,如国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer)在 2004 年将甲醛列为第一组人类致癌物^[10].

与非甲烷烃(NMHCs)相比,OVOCs 的环境浓度变化范围更大,反应活性更高,大气寿命更短,对其分析测量方法提出了苛刻的要求:测量的时间分辨率必须足够高,并且采样及分析过程需要避免目标分析物的降解或化学反应转化^[11]. 目前针对 OVOCs 的分析以离线和在线方法为主. 离线方法主要包括:①以 2,4-二硝基苯胍(DNPH)^[12]或邻-(2,3,4,5,6-五氟苄基)-羟胺盐酸盐(PFBHA)^[13]等衍生剂为代

表的化学衍生法;②以离线罐采样、吸附剂采样或低温采样联合气相色谱(GC)分析方法. 在线方法主要包括:在线气相色谱火焰离子化检测器(GC-FID)、气相色谱质谱联用仪(GC-MS)或 GC-FID/MS 方法联用法^[8,14];质子转移反应质谱(PTR-TOF-MS)^[15]和化学诱导电离质谱(CIMS)等质谱方法^[16,17];差分吸收光谱技术(DOAS)、可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)等光谱方法^[18].

近年来,在我国京津冀、珠江三角洲、长三角和香港等地采用以上方法对 OVOCs 进行观测,探明其浓度水平和时空演化规律,并利用 PMF 模型(positive matrix factorization)^[19]和光化学年龄参数法(photochemical age-based parameterization method)等手段进行了 OVOCs 来源解析^[20]. 对北京、深圳和广州等城市和农村 OVOCs 观测结果来看,醇类和醛类是主要污染物,北方区域污染较南方严重^[20~22]. Huang 等^[20]利用 PTR-TOF-MS 监测对比春季北京和深圳两个城市,甲醇和甲醛均为两个地区的优势物种,且北方城市总 VOCs 浓度(体积分数, 39.4×10^{-9})远高于南方城市的总 VOCs 浓度(16.7×10^{-9}). 深圳污染地区丙酮、MEK 浓度分别为 4.1×10^{-9} 和 1.9×10^{-9} ^[22],广州偏远地区仅分别为 0.6×10^{-9} 和 0.3×10^{-9} ^[23].

四川盆地终年气候温热潮湿,全年风速较小,污染物不易扩散,形成了独特的大气污染物物理化学反应条件,大气复合污染较为严重,但目前对成渝地区城市臭氧污染成因方面的科学认识尚不充分,且臭氧的区域成因无明确结论. 具体而言,成都平原的臭氧污染呈明显的区域性特征,只针对城市区域的臭氧成因进行研究不能全面掌握其形成规律. 因此,本研究选取离成都市区不远处的农村区域进行布点,通过掌握大气中典型 OVOCs 物种的浓度水平、组成特征以及演化过程,分析其来源与大气反应途径,以期阐明区域 OVOCs 特征对四川盆地臭氧形成的影响,并为改善区域空气质量提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 地点和气象条件

本研究的观测点($31.01^\circ N$, $104.22^\circ E$)位于成都市东北方的广汉市新平镇桂红村村委会院内(图 1),是成都平原与高原的交界处,作为城市与平原、

高原相互作用的背景点. 采样口离地面约 3 m, 周围 5 km 无高层建筑, 无规模以上的工业企业, 站点周围为稻田, 是观测大气活性物质的一个较理想站点. 观测期为 2019 年 8 月 20 日~9 月 12 日, 期间平均温度、湿度和矢量风速分别为 $(24.58 \pm 3.50)^\circ\text{C}$ 、 $(86.45 \pm 12.68)\%$ 和 $(0.43 \pm 0.27) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 西南-偏西风占主导.

本研究采用质子转移反应质谱仪连续监测该地区的 OVOCs 和其他 NMHCs.

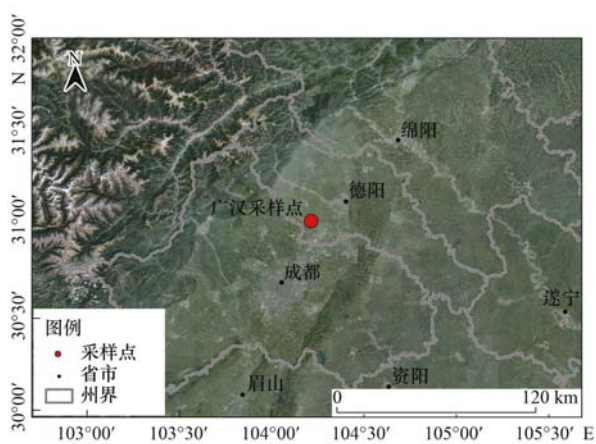


图 1 广汉采样点示意

Fig. 1 Map of the Guanghan and sampling sites

1.2 测量 OVOCs 和其他空气污染物

采用质子转移反应飞行时间质谱仪 (proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry, PTR-TOF-MS, 奥地利 IONICON 公司) 进行 VOCs 的在线观测, 重点定量观测乙醛、丙酮、异戊二烯、MEK、MVK + MACR、苯、甲苯、苯乙烯、C8 芳香烃和 C9 芳香烃等 10 种 VOCs 的浓度. PTR-TOF-MS 的基本工作原理是利用 VOCs 的质子亲和性, 以 H_3O^+ 作为母离子在电场作用下进入漂移管, 并同 VOCs 发生离子-分子反应, 即质子转移反应, 产生子离子 RH^+ . 然后反应剩余的 H_3O^+ 和反应生成的 RH^+ 一起进入漂移管后端的质谱检测器进行检测. 关于 PTR-TOF-MS 的更多细节和介绍见文献[24, 25].

VOCs 的采样为直上直下式, 即在 PTR-TOF-MS 进气端口设置 1 个 Teflon 材质的膜托, 过滤空气中的颗粒物, 以免损伤仪器, 干扰结果. 使用外径 1/4" 的 Teflon 管作为进气管路, 采样气体在流量为 $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的引流泵作用下进入采样管路, 调节 PTR-TOF-MS 进样口流量保持在 $200 \sim 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 气体经过 PEEK 管 (poly-ether-ether-ketone) 时加热到 80°C 进入漂移管中, 离子压强为 220 Pa, 离子源电流为 3 mA, E/N 为 142 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V}\cdot\text{cm}^2$). E/N 值在离子迁移率研究中经常使用, 其中 E 为电场, N

为漂移管中气体的数密度, 值的变化会影响分子簇离子的分布^[25, 26]; 提高漂移管中 E/N 值, 可以使离子与空气分子间具有更高的碰撞动能, 有效地减少分子簇离子的生成. 但是, 平均碰撞动能的提高也会增加质子转移反应生成离子的断裂可能性, 从而生成较多的离子碎片, 增加质谱谱图的分析难度. 因此实际操作中, 需要权衡这两点来选择合适的 E/N 值, 一般实际操作中 E/N 值保持在 $100 \sim 140 \text{ Td}$ ^[27]. 采样期间选择 H_3O^+ 离子源模式, 离子源取于美国艾科浦 (Aquaplore) 纯水器产生的超纯水 (电阻率: $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C). 采用 PAMS 和 TO15 校准气体 (美国 Spectra Gases 公司) 对 PTR-TOF-MS 进行标定, 每周至少进行 1 次. 采样气路中所用的 Teflon 膜托、不锈钢接头以及 Teflon 采样管等进口于美国 Swagelok 公司, 采样前分别用超纯水超声 3 次, 每次 15 min.

由于 VOCs 在 PTR-TOF-MS 中和 H_3O^+ 离子的质子转移反应速率常数、反应时间和 H_3O^+ 离子强度都可以计算或测量, 理论上可以根据仪器测量直接计算出所测 VOCs 各物种的浓度, 更多详情见文献[25, 28]. 然而, 这种直接计算得到的物种浓度会存在较大的误差, 主要来源于: ①反应速率常数 k 的误差; ②反应温度的不确定性; ③离子通过漂移管传输时间和离子传输率的不确定性; ④各仪器离子碎片的不确定性等. 因此, 目前普遍应用标准气体标定 PTR-TOF-MS 来对物种进行定量分析, 考虑到湿度的影响和不断变化的 H_3O^+ 强度, 将产物离子 RH^+ 的信号标准化为 $10^6 \text{ counts}\cdot\text{s}^{-1}$ 的标准信号, 得到标准化离子信号, 再根据通入标气建立的标准曲线计算得到 VOCs 浓度.

空气质量数据包括: NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3 和 CO , 分别由热电公司 i 系列气体监测仪 42*i*、43*i*、48*i* 和 49*i* 测得, 气象数据包括温度、湿度、风向和风速, 由 Lufft WS501-UMB 气象仪获得.

1.3 $\cdot\text{OH}$ 损耗速率和臭氧生成潜势 OFP

大气中的 NMHCs 和 OVOCs 的化学反应活性差异非常大, 且臭氧的生成潜势也存在差异. 本研究采用 $\cdot\text{OH}$ 损耗速率 ($\cdot\text{OH}$ loss rate, $L_{\cdot\text{OH}}$) 来反映污染物在大气中的化学反应活性, 采用 VOCs 最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 量化 VOCs 的臭氧生成潜势 (ozone formation potentials, OFP).

$L_{\cdot\text{OH},i}$ 可以用以下公式 (1) 计算^[29]:

$$L_{\cdot\text{OH},i} = k_{\cdot\text{OH},i} \times [\text{VOC}]_i \quad (1)$$

式中, $L_{\cdot\text{OH},i}$ 表示 VOC 物种 i 的 $\cdot\text{OH}$ 损耗速率, s^{-1} ; $k_{\cdot\text{OH},i}$ 是 VOCs 物种 i 同单位浓度的 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率

常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 计算时 $k_{\cdot\text{OH},i}$ 参考文献 [30]; $[\text{VOC}]_i$ 是 VOC 物种 i 的环境浓度, $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实测 VOC 浓度单位为 $\times 10^{-9}$ (体积分数), 代入公式计算时需换算. 目前对 $L_{\cdot\text{OH}}$ 的研究主要集中在烷烃、烯烃、芳香烃和 OVOCs.

OFP 可用以下公式计算^[29], 如式(2):

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (2)$$

式中, OFP_i 表示 VOC 物种 i 的臭氧生成最大潜势; $[\text{VOC}]_i$ 是 VOC 物种 i 的环境浓度, $\times 10^{-9}$, 而实测 VOC 浓度单位为 $\times 10^{-9}$, 直接代入公式计算; MIR_i 是 VOC 物种 i 的最大增量反应活性, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 O_3/VOC 计), MIR 值参考文献[31].

1.4 OVOCs 的源解析方法——光化学年龄参数法

本研究主要利用 De Gouw 的光化学年龄参数法对成都平原 OVOCs 源解析^[32]. 该方法把 OVOCs 的来源主要分为人为一次源、人为二次源、生物源和背景源, 如式(3):

$$[\text{OVOC}] = \text{ER}_{\text{OVOC}} \times [\text{Tracer}] \times \exp[-(k_{\text{OVOC}} - k_{\text{Tracer}}) \cdot [\cdot\text{OH}] \Delta t] + \text{ER}_{\text{precursor}} \times [\text{Tracer}] \times [k_{\text{precursor}} / (k_{\text{OVOC}} - k_{\text{precursor}})] \times [\exp(-k_{\text{precursor}} \cdot [\cdot\text{OH}] \Delta t) - \exp(-k_{\text{OVOC}} \cdot [\cdot\text{OH}] \Delta t)] / \exp(-k_{\text{Tracer}} \cdot [\cdot\text{OH}] \Delta t) + \text{ER}_{\text{biogenic}} \times (\text{isoprene}_{\text{source}}) + [\text{background}] \quad (3)$$

式中, ER_{OVOC} 和 $\text{ER}_{\text{precursor}}$ 分别表示 OVOC 和前体物相对于示踪物的排放速率, $\text{ER}_{\text{biogenic}}$ 表示生物排放的 OVOC 相对于异戊二烯源浓度 ($\text{isoprene}_{\text{source}}$) 的排放速率. $[\text{OVOC}]$ 、 $[\text{Tracer}]$ 和 $[\text{background}]$ 分别表示环境中 OVOC 的浓度、示踪物的浓度和环境背景值. k_{OVOC} 、 k_{Tracer} 和 $k_{\text{precursor}}$ 分别表示 OVOC、示踪物和前体物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数, 其中 k_{OVOC} 、 k_{Tracer} 取值于 Atkinson 等^[30] 的研究. $[\cdot\text{OH}] \Delta t$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 随时间变化的暴露水平, $\text{isoprene}_{\text{source}}$ 和 $[\cdot\text{OH}] \Delta t$ 分别由异戊二烯的浓度和它的光化学产物 MVK 和 MACR 获得^[33,34]. 需要指出的是, 这里只考虑了异戊二烯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应, 没有考虑到大气稀释作用, 未考虑异戊二烯与 NO_3 的去除机制, 只适用于白天情景. 在此方法中, 一个关键性的因素是示踪物的选择. 有研究用 CO 或乙炔作为人为源的示踪物^[32,35], 而四川盆地苯的来源没有乙炔的来源复杂^[36], 因此本研究采用苯代替乙炔作为人为源的示踪物, 此外, 类似处理方法在珠三角的研究中也有采用^[20].

ER_{OVOC} 、 $\text{ER}_{\text{precursor}}$ 、 $\text{ER}_{\text{biogenic}}$ 、 $k_{\text{precursor}}$ 和 $[\text{background}]$ 由公式(3)中利用最小二乘拟合法获得, 该方法基于以下假设: ①OVOCs 的人为源排放、前体物和一次排放示踪物成正比; ②OVOCs 的去除

过程主要是与 $\cdot\text{OH}$ 反应; ③OVOCs 的生物源与异戊二烯排放成正比; ④可确定采样气团的光化学年龄^[32].

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平

利用 PTR-TOF-MS 测量了成都平原地区 VOCs 环境浓度(表 1 和图 2), 常规污染物和气象参数(图 3). 结果表明 10 种主要 VOCs 总浓度(体积分数)为 $(10.97 \pm 4.69) \times 10^{-9}$, 其中含氧挥发性有机物浓度为 $(8.54 \pm 3.44) \times 10^{-9}$, 芳香烃为 $(1.53 \pm 0.93) \times 10^{-9}$, 生物源 VOCs 为 $(0.90 \pm 0.32) \times 10^{-9}$. 丙酮的浓度最高 $(4.11 \pm 1.42) \times 10^{-9}$, 其次是乙醛 $(2.26 \pm 1.01) \times 10^{-9}$ 和苯乙烯最低 $(0.14 \pm 0.08) \times 10^{-9}$. 丙酮、乙醛、MEK 和 MVK + MACR 等 4 种 OVOCs 所占比例最大, 达 77.85%. 苯、甲苯、苯乙烯、C8 芳香烃及 C9 芳香烃等 5 种芳香烃和异戊二烯(BVOCs)所占比例分别为 13.95% 和 8.20%. 由此可见, 3 个 OVOCs(丙酮、MEK 和乙醛)是本次观测中的优势物种. 5 个芳香烃物种同人为一次源示踪物 CO 的时间序列趋势相似(图 4), 存在明显的一次排放特征.

如表 2, 典型城市和城郊中, OVOCs 浓度从高到低排列为丙酮、乙醛和 MEK, 与本研究相似. 将成都平原与北京城郊相比, 乙醛浓度基本相当 (2.26×10^{-9}) , 但成都平原丙酮 (4.11×10^{-9}) 和 MEK (1.62×10^{-9}) 浓度明显较高, 分别是北京郊区的近 2 倍 $[2.33 \times 10^{-9} (2.33 \text{ ppb})]$ 和近 3 倍 $[0.52 \times 10^{-9} (0.52 \text{ ppb})]$ ^[37], 这可能与成都平原周边地区分布大量的涂料、油漆工业有关, 丙酮、MEK 是这些工业上常用的溶剂. 与广州相比, 乙醛浓度, 城市乡镇分别为 $5.89 \times 10^{-9} (5.89 \text{ ppb})$ 和 $4.25 \times 10^{-9} (4.25 \text{ ppb})$, 是成都平原的近 2 倍, 有可能是广州站点受到交通排放的影响比成都平原大, 导致其浓度高, 有研究指出城市区域乙醛受机动车排放的影响^[38]; 而丙酮相差不大, 但 MEK 浓度, 城市乡镇分别为 $[0.10 \times 10^{-9} (0.10 \text{ ppb})]$ 和 $[0.26 \times 10^{-9} (0.26 \text{ ppb})]$, 远远低于成都平原^[23,39]. 成都平原与成都市区 OVOCs 浓度对比而言, 丙酮和乙醛浓度变化不大, 成都平原 MEK 浓度高于市区 $[0.75 \times 10^{-9} (0.75 \text{ ppb})]$ ^[36], 也高于其它地区以往测量值^[23,37,39,40], 说明成都平原区域受到溶剂源影响的态势不容忽视, 而本次研究中 OVOCs 浓度水平比其他城市略高.

2.2 日变化

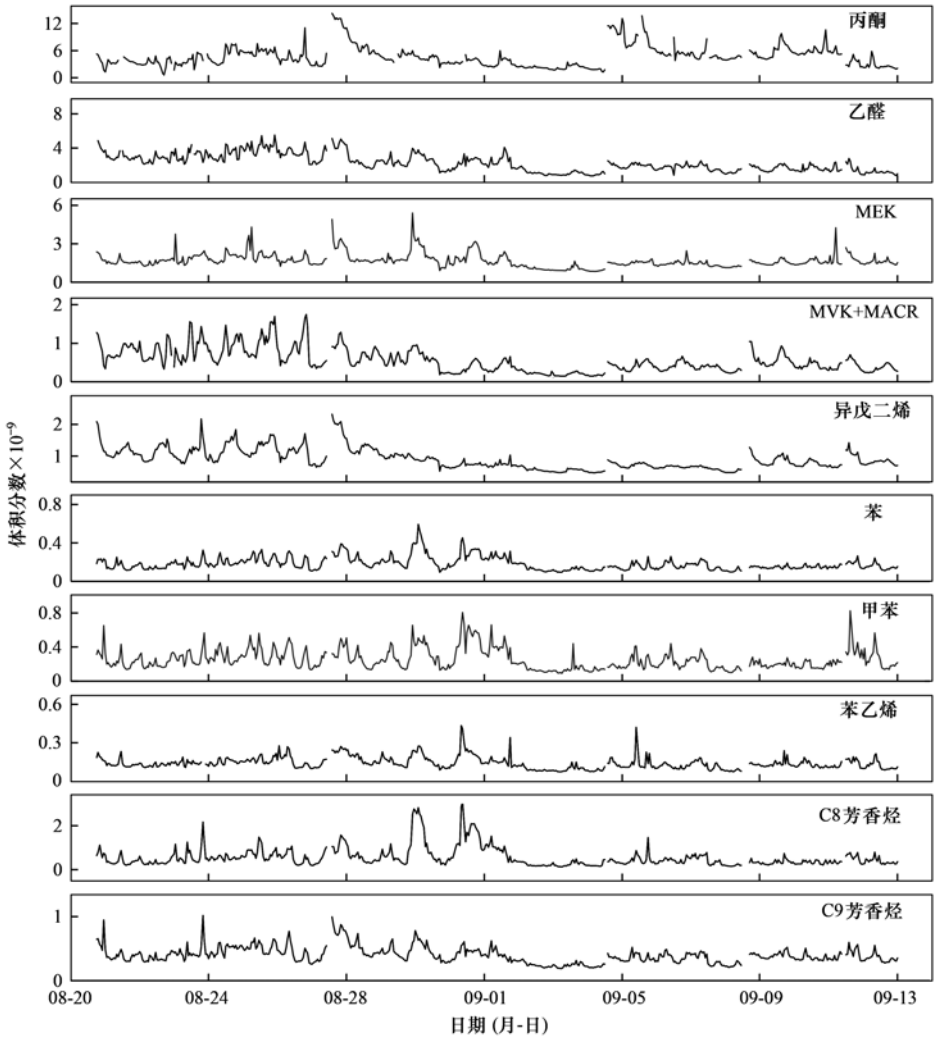
大气污染物的日变化特征是气象、排放和大气

表 1 挥发性有机物的浓度水平¹⁾

Table 1 Concentration level of volatile organic compounds

物种	类别	平均值 ± 标准差 × 10 ⁻⁹	最小值 × 10 ⁻⁹	最大值 × 10 ⁻⁹
丙酮	OVOC	4.11 ± 1.42	0.98	14.22
乙醛	OVOC	2.26 ± 1.01	0.74	22.57
MEK	OVOC	1.62 ± 0.44	0.85	6.26
MVK + MACR	OVOC	0.55 ± 0.30	0.15	2.20
异戊二烯	Biogenic	0.90 ± 0.31	0.48	5.30
苯	Aromatic	0.18 ± 0.07	0.09	1.19
甲苯	Aromatic	0.25 ± 0.12	0.09	4.05
苯乙烯	Aromatic	0.14 ± 0.08	0.07	0.81
C8 芳香烃	Aromatic	0.56 ± 0.45	0.13	3.09
C9 芳香烃	Aromatic	0.40 ± 0.13	0.13	1.02

1) MVK 和 MACR 被合并为同一个物种进行测量; C8 芳香烃包括邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯和乙苯; C9 芳香烃包括 1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯



数据不连续是标气标定所导致

图 2 采样期成都平原夏季 10 个 VOCs 的时间变化序列

Fig. 2 Time series of 10 kinds of VOCs during the sampling periods in the Chengdu Plain in summer

化学综合反映的结果. 图 4 展示了区域内 CO、NO、NO₂、O₃ 和典型 VOCs 的日变化趋势. OVOCs (乙醛、丙酮和 MEK) 物种一般呈现单峰或者多峰的特征, 峰值一般出现在正午前后, 与臭氧日变化趋势相似, 并在 O₃ 出现峰值之前, 与深圳和北京观测到的特征一致^[20,21], 且 OVOCs 的峰值与 CO 的谷值出现

时间一致, 说明了 OVOCs 的排放不仅受到一次人为源的影响, 还受到 NMHCs 的二次氧化反应生成的影响. 3 个 OVOCs 物种在 20:00 之后出现上升趋势, 可能由于夜间 NMHCs 与 NO₃、臭氧的清除作用和光化学反应减弱等因素导致^[43], 也可能是本地人为源.

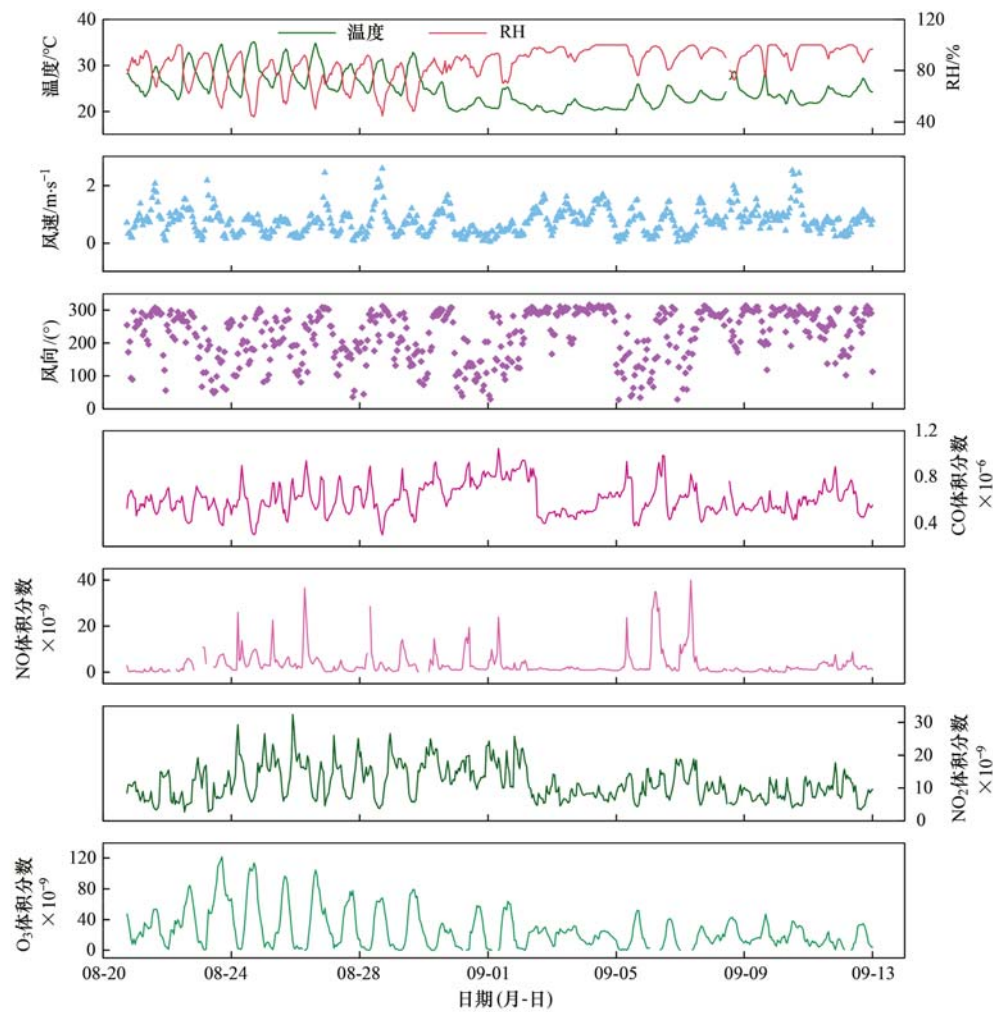


图3 采样期成都平原夏季温度、湿度、风向风速、CO、NO、NO₂ 和 O₃ 的时间变化序列

Fig. 3 Time series of temperature, humidity, wind direction and speed, CO, NO, NO₂, and O₃ during the sampling periods in the Chengdu Plain in summer

表2 不同城市 OVOCs 浓度比较 × 10⁻⁹

Table 2 Comparison of OVOC concentrations among the different sites × 10 ⁻⁹							
地点	类型	日期(年-月)	乙醛	丙酮	MEK	方法	文献
佩特雷(希腊)	城市	2012-06	—	2. 93	0. 30	PTR-MS	[40]
雅典(希腊)	城市	2012-07	—	4. 28	0. 50	PTR-MS	[40]
北京	城市	2008-07 ~ 2008-08	1. 0	3. 96	1. 16	PTR-MS	[41]
北京	城市	2010-06 ~ 2010-09	4. 02 ± 1. 44	2. 90 ± 1. 06	0. 65 ± 0. 22	DNPH/HPLC	[37]
北京	城郊	2010-06 ~ 2010-09	2. 33 ± 0. 92	2. 34 ± 0. 76	0. 52 ± 0. 22	DNPH/HPLC	[37]
深圳	城市	2016-08 ~ 2016-09	1. 98 ± 1. 53	3. 78 ± 2. 35	1. 33 ± 1. 22	PTR-MS	[21]
深圳	城市	2011-05 ~ 2011-09	1. 56 ± 1. 36	6. 26 ± 6. 86	0. 95 ± 1. 03	PTR-MS	[42]
广州	乡镇	2011-08	4. 25	0. 59	0. 26	GC-FID/MS	[23]
广州	城市	2005-07	5. 89	7. 21	0. 10	DNPH/HPLC	[39]
成都	城市	2016-09	2. 04	4. 70	0. 75	GC-FID/MS	[36]
成都	城郊	2019-08 ~ 2019-09	2. 26 ± 1. 15	4. 11 ± 1. 48	1. 62 ± 0. 5	PTR-MS	本研究

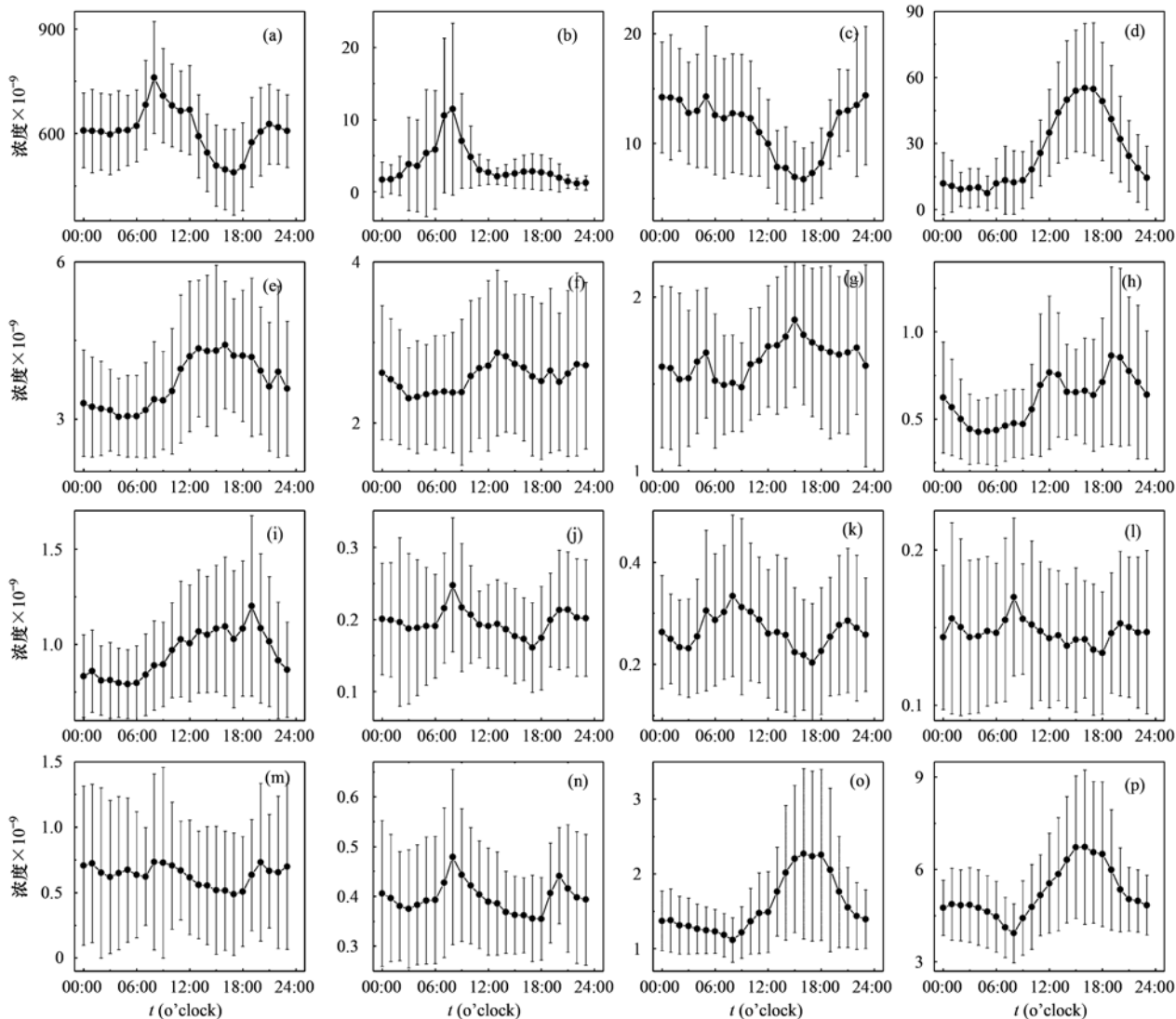
芳香烃类各物种日变化与 CO 和 NO₂ 较为一致,共两个峰值. 第一个峰值出现在 08:00 左右,和 NO 峰值相似,与早上班高峰期相符,为典型的交通源排放特征;第二个峰值在 20:00,与人为源排放示踪物 CO 类似,但是在机动车尾气排放的晚高峰时段没有明显的高峰,因此,芳香烃的峰值可能来

自于附近的溶剂使用如喷漆等过程,以上特征表明该区域受到一次源机动车尾气和溶剂挥发使用的影响.

异戊二烯主要由植物在白天排放,释放强度与温度和太阳辐射有关;其活性较高易被·OH、NO₃ 和 O₃ 氧化. 白天,随着光照增加,异戊二烯和

·OH的消耗速度逐渐增加,造成异戊二烯在 13:00 左右达到峰值,此特征与深圳的观测结果类似. 异戊二烯的浓度在傍晚 19:00 出现一个小高峰. 图 4 (o) 和图 4 (p) 显示异戊二烯/CO、异戊二烯/苯均在傍晚时分呈上升趋势,说明浓度变化与边界层

高度变化无关;可能是傍晚温度下降,光化学反应的去除速率降低,异戊二烯浓度的堆积. MVK + MACR 存在 2 个峰值,它作为异戊二烯的氧化产物,两个峰值符合氧化产物的峰值特征,出现时间均在异戊二烯峰值之后.



(a) CO; (b) NO; (c) NO₂; (d) O₃; (e) 丙酮; (f) 乙醛; (g) MEK; (h) MVK + MACR; (i) 异戊二烯; (j) 苯;

(k) 甲苯; (l) 苯乙烯; (m) C₈ 芳香烃; (n) C₉ 芳香烃; (o) 异戊二烯/CO 和 (p) 异戊二烯/苯

图 4 夏季成都平原 CO、NO、NO₂、O₃ 和 VOCs 的日变化特征

Fig. 4 Mean diurnal variations of CO, NO, NO₂, O₃, and VOCs in the Chengdu Plain during summer

2.3 ·OH损耗速率和臭氧生成潜势 OFPs

臭氧生成与前体物(NO_x 和 VOCs)呈高度非线性关系,并且同气象条件和污染源排放有关. 本研究 VOCs 的 L_{OH} 范围为:0.01 ~ 2.21 s⁻¹,结果见表 3. PTR-TOF-MS 检测的所有物种中,活性最强的是异戊二烯,占比为 58.83%;其次是 3 个 OVOCs 物种,占比为 23.39%;最低的是 5 个芳香烃物种(17.77%). 丙酮为本次观测的优势物种,但其活性较低(0.02 s⁻¹);乙醛由于其高·OH反应速率,加上浓度较高,故在 OVOCs 物种中活性最大(0.81

s⁻¹). 苯、甲苯和 MEK 由于低活性和低浓度导致 OFP 活性不高,故本地生物源活性占主导.

有研究表明,北京^[20]、深圳^[20]、上海^[44]、广州^[44]和重庆^[45]属于 VOCs 控制区. 如图 3 和图 4 所示,O₃ 与 NO_x 的时间序列变化和日变化趋势呈负相关,表明该区域也可能属于 VOCs 控制区,臭氧生成对 VOCs 浓度比较敏感. 图 5 是光化学反应初期(10:00 ~ 11:00,此时是臭氧浓度上升最快的阶段)和白天(07:00 ~ 19:00,因该区域臭氧夜晚浓度较低,所以仅考虑白天 VOCs 臭氧生成潜势)的 VOCs 臭氧生

成潜势和污染物浓度. 10:00 ~ 11:00 和白天的总 OFP (TOFP) 分别为 43.61×10^{-9} 、 39.51×10^{-9} , 表明光化学初始阶段臭氧潜势最高. 3 个 OVOCs 物种臭氧生成潜势最高, 占比 47.01%, 其次是 5 个芳香烃 (27.98%), 最后是异戊二烯 (25.01%). 从单个物种来看, 臭氧生成潜势最高的为乙醛, 其次是异戊二烯,

共占 TOFP 的 62.89%, 并且这两个物种在光化学初始阶段 TOFP 的贡献明显大于白天, 最低的是苯. 而深圳地区四季排名前 2 位 OFP 的物种为乙醛和甲苯^[21], 成都夏季 OFP 主要贡献物种是烯烃和芳香烃^[46], 说明成都平原区域臭氧生成以 OVOCs 和生物源为主, 但芳香烃亦存在重要作用.

表 3 成都平原夏季 VOCs 的·OH损耗速率(L_{OH})

Table 3 The ·OH loss rate (L_{OH}) of VOCs in the Chengdu Plain in summer				
物种	分类	$k(289K) \times 10^{12}$ / $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$	MIR(O_3/VOC) / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	L_{OH}/s^{-1}
乙醛	OVOC	15	6.54	0.81
丙酮	OVOC	0.17	0.36	0.02
MEK	OVOC	1.22	1.48	0.05
异戊二烯	Biogenic	100	10.61	2.21
苯	Aromatic	1.22	0.72	0.01
甲苯	Aromatic	5.63	4	0.04
苯乙烯	Aromatic	58	1.73	0.20
C8(间-二甲苯) ¹⁾	Aromatic	23.1	6.57	0.31
C9(1,2,3-三甲苯) ²⁾	Aromatic	11.8	2.52	0.12
总计				3.75

1) 利用间-二甲苯的 k 值代表 C₈ 芳香烃类的 L_{OH} 和 OFP; 2) 利用 1,2,3-三甲苯的 k 值代表 C₉ 芳香烃类的 L_{OH} 和 OFP

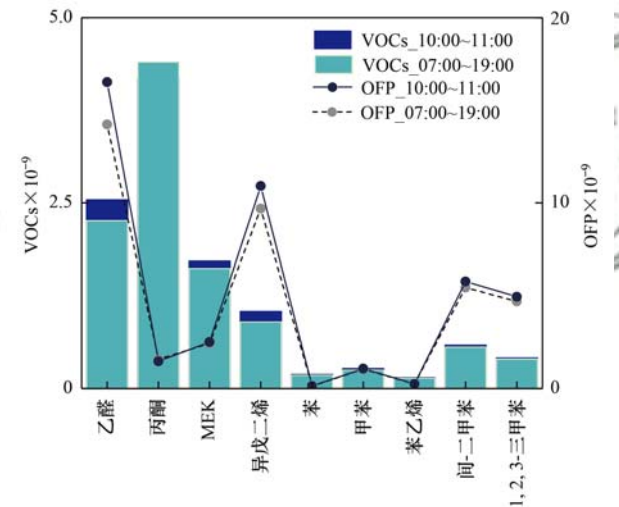


图5 光化学反应初期(10:00 ~ 11:00)和白天(07:00 ~ 19:00)的 VOCs 臭氧生成潜势和污染物浓度

Fig. 5 Mixing ratios of the measured VOCs and calculated OFPs at the initial stage of photochemical reaction (10:00-11:00) and during the whole day (07:00-19:00)

2.4 OVOCs 来源解析

本研究选取异戊二烯和其光化学氧化产物 MVK + MACR 计算光化学年龄, 具体细节见文献 [34], $\cdot\text{OH}$ 的平均浓度取 $2.56 \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[47], 得出夏季成都平原地区 OVOCs 气团光化学年龄最大值为 1.75h, 平均值 $(0.87 \pm 0.20)\text{h}$, De Gouw 等^[32] 用甲苯/苯比值法计算英国整个气团的光化学年龄超过 40 h, 比成都平原地区光化学年龄高的原因是选取参照物不一致, 甲苯和苯在大气中化学性质较稳定, 而异戊二烯较活泼, 用

异戊二烯及其氧化产物计算的 OVOCs 光化学年龄更具有参考意义. 对于 OVOCs 短寿命物种, 采用 POLARPLOT 解释近局地 OVOCs 来源和臭氧生成 (图 6). NO 和 NO₂ 来源于本地, 而臭氧、乙醛、丙酮和 MEK 均主要来自东南方, 根据气团老化时间和风速 (本地风速最高为 $2.59 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 矢量平均风速为 $0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 是来源于广汉市的局地传输, 采样点臭氧的生成主要受局地污染物的影响. 乙醛主要来自东北方; 根据 OFP 结果显示, 本地乙醛臭氧的生成潜势最高, 合理推测乙醛是东北方臭氧的重要前体物. 西北-偏西方向的臭氧存在明显的长距离区域特征, 该方向无明显人为源, 而生物来源较为重要. 西南-偏南方向存在 OVOCs 和臭氧长距离污染特征, 该方向主要受成都市区影响, 由于 NO_x 浓度由城市至农村逐渐降低, 造成臭氧在下风向累积. 采样点的光化学污染同时受局地城市和区域污染物的影响.

利用光化学年龄参数法分析了成都平原地区 OVOCs 白天(07:00 ~ 19:00) 的污染来源, 结果见表 4. 拟合结果和实测浓度的相关性较好 (r 为 $0.69 \sim 0.83$, $P < 0.05$). 式 (3) 的 5 个参数中, 丙酮主要对 ER_{OVOC} 敏感, MEK 对 $\text{ER}_{\text{precursor}}$ 和 $k_{\text{precursor}}$ 敏感, 乙醛对 ER_{OVOC} 、 $\text{ER}_{\text{precursor}}$ 和 $k_{\text{precursor}}$ 敏感, 上述结果可能低估了 OVOCs 的人为源贡献, 非本地 OVOCs 前体物可能在传输过程中大幅消耗. 本研究表明成都平原地区乙醛、丙酮和 MEK 的主要来源是生物源和人为二次源, 累积贡献达到 $58.59\% \sim 79.84\%$; 其中丙

表 4 成都平原地区 OVOCs 不同来源的占比情况

Table 4 Percentage contributions from different sources to OVOCs in the Chengdu Plain					
物种	<i>r</i>	人为一次源/%	人为二次源/%	生物源/%	背景源/%
乙醛	0.83	9.59	10.96	68.88	10.58
丙酮	0.69	12.87	5.87	52.72	28.55
MEK	0.72	26.02	27.82	35.42	10.74

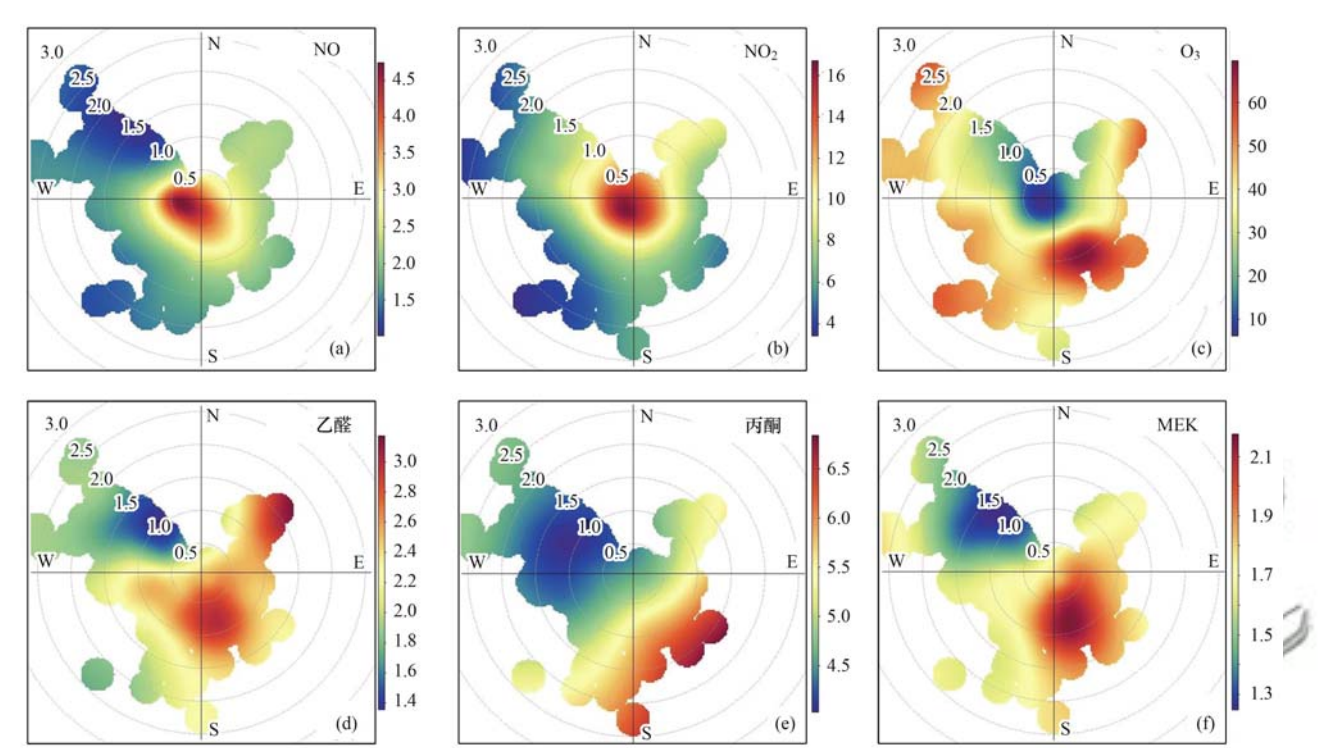


图 6 NO、NO₂、O₃、乙醛、丙酮和 MEK 的风玫瑰图
Fig. 6 Polar plots of NO, NO₂, O₃, acetaldehyde, and acetone

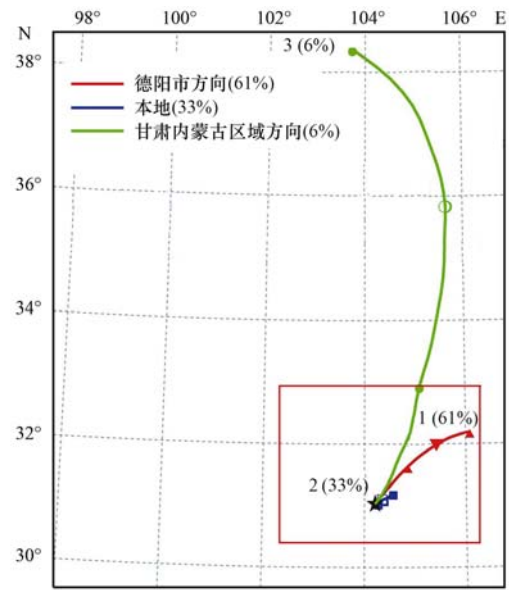
酮的背景源达到 28.55%,且可能受区域传输影响,

导致其背景浓度高于乙醛和 MEK. 而 MEK 的人为一次源(26.02%)和二次源(27.82%)较其他物种高,说明 MEK 受到人为源和生物源的共同影响.

为了进一步探讨成都平原地区 OVOCs 的高区域背景水平的影响,本文采用了 NOAA 的混合单粒子拉格朗日综合轨迹模拟系统(hybrid single particle Lagrangian integrated trajectory, HYSPLIT)来计算出采样期间污染物的后向轨迹(图 7). 利用软件计算每小时广汉离地 100 m 处 2 d 的反向轨迹,并根据空间分布相似性将结果分类为 3 簇,分别为德阳市方向 61%、本地方向 33%和甘肃内蒙古区域方向 6%,其中来自甘肃内蒙古区域方向的气团较为洁净. 综上所述,OVOCs 受到区域人为源和生物源的共同影响,在制定 O₃ 和 VOCs 控制政策时,应采取区域尺度的联合防控策略.

3 结论

(1) 本文在 2019 年夏季利用 PTR-TOF-MS 在成都平原在线监测了 4 个 OVOCs (乙醛、丙酮、MEK、MVK + MACR) 和其他 NMHCs (异戊二烯、



括号中的值表示频率
图 7 采样期间成都平原的气团 48 h 后向轨迹图
Fig. 7 Mean 48-h back trajectories of clusters in the Chengdu Plain during the sampling periods

苯、甲苯、苯乙烯、C8 芳香烃、C9 芳香烃)的环境浓度. 10 个 VOCs 总浓度为 $(10.97 \pm 4.69) \times 10^{-9}$, 其中含氧挥发性有机物 (OVOCs) 浓度为 $(8.54 \pm 3.44) \times 10^{-9}$, 占比为 77.85%, 是本次观测中的优势物种; 芳香烃和生物源 VOC 分别为 $(1.53 \pm 0.93) \times 10^{-9}$ 和 $(0.90 \pm 0.32) \times 10^{-9}$, 分别占 13.95% 和 8.20%.

(2) 丙酮和乙醛是该地的主要污染物; 乙醛和异戊二烯是主要的 OFP 贡献物种, 光化学活性也最强. 乙醛、丙酮和 MEK 峰值出现时间正好是 CO 的谷值, 说明 OVOCs 来源于二次源. 光化学活性和臭氧生成潜势排名前三的物种均为: 异戊二烯、乙醛和 C8 芳香烃, 且光化学年龄参数法显示本地的生物源贡献更大, 累计达到 35.42% ~ 68.88%, 说明成都平原区域受生物源影响较大. 丙酮有显著的背景来源 (28.55%), 乙醛和 MEK 分别为 10.58%、10.74%, 说明区域背景 OVOCs 的浓度对成都平原地区影响大, 且敏感性分析表明低估了 OVOCs 的人为源, 表明了成渝地区的区域污染水平高.

(3) 综上结果可知, 成都平原受到生物源和人为源影响较大, 因生物源不好控, 还是要降低人为源排放的影响, 区域综合减排, 臭氧和 $PM_{2.5}$ 协同控制.

参考文献:

- [1] Zheng B, Tong D, Li M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(19): 14095-14111.
- [2] Wu Z Y, Zhang Y Q, Zhang L M, *et al.* Trends of outdoor air pollution and the impact on premature mortality in the Pearl River Delta region of southern China during 2006-2015[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **690**: 248-260.
- [3] Mao M, Zhang X L, Shao Y M, *et al.* Spatiotemporal variations and factors of air quality in urban central china during 2013-2015 [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(1), doi: 10.3390/ijerph17010229.
- [4] Xiang S L, Liu J F, Tao W, *et al.* Control of both $PM_{2.5}$ and O_3 in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117259.
- [5] Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. *Nature*, 2015, **525**(7569): 367-371.
- [6] McDonald B C, De Gouw J A, Gilman J B, *et al.* Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions[J]. *Science*, 2018, **359**(6377): 760-764.
- [7] Mellouki A, Wallington T J, Chen J. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3984-4014.
- [8] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al.* VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8815-8832.
- [9] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [10] Huang S D, Wei W J, Weschler L B, *et al.* Indoor formaldehyde concentrations in urban China: preliminary study of some important influencing factors [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **590-591**: 394-405.
- [11] 李晓华, 陆思华, 邵敏. 大气中含氧挥发性有机物 (OVOCs) 的测量技术[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2006, **42**(4): 548-554.
- [12] Li X H, Lu S H, Shao M. Methods for measurement of oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006, **42**(4): 548-554.
- [13] Uchiyama S, Otsubo Y. Simultaneous determination of ozone and carbonyls using *trans*-1, 2-bis(4-pyridyl) ethylene as an ozone scrubber for 2, 4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(9): 3285-3290.
- [14] Yu J Z, Jeffries H E, Sexton K G. Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes—I. Carbonyl product analyses [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(15): 2261-2280.
- [15] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [16] Wang C H, Chen J H, Han L, *et al.* Seasonal pollution characteristics and analysis of the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [17] 武蕾丹, 王秀艳, 杨文, 等. 某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 511-516.
- [18] Wu L D, Wang X Y, Yang W, *et al.* Ozone formation potential and priority species of VOCs in an industrial park [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 511-516.
- [19] Cui L, Zhang Z, Huang Y, *et al.* Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field intercomparisons [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, **9**(12): 5763-5779.
- [20] Vasquez K T, Allen H M, Crounse J D, *et al.* Low-pressure gas chromatography with chemical ionization mass spectrometry for quantification of multifunctional organic compounds in the atmosphere [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, **11**(12): 6815-6832.
- [21] 杜振辉, 翟雅琼, 李金义, 等. 空气中挥发性有机物的光谱学在线监测技术[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(12): 3199-3203.
- [22] Du Z H, Zhai Y Q, Li J Y, *et al.* Techniques of on-Line monitoring volatile organic compounds in ambient air with optical spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(12): 3199-3203.
- [23] Yuan B, Shao M, De Gouw J A, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **117**(D24), doi: 10.1029/2012JD018236.
- [24] Huang X F, Zhang B, Xia S Y, *et al.* Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114152.
- [25] Zhu B, Han Y, Wang C, *et al.* Understanding primary and

- secondary sources of ambient oxygenated volatile organic compounds in Shenzhen utilizing photochemical age-based parameterization method[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **75**: 105-114.
- [22] Han Y, Huang X F, Wang C, *et al.* Characterizing oxygenated volatile organic compounds and their sources in rural atmospheres in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **81**: 148-155.
- [23] Xue L K, Gu R R, Wang T, *et al.* Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region; analysis of a severe photochemical smog episode[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (15): 9891-9903.
- [24] De Gouw J A, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, **26**(2): 223-257.
- [25] Yuan B, Koss A R, Warneke C, *et al.* Proton-transfer-reaction mass spectrometry: applications in atmospheric sciences[J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(21): 13187-13229.
- [26] De Gouw J A, Warneke C, Karl T, *et al.* Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, **223-224**: 365-382.
- [27] Blake R S, Monks P S, Ellis A M. Proton-transfer reaction mass spectrometry[J]. *Chemical Reviews*, 2009, **109**(3): 861-896.
- [28] Sekimoto K, Li S M, Yuan B, *et al.* Calculation of the sensitivity of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) for organic trace gases using molecular properties[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, **421**: 71-94.
- [29] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **192**: 55-71.
- [30] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12): 4605-4638.
- [31] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44** (7): 881-899.
- [32] De Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, *et al.* Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: results from the New England air quality study in 2002[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, **110**(D16), doi: 10.1029/2004JD005623.
- [33] Borbon A, Coddeville P, Locoge N, *et al.* Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France[J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(8): 931-942.
- [34] Apel E C, Riemer D D, Hills A, *et al.* Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 Intensive[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107** (D3), doi: 10.1029/2000JD000225.
- [35] De Gouw J A, Gilman J B, Kim S W, *et al.* Chemistry of volatile organic compounds in the Los Angeles basin: formation of oxygenated compounds and determination of emission ratios[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2018, **123**(4): 2298-2319.
- [36] Tan Q W, Liu H F, Xie S D, *et al.* Temporal and spatial distribution characteristics and source origins of volatile organic compounds in a megacity of Sichuan Basin, China[J]. *Environmental Research*, 2020, **185**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109478.
- [37] 王琴, 邵敏, 魏强, 等. 北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探[J]. *环境科学*, 2011, **32** (12): 3522-3530.
- Wang Q, Shao M, Wei Q, *et al.* Spatial and temporal variations of ambient carbonyl compounds in Beijing and its surrounding areas[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3522-3530.
- [38] Anderson L G, Lanning J A, Barrell R, *et al.* Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(12): 2113-2123.
- [39] Lü H X, Cai Q Y, Wen S, *et al.* Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408** (17): 3523-3529.
- [40] Kaltsonoudis C, Kostenidou E, Florou K, *et al.* Temporal variability and sources of VOCs in urban areas of the eastern mediterranean[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(23): 14825-14842.
- [41] Liu Y, Yuan B, Li X, *et al.* Impact of pollution controls in Beijing on atmospheric oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) during the 2008 Olympic Games: observation and modeling implications[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3045-3062.
- [42] 刘芮伶, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 质子转移反应质谱在线测量大气挥发性有机物及来源研究——以深圳夏季为例[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(10): 2540-2547.
- Liu R L, Huang X F, He L Y, *et al.* On-line measurements and source analysis of VOCs in the atmosphere using proton transfer reaction-mass spectrometry: case study in summer of Shenzhen[J]. *Environmental Science*, 2012, **32**(10): 2540-2547.
- [43] De Gouw J A, Gilman J B, Kim S W, *et al.* Chemistry of volatile organic compounds in the Los Angeles basin: nighttime removal of alkenes and determination of emission ratios[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2017, **122**(21): 11843-11861.
- [44] Xue L K, Wang T, Gao J, *et al.* Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (23): 13175-13188.
- [45] Li J, Zhai C Z, Yu J Y, *et al.* Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 1442-1452.
- [46] Deng Y Y, Li J, Li Y Q, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds, NO₂, and effects on ozone formation at a site with high ozone level in Chengdu[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **75**: 334-345.
- [47] Warneke C, de Gouw J A, Goldan P D, *et al.* Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D10), doi: 10.1029/2003JD004424.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)