

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

PM _{2.5} 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例	吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化	郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响	韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对PM _{2.5} 浓度的影响	董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征	薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征	吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O ₃ 与SOA的生成潜势	邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析	王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降	王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性	王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估	杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征	张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性	王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性	楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义	许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程	韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较	姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征	王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算	罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价	张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成	齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用	王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验	金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚	张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比	姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果	郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析	张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响	张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性	冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析	周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响	周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制	秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca ²⁺ 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响	任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析	张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析	谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制	李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征	乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析	陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例	佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制	钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系	陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果	陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果	田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)
大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性	王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响	杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响	罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N ₂ O排放的影响	郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径	袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价	王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响	甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展	王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)	

南京北郊大气臭氧周末效应特征分析

王俊秀¹, 安俊琳^{1*}, 邵平¹, 邹嘉南¹, 林旭², 张玉欣¹

(1. 南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 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. 杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

摘要: 本研究根据2013-12-01~2014-11-30南京北郊臭氧(O_3)及其前体物(NO_x 、CO、VOCs)的观测资料, 分析了工作日与周末 O_3 、 NO_x 、CO和VOCs质量浓度变化的差异及成因。结果表明, 南京北郊 O_3 具有明显的“周末效应”: 即工作日 O_3 质量浓度高于周末, 前体物质量浓度的变化与之相反; O_3 平均质量浓度分别为 $19.84 \mu g \cdot m^{-3}$ (冬季)、 $53.45 \mu g \cdot m^{-3}$ (春季)、 $57.17 \mu g \cdot m^{-3}$ (夏季)和 $40.43 \mu g \cdot m^{-3}$ (秋季), 春季的周末效应较其它季节更为明显。 NO_2/NO 工作日与周末分别为3.63和3.46, 工作日比周末高4.81%。工作日 O_3 累积时间更长, O_3 累积速率更快, 大气氧化性更强, 是工作日 O_3 质量浓度高于周末的原因。VOCs、 NO_x 、NO和 NO_2 与 O_3 质量浓度的相关性均呈现出工作日大于周末的特点。

关键词: 南京; 周末效应; O_3 ; NO_x ; VOCs

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2256-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201607226

Characteristic Study on the “Weekend Effect” of Atmospheric O_3 in Northern Suburb of Nanjing

WANG Jun-xiu¹, AN Jun-lin^{1*}, SHAO Ping¹, ZOU Jia-nan¹, LIN Xu², ZHANG Yu-xin¹

(1. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change (ILCEC), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Hangzhou Environmental Monitoring Center Station, Hangzhou 310007, China)

Abstract: The data of ozone (O_3) and its precursors (NO_x , CO, VOCs) observed at northern suburb of Nanjing from December 01, 2013 to November 30, 2014 were used to analyze the difference of pollutant concentrations on weekends and weekdays, and its causes. The results showed that there was an obvious “Weekend Effect” in northern suburb of Nanjing. The mass concentrations of O_3 on weekdays were higher than those on weekends, whereas mass concentrations of its precursors were higher on the weekends; The average mass concentrations of O_3 were $19.84 \mu g \cdot m^{-3}$, $53.45 \mu g \cdot m^{-3}$, $57.17 \mu g \cdot m^{-3}$, and $40.43 \mu g \cdot m^{-3}$ in winter, spring, summer, and autumn respectively. Compared with other seasons, “Weekend Effect” was more distinct in spring. The value of NO_2/NO was 4.81% higher on weekdays (3.63) than on weekends (3.46). The longer cumulative time and higher accumulation rate of O_3 , and the stronger atmospheric oxidation capacity on weekdays were responsible for the higher O_3 mass concentrations on weekdays. The correlation coefficients of the mass concentrations of O_3 with VOCs, NO_x , NO, and NO_2 were higher on weekdays than on weekends.

Key words: Nanjing; weekend effect; O_3 ; NO_x ; VOCs

近地面臭氧(O_3)是一种重要的大气污染物, 是大气光化学污染的主要产物^[1], 是由汽车尾气、石油化工等排放的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机化合物(VOCs)、一氧化碳(CO)在大气中进行十分复杂的光化学反应产生的^[2-4]。随着经济的发展城市规模的扩大以及机动车尾气排放的增加, 城市光化学污染日益加剧^[5,6], 因此 O_3 污染成为重要的环境问题之一。研究近地面臭氧质量浓度的变化对改善空气质量, 制定光化学污染控制策略都有着重要意义。

“周末效应”在1974年被Cleveland等^[7]首次提出。“臭氧周末效应”是指臭氧质量浓度的周循环效应, 即对于工作日与周末, 虽然一些前体物(VOCs、 NO_x 和CO)质量浓度下降, 而臭氧质量浓度却又明

显增加的现象。随着“臭氧周末效应”概念的提出, 大量的研究发现了周末与工作日的差异, 比如: 亚特兰大^[8]、洛杉矶^[9]、旧金山^[10]、加利福尼亚^[11-13]、希腊^[14]、圣地亚哥^[15]、日本^[16]、北京^[17,18]、南京^[19]和上海^[20]等城市。

随着中国各地工业化和城镇化的持续推进, 人为排放的大气污染物越来越多, O_3 及其前体物对公

收稿日期: 2016-07-30; 修订日期: 2016-12-29

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(XDB05020206); 国家自然科学基金项目(91544229, 41305135); 江苏省高校青蓝工程项目; 江苏省江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 王俊秀(1990~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气环境, E-mail: junxiuwang12@163.com

* 通信作者, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

众健康的危害,引起了越来越广泛的关注^[21]. 随着对城市光化学污染问题的关注,国内对 O_3 以及前体物做出了大量的研究. Wang 等^[22] 研究指出京津冀地区具有 O_3 质量浓度变化周末大于工作日,前体物工作日大于周末的周末效应,且减少 VOCs 可有效控制 O_3 产生效率. Wang 等^[23] 研究指出北京具有明显的 O_3 质量浓度周末大于工作日的周末效应,是由于 NO 在周末对 O_3 的抑制作用低于工作日. 唐文苑等^[20] 研究指出,上海徐家汇地区近地面 O_3 质量浓度呈现出明显周末大于工作日的周末效应, NO_x 在工作日明显增加是造成周末效应的可能原因.

南京处于经济发达的长江三角洲地区,环境污染问题比较突出. 南京北郊聚集了南钢、扬子石化、南京化工园等重工业企业. 这些企业的生产、输送以及废气排放是 O_3 前体物的重要来源. 其中 VOCs 是 O_3 的重要前体物,其中活性较高的烯烃以及芳香烃对 O_3 生成贡献较大^[24,25],通过复杂的光化学反应,生产高浓度的 O_3 ^[26]. 南京重工业地区关

于 O_3 质量浓度变化特征研究目前较少,且缺乏长时间序列的 O_3 以及前体物的综合观测分析. 本研究以时间序列 2013-12-01 ~ 2014-11-30 为期一年的 O_3 、VOCs、CO 和 NO_x 综合观测资料为基础分析讨论,具有一定的研究意义.

1 材料与方法

1.1 观测数据与站点

本研究采用的观测数据时间段为 2013-12-01 ~ 2014-11-30,观测站点为南京信息工程大学气象楼楼顶(32°12'N,118°42'E,海拔 62 m),如图 1 所示,东面 500 处为南北走向的宁六公路,东北方向约 5 km 处是包括石化工业、钢铁厂、化工厂和热电厂等大型企业的工业区. 观测站点处于南京北郊的工业开发区,且毗邻交通主干道,因此本观测点数据资料可代表城市工业区大气污染特点. 常规气象资料数据来源于中国气象局综合观测实习基地(距观测点约 1.5 km).

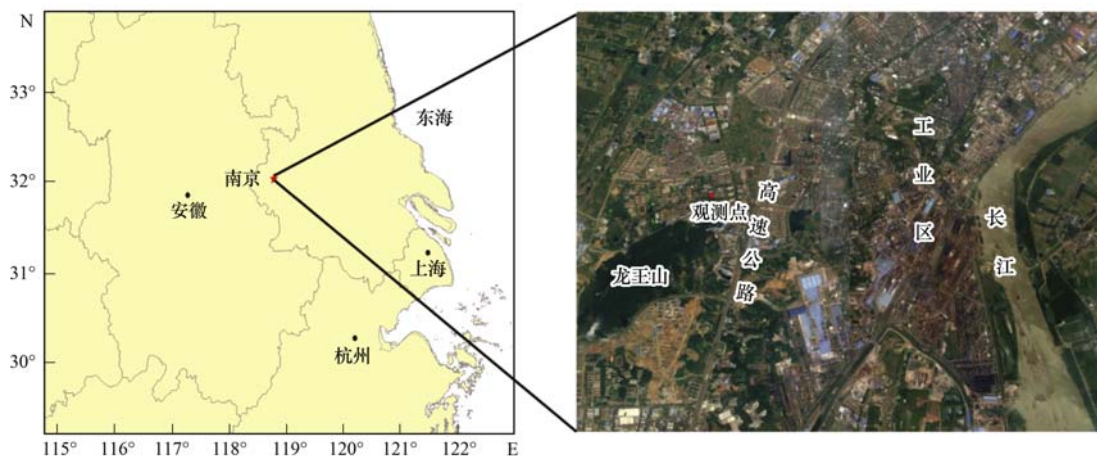


图 1 观测点的地理位置及周边环境

Fig. 1 Location of observation site and the surrounding environment

1.2 仪器介绍与方法

O_3 、 NO_x 和 CO 的观测均采用美国赛默飞世尔科技公司生产的大气污染环境监测分析仪(包括 49i 紫外发光 O_3 分析仪,42i 化学发光 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪和 48i 红外吸收 CO 分析仪). O_3 分析仪的最低检测限为 $1.0 \times 10^{-9} \cdot \text{min}^{-1}$,零漂 $< 1.0 \times 10^{-9} / 24 \text{ h}$,跨漂 $\pm 1\% / 24 \text{ h}$; $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪的最低检测限为 $0.5 \times 10^{-9} \cdot \text{min}^{-1}$,零漂 $< 0.5 \times 10^{-9} / 24 \text{ h}$,跨漂 $\pm 1\% / 24 \text{ h}$; CO 分析仪的最低检测限为 $0.04 \times 10^{-6} \cdot \text{min}^{-1}$,零漂 $< 0.1 \times 10^{-6} / 24 \text{ h}$,跨漂 $\pm 1\% / 24 \text{ h}$;其中 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪和 CO 分析仪标定仪器为:动态气体标准仪(Thermo 146i)与零

空气发生器(Thermo model 111),标准气体均采用中国国家级标准物质中心制作(体积分数 56.8×10^{-6}),而 O_3 分析仪标定仪器为:49i-PS 臭氧标定仪和零空气发生器(Thermo model 111),仪器采样的时间分辨率均为 5 min. 为保证数据的有效性和可靠性,观测期间 O_3 分析仪、 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪和 CO 分析仪每周进行一次校准.

VOCs 观测采用由德国 AMA 公司生产的 GC 5000 自动在线气相色谱氢火焰离子监测系统连续监测,采样频率为 1 h. GC 5000 系列监测系统,具体包括 GC 5000 VOC(单级富集)和 GC 5000-BTX(两级富集)两套独立的分析色谱仪,分别测量

C₂ ~ C₆ 的低沸点 VOCs 物种和 C₄ ~ C₁₂ 的高沸点 VOCs 物种, 检测器均为氢火焰离子化检测器 (FID). 测量原理: 环境空气样品经过干燥管后直接进入分析系统, 有机物在富集管中吸附解析后, 进入毛细管柱分离, 然后由 FID 检测有机物含量. 仪器检测 C₂ ~ C₁₂ 共计 56 种 VOCs, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和 1 种炔烃. 为了保证观测数据的有效性和可靠性, 观测期间利用 DIM200 校准模块每 3 周进行一次校准. 采用美国环保署认可的 Linde Gas North America LLC 标准气体进行 5 点校准, 校准时相关系数均在 0.995 以上. 此外, 还定期对仪器作单点校准和峰窗漂移校准. GC5000 分析系统测量的检测限参见文献[27].

本研究考虑到 O₃ 的生成与紫外辐射和水平扩散有关, 因此将降雨量达到中雨及以上 (大于 10 mm)、风级达到和风及以上 (大于 5.5 m·s⁻¹) 的日期数据剔除, 另外将仪器故障以及仪器标定时间数据去除, 剩余样本为 303 d. NO_x、CO、VOCs 和 O₃ 数据样本量分别为 6 983、7 084、6 633、7 172 个 (时间分辨率为 1 h), 且数据的有效率分别为 80%、81%、76%、82%. 为了便于对比分析, 本研究中统一使用质量浓度 (μg·m⁻³), 对于 O₃、NO_x 和 CO 有:

$$1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} = f' \cdot 10^{-9} \quad (1)$$

式中, f' 为换算因子, 依次有 1.96 (O₃)、1.22 (NO)、1.89 (NO₂) 和 1.15 (CO). 对于 VOCs 的转换公式如下:

$$c_M = \frac{M}{22.4} c_V \frac{273.15}{273.15 + T} \frac{p}{1013.25} \quad (2)$$

式中, c_M 为污染气体质量浓度; M 为气体相对分子质量; c_V 为测定的 VOCs 体积分数; T 为温度; p 为气压.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 及前体物的周循环

图 2 给出了全年 O₃ 质量浓度周循环变化, 从中可知 O₃ 质量浓度日变化呈单峰型, 在 14:00 ~ 16:00 时出现最大值, 清晨 05:00 ~ 07:00 出现最小值, 符合典型城市大气 O₃ 变化规律^[28]. 星期一到星期四 O₃ 质量浓度最大值高于星期五到星期日; 其中星期日 O₃ 质量浓度最低, 星期五次之, 其次是星期六; 因此南京工业区 O₃ 质量浓度日变化表现出工作日大于周末的周循环规律.

图 3 给出周末 (周六、周日) 和工作日 (周二至

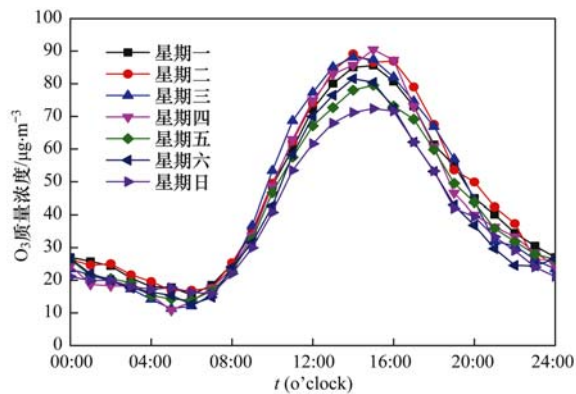


图 2 O₃ 质量浓度周循环

Fig. 2 Weekly cycle of the mass concentrations of ozone

周四) O₃ 及其前体物质量浓度的日变化曲线. O₃ 质量浓度谷值出现在早上 05:00 ~ 07:00 之间, 峰值出现在 15:00 且工作日与周末相差 11.47 μg·m⁻³, 在 08:00 ~ 23:00 之间 O₃ 质量浓度工作日明显大于周末, 而 23:00 ~ 08:00 之间工作日与周末相差较小; NO、NO_x 质量浓度在 07:00 出现峰值, 且工作日大于周末; NO、NO₂、NO_x 质量浓度在 14:00 ~ 16:00 之间出现谷值, 且均表现为工作日小于周末; CO 质量浓度 (除 23:00 工作日大于周末) 整体表现出工作日小于周末, 00:00 ~ 07:00 之间差值最大, 14:00 ~ 16:00 之间出现最低值; VOCs 质量浓度表现出工作日小于周末, 08:00 出现最大值, 14:00 ~ 16:00 之间出现谷值. 由此可知南京工业区具有 O₃ 质量浓度工作日大于周末而前体物质量浓度工作日小于周末的“周末效应”.

有研究指出, 北京^[18,22,23]、上海^[20] 等城市均存在周末 NO_x 质量浓度减少而 O₃ 质量浓度反而增加的周末效应. 南京北郊表现出不同的周末效应现象, 即 NO_x 质量浓度在周末减少而 O₃ 质量浓度也减少. 造成这种现象主要与 NO₂/NO 比值以及 O₃ 的累积速率密切相关, 另外南京北郊处于工业聚集地区, VOCs 的质量浓度变化也对 O₃ 质量浓度变化起到关键作用.

图 4 表示 O₃ 质量浓度季节周循环, 其中 0 值线表示季节 O₃ 质量浓度平均值, 柱状条表示星期一到星期日平均值与季节平均值的差值. 平均值分别为 19.84 μg·m⁻³ (冬季)、53.45 μg·m⁻³ (春季)、57.17 μg·m⁻³ (夏季) 和 40.43 μg·m⁻³ (秋季). 图 4 中可知夏季 O₃ 质量浓度平均值最大, 春季次之, 冬季最小, 最大差值为 37.33 μg·m⁻³. 冬季在星期二与星期四分别达到一周最大值与最小值, 整体差值较小; 春季星期二到星期四表现为高于平均值, 其

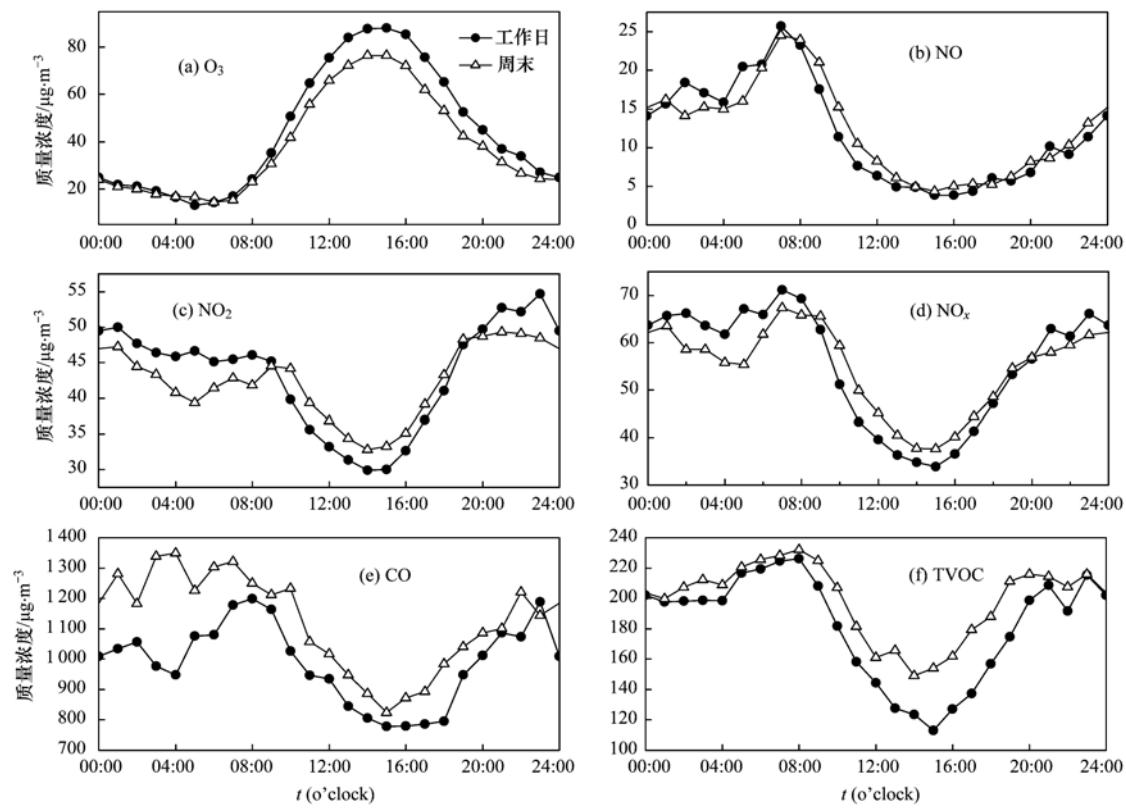


图3 O_3 及前体物的日变化曲线

Fig. 3 Diurnal variations of ozone and its precursors

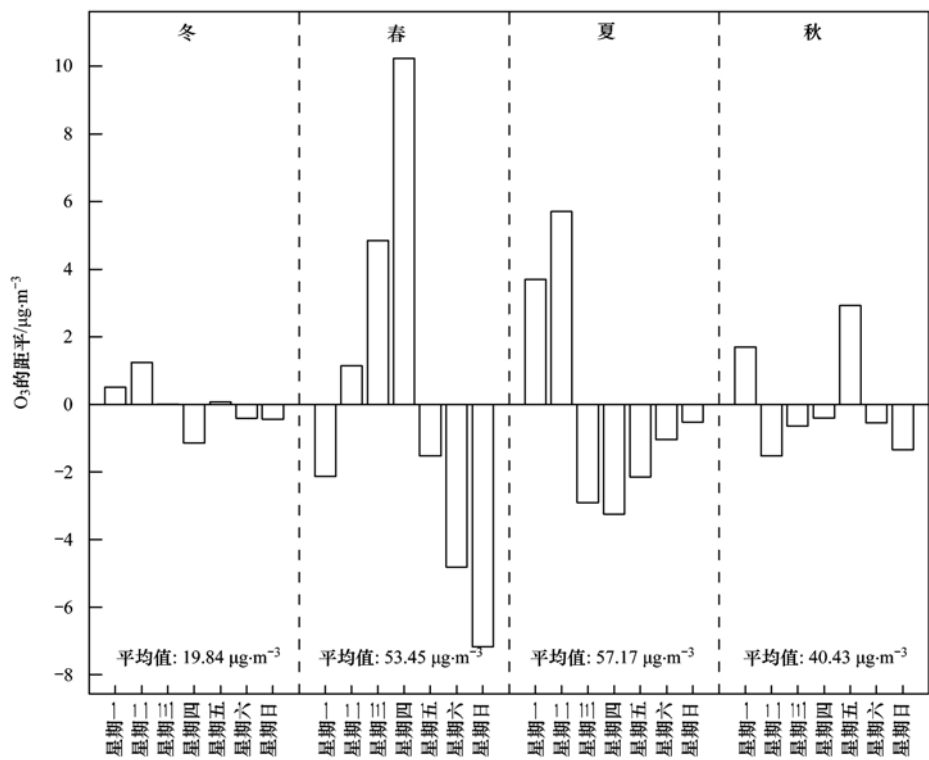


图4 O_3 季节周循环

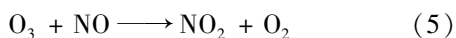
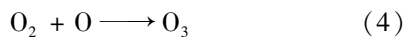
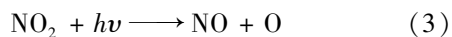
Fig. 4 Weekly cycle of ozone in four seasons

中星期四差值最大,为 $10.23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,星期五到星期一表现为低于平均值,且星期日达到最低,差值为 $-7.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;夏季星期一、星期二表现为高于平均值,星期二差值为 $5.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,星期三到星期日

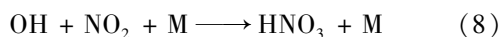
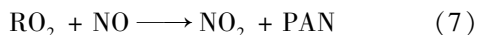
表现为低于平均值,其中星期四最低,差值为 $-2.14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;秋季星期一与星期五表现为高于平均值,其它几天表现为低于平均值. 总体而言,所有星期六与星期日都表现为低于平均值,星期一到星期五随季节不同表现出不同的状态. 综合分析,春季表现出较其它季节更为明显的周末效应.

2.2 NO_x 和 O_3 的关系

对流层 O_3 的产生主要是平流层的向下输送和低层大气的光化学反应过程. 虽然光化学反应比较复杂,但是产生 O_3 的最根本的反应是 NO_2 的光解. 若大气中只存在 NO_x ,则有如下反应:



该反应为 0 循环, O_3 的累积量为 0. 若大气中存在强氧化性自由基与 NO 反应,就会有 O_3 的累积.



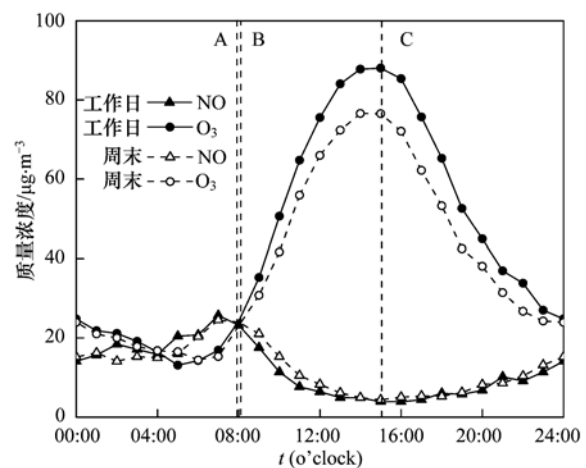
VOCs 产生的 RO_2 自由基氧化性强于 O_3 ,优先与 NO 反应,从而阻碍了 O_3 的分解. 因此,在不考虑平流层的输送的条件下, O_3 的产生取决于 VOCs 和 NO_x 的含量以及 O_3 和 NO_2 的光解速率. 当有光照条件下 NO_2 被分解生成 O_3 ,同时也会有 NO 的累积,当 NO 质量浓度高时, O_3 将与 NO 发生反应被消耗.

有研究指出臭氧质量浓度日循环可分为 4 个阶段^[29]:即臭氧累积阶段、臭氧抑制阶段、臭氧光化学生成阶段、臭氧的消耗阶段. 本研究中观测数据显示 O_3 质量浓度日循环也存在类似的 4 个阶段: 00:00 ~ 05:00 近地面 O_3 质量浓度与前体物 NO 、 CO 和 VOCs 质量浓度基本维持, NO_2 质量浓度略有下降,且工作日与周末质量浓度变化趋势基本一致,是 O_3 及前体物的累积阶段; 05:00 ~ 08:00,由于上班高峰带来机动车尾气大量排放,以及工业排放, NO 、 NO_x 、 CO 和 VOCs 质量浓度明显增加,且达到一天中最大值,由于这段时间太阳辐射还很弱,主要是 NO 、 CO 与 VOCs 消耗臭氧,使得 O_3 质量浓度降低,达到一天中 O_3 最低值,是臭氧抑制阶段; 08:00 之后,臭氧抑制阶段结束到臭氧日最大值为臭氧的光化学生成阶段,时间为 08:00 ~ 15:00,随着太阳辐射增强, NO_2 光解,促使 O_3 生成,质量浓度达到日最大值,且工作日高于周末; 16:00 之后随着垂直混合、水平辐散加强,太阳辐射减弱以及下班高峰带来的新的 NO 排放量对臭氧消耗作用,使得臭氧在

夜间下降到日低值区,是 O_3 的消耗阶段.

结合图 3 与图 5 可知在 O_3 抑制阶段, NO 质量浓度达到全天最大值且工作日略微大于周末, NO_2 质量浓度工作日明显大于周末;当 O_3 质量浓度达到最大值时, NO 、 NO_2 质量浓度都表现为工作日小于周末,因此 NO_x 质量浓度在 O_3 光化学生成阶段工作日消耗大于周末; NO_2/NO 工作日与周末分别为 3.63、3.46,工作日比周末高 4.81%,利于 O_3 生成. 这与其他一些地区 NO_2/NO 表现不同^[20],例如上海的徐家汇 NO_2/NO 表现出周末高于工作日.

NO 对 O_3 的抑制作用影响 O_3 的生成,将 O_3 抑制阶段 NO 与 O_3 质量浓度的交点定义为 O_3 抑制阶段的结束和 O_3 光化学产生的开始^[23]; NO 与 O_3 质量浓度曲线交点到 O_3 质量浓度达日最大值的时间段,是 O_3 累积的持续时间; O_3 累积速率是: NO 与 O_3 曲线交点对应的臭氧质量浓度值与最大臭氧质量浓度值的差值与臭氧积累持续时间的比值. 结合图 3 和图 5 可知,工作日 O_3 抑制结束时间较周末稍早,工作日与周末 O_3 质量浓度达到最大值时间基本一致,且最大值相差 $11.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,因此 O_3 累积速率工作日为 $9.13 (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})\cdot\text{h}^{-1}$,周末为 $7.62 (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})\cdot\text{h}^{-1}$. 有研究指出北京^[23] O_3 累积速率周末大于工作日,南京北郊表现出相反的规律.



A、B 分别表示工作日、周末 O_3 与 NO 质量浓度交点, C 表示 O_3 最大值

图 5 NO 、 O_3 质量浓度日变化曲线

Fig. 5 Diurnal variations of mass concentrations of NO and O_3

大气氧化剂 O_x ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) 可作为评价大气氧化能力的指标,其中 NO_2 应该代表通过氧化反应二次生成的 NO_2 将其定义为 $\text{NO}_{2\text{二次}}$. 本研究中 NO_2 数据是大气中 NO_2 ,包括原始 NO_2 排放和二次生成的 NO_2 ^[16]. 图 6 展现了 NO_x 与 NO_2/NO_x 的关系,从

中可知,随着 NO_x 质量浓度的增大, NO_2/NO_x 的值趋近于 0.25,认为 25% 的 NO_x 是原始排放的 NO_2 . 因此在本研究中, O_x 定义为:

$$\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2 - 0.25 \times \text{NO}_x \quad (9)$$

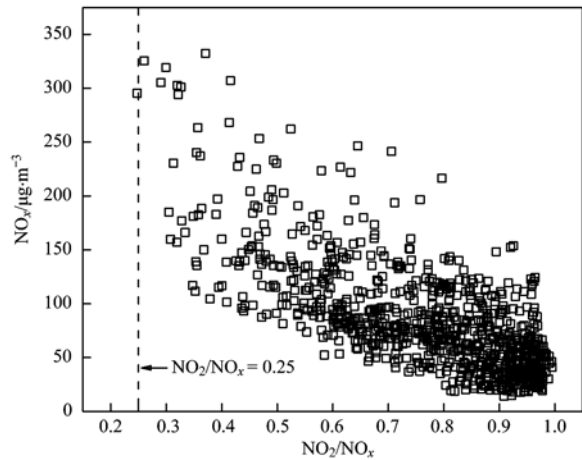


图 6 NO_x 和 $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ 比值的散点图

Fig. 6 Scatter plots of NO_x concentrations versus $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ ratios

图 7 为 O_x 、 O_3 和 $\text{NO}_{2\text{二次}}$ 质量浓度日变化曲线, 可知在 O_3 光化学生成阶段 O_x 与 O_3 质量浓度工作日大于周末、 $\text{NO}_{2\text{二次}}$ 质量浓度工作日小于周末, 因此工作日大气氧化能力较周末更强.

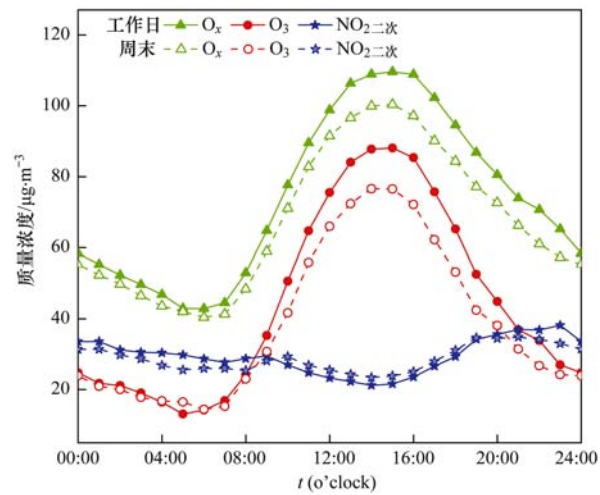


图 7 O_x 、 O_3 和 $\text{NO}_{2\text{二次}}$ 质量浓度日变化曲线

Fig. 7 Diurnal variations of mass concentrations of O_x , O_3 and $\text{NO}_{2\text{二次}}$

综合分析: 相对于周末而言, 工作日 NO_x 质量浓度在 O_3 光化学生成阶段工作日消耗大于周末; NO_2/NO 工作日比周末高 4.81%, 利于 O_3 生成; O_3 累积速率工作日大于周末; 工作日大气氧化能力较周末更强. 是工作日 O_3 质量浓度大于周末的原因.

2.3 VOCs、 NO_x 对 O_3 的贡献

图 8 给出了工作日和周末前体物与 O_3 质量浓

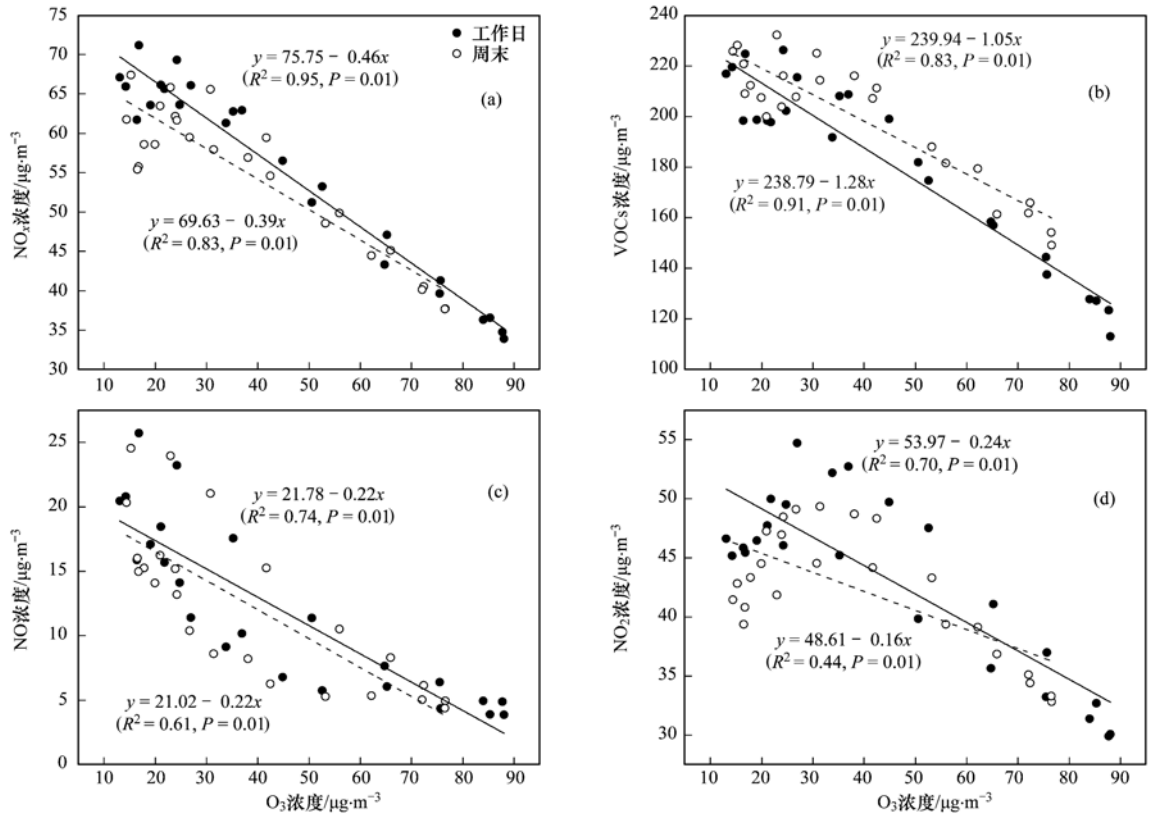


图 8 NO_x 、VOCs、 NO 、 NO_2 与 O_3 小时浓度相关性

Fig. 8 Correlations of hourly concentrations of O_3 versus NO_x , VOCs, NO , and NO_2

度的线性关系,工作日相关系数 R^2 由高到低依次为 NO_x 、VOCs、 NO 、 NO_2 ,其中 NO_x 与 O_3 的相关系数 R^2 高达 0.95,可见在工作日 NO_x 对 O_3 质量浓度变化影响较大. 周末 NO_x 和 VOCs 的相关系数 R^2 都为 0.83 高于 NO 、 NO_2 ,因此可知在周末 NO_x 、VOCs 对 O_3 质量浓度变化的影响相当. NO_x 、VOCs、 NO 、 NO_2 相关系数 R^2 均表现为工作日大于周末;相比于周末在工作日:VOCs 产生更多的 RO_2 [图 8(b)]、 NO 反应(7) (见 2.2 节公式,下同)强于反应(5) [图 8(c)]、 NO_2 反应(3)强于反应(8)利于 O_3 的生成[图 8(d)].

假定去除初始条件,定义 O_3 与 NO_x 、VOCs、 NO 、 NO_2 线性方程为 $Y = |AX|$,对比斜率可知生成相同质量浓度的 O_3 工作日消耗的 NO_2 、VOCs 质量浓度大于周末、 NO 表现出工作日消耗等于周末,因此在工作日反应(7)较反应(5)更快,光化学反应更快,利于 O_3 生成. 结合图 3 可知,工作日 NO 质量浓度的消耗量大于周末,而且 NO_2 、VOCs 工作日消耗量均大于周末,因此 O_3 也表现出工作日大于周末.

VOCs/ NO_x 是大气光化学臭氧生成的指示剂,比值的大小决定 O_3 处于 VOCs 敏感区还是 NO_x 敏感区^[30]. 观测数据显示南京北郊夏季 O_3 浓度易达到全年最大值,其中 8 月 5 日出现全年 O_3 浓度最大值. 图 9 为 8 月 5 日臭氧最大小时浓度与前体物初始浓度(以 06:00 的浓度值为代表)的关系 EKMA (empirical kinetic modeling approach),其中实线为 O_3 等值线、虚线为各等值线拐点的连线称为脊线,脊线将图分为左右两部分,脊线上 VOCs/ NO_x 比值

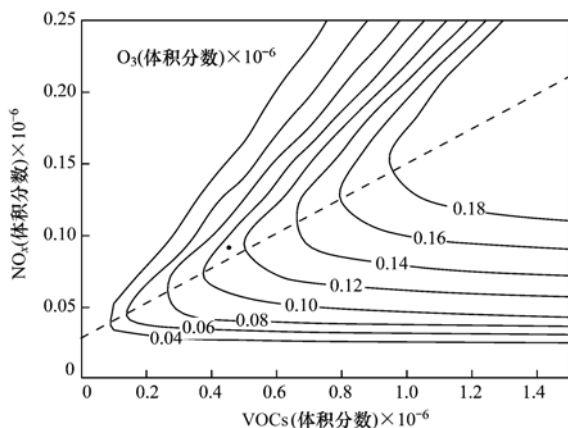


图 9 O_3 最大小时浓度随前体物 NO_x 、VOCs 初始浓度的变化曲线

Fig. 9 Variations of maximum hourly-average concentrations of ozone with the initial concentrations of its precursors (VOCs and NO_x)

保持不变. 在脊线右侧,当 NO_x 浓度固定不变时, VOCs 浓度的变化对 O_3 影响并不明显;而当 VOCs 浓度固定不变时,随着 NO_x 浓度的增加, O_3 浓度显著增加,因此 O_3 浓度的变化对 NO_x 敏感,属 NO_x 控制区. 同理可知,在脊线的左侧, O_3 浓度的变化对 VOCs 敏感,属 VOCs 控制区. 南京北郊 O_3 的形成处于脊线的左侧,属 VOCs 控制区,这与李用宇等^[27]的研究结果相一致.

3 结论

(1)南京工业区 O_3 质量浓度日变化呈单峰型, 04:00~06:00 之间出现最小值,峰值出现在 15:00. O_3 质量浓度具有工作日大于周末而前体物质量浓度周末大于工作日的“周末效应”. 春季表现出较其它季节更为明显的周末效应.

(2)相对于周末而言,工作日 NO_x 质量浓度在 O_3 光化学生成阶段工作日消耗大于周末; NO_2 / NO 工作日比周末高 4.81%,利于 O_3 生成; O_3 累积速率工作日大于周末;工作日大气氧化性强于周末;是工作日 O_3 质量浓度大于周末的原因.

(3)VOCs、 NO_x 、 NO 、 NO_2 的质量浓度与 O_3 质量浓度相关性表现为工作日强于周末. 在工作日 NO_x 质量浓度与 O_3 质量浓度相关系数 R^2 高达 0.95,表现出高度线性相关. 南京北郊 O_3 的形成处于脊线的左侧,属 VOCs 控制区,减少 VOCs 排放量是降低 O_3 质量浓度的有效措施.

参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] Hamer P D, Bowman K W, Henze D K, et al. The impact of observing characteristics on the ability to predict ozone under varying polluted photochemical regimes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(18): 10645-10667.
- [3] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [4] Qin Y, Tonnesen G S, Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO_x , CO, VOCs, PM_{10} and the light scatter during ozone season in southern California [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(19): 3069-3087.
- [5] Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K D, et al. Amplified trace gas removal in the troposphere [J]. Science, 2009, 324(5935): 1702-1704.
- [6] Pudasainee D, Sapkota B, Bhatnagar A, et al. Influence of weekdays, weekends and bandhas on surface ozone in Kathmandu valley [J]. Atmospheric Research, 2012, 95(2-3): 150-156.
- [7] Cleveland W S, Graedel T E, Kleiner B, et al. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York [J]. Science, 1974, 186(4168): 1037-1038.
- [8] Motallebi N, Tran H, Croes B E, et al. Day-of-week patterns of

- particulate matter and its chemical components at selected sites in California [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(7): 876-888.
- [9] Yarwood G, Grant J, Koo B, *et al.* Modeling weekday to weekend changes in emissions and ozone in the Los Angeles basin for 1997 and 2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(16): 3765-3779.
- [10] Altshuler S L, Arcadio T D, Lawson D R. Weekday vs. weekend ambient ozone concentrations: discussion and hypotheses with focus on Northern California [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, **45**(12): 967-972.
- [11] Fujita E M, Stockwell W R, Campbell D E, *et al.* Evolution of the magnitude and spatial extent of the weekend ozone effect in California's south coast air basin, 1981-2000 [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(7): 802-815.
- [12] Blanchard C L, Tanenbaum S J. Differences between weekday and weekend air pollutant levels in southern California [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(7): 816-828.
- [13] Austin J. Day-of-week patterns in toxic air contaminants in southern California [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(7): 889-896.
- [14] Riga-Karandinos A N, Saitanis C. Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(8): 1125-1136.
- [15] Seguel R J, Manuel S R G, Leiva G M A. Ozone weekend effect in Santiago, Chile [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **162**(162): 72-79.
- [16] Sadanaga Y, Shibata S, Hamana M, *et al.* Weekday/weekend difference of ozone and its precursors in urban areas of Japan, focusing on nitrogen Oxides and hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(19): 4708-4723.
- [17] 雷瑜, 张小玲, 唐宜西, 等. 北京城区 PM_{2.5} 及主要污染气体“周末效应”和“假日效应”研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(5): 1520-1528.
- Lei Y, Zhang X L, Tang Y X, *et al.* Holiday effects on PM_{2.5} and other major pollutants in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(5): 1520-1528.
- [18] 石玉珍, 徐永福, 王庚辰, 等. 北京市夏季 O₃、NO_x 等污染物“周末效应”研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 2832-2838.
- Shi Y Z, Xu Y F, Wang G C, *et al.* Study of the “weekend effect” of O₃, NO_x and other pollutants in summer of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2832-2838.
- [19] 安俊琳, 杭一纤, 朱彬, 等. 南京北郊大气臭氧浓度变化特征 [J]. *生态环境学报*, 2010, **26**(6): 1383-1386.
- An J L, Hang Y X, Zhu B, *et al.* Observational study of ozone concentrations in northern suburb of Nanjing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, **26**(6): 1383-1386.
- [20] 唐文苑, 赵春生, 耿福海, 等. 上海地区臭氧周末效应研究 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2009, **39**(1): 99-105.
- Tang W Y, Zhao C S, Geng F H, *et al.* Study of ozone “weekend effect” in Shanghai [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, **51**(9): 1354-1360.
- [21] Liu T, Li T T, Zhang Y H, *et al.* The short-term effect of ambient ozone on mortality is modified by temperature in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**(3): 59-67.
- [22] Wang Y H, Hu B, Ji D S, *et al.* Ozone weekend effects in the Beijing-Tianjin-Hebei metropolitan area, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(5): 2419-2429.
- [23] Wang Z S, Li Y T, Chen T, *et al.* Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: temporal variations and relationship to atmospheric Oxidation [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **164-165**: 110-117.
- [24] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [25] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(4): 976-986.
- Lin X, Zhu B, An J L, *et al.* Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(4): 976-986.
- [26] 耿福海, 刘琼, 陈勇航. 近地面臭氧研究进展 [J]. *沙漠与绿洲气象*, 2012, **6**(6): 8-14.
- Geng F H, Liu Q, Chen Y H. Discussion on the research of surface ozone [J]. *Desert and Oasis Meteorology*, 2012, **6**(6): 8-14.
- [27] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [28] An J L, Shi Y Z, Wang J X, *et al.* Temporal variations of O₃ and NO_x in the urban background atmosphere of Nanjing, East China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, **71**(2): 224-234.
- [29] Fujita E M, Stockwell W R, Keislar R E, *et al.* Weekend/weekday ozone observations in the South Coast Air Basin: retrospective analysis of ambient and emissions data and refinement of hypotheses, Volume I-executive summary [R]. Final Report CRC Contract Number E-53, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2000.
- [30] Sillman S, Logan J A, Wofsy S C, *et al.* The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, **95**(D2): 1837-1851.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao, <i>et al.</i> (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die, <i>et al.</i> (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen, <i>et al.</i> (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, <i>et al.</i> (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping, <i>et al.</i> (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (2617)