

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

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

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

某石油化工园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析

胡天鹏^{1,2}, 李刚³, 毛瑶¹, 郑煌¹, 秦世斌¹, 闵洋¹, 张家泉², 邢新丽^{1*}, 祁士华¹

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 湖北理工学院环境科学与工程
学院, 矿区污染控制与修复湖北省重点实验室, 黄石 435003; 3. 克拉玛依市环境科研监测中心站, 克拉玛依 834000)

摘要: 利用快速连续在线自动监测系统对某典型石油化工园区 2014 年秋季(9、10、11 月)大气中 VOCs 进行监测, 并对其组成、光化学反应活性、时间变化特征和来源进行解析。结果表明: 秋季大气中 VOCs 的混合体积分数明显高于国内外其他城市和工业地区, 且烷烃是大气中 VOCs 的最主要成分。研究区秋季 3 个月份大气中 VOCs 的混合体积分数之间差异不显著, 但各种烃类的日夜变化特征明显: 烷烃、烯烃和芳香烃呈现“单峰单谷”变化趋势, 乙炔的变化趋势呈“W”型。PMF 受体模型解析结果表明主要来源于天然气交通及溶剂、炼油厂的泄漏或挥发等过程, 其次为其他交通来源, 沥青对于研究区 VOCs 来源也有一定的贡献。等效丙烯体积和最大臭氧生成潜势对 VOCs 的光化学反应活性计算结果表明, 烯烃和烷烃分别是各自混合体积分数的最主要的贡献者。

关键词: 挥发性有机物; 组成; 变化趋势; 源解析; 光化学反应活性

中图分类号: X131.1; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0517-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201704085

Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China

HU Tian-peng^{1,2}, LI Gang³, MAO Yao¹, ZHENG Huang¹, QIN Shi-Bin¹, MIN Yang¹, ZHANG Jia-quan², XING Xin-li^{1*}, QI Shi-hua¹

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control and Remediation, School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China; 3. Karamay Environmental Monitoring Center Station, Karamay 834000, China)

Abstract: An online continuous monitoring system was used to determine the volatile organic carbons (VOCs) in the ambient air of a typical petrochemical industrial park in autumn (Sep., Oct., Nov.) of 2014. The composition, photochemical reactivity, temporal variation, and source of VOCs were analyzed. The results indicated that the mixing ratio of VOCs in autumnal ambient air of the study area was higher than those of other cities and industrial areas. Alkanes were the most abundant group in the VOC mixing ratio, and no significant temporal difference was observed among the three months studied. However, the alkanes, alkenes, and aromatics presented obvious diurnal variation, with single peak and trough values, while the acetylene exhibited “W”-shaped variation, with two minimum and one maximum values. Source apportionment using positive matrix factorization (PMF) indicated that the sources of VOCs in the study area of natural gas transportation and solvents, such as from leakage or volatile oil refinery processing, followed by other traffic sources and asphalt have some contribution. Alkenes and alkanes were the dominant groups of the source apportionment composition, as expressed by the propylene-equivalent (Propy-Equiv) and maximum incremental reactivity (MIR) methods, respectively.

Key words: volatile organic carbons (VOCs); composition; variation trend; source apportionment; photochemical reactivity

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 作为大气中光化学反应、二次气溶胶的前体化合物以及温室效应加剧的主因之一, 其研究工作得到广泛开展^[1,2]。此外, VOCs 对人体健康的危害也得到充分的认识^[3,4]。大气中的 VOCs 来源于自然过程和人为活动。其中自然活动主要包括植物排放, 而人类活动则主要包括汽车尾气、溶剂使用挥发、化石能源燃烧等。在城市地区, 大气中的 VOCs 主要来源于机动车排放^[5,6]、溶剂使用^[7]等; 而在工业区, 石油炼化组织则是 VOCs 的主要来源^[8,9]。我国大气中 VOCs 的研究主要集中在北京^[10]、上海^[11]、

南京^[6,12]、武汉^[5]等城市地区以及长江三角洲^[13]、珠江城市群^[14,15], 对石油化工城市的研究偏少。而国外地区对于重工业地区如地中海^[4]、美国休斯顿^[3]、加拿大亚伯达油砂区域^[16]等地区大气中 VOCs 的研究却很深入。为弥补国内关于石油化工地区大气中 VOCs 的研究, 本文以我国西北某典型的石

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-05-16

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

作者简介: 胡天鹏 (1991~), 男, 硕士, 主要研究方向环境地球化学, E-mail: tianphu2016@cug.edu.cn

* 通信作者, E-mail: xingxinli5300225@163.com

油化工城市为考察对象.

本文研究区位于泛中亚地区的中心区域,该地区作为石油石化的聚集区,其油气资源储量占全新疆的近 80%. 据统计,研究地区 2008 年原油产量为 1.22×10^7 t,天然气的日产量为 1.00×10^7 m³. 除了丰富的油气资源以外,该地区还是我国重要的石油化工基地. 因此,本研究利用快速连续在线自动监测系统对该地区一个典型的石油化工园区秋季大气中的 VOCs 特征进行高分辨监测,旨在研究:①VOCs 的组成特征及光化学反应特性;②VOCs 的时间变化趋势;③受体模型对大气中 VOCs 的源解析.

1 材料与方法

1.1 观测时间与地点

为减轻对市区大气中 VOCs 的影响,石化工业园区位于该地区东北角落,主导风向下游(该地区秋季主导风向为西、南以及西南风). 而观测点位于园区内西北角落的大气环境监测站楼顶,距离地面 20 m,因此该监测点能客观地反映园区大气状况. 采样时间从 2014 年 9 月 1 日到 2014 年 11 月 30 日(秋季). 采样期间气温、大气压、风速和相对湿度如表 1 所示,研究区监测期间风向如图 1 所示.

表 1 研究期间气象条件

Table 1 Meteorological conditions during the study period

月份	气温/℃	大气压/hPa	风速/m·s ⁻¹	相对湿度/%
9	19.02 ± 4.45	1 014 ± 6.02	2.42 ± 0.93	38.41 ± 12.61
10	10.47 ± 4.66	1 024 ± 8.22	2.19 ± 1.45	52.10 ± 8.64
11	0.62 ± 5.97	1 030 ± 6.97	2.02 ± 0.84	55.17 ± 10.59

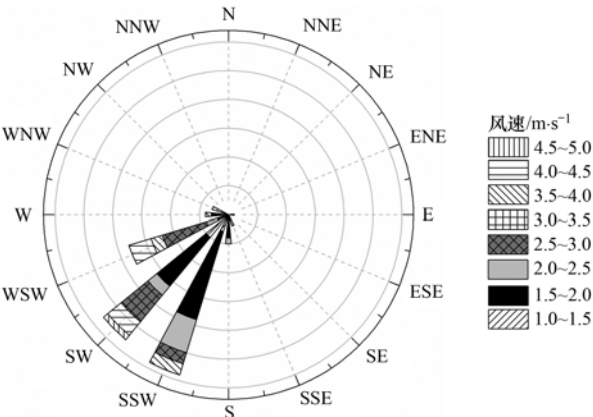


图 1 监测期间研究区风向玫瑰图

Fig. 1 Wind rose for the study area during the monitoring

1.2 实验仪器

采用武汉天虹仪表公司研发的 TH-300B 大气 VOCs 快速连续在线自动监测系统进行实时监测,

采样时间分辨率设置为 2 h. 该系统包括载气系统、电子制冷超低温预浓缩采样系统、GC-FID (Agilent 7890)/MSD (Agilent 5975) 检测系统,记录系统等. 大气样品被采集后通过 -80℃ 的 PLOT 捕集柱除水和二氧化碳,其中 C₂ ~ C₅ 的 VOCs 被冷却浓缩,其余的碳氢化合物在 -150℃ 被去活的石英毛细管空柱捕集. VOCs 预浓缩后通过快速升温到 100℃ 进行解析,其中 C₂ ~ C₅ 的挥发性有机物通过 FID 检测器检测,其余的通过 MSD 检测. 该系统同时还配有自动反吹和自动标定系统,一次采样可以分析 98 种 VOC (27 种烷烃、12 种烯/炔烃、16 种芳香烃、28 种卤代烃、15 种含氧挥发性有机物). 本文研究中 VOCs 只包括美国 EPA 光化学评估监测站 (PAMS) 监测的 56 种臭氧前体物.

1.3 质量控制与保证

为保证数据的准确性和有效性,采用日校准和月标定进行质量控制与保证. 其中每天 00:00 进行日校准(体积分数为 4.00×10^{-9} 标气),月标定采用含有标准气体的 5 个浓度梯度 (0.8×10^{-9} 、 1.6×10^{-9} 、 2.4×10^{-9} 、 3.2×10^{-9} 、 4×10^{-9}) 进行校准. 校准 VOC 标气,美国 Spectra Gases,含 13 种化合物,体积分数 4.00×10^{-9} ; PAM 标气,美国 Spectra Gases,含 56 种化合物,体积分数 4.00×10^{-9} . VOCs 分析的标准曲线的相关性 (R^2) 在 0.998 5 ~ 0.999 8 范围内,说明目标化合物浓度与色谱峰面积之间具有很好的线性关系;日校准相对偏移位于 2% ~ 13% 之间,月校准相对偏移位于 5% ~ 10% 之间,均小于 15%,说明仪器较稳定,满足分析测量要求.

1.4 VOCs 化学活性评价

大气有机物反应活性 (VOCs reactivity) 是指某一有机物通过反应生成产物或生成 O₃ 的潜势^[6]. 由于不同挥发性有机物的化学活性不同,且与浓度并不成比例关系,因此,本文采用最大增量活性浓度 (maximum incremental reactivity, MIR)、丙烯等效浓度 (Propy-Equiv) 两种方法对大气中 VOCs 的化学活性进行计算,公式分别见式 (1)、(2).

$$OFP_i = VOC_i \times MIR_i \tag{1}$$

$$Propy-Equiv(i) = VOC_i \times \frac{K_{OH}(VOC_i)}{B_{OH}(C_3H_6)} \tag{2}$$

式中, OFP_i 和 VOC_i 分别为种类 i 的 VOC 的臭氧生成潜势和体积浓度; MIR_i 为种类为 i 的 VOC 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数,由 Carter^[17] 研究获得 $Propy-Equiv(i)$ 为种类 i 的丙烯等效浓度, $K_{OH}(VOC_i)$ 是某一种 VOCs 物种与 OH 自由基反应的速

率常数, $B_{OH}(C_3H_6)$ 是丙烯与 OH 自由基的反应速率常数, VOCs 各物种与 OH 自由基的反应速率常数采用 Atkinson 的研究^[18].

1.5 正定因子矩阵(PMF)分析

正定因子矩阵 (positive matrix factorization, PMF) 作为受体模型, 被广泛利用到 VOCs 的源解析研究中. 其基本原理是将受体矩阵(X) 分解为源成分谱矩阵(F) 与贡献率矩阵(G) 以及残差矩阵(E):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \times f_{kj} + e_{ij} \tag{3}$$

式中, X_{ij} 为第 i 个受体样品中第 j 物种的浓度, g_{ik} 为第 i 个样品中第 k 个源的贡献率; f_{kj} 为第 k 个源中第 j 个污染物的源成分; e_{ij} 为残差. PMF 模型的主要目标是计算目标函数 Q 的最小值, 由 Q 值与 $Q_{\text{theoretical}}$ 的比值确定因子个数 (p). 其中目标函数 Q 与 $Q_{\text{theoretical}}$ 计算公式分别见式(4)、(5):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (e_{ij}/u_{ij})^2 \tag{4}$$

$$Q_{\text{theoretical}} = i \times j - p \times (i + j) \tag{5}$$

式中, u_{ij} 为样品的不确定度, 可以由误差比例和方法检出限确定. PMF 模型的具体应用可见文献[19].

2 结果与讨论

2.1 秋季大气 VOCs 组成特征

研究区秋季大气中 VOCs 的组成特征如图 2 所

示. 从中可以看出, 本研究大气中 VOCs 主要以烷烃为主 (86.0% ± 5.2%), 其次为烯烃 (9.3% ± 3.5%), 芳香烃 (3.7% ± 2.5%) 和乙炔 (1.0% ± 0.6%). 各种烃类中排名前四 VOCs 物种的体积分数如表 2 所示, 可以看出烷烃的主要成分为乙烷 (45.94 ± 33.05) × 10⁻⁹, 丙烷 (25.53 ± 18.17) × 10⁻⁹, 正丁烷 (18.08 ± 11.92) × 10⁻⁹ 和异丁烷 (13.9 ± 29.69) × 10⁻⁹. 含量最高的 4 种烯烃分别为 1-戊烯 (6.43 ± 3.19) × 10⁻⁹, 丙烯 (2.25 ± 4.98) × 10⁻⁹, 1-己烯 (1.73 ± 1.05) × 10⁻⁹ 和乙烯 (1.62 ± 0.98) × 10⁻⁹. 乙炔的体积分数为 (1.65 ± 1.45) × 10⁻⁹. 而芳香烃主要由苯 (1.17 ± 0.83) × 10⁻⁹, 甲苯 (1.13 ± 0.90) × 10⁻⁹, 乙苯 (0.33 ± 0.25) × 10⁻⁹ 和二甲苯 (1.05 ± 0.31) × 10⁻⁹ 组成.

研究区秋季大气中总 VOCs 的混合体积分数为 (170.23 ± 105.70) × 10⁻⁹, 不仅高于首尔 (121.76 × 10⁻⁹)^[20], 东京 (43.15 × 10⁻⁹)^[21], 上海 (25.41 × 10⁻⁹)^[22] 和北京 (34.36 × 10⁻⁹)^[7] 等城市地区, 同样也高于南京 (34.40 × 10⁻⁹)^[23] 休斯顿 (30.45 × 10⁻⁹)^[3], 蔚山 (92.50 × 10⁻⁹)^[24], 阿里亚加 (24.64 × 10⁻⁹)^[25] 等地的工业地区. 造成本研究中石油化工园区大气中 VOCs 混合体积分数与其他地区之间差异可能与采样时间、地点 (与研究区的距离, 主导风上下游) 采样期间气象条件, 采样点 VOCs 排放源强, 以及工业园区的产业结构、布局不同等相关.

表 2 3 种不同方法表示的各烃类前 4 种 VOCs 单体的体积分数及百分比

Table 2 Average mixing ratios and percentages of the four most abundant VOCs species as expressed by three different methods								
体积分数			丙烯等效体积分数			最大臭氧生成潜势		
组分	数值 × 10 ⁻⁹	百分比%	组分	数值 × 10 ⁻⁹	百分比%	组分	数值 × 10 ⁻⁹	百分比%
乙烷	45.94 ± 33.05	26.99	正丁烷	1.62 ± 1.07	5.08	正丁烷	18.45 ± 12.16	7.91
丙烷	25.53 ± 18.17	15.00	正戊烷	1.62 ± 1.04	5.08	异丁烷	16.84 ± 11.72	7.22
正丁烷	18.08 ± 11.92	10.62	异戊烷	1.53 ± 0.96	4.80	异戊烷	15.38 ± 9.66	6.59
异丁烷	13.92 ± 9.69	8.18	异丁烷	1.12 ± 0.78	3.51	丙烷	12.25 ± 8.72	5.25
烷烃	149.58 ± 95.65	87.87	烷烃	12.08 ± 6.96	37.90	烷烃	116.67 ± 71.58	50.01
1-戊烯	6.43 ± 3.19	3.78	1-戊烯	7.68 ± 3.81	24.10	1-戊烯	39.86 ± 19.79	17.09
丙烯	2.25 ± 4.98	1.32	1-己烯	2.43 ± 1.47	7.62	丙烯	21.12 ± 46.84	9.05
1-己烯	1.73 ± 1.05	1.02	丙烯	2.25 ± 4.98	7.06	乙烯	11.99 ± 7.25	5.14
乙烯	1.62 ± 0.98	0.95	顺式-2-丁烯	1.35 ± 1.37	4.24	1-己烯	7.59 ± 4.60	3.25
烯烃	14.10 ± 8.39	8.28	烯烃	16.71 ± 9.13	52.43	烯烃	98.57 ± 66.98	42.25
乙炔	1.65 ± 1.45	0.97	乙炔	—	—	乙炔	0.82 ± 0.73	0.35
苯	1.17 ± 0.83	0.69	苯乙烯	1.19 ± 2.64	3.73	二甲苯	7.56 ± 2.25	3.24
甲苯	1.13 ± 0.90	0.66	二甲苯	0.7 ± 0.21	2.20	甲苯	3.05 ± 2.43	1.31
二甲苯	1.05 ± 0.31	0.62	1,3,5-三甲苯	0.25 ± 0.13	0.78	1,2,4-三甲苯	1.64 ± 1.05	0.70
乙苯	0.33 ± 0.25	0.19	甲苯	0.24 ± 0.19	0.75	苯乙烯	1.18 ± 2.64	0.51
芳香烃	5.18 ± 2.92	3.04	芳香烃	3.05 ± 3.11	9.57	芳香烃	17.21 ± 9.72	7.38
TVOCs	170.23 ± 105.70	100	TVOCs	31.87 ± 16.97	100	TVOCs	233.28 ± 136.32	100

与其他地区大气中 VOCs 的相比, 除了混合体积分数存在差异外, 其组成特征也存在较大差异. 图

3 表示的是本研究与其他地区大气中 VOCs 主要成分中排名前 5 的物种. 在工业区尤其是在石油炼化

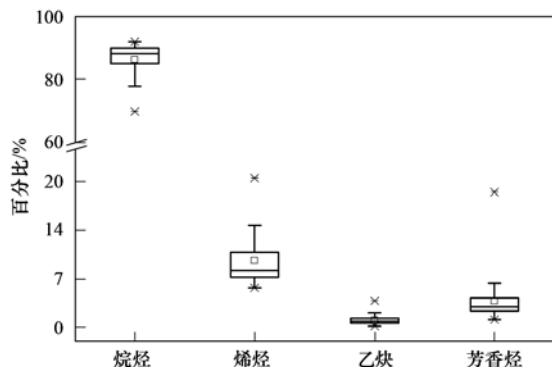


图2 VOCs的组成特征

Fig. 2 Composition characteristics of VOCs in the study area

厂地区,大气中 VOCs 主要由乙烷、丙烷和其他烷烃组成.而在城市地区,苯系物则是主要成分,其来源可能是汽车尾气及溶剂使用.此外,作为汽车机动车尾气标志物的乙炔、乙烯在城市大气中也是最为丰富的 VOCs.本文中,研究区大气中 VOCs 的组成特征与世界上著名的石油城休斯顿^[3]较为接近,以烷烃为主,占 TVOCs 体积分数的 87.87%,表面明研究区受石油化工及天然气影响较明显^[3,6,10,13].

2.2 大气中 VOCs 的时间变化特征

图4为研究区秋季大气中 VOCs 体积分数和气象条件(温度、大气压、风速和相对湿度)的逐日变

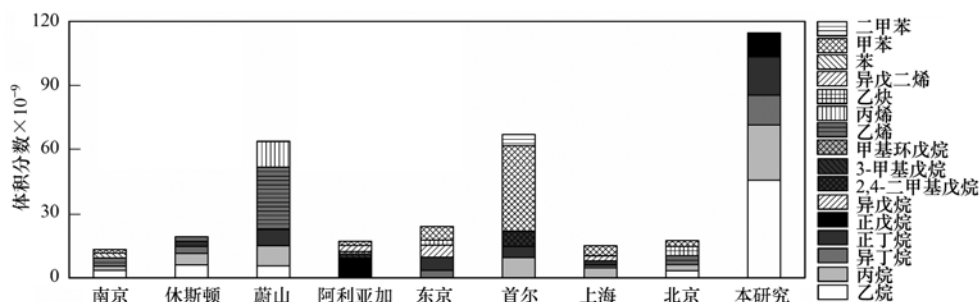


图3 本文与其他地区大气中 VOCs 主要成分中排名前5的物种

Fig. 3 Five most abundant VOCs species in the ambient air of this study and other study areas

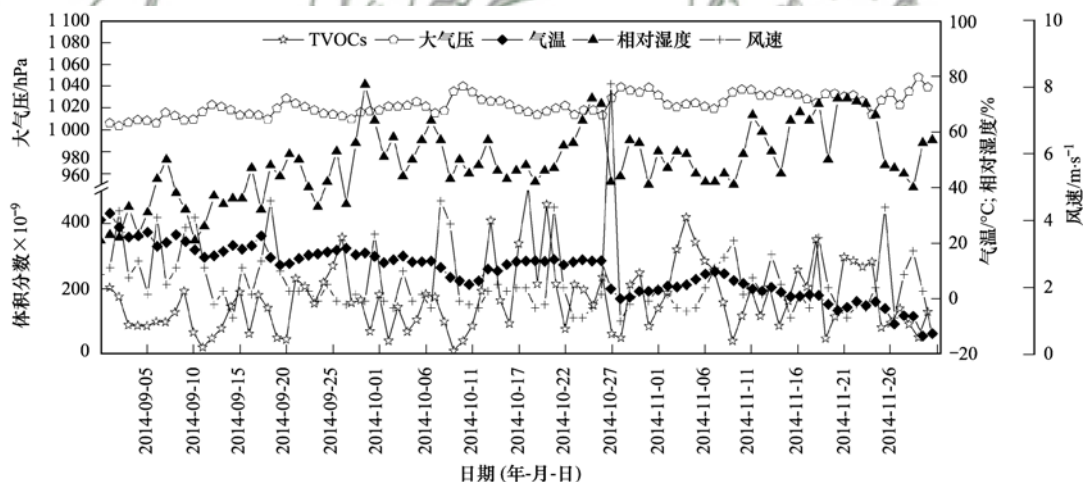


图4 观测期间 VOCs 及气象条件的逐日变化趋势

Fig. 4 Daily variation of VOCs mixing ratio and meteorological conditions during the observed period in the ambient air of the study area

化特征.方差检验表明,秋季3个月份大气中 VOCs 的体积分数不存在显著性差异($P > 0.05$).大气中 VOCs 的含量通常与以下几个因素相关:①大气稳定度,在温度较高的月份,大气混合层要比气温低的月份要高,更加有利于污染物扩散;②光化学反应强度,在低气压和高气温条件下,大气中 VOCs 的光化学反应去除较高^[26].本文中,大气中 VOCs 的体积分数与温度和气压之间相关性不显著($P > 0.05$),与风速之间呈现显著性负相关($r = -0.29$, $P <$

0.01),与相对湿度之间呈显著性正相关($r = 0.29$, $P < 0.01$),监测期间10月7日风向转变为东风, VOCs 体积分数较前后有一个明显的增加,10月27日及11月4日风向虽然都为西北风但11月4日体积分数达到一个峰值而10月27日呈现下降趋势,因为10月27日风速明显大于11月4日,表明风速对于 VOCs 体积分数影响明显强于风向.而“低谷”值的9月11日,10月2日、9日以及11月9日、19日、29日风向虽然都为西南风但风速都大于10

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,而 VOCs 体积分数与风速之间呈现显著性负相关.因此,研究期间,风速和相对湿度对大气中 VOCs 的混合体积分数影响明显要高于风向、气温和气压.此外,大气中 VOCs 的体积分数还与源排放强度有关.

观测期间各种烃类的日夜时均值及 95% 置信区间变化特征如图 5 所示.烷烃的变化趋势呈单峰单谷型,烷烃体积分数的最高值出现 08:00 左右,其可能与日出前的逆温有关.随后,烷烃的含量开始下降,到 16:00 左右出现最小值,此后又呈上升趋势.烯烃和芳香烃的变化趋势与烷烃基本保持一致,但不同之处在于烯烃和芳香烃的最大值出现在 10:00 左右,这可能与早高峰期间机动车尾气排放有关.烯烃和芳香烃一天之中的最低值出现

在 14:00 ~ 16:00 之间,这一时间段是一天当中气温最高、太阳辐射最强的阶段,大气中发生的光化学反应不断消耗 VOCs,故而该时间段烯烃和芳香烃的含量最低.不同于烷烃、烯烃和芳香烃的“单峰单谷”型变化趋势,乙炔的逐时变化特征呈现“W”型,既在两个时间段出现最小值.第一个最小值出现在早上 06:00 左右,而在同一时间段,其他烃类由于此时混合边界层较低,出现逆温现象而呈上升趋势,由此判断乙炔在该时间段的最小值可能与气象条件无关,与源排放强度降低有关.乙炔的第二个最小值出现在下午 14:00 左右,与光化学反应的不断消耗以及有利于污染物扩散的气象条件有关.乙炔的最高值出现在 10:00 左右,与上班早高峰有关.

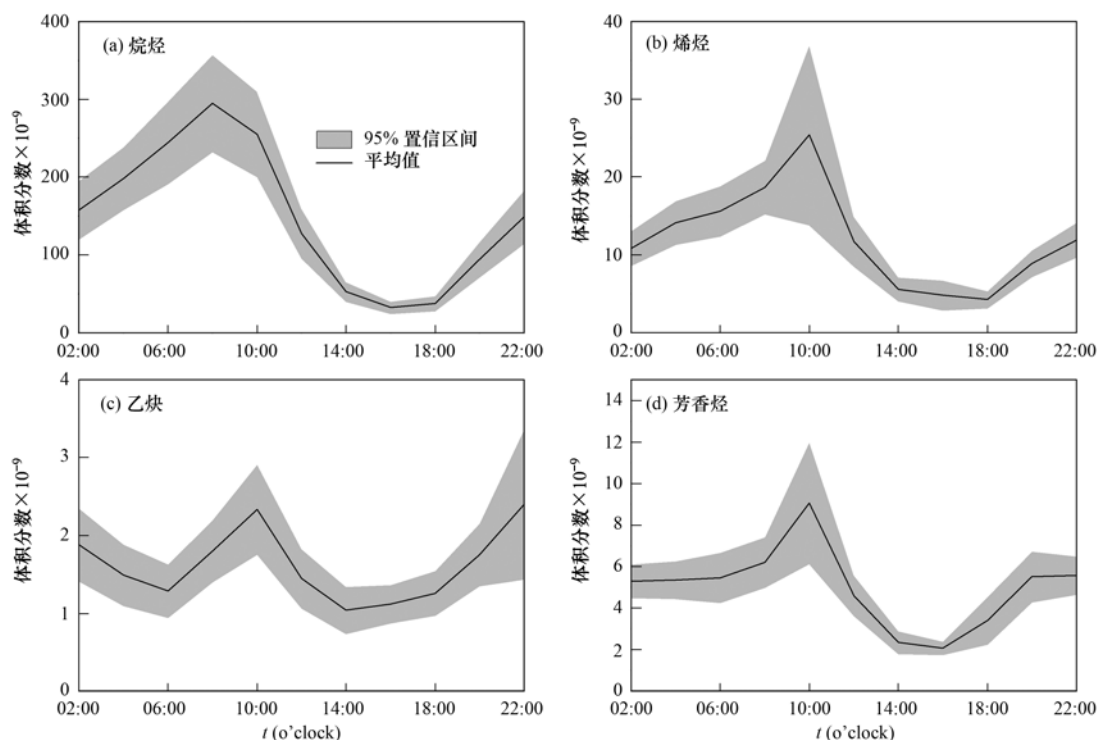


图 5 各烃类的日夜变化趋势

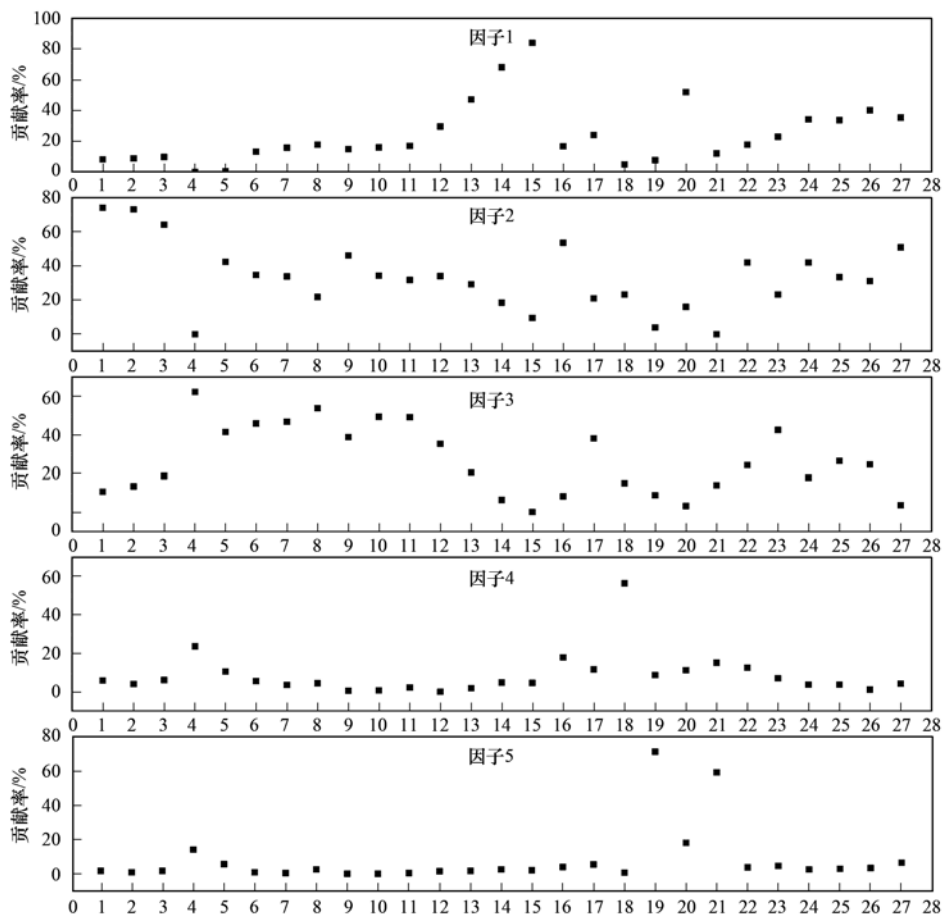
Fig. 5 Diurnal variation of different VOCs groups

2.3 来源解析

本文中并非所有的 56 种 VOCs 都引入到 PMF 模型计算中,物种的选取通常遵循以下几个原则:①选取相关性较高的物种,例如丙烷和丁烷;②排除具有较高光化学反应活性的单体化合物(植物排放源指示物异戊二烯除外,用于辨别自然来源);③选取典型的污染源的指示物,诸如汽车尾气排放的标识物乙炔^[13].最终,将 89×27 的受体矩阵代入 PMF 模型,并依据信噪比、残差范围将 27 种 VOCs 单体划分为“强”、“弱”、“差”.最终依据公式(5)解析

出 5 个因子,其源组成如图 6 所示.

因子 1 中, $\text{C}_9 \sim \text{C}_{12}$ 的正构烷烃具有较高的贡献率,十一烷贡献率高达 70%,有研究表明^[27]:壬烷、癸烷、十一烷在沥青中所占比例超过 50%,仅十一烷所占比例就达 17%.考虑到该石油化工区具有年产 80 ~ 100 万 t 沥青和润滑油的生产能力,由此带来的挥发作用对大气中 VOCs 的贡献不容忽视,因此因子 1 为沥青挥发源.因子 2 中贡献率较大的物种有乙烷、丙烷、正丁烷和苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯,其中,乙烷、丙烷和丁烷主



1. 乙烷; 2. 丙烷; 3. 正丁烷; 4. 环戊烷; 5. 异戊烷; 6. 2-甲基戊烷; 7. 正己烷; 8. 甲基环戊烷; 9. 环己烷; 10. 庚烷; 11. 甲基环己烷; 12. 壬烷; 13. 癸烷; 14. 十一烷; 15. 十二烷; 16. 乙烯; 17. 丙烯; 18. 乙炔; 19. 顺式-2-戊烯; 20. 反式-2-戊烯; 21. 反式-2-戊烯; 22. 苯; 23. 甲苯; 24. 乙苯; 25. 间/对-二甲苯; 26. 邻二甲苯; 27. 苯乙烯

图6 各排放源对物种的贡献

Fig. 6 Source profile resolved from the autumnal samples using PMF

要来源于天然气^[6,10,13]; 甲苯、C₈ 芳香烃常被用作涂料等溶剂. 该地区作为我国重要的油气基地, 该地区公交及出租车均为天然气动力, 且私家车也在逐步改进为天然气动力. 因此因子2可以定义为天然气交通及溶剂混合来源. 因子3中贡献率大的物种包括环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等环烷烃. 对炼油厂下风向大气中 VOCs 的组成研究发现, 正己烷的含量最高, 其次为环己烷、甲基环己烷等烷烃^[8,27]. 本文石油化工园区拥有原油一次加工能力 $600 \times 10^4 \text{ a}^{-1}$ 的原油炼制区, 由此因子3定义为炼油厂排放. 因子4中乙炔的贡献最高为60%, 而乙炔作为燃烧产生的 VOCs 的代表^[10,28], 在城市空气中, 特别是石油化工城市乙炔主要来自于摩托车与 LPG(液化石油气) 助动车的排放^[3,13,29], 为与因子2区分, 因子4定义为其他交通源. 因子5中贡献率较大的物种为顺式-2-戊烯和反式-2-戊烯, 根据相关研究^[27,30], 异戊烷、顺式及反式-2-戊烯是

汽油挥发的指示物质, 特别是顺式及反式-2-戊烯^[30], 因此因子5定义为汽油挥发源.

通过多元线性回归进一步计算出沥青源、天然气交通及溶剂混合来源、炼油厂排放、其他交通源和汽油挥发的平均贡献率分别为 10.0%、56.0%、15.8%、15.9% 和 2.3% (表3). 因此, 研究区秋季大气中 VOCs 主要来源于天然气交通以及溶剂使用混合来源和炼油厂以及其他交通源的排放. 表3为各烃类排放源的贡献率的大小, 其中烷烃和烯烃主要来源于天然气交通以及溶剂使用混合来源, 其贡献率分别为 56.00% 和 57.26%; 而作为燃烧指示物的乙炔, 有 78.02% 来源于其他交通源; 天然气交通以及溶剂使用和炼油厂排放则是大气中芳香烃的主要来源, 其比重分别为 37.01% 和 31.11%. 由此判断, 研究区大气中 VOCs 主要来源于天然气交通及溶剂、炼油厂的泄漏或挥发等过程, 其他交通来源以及沥青对于研究区 VOCs 来源也有一定的贡献.

表 3 研究区秋季大气中各烃类及总 VOCs 的来源贡献百分比/%

Table 3 Source contributions of different VOCs groups and TVOCs in the autumnal atmosphere of the study area					
项目	烷烃	烯烃	乙炔	芳香烃	TVOCs
天然气交通及溶剂混合来源	56.00	57.26	4.44	37.01	56.00
炼油厂	15.78	15.10	— ¹⁾	31.11	15.78
其他交通源	15.95	15.91	78.02	9.89	15.95
沥青	10.03	9.56	10.88	21.00	10.03
汽油挥发	2.24	2.18	6.66	1.00	2.24

1) 贡献率小于 0.05%

2.4 光化学反应活性特征

大气中 VOCs 的光化学反应活性不但与 VOCs 的体积分数有关,还与各单体自身的反应活性有关.利用丙烯等量体积分数和最大臭氧生成潜势体积分数计算不同烃类排名前 4 的单体如表 2 所示.前已述及,研究区秋季大气中 VOCs 主要以烷烃为主,而利用 Propy-Equiv 法计算得出 3 种烃类对丙烯等效体积分数贡献率的大小为烯烃(52.43%)>烷烃(37.90%)>芳香烃(9.57%),就各 VOCs 单体排序而言,1-戊烯的光化学活性反应最强,其次为 1-己烯、丙烯、正丁烷、正戊烷和异戊烷.利用 MIR 法计算得出最大臭氧生成潜势的主要贡献者为烷烃(50.01%),其次为烯烃(42.25%)、芳香烃(7.38%)和乙炔(0.35%).但就各单体而言,1-戊烯 $(39.86 \pm 19.79) \times 10^{-9}$ 和丙烯 $(21.12 \pm 46.84) \times 10^{-9}$ 的最大臭氧生成潜势体积分数却高于其他烷烃类.由表 2 还可以看出,利用 MIR 法计算得出的 VOCs 光化学反应活性要高于 Propy-Equiv 法得出的结果.由于 Propy-Equiv 法只考虑了动力学反应活性而忽略了过氧自由基与 NO 之间的反应机制,因此在评估臭氧生成潜势的时候,诸如异戊二烯等 OH 活性较高的 VOCs 会被低估.另一方面,MIR 法考虑了化学反应机制和 VOCs/NO_x 比值对臭氧生成量的影响^[6,11].因此,两种方法所得的结果会呈现差异.

由于苯、甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物具有相似的来源,且它们之间在光化学活性方面呈现出明显的差异,因此,可以利用苯系物之间的比值来比较空气团老化程度^[30].常用的比值有苯/甲苯(B/T),二甲苯/苯(X/B).研究指出:当 B/T>0.4,X/B<1.1 时指示气团老化^[30].由图 7 可以看出研究区大气中气团老化作用明显,气团的光化学年龄较长,由此判断大气中 VOCs 的积累可能是研究区大气中 VOCs 含量较高的原因之一.

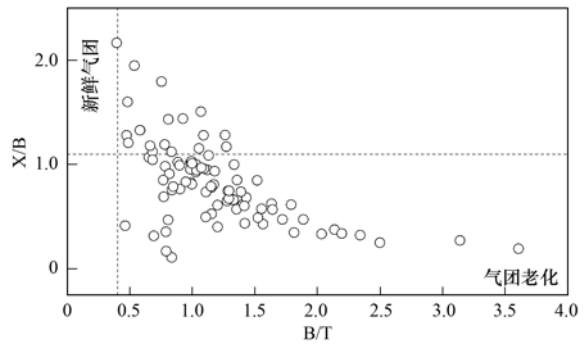


图 7 VOCs 气团老化评价

Fig. 7 Age assessment of the ambient air containing airborne VOCs

3 结论

(1)研究区秋季大气中 VOCs 主要由烷烃组成 $(86.0\% \pm 5.2\%)$,其混合体积分数为 $(170.23 \pm 105.70) \times 10^{-9}$,其含量和组成都不同于国内外其他城市和工业地区.

(2)研究区秋季 3 个月份大气中 VOCs 的混合体积分数之间差异不显著,但各种烃类的逐时变化特征明显:烷烃、烯烃和芳香烃呈现“单峰单谷”变化趋势,乙炔的变化趋势呈“W”型.

(3)天然气交通及溶剂使用混合源、其他交通来源、炼油厂排放、沥青和汽油挥发源对该典型石油化工园区秋季大气中 VOCs 的贡献率分别为 56.00%、15.95%、15.78%、10.03% 和 2.24%.且天然气交通及溶剂使用混合源是大气中烷烃和烯烃的主要来源,而其他交通来源是乙炔的主要贡献者.

(4)采用丙烯等效体积分数计算 VOCs 的光化学活性时,烯烃的活性最高,烷烃次之,芳香烃最低.而采用最大臭氧生成潜势体积分数表示时,烷烃和烯烃是最主要的贡献者,累计百分比为 92.26%.比值法表明大气中 VOCs 的光化学年龄较长.

参考文献:

[1] 杨笑笑,汤莉莉,张运江,等.南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜势的相关性分析[J].环境科学,2016,37(2):443-451.
Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, et al. Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 443-451.

[2] 安俊琳,朱彬,李用宇.南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征[J].环境科学,2013,34(12):4504-4512.
An J L, Zhu B, Li Y Y. Variation characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Nanjing northern suburb, China[J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4504-4512.

[3] Leuchner M, Rappenglück B. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(33): 4056-4067.

- [4] Ramírez N, Cuadras A, Rovira E, *et al.* Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site [J]. *Environment International*, 2012, **39**(1): 200-209.
- [5] Lyu X P, Chen N, Guo H, *et al.* Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 200-209.
- [6] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
Yang H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- [7] Wang B, Shao M, Lu S H, *et al.* Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(13): 5911-5923.
- [8] Dumanoglu Y, Kara M, Altioğlu H, *et al.* Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 168-178.
- [9] 高松, 崔虎雄, 伏晴艳, 等. 某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4094-4102.
Gao S, Cui H X, Fu Q Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs of high pollution process at chemical industrial area in winter of China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4094-4102.
- [10] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 10-16.
Wu F K, Wang Y S, An J L, *et al.* Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics Period [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 10-16.
- [11] 高爽, 张坤, 高松, 等. 上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 855-866.
Gao S, Zhang K, Gao S, *et al.* Characteristics of reactive VOCs species during high Haze-pollution events in suburban area of Shanghai in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 855-866.
- [12] 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.
- [13] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [14] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4558-4564.
Li L, Li H, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4558-4564.
- [15] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
Zhu S F, Huang X F, He L Y, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [16] Bari M A, Kindzierski W B, Spink D. Twelve-year trends in ambient concentrations of volatile organic compounds in a community of the Alberta Oil Sands Region, Canada [J]. *Environment International*, 2016, **91**: 40-50.
- [17] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [18] 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.
- [19] US EPA. PMF 5.0 user guide [EB/OL]. <https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-guide>, 2014-04.
- [20] Nguyen H T, Kim K H, Kim M Y. Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(1): 163-174.
- [21] Hoshi J Y, Amano S, Sasaki Y, *et al.* Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(10): 2383-2393.
- [22] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [23] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **176-177**: 64-74.
- [24] Na K, Kim Y P, Moon K C, *et al.* Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(15): 2747-2756.
- [25] Yurdakul S, Civan M, Tuncel G. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: sources and variability [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **120-121**: 298-311.
- [26] Ho K F, Lee S C, Guo H, *et al.* Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **322**(1-3): 155-166.
- [27] 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.
- [28] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
Lu D, Xie Q, Zhang X, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [29] Touaty M, Bonsang B. Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(6): 985-996.
- [30] Liu P W G, Yao Y C, Tsai J H, *et al.* Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **398**(1-3): 154-163.

CONTENTS

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