

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期

Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征:以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀锋, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀锋, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郅红建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书停, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性

杜寒冰¹, 王男², 任万辉², 苏枫枫², 胡建林³, 于兴娜^{1*}

(1. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 辽宁省沈阳生态环境监测中心, 沈阳 110013; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044)

摘要: 2019 年对沈阳市大气挥发性有机物 (VOCs) 开展了为期 1 a 的观测, 并对得到的 53 种物种进行浓度特征以及反应活性的研究. 结果表明, 观测期间沈阳市 VOCs 平均浓度为 $65.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃、烯烃和芳香烃质量分数分别为 62.44%、16.52% 和 19.32%. 浓度排名前 10 的物种主要是 C3~C5 的烷烃、烯烃和部分芳香烃, 累计占 VOCs 总浓度的 64.13%. 大气中烷烃、烯烃和芳香烃浓度均表现为双峰型的日变化特征, 峰值分别出现在 06:00~08:00 和 19:00~20:00, 最低点出现在 14:00~15:00; 月变化上, 该地 $\rho(\text{VOCs})$ 分别在 12 月和 5 月达到最高值 ($136.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最低值 ($35.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); VOCs 表现出明显的季节变化特征, 即冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季, 且烷烃、烯烃和芳香烃均随季节表现出增加趋势. 通过特征值甲苯/苯 (T/B) 研究发现, 沈阳春季 VOCs 主要来源于交通源和采暖源, 夏季主要来源机动车尾气以及溶剂挥发, 秋冬季主要受生物质燃烧和煤燃烧等排放源的影响. 通过对反应活性分析, 燃烧源是沈阳市控制臭氧污染的关键, 丙烯、乙烯和 1-己烯 是沈阳市大气 VOCs 中反应活性最高的物种.

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 浓度特征; 臭氧生成潜势 (OFP); $\cdot\text{OH}$ 损耗率; 化学反应活性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5656-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103184

Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang

DU Han-bing¹, WANG Nan², REN Wan-hui², SU Cong-cong², HU Jian-lin³, YU Xing-na^{1*}

(1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Shenyang Ecological and Environmental Monitoring Center of Liaoning Province, Shenyang 110013, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in Shenyang were observed in 2019, and the concentration characteristics and reactivity of 53 species were studied. The results showed that the average concentration of VOCs was $65.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the proportions of alkanes, olefins, and aromatics were 62.44%, 16.52%, and 19.32%, respectively. The top ten species of VOCs were primarily C3-C5 alkanes, olefins, and some aromatics, accounting for 64.13% of the total VOCs. The concentrations of alkanes, alkenes, and aromatics in Shenyang showed a bimodal diurnal variation trend, with the peak values at 06:00-08:00 and 19:00-20:00 and the lowest values at 14:00-15:00. The highest ($136.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and the lowest ($35.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $\rho(\text{VOCs})$ occurred in December and May, respectively. The concentrations of VOCs showed an obvious seasonal variation; winter > autumn > summer > spring. In addition, alkanes, olefins, and aromatics showed an increasing trend with the seasons. Through the value of toluene/benzene (T/B), it was found that VOCs in Shenyang mainly come from traffic and combustion sources in spring, vehicle exhaust and solvent volatilization in summer, and biomass combustion and coal combustion in autumn and winter. It was found that combustion sources were the key to controlling ozone pollution in Shenyang, and propylene, ethylene, and 1-hexene are the most reactive species in atmospheric VOCs in Shenyang based on the analysis of reaction activity.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); concentration characteristics; ozone formation potential (OFP); $\cdot\text{OH}$ loss rate; chemical reactivity

大气挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 种类繁多, 化学组成和来源复杂, 它是大气环境中细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 以及臭氧 (O_3) 等二次污染物的重要前体物^[1], 是参与光化学反应的重要物质, 灰霾和臭氧污染对大气环境产生的影响不可忽视. 1943 年, 美国洛杉矶由于石油工业和汽车尾气的大量排放, 使得每天有大量 VOCs 进入大气并在紫外线的的作用下生成光化学烟雾, 刺激眼、鼻, 引起眼病. 另外, VOCs 本身也会对人体健康造成危害, 例如引发哮喘、皮肤病和心血管疾病等^[2], 部分芳香烃甚至会导致癌^[3]. 随着工业化和城市化的快速发展, 我国 VOCs 排放量呈上升趋势, 2019 年相对 2011 年

增长了 20%, 而细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 年均浓度减小至 $36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[4], 我国大气环境污染问题从 $\text{PM}_{2.5}$ 污染逐渐转变为以 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 为特征的复合型大气污染.

对于大气 VOCs 污染特征、化学反应活性以及源解析, 国内学者在我国各大城市展开了研究. 目前, 我国 VOCs 相关研究主要集中在长三角^[5-7]、珠

收稿日期: 2021-03-20; 修订日期: 2021-06-03

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0214604); 国家自然科学基金项目 (41775154); 江苏省“六大人才高峰”项目 (JNHB-057)

作者简介: 杜寒冰 (1998 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: 798247447@qq.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

三角^[8~10]和京津冀^[11,12]等经济发达人口密集地区,例如王倩^[1]的研究发现上海市 OFP 贡献关键活性组分主要为芳香烃和烯烃、二次有机气溶胶贡献的关键活性组分为甲苯和间/对-二甲苯等芳香烃;王琴等^[13]系统分析了 2014 年北京市大气 VOCs 的时空分布特征,发现中心城区和东南传输点的 VOCs 浓度明显高于城市背景点;古颖纲等^[8]通过正交矩阵因子模型(PMF)解析出广州天河区大气 VOCs 的主要来源:交通源、溶剂源、燃料挥发、植物排放和餐厨废气.除此之外,众多研究表明我国城市大气 VOCs 中烷烃浓度最大,烯烃和芳香烃反应活性贡献却更多.

相比之下,我国东北以及西北城市大气 VOCs 的相关研究鲜见报道.沈阳是辽宁省会和主要工业城市之一,2008~2009 年沈阳大气总 VOCs 平均浓度为 $(371.0 \pm 132.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,明显高于我国其他城市大气 VOCs 浓度水平^[14].王龙等^[15]的研究建立了 2015 沈阳市人为源 VOC 排放清单,沈阳地区主要的人为源为工艺过程源、溶剂源、燃烧源和移动源.总体来看,对沈阳市大气 VOCs 特征的相关研究较少,前人的研究也相对较早.因此,研究该地大气 VOCs 的污染特征、组成成分及其反应活性,对沈阳大气污染防治新举措有重要意义,以期为该地区大气 VOCs 防治措施提供科学支持.

1 材料与方法

1.1 观测仪器

2019 年 1 月 1 日至 12 月 31 日在天柱山路站点对沈阳大气 VOCs 进行了为期 1 a 的观测,每天 24 h 连续观测,时间分辨率 1 h.该站点位于沈阳农业大学,周围主要是小区、学校和医院等建筑.监测仪器采用德国 AMA 公司生产的集自动采样、分析和富集于一体的 GC5000 在线气相色谱仪,该仪器主要包括 GC5000VOC 和 GC5000BTX 两台分析仪、DIM200VOC 校准仪和其他辅助设备.分析仪分别测量 C2~C5 的低沸点碳氢化合物和 C6~C12 的高沸点碳氢化合物,检测器均采用氢火焰离子化检测器(FID),采样流量为 $10 \sim 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,最低检出限分别为 0.05×10^{-9} (丙烷)和 0.03×10^{-9} (苯).每周通过 DIM200 VOC 校准仪对仪器进行校准维护,为保证数据的可靠性,每周会进行一次全系统空白检查,并用美国 Spectra Gases 公司的 PAMS-58 标准气选择日常平均浓度做一次单点检查,每次通标样品与之前定时标准样品保留时间差异需在 $\pm 5\%$ 及 1 min 以内.除仪器故障或维修等导致的部分数据缺失外,全年有效数据在 93% 以上.

1.2 数据分析方法

1.2.1 臭氧生成潜势计算

各物种化学结构不同,它们的反应活性也不同^[16].VOCs 的增量反应活性(IR)表示在给定气团的 VOCs 混合物中,改变单位特定 VOCs 所产生的臭氧浓度变化,综合衡量了 VOCs 的反应活性以及对臭氧生成潜势的影响^[17],利用最大增量反应活性(max incremental reactivity, MIR)可以计算 VOCs 各组分的最大臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP):

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOCs}]_i$$

式中, MIR_i 表示 VOCs 中物种 i 的臭氧最大增量反应活性(以 VOCs/O_3 计), $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,本文各物种 MIR 数值来自文献^[18], $[\text{VOCs}]_i$ 表示 VOCs 物种 i 的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.2.2 $\cdot\text{OH}$ 损耗率

通常用 $\cdot\text{OH}$ 损耗率来估算过氧自由基(RO_2)的生成速率,这一反应是大气中生成 O_3 的关键过程,它反映了 VOCs 各组分日间光化学反应相对贡献^[19],公式为:

$$L^{\cdot\text{OH}} = [\text{VOCs}]_i \times K_i^{\cdot\text{OH}},$$

式中, $L^{\cdot\text{OH}}$ 表示物种 i 的 $\cdot\text{OH}$ 损耗率, s^{-1} ; $[\text{VOCs}]_i$ 为物种 i 的浓度, $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$; $K_i^{\cdot\text{OH}}$ 表示 VOCs 物种 i 的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$.本研究所用的 $K_i^{\cdot\text{OH}}$ 来源于文献^[20~22].

2 结果与讨论

2.1 沈阳市大气 VOCs 浓度水平

此研究共监测到 53 种 VOCs,其中烷烃 28 种、烯烃 10 种、芳香烃 14 种和乙炔.观测期间平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $65.33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其中烷烃质量分数最大(62.44%),其次为芳香烃和烯烃,分别为 19.32% 和 16.52%.VOCs 中质量分数排名前 10 的物种依次为丙烷(12.40%)、乙烷(10.14%)、正丁烷

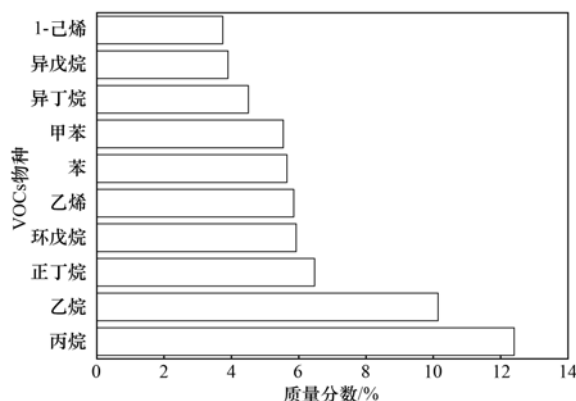


图 1 沈阳市大气 VOCs 物种质量分数排名前 10 物种

Fig. 1 Top ten VOCs with the highest mass fraction in Shenyang

(6.47%)、环戊烷(5.93%)、乙烯(5.85%)、苯(5.65%)、甲苯(5.54%)、异丁烷(4.50%)、异戊烷(3.90%)和1-己烯(3.74%),累计占 ρ (总VOCs)的64.13%(图1).王龙等^[15]的研究建立的沈阳市2015年人为源VOCs排放清单显示,对该地VOCs贡献主要来自工艺过程源、溶剂源、移动源和燃烧源等,也有研究表明C3~C5的烷烃和烯烃主要来源于机动车尾气和汽油挥发^[23],苯和甲苯也是汽车尾气的常见组分^[24],二者相关性良好(0.74),说明沈

阳市大气VOCs明显受到交通源的影响;另外,甲苯是溶剂涂料的主要成分,因此该地大气VOCs的主要来源为机动车尾气和溶剂挥发.

表1是沈阳市和其他城市VOCs浓度水平的对比情况.可以看出,所列城市大气VOCs中,烷烃所占比例最高,其次是芳香烃和烯烃.沈阳市大气VOCs的浓度水平整体相对其他城市较高且烷烃占比在所列城市中处于较高水平,在VOCs占比和组成方面,沈阳市与南京市以及10月的汕头市较为接近.

表1 沈阳市与其他城市VOCs浓度水平比较

Table 1 Comparison of VOCs concentration between Shenyang and other cities

城市	时间	VOCs 物种数量	VOCs 质量浓度 (或质量分数)	烷烃 /%	烯烃 /%	芳香烃 /%	含氧化合物 /%	炔烃 /%	卤代烃 /%	文献
沈阳	2019 年	53	65.33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	62.44	16.52	19.32	/	1.72	/	本研究
南京	2015 年	56	$(17.49 \pm 11.35) \times 10^{-9}$	56.51	11.06	24.62	/	7.81	/	[19]
成都	2012 年	41	69.94 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	41.18	23.02	16.3	19.50	/	/	[25]
芜湖	2018~2019 年	62	$(27.86 \pm 0.06) \times 10^{-9}$	41.14	7.58	26.32	17.45	/	7.51	[6]
汕头	2019 年 10 月	50	19.1×10^{-9}	64.4	8.7	17.4	/	9.8	/	[26]
大连	2019 年	38	$(5.59 \sim 15.82) \times 10^{-9}$	74.8	2.1	13.3	/	13.3	/	[27]

2.2 沈阳大气 ρ (VOCs) 日变化、月变化及季节变化特征

沈阳大气VOCs以及各组分浓度日变化规律如图2所示,可以看出,除乙炔外,烷烃、烯烃和芳香烃均表现为双峰型的日变化趋势,峰值分别出现在06:00~08:00和19:00~20:00.第一个峰值出现的时间正是交通早高峰期,交通源排放了大量的VOCs,加上清晨大气混合层高度较低,易导致VOCs的累积;随着太阳辐射增强使得污染物参与光化学反应以及湍流加剧,VOCs浓度表现为下降趋势并在14:00~15:00降到最低;到傍晚时刻,光照强度减弱导致光化学反应减弱,大气层也较稳定且交通晚高峰汽车尾气排放量增加,从而导致 ρ (VOCs)在19:00~20:00达到第二个峰值,这些高值一直持续到凌晨.

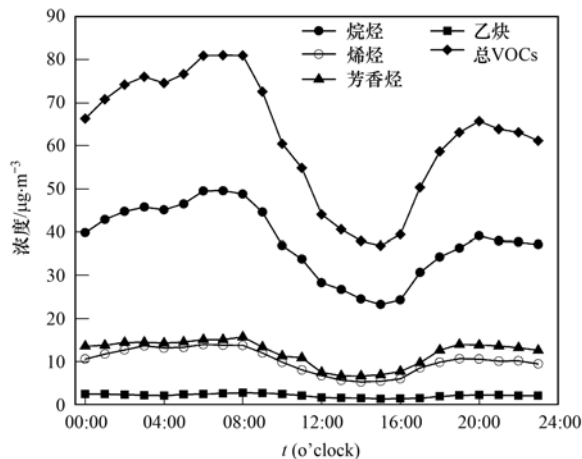


图2 沈阳市VOCs以及各组分浓度日变化

Fig. 2 Diurnal variation in VOCs and their components in Shenyang

2019年沈阳市大气月均 ρ (VOCs)如图3所示.可以看出,沈阳市 ρ (VOCs)变化呈现春夏低秋冬高的特点,最高和最低月均值分别出现在12月($136.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和5月($35.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).从月变化上看,1月沈阳的 ρ (VOCs)处于较高水平(约 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),之后逐月减小至5月,这可能是由于白昼时间增长,光化学反应增强使得VOCs消耗增多;同时随着气温回升,边界层内湍流作用增强促进污染物的扩散以及供暖停止,减少了污染物的排放.6月开始气温进一步升高,部分低沸点溶剂挥发导致 ρ (VOCs)增加.10~12月,由于生物质燃烧和采暖排放, ρ (VOCs)进一步增加.

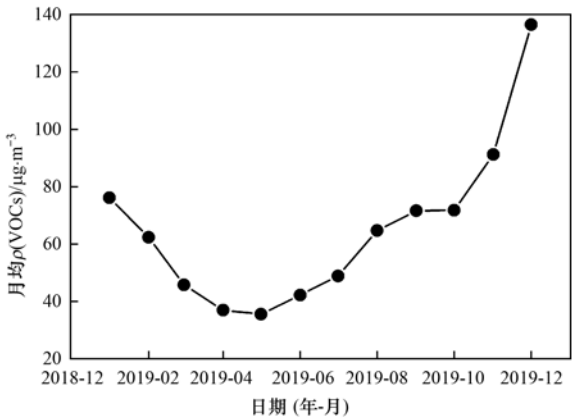


图3 2019年沈阳市大气月均 ρ (VOCs)变化

Fig. 3 Change in monthly average ρ (VOCs) in 2019 of Shenyang

观测期间沈阳市各类挥发性有机物的季节变化特征如图4所示.可以看出2019年沈阳市的VOCs浓度以及各类物种的浓度变化都具有一定的季节特征,即表现为:冬季>秋季>夏季>春季,且烷烃浓

度明显高于芳香烃和烯烃; 乙炔含量最低, 仅仅在春冬季有相对明显的生成, 推测这和当地取暖季有关. 烷烃、烯烃和芳香烃均随季节表现出增加趋势, 如冬季烷烃、烯烃和芳香烃浓度分别是春季的 2.30、2.76 和 2.26 倍, 这是由于采暖期燃烧源贡献明显增加以及冬季低温造成的弱光化学反应和溶剂不易挥发. 另外, 还可以看出, 各类组分在不同季节所占比例没有明显地变化, 这与杭州^[28]和珠江三角洲^[29]各物种的季节特征不同, 如杭州各季节烯烃浓度均明显大于芳香烃浓度, 而珠江三角洲的 VOCs 中芳香烃的质量分数高达 39.2%, 而烯烃仅占 10.9%, 这与不同城市的产业结构和能源结构的差异有关.

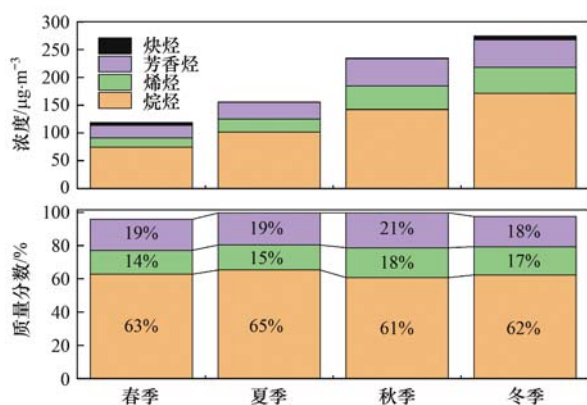


图4 沈阳市各季节大气 VOCs 各组分浓度和质量分数

Fig. 4 Concentration and proportion of VOCs in different seasons in Shenyang

2.3 沈阳市 VOCs 特征物种比值

大气中的 VOCs 来源复杂, 不同排放源的化学组分也不相同, 通过 VOCs 特征物种比值能够初步判断环境大气中 VOCs 的来源^[30], 常用的比值有异戊烷/正戊烷、苯/甲苯和乙烷/乙炔等.

苯的主要来源包括汽车尾气、生物质燃烧、煤燃烧等燃烧源, 甲苯除机动车排放外还受多种污染源例如溶剂挥发等的影响. 因此, 可以用甲苯/苯 (T/B) 来判断交通源对该地 VOCs 的影响程度^[5,19]. 有研究表明, 工业区大气中 T/B 比值为 6.00 ~ 6.90^[31]、隧道试验中得到 T/B 比值为 1.52、其他燃烧过程的 T/B 约为 0.21 ~ 0.64^[32]. 图 5 为 2019 年沈阳市大气 T/B 月变化情况. 沈阳市大气 T/B 的比值范围在 0.56 ~ 1.46 之间, 说明该地区全年主要受机动车尾气和燃烧过程的影响. 从图 5 可以看出, 春季 T/B 比值约为 0.80, 表明春季 VOCs 主要受到燃烧源的影响; 夏季 T/B 比值接近隧道试验的比值, 说明夏季沈阳 VOCs 的主要来源是机动车尾气. 除此之外, 由于夏季高温导致一些低沸点溶剂更容易挥发, 对 VOCs 的影响也不可忽略. 秋季 T/B 比值相

对夏季明显减小, 这是因为温度降低溶剂挥发的贡献减小, 同时秋季生物质燃烧过程例如秸秆燃烧等对 VOCs 的贡献增大. 冬季为北方城市的供暖季, T/B 平均值约为 0.66, 接近燃烧过程的 T/B 值, 印证了煤燃烧过程的贡献.

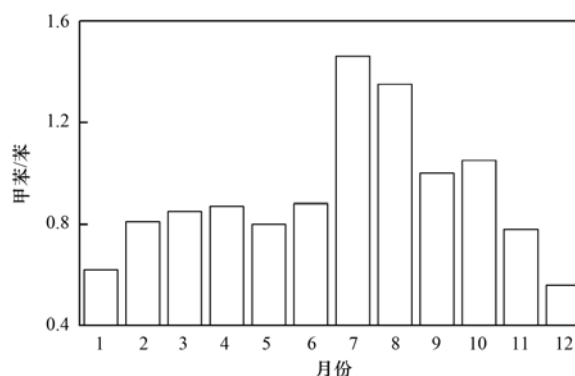


图5 沈阳市大气甲苯/苯 (T/B) 月变化

Fig. 5 Monthly variation in ambient T/B (toluene/benzene) in Shenyang

2.4 大气 VOCs 的反应活性

2.4.1 VOCs 臭氧生成潜势 (OFP)

沈阳市大气中烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的 OFP 分别为 42.33、111.11、51.34 和 1.70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总 OFP 的 20.50%、53.81%、24.86% 和 0.82%. 对比杭州大气 VOCs 的研究结果^[33], 杭州市烯烃和芳香烃 OFP 贡献接近, 均在 20% 左右, 且 VOCs 大部分来源于机动车尾气, 而沈阳大气烯烃 OFP 贡献是芳香烃的 2.2 倍, 燃烧过程为该地 VOCs 的重要来源, 二者对比可以发现沈阳市大气臭氧受该地燃烧源相关产业影响更大, 燃烧源是沈阳市臭氧污染控制的关键.

乙烯、丙烯、1-己烯、甲苯、环戊烷、反式-2-丁烯、邻二甲苯、1,2,3-三甲基苯、正丁烷和顺式-2-丁烯为观测期间 OFP 贡献排名前 10 的物种 (图 6), 其主要为 C2 ~ C6 的烯烃和 C7 ~ C9 的芳香烃, 可见烯烃和芳香烃类化合物对该地大气中臭氧影响十分显著, 虽然部分烷烃浓度较大, 但其光化学反应活性较低, 不易生成臭氧. 对比图 1 发现, 浓度排名前 10 的物种中乙烯排名第五, 但 OFP 贡献最大; 1-己烯浓度排名第十, 但 OFP 贡献第三; 丙烯、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯和邻二甲苯等的浓度虽然较低, 其 OFP 占比却位列前 10, 前 10 位 VOCs 的 OFP 总占比达到了 66.8%. 图 7 为各类物种 OFP 日变化情况. 可以发现, VOCs 的 OFP 日变化特征与 VOCs 浓度日变化特征类似, 即呈现 06:00 和 20:00 达到极大值、14:00 出现极小值的趋势. 根据对 VOCs 浓度日变化的分析, 这种特征是由交通早高峰、光化学反应强度和边界层湍流等所致. 总 OFP 与烯烃 OFP 贡

献日变化相关系数接近 1 (0.99), 烯烃 OFP 日变化最高值与最低值的差为 $89.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 OFP 日变化最高值与最低值的差 ($145.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 62%, 可见烯烃类化合物是沈阳市臭氧的主要控制物种. 因此针对这些组分采取相应的控制措施, 可有效降低沈阳市的臭氧污染.

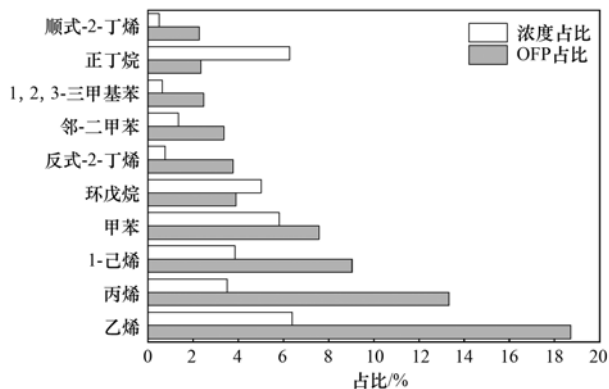


图 6 沈阳市大气 VOCs OFP 贡献前 10 物种及其质量分数

Fig. 6 Top ten species contributing to OFP and their mass fraction of atmospheric VOCs in Shenyang

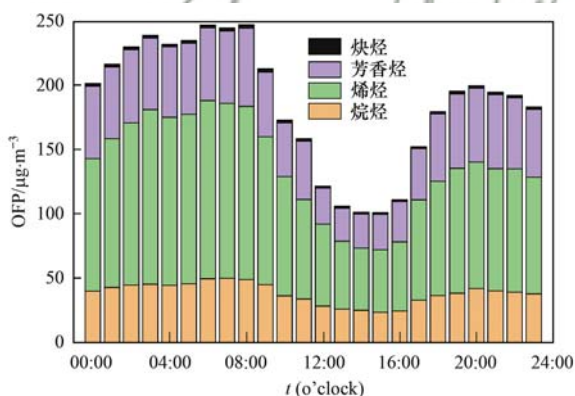


图 7 沈阳市大气 VOCs 各物种 OFP 日变化

Fig. 7 Diurnal variation in OFP of atmospheric VOCs in Shenyang

2.4.2 VOCs 各组分·OH损耗率

图8为各类物种 $L^{\cdot\text{OH}}$ 占比以及 $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献排名前 10 位的物种. 从中可以看出, 总的 $L^{\cdot\text{OH}}$ 为 9.21 s^{-1} , VOCs 各类物种 $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献表现为: 烯烃 (67.21%) > 烷烃 (16.73%) > 芳香烃 (15.48%) > 乙炔 (0.59%). $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献排名前 10 的物种包括了丙烯、乙烯、1-己烯、反式-2-丁烯、异戊二烯、顺式-2-戊烯、顺式-2-丁烯和反式-2-戊烯 8 种烯烃以及苯乙烯和环戊烷, 占总 $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献的 73.0% . 在活性水平中, $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献和 OFP 贡献前 10 物种均主要为烯烃和芳香烃, 且 $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献前 5 位均为烯烃, 进一步表明各组分的浓度与其化学反应活性之间不存在明显的线性相关性. 丙烯、乙烯和 1-己烯是 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 贡献均为前三的物种, 因此烯烃类化合物是沈阳市大气

VOCs 中反应活性最高的物种, 控制该地烯烃浓度尤其是丙烯、乙烯和 1-己烯能够有效地减小臭氧的生成.

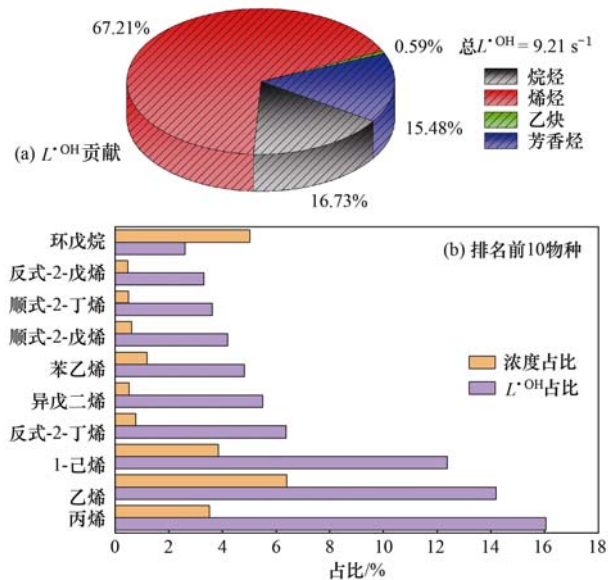


图 8 沈阳市大气 VOCs 各组分 $L^{\cdot\text{OH}}$ 贡献和排名前 10 物种

Fig. 8 The $L^{\cdot\text{OH}}$ contribution and top ten species of VOCs in Shenyang

3 结论

(1) 观测期间沈阳市平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $65.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃、烯烃和芳香烃占比分别为 62.44% 、 16.52% 和 19.32% . 浓度排名前 10 的物种主要是 C3 ~ C5 的烷烃、烯烃和部分芳香烃, 累计占 VOCs 总浓度的 64.13% , 表明机动车尾气和溶剂挥发是该地 VOCs 的主要来源.

(2) 日变化上, 沈阳大气中烷烃、烯烃和芳香烃浓度均表现为双峰型的日变化趋势, 峰值分别出现在 06:00 ~ 08:00 和 19:00 ~ 20:00, 最低点出现在 14:00 ~ 15:00; 月变化上, 该地 $\rho(\text{VOCs})$ 分别在 12 月和 5 月达到最高值 ($136.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最低值 ($35.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 季节变化上 $\rho(\text{VOCs})$ 表现为: 冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季的特征, 且烷烃、烯烃和芳香烃均随季节表现出增加趋势.

(3) 通过计算特征值 T/B (甲苯/苯), 沈阳 VOCs 来源存在明显的季节特征, 春季主要来源于交通源和采暖源, 夏季主要来源于机动车尾气以及溶剂挥发, 秋冬季主要受生物质燃烧和煤燃烧等排放源的影响.

(4) 燃烧源是沈阳市臭氧污染控制的关键. 丙烯、乙烯和 1-己烯是沈阳 VOCs 中 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 贡献前三的物种, 因此烯烃类化合物是沈阳市大气 VOCs 中反应活性最高的物种, 控制该地烯烃浓度能够有效地减小臭氧的生成.

参考文献:

- [1] 王倩. 2019 年 5 月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2555-2564.
Wang Q. Chemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Shanghai during an ozone and particulate pollution episode in May 2019[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2555-2564.
- [2] Du Z J, Mo J H, Zhang Y P. Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China[J]. Environment International, 2014, **73**: 33-45.
- [3] Du Z J, Mo J H, Zhang Y P, *et al.* Benzene, toluene and xylenes in newly renovated homes and associated health risk in Guangzhou, China[J]. Building and Environment, 2014, **72**: 75-81.
- [4] 叶代启, 刘锐源, 田俊泰. 我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究[J]. 环境保护, 2020, **48**(15): 23-26.
Ye D Q, Liu R Y, Tian J T. Trends of volatile organic compounds emissions and research on policy in China[J]. Environmental Protection, 2020, **48**(15): 23-26.
- [5] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3159-3167.
Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [6] 高亢, 章慧, 刘梦迪, 等. 芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4885-4894.
Gao K, Zhang H, Liu M D, *et al.* Characteristics, atmospheric reactivity, and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4885-4894.
- [7] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2565-2576.
Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [8] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2528-2537.
Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou city[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [9] 朱永慧, 王倩, 黄凌, 等. 长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3511-3517.
Zhu Y H, Wang Q, Huang L, *et al.* Emission inventory of intermediate volatility organic compounds (IVOCs) from biomass burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018[J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3511-3517.
- [10] 徐正宁. 长三角西部地区挥发性有机物及其对大气臭氧和二次有机气溶胶生成的影响研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- [11] 刘俊, 楚碧武, 贺泓. 北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2505-2511.
Liu J, Chu B W, He H. Diurnal variation of SOA formation potential from ambient air at an urban site in Beijing[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2505-2511.
- [12] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5325-5335.
Wang S, Cui J S, Feng Y P, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs and O₃ in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- [13] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3636-3646.
Wang Q, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing[J]. Environmental Science, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [14] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物 (VOCs) 污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2777-2785.
Liu Y T, Peng Y, Bai Z P, *et al.* Characterization of atmospheric volatile organic compounds in Shenyang, China[J]. Environmental Science, 2011, **32**(9): 2777-2785.
- [15] 王龙, 李一倬, 祝雷, 等. 沈阳市人为源挥发性有机物排放清单研究[J]. 环境保护科学, 2019, **45**(2): 80-87.
Wang L, Li Y Z, Zhu L, *et al.* Research on the anthropogenic source VOCs emissions inventory of Shenyang City[J]. Environmental Protection Science, 2019, **45**(2): 80-87.
- [16] 张璘, 张祥志, 秦玮, 等. G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2718-2727.
Zhang L, Zhang X Z, Qin W, *et al.* VOCs characteristics and sources apportionment in Yixing city during the G20 summit[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2718-2727.
- [17] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(2): 367-376.
Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(2): 367-376.
- [18] Carter W P C. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications[R]. Sacramento: California Environmental Protection Agency, 2010.
- [19] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2062-2068.
Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, *et al.* Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- [20] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [21] Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions[J]. Chemical Reviews, 1986, **86**(1): 69-201.
- [22] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(S1): 200-240.
- [23] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(9): 3655-3662.
Si L T, Wang H, Li Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Taiyuan[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- [24] 陈天增, 葛艳丽, 刘永春, 等. 我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 478-492.
Chen T Z, Ge Y L, Liu Y C, *et al.* VOCs emission from motor

- vehicles in China and its impact on the atmospheric environment [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 478-492.
- [25] 印红玲, 袁桦蔚, 叶芝祥, 等. 成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 386-393.
- Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 386-393.
- [26] 陈苗, 李成柳, 黄宜耀, 等. 汕头市挥发性有机物变化特征及 O₃ 污染成因研判[J]. *环境污染与防治*, 2020, **42**(12): 1515-1522.
- Chen M, Li C L, Huang Y Y, *et al.* Study on the changing characteristics of volatile organic compounds and the cause of O₃ pollution in Shantou city [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, **42**(12): 1515-1522.
- [27] 曹姗姗. 大连城区环境空气 VOCs 变化特征与来源分析[J]. *云南化工*, 2020, **47**(9): 63-66.
- Cao S S. Variation characteristics and source analysis of ambient air VOCs in Dalian urban area [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2020, **47**(9): 63-66.
- [28] 李康为, 应方, 陈玲红, 等. 杭州市主城区 VOCs 污染特征及影响因素[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, **53**(4): 671-683.
- Li K W, Ying F, Chen L H, *et al.* Ambient VOCs characteristics and associated effects in urban Hangzhou [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2019, **53**(4): 671-683.
- [29] Ou J M, Zheng J Y, Li R R, *et al.* Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **530-531**: 393-402.
- [30] Parrish D D, Kuster W C, Shao M, *et al.* Comparison of air pollutant emissions among mega-cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(40): 6435-6441.
- [31] 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 等. 我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值[J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- Wang M, Chen W T, Lu S H, *et al.* Ratios of volatile organic compounds in ambient air of various cities of China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- [32] 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.
- [33] 沈建东, 叶旭红, 朱英俊, 等. 杭州市大气 VOCs 浓度特征及其化学活性研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(5): 80-87.
- Shen J D, Ye X H, Zhu Y J, *et al.* Study on the concentration characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Hangzhou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(5): 80-87.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)