

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于δ ¹⁵ N和δ ¹⁸ O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合 As(Ⅲ) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值

王鸣^{1,2}, 陈文泰³, 陆思华⁴, 邵敏^{4,5*}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 3. 南京科略环境科技有限责任公司, 南京 211800; 4. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 5. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 510632)

摘要: 城市环境大气挥发性有机物(VOCs)比值能够提供有用信息. 基于在我国典型城市进行的 7 次 VOCs 观测数据, 利用正交最小二乘法(ODR)、线性拟合法等 4 种方法计算了 VOCs 组分比值, 并探讨其在监测数据质量评估、来源诊断和光化学过程研究中的应用. 结果显示: 间、对-二甲苯与邻-二甲苯浓度在 7 次观测中均呈现非常好的相关性(r 为 0.975~0.997), 且不同观测中比值接近(2.78~3.05), 这一比值可以用来对城市大气 VOCs(尤其是芳香烃)测量数据的可靠性进行评估. 以甲苯/苯(T/B)和丙烷/乙烷(P/E)为例初步分析了我国不同城市大气 VOCs 来源的差异. 上海和广州 T/B 最高, 分别为 2.37 和 1.78, 高于隧道实验中 T/B 比值(1.52), 说明还受到溶剂涂料等富含甲苯的排放源影响, 北京夏季 T/B 与隧道实验接近, 而成都、北京冬季和重庆 T/B 较低(0.744~1.36), 说明受到生物质燃烧、煤燃烧等其他富含苯的排放源影响. P/E 分析结果显示, 广州 P/E(1.27)显著高于其他数据集(0.270~0.645), 与 2010 年广州部分公交车和出租车仍利用液化石油气(LPG)作为燃料有关. 另外, 基于邻-二甲苯/乙苯变化特征表征光化学反应程度, 并初步估算出典型城市大气上午·OH 暴露量为 $(2.70 \sim 4.45) \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$.

关键词: 挥发性有机物; 比值; 质量评估; 来源分析; 光化学反应

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4393-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801291

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China

WANG Ming^{1,2}, CHEN Wen-tai³, LU Si-hua⁴, SHAO Min^{4,5*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing 210044, China; 3. Nanjing Intelligent Environmental Science and Technology Co., Ltd., Nanjing 211800, China; 4. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 5. Institute for Environmental and Climate Change, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOC) ratios in urban atmosphere could provide important information on VOC data quality, sources, and options for removal processes. Based on seven VOC measurement datasets, useful VOC ratios were calculated using four methods, including orthogonal distance (ODR), linear regression, geometric mean, mean, and frequency distribution. Ambient levels of *m,p*-xylene and *o*-xylene from the seven datasets showed good correlation with r ranging from 0.975 to 0.997, and their ratios (*m,p*-xylene/*o*-xylene) were close, with values of 2.78–3.05, indicating therefore that the ratio of *m,p*-xylene/*o*-xylene could be used to evaluate the quality of ambient measurement data in urban atmospheres. In addition, ratios of toluene versus benzene (T/B) and propane versus ethane (P/E) in different cities were compared, to investigate VOC sources in China. The highest T/B ratios were found in Shanghai and Guangzhou City, with values of 2.37 and 1.78, respectively, higher than the result from a tunnel study (1.52), suggesting the important influence of paint and solvent use. The T/B value for Beijing City during summer was close to that from the tunnel study, while the T/B ratios for Chengdu, Beijing during winter, and Chongqing were lower, with values ranging from 0.744 to 1.36, suggesting possible influences from biomass burning and coal combustion. The P/E value in Guangzhou was 1.27, significantly higher than the range of 0.270 to 0.645 found in other cities. The OH exposure in different cities were calculated based on *o*-xylene/ethylbenzene (X/E), with values ranging from 2.70×10^{10} to $4.45 \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$.

Key words: volatile organic compounds (VOC); ratio; quality evaluation; source identification; photochemical process

我国近地面臭氧污染日益凸显, 环保部公布的《中国环境状况公报》显示 2014~2016 年在我国 74 城市臭氧日最大 8 h 平均值第 90 百分位数浓度逐年增加, 近 3 年来分别为 145、150 和 154 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 升高超过 6%. 近地面臭氧是典型的二次污染物, 主要来自挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)

收稿日期: 2018-01-31; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41505113); 江苏省自然科学基金项目(BK20150896, BK20151041); 国家重点研发计划项目(2016YFC0202200)

作者简介: 王鸣(1986~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气挥发性有机物化学转化机制及来源解析, E-mail: wangmingmelon@163.com

* 通信作者, E-mail: mshao@pku.edu.cn

在光照条件下发生的光化学反应^[1]. VOCs 在臭氧生成中扮演重要角色, 对其污染特征、化学转化、来源及对臭氧影响进行量化分析是大气化学研究热点之一.

环境大气中 VOCs 化学组成复杂, 且不同组分的来源和化学活性存在差异, 这既给 VOCs 监测和研究工作带来挑战, 但也蕴含重要信息, 可以用于数据质量评估、来源诊断和光化学反应过程表征等方面. 化学活性及来源均相似的 VOC 组分, 其在大气中比值稳定, 能用于对监测数据质量进行评估^[2]. 不同 VOC 组分与·OH 的反应速率常数最高可以相差3个数量级^[3], 随着化学反应的进行, 反应速率更快的物质所占比例会逐渐降低, 在探讨 VOCs 转化过程时常用具有不同活性的 VOCs 比值来表征反应程度^[4].

大气中 VOCs 化学组成不仅受到化学反应的影响, 还受到排放源影响. 化石燃料燃烧(如: 汽车尾气、煤燃烧等)、生物质燃烧、油料挥发和泄漏(如: 汽油、液化石油气、天然气等)、溶剂和涂料的挥发、石油化工等人为源, 以及植被排放等天然源均可以向大气中排放 VOCs^[4, 5]. 不同来源所排放 VOCs 的化学组成存在差异. 例如: 乙烯、乙炔和苯在燃烧排放源中含量丰富^[6]; 汽油车尾气中异戊烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷和甲基叔丁基醚等物质的含量相比较于其他燃料燃烧过程更加丰富^[6]; 丙烷是液化石油气(LPG)的主要组分^[7], 而甲烷和乙烷则是天然气(NG)的主要成分^[8]; 在溶剂涂料挥发源中芳香烃丰度较高^[9]. 因此可以利用大气中这些特征 VOCs 组分的比值, 对其来源进行诊断.

本研究以 7 套 VOCs 外场观测数据为例, 探讨了 VOCs 比值在监测数据质量评估、来源诊断和光化学过程分析中的应用. 一方面详细介绍了所研究

地区代表性 VOCs 比值的计算方法, 以及利用 VOCs 物种估算光化学反应程度的方法; 另外也通过 VOCs 比值分析, 识别我国不同城市 VOCs 比值异同, 并对比值差异原因进行讨论. 由于 VOCs 比值计算方便, 这一方法的构建对我国光化学监测网 VOCs 数据应用具有重要作用.

1 材料与方法

本研究中 VOCs 比值分析的数据主要来自 7 次观测, 分别是: 47 城市离线测量、北京城区夏季和冬季两次在线观测, 以及上海、广州、成都和重庆在线观测, 采样时间、地点、设备及样本量等信息详见表 1. 除北京冬季在线观测以外, 其他 VOCs 监测是在光化学污染强烈的夏秋季进行. 7 次观测的监测站点均位于城区. 除 47 城市和上海两次观测以外, 其他观测均是采用北京大学自主研发的超低温冷阱-气相色谱质谱联用系统对 VOCs 进行测量. 该系统为双气路设计, 一路利用 PLOT 色谱柱在 -150℃ 对 C2 ~ C5 烃类进行富集, 加热解析后进入 PLOT 色谱柱进行分离, 利用氢火焰离子化检测器(FID)定量; 另一路利用去活石英毛细管在 -150℃ 对 C5 ~ C12 组分进行富集, 加热解析后进入 DB-624 色谱柱进行分离, 利用质谱检测器(MS)定量, 详细的参数设置和性能指标参见文献[10]. 47 城市离线测量是采用三级预浓缩系统(Entech 7100, 美国)进行富集, 利用微流控制板(Dean-Switch)二维色谱分离技术对目标化合物进行分离, 通过 FID 定量 C2 ~ C4 烃类, 通过 MS 定量其他组分^[11]; 上海 VOCs 在线监测利用气相色谱-火焰离子化检测器/光离子化检测器联用系统(GC-FID/PID, Syntech Spectras GC955 611/811, 荷兰), 详细原理、设置及性能参见文献[12].

表 1 本研究中 VOCs 监测站点、时间、样本量及设备汇总

Table 1 Summary of VOCs measurement sites, periods, sample numbers, and instruments in this study

编号	地点	时间(年-月)	地点	设备	样本量	文献
1	47 城市	2010-07 和 2010-10	各城市城区	罐采样 + GC-MS/FID	188	[13]
2	北京(夏季)	2011-08 ~ 2010-09	北京大学	在线 GC-MS/FID	1 127	[14]
3	北京(冬季)	2011-12	北京大学	在线 GC-MS/FID	474	[15]
4	上海	2010-05 ~ 2010-07	浦东监测站	在线 GC-FID/PID	3 123	[12]
5	广州	2010-11	广东省监测站	在线 GC-MS/FID	300	[10]
6	成都	2016-09	郫都区党校	在线 GC-MS/FID	956	[14]
7	重庆	2015-09	南泉	在线 GC-MS/FID	689	[10]

2 结果与讨论

2.1 VOCs 比值在数据质量评估中的应用

大气中一些 VOC 同分异构体在不同排放源中

比值接近, 且在大气中去除途径和速率相近, 因此其大气浓度呈现出显著相关性且比值稳定, 可以利用这一规律对 VOCs 观测数据准确性进行评估. 常用的同分异构体比值有间, 对-二甲苯/邻-二甲苯、

顺-2-丁烯/反-2-丁烯等^[2, 16].

本研究以间,对-二甲苯与邻-二甲苯为例来说明 VOC 比值在数据质量评估中的应用. 图 1 是 7 次观测中间,对-二甲苯与邻-二甲苯浓度散点图. 可以看出,不同数据集中间,对-二甲苯与邻-二甲苯浓度均呈现显著相关性(r 为 0.975 ~ 0.997),二者比值在 2.78 ~ 3.05 之间,说明这一比值在我国城市大气中具有一定普适性,可以用来对 VOCs(尤其是芳香烃)测量数据可靠性进行评估.

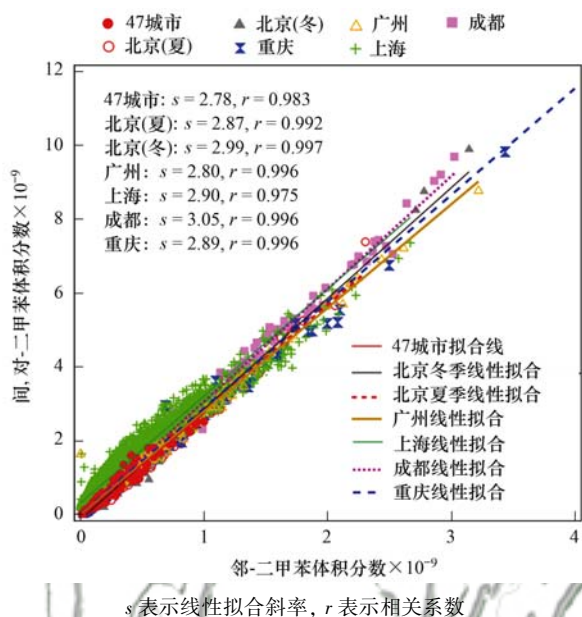


图 1 我国城市大气中间,对-二甲苯与邻-二甲苯体积分数相关性及其比值

Fig. 1 Scatter plots of ambient mixing ratios for *m,p*-xylene and *o*-xylene in various cities of China

2.2 VOCs 比值在来源诊断中的应用

不同排放源 VOCs 化学组成存在差异,因此 VOCs 物种对比值能用于对环境大气中 VOCs 来源进行初步判断^[17]. 常用的比值有: VOC/乙炔、甲苯/苯等^[16, 18]. 目前常用的 VOCs 物种对比值计算可以利用正交最小二乘法(ODR)线性拟合斜率、浓度比值的中位数或几何均值或算术均值,以及比值频率分布中心等方法^[17-19]. 不同方法的适用范围不同. ODR 线性拟合法在应用时需要数据满足正态分布,因此受异常值影响显著,通常用于线性相关性较好的物种对比值计算(线性相关系数 $r > 0.800$); 利用浓度比值的算术均值来表征平均比值也容易受到异常值的干扰,因此当浓度比值波动较大时,一般选择比值的中位数、几何均值或频率分布中心值来反映研究地区 VOCs 物种对比的代表性比值.

本研究以甲苯/苯和丙烷/乙烷为例来初步分析我国不同城市大气 VOCs 来源差异. 表 2 和表 3 分别汇总了利用 ODR 线性拟合法($r > 0.800$)、中位数、几何均值和频率分布法计算得到的甲苯/苯(T/B)和丙烷/乙烷(P/E). 图 2 以甲苯/苯为例展示了基于频率分布计算代表性比值的方法,首先将 T/B 取自然对数 $[\ln(T/B)]$,经检验 $[\ln(T/B)]$ 符合正态分布,然后利用正态分布函数拟合得到 T/B 分布中心值. 从表 2 可以看出,除广州市利用 ODR 线性拟合法得到的比值高于另外 3 种方法以外,其他 6 个数据集利用 4 种方法计算的 T/B 接近. 下文中无特殊说明不同数据集之间比较均采用频率分布法所计算的比值.

在城市大气中,苯的主要来源是燃烧过程,如机动车尾气排放、生物质燃烧、燃煤过程等;而甲苯除了来自机动车排放外,涂料和溶剂的使用也是其重要来源^[6, 20]. 在工业区的环境空气中测到的 T/B 为 6.00 ~ 6.90^[20],而涂料中 T/B 是 11.5^[9],在隧道实验中 T/B 是 1.52^[6],在其他燃烧过程中 T/B 是 0.210 ~ 0.635^[6]. 在本研究中,上海和广州 T/B 最高,分别为 2.37 和 1.78,高于隧道实验 T/B,说明甲苯还受到溶剂涂料使用等 T/B 较高的排放源影响;北京夏季(1.56)和 47 城市(1.46) T/B 与隧道实验结果接近;而成都(1.36)、北京冬季(1.07)和重庆(0.744) T/B 则低于隧道实验,说明还受到煤和生物质燃烧等排放源影响. 另外发现,成都和重庆甲苯与苯相关性较差, r 仅为 0.428 ~ 0.444, T/B 波动范围大,说明甲苯和苯来源在不同时刻存在明显差异,需要在后续研究中进一步讨论.

图 3 比较了我国 47 个重点城市 T/B. 由于该数据集中每个城市仅采集了 4 个样品(7 月与 9 月各选择 1 d 在 09:00 和 13:00 进行样品采集),所以代表性方面存在一定局限,但对于初步认识我国不同城市 VOCs 来源差异具有重要意义. 考虑样品量的限制,计算每个城市 4 个样品 T/B 的算术平均值作为代表性比值. 广州和上海的 T/B 分别为 2.18 和 2.01,北京 T/B 为 1.62,成都和重庆 T/B 数值则为 1.31 和 1.17. 这一排序与基于在线测量所计算结果接近. 从图 3 中可以看出, T/B 最高的城市主要分布在东南沿海地区,厦门、汕头和珠海 T/B 最高,为 2.50 ~ 2.78,而哈尔滨和长沙 T/B 最低,为 0.883 ~ 0.979. 从 T/B 分布情况可以发现我国不同城市大气 VOCs 来源差异显著,有必要针对重点城市 VOCs 来源进行进一步探讨.

表 2 我国典型城市大气甲苯与苯体积分数比值(T/B)汇总

Table 2 Toluene versus benzene ratio (T/B) in ambient air of various cities in China

地点	ODR 线性拟合	中位数 (25 百分位数 ~ 75 百分位数)	几何均值	频率分布	相关系数 <i>r</i>
47 城市	1.40	1.59(1.30 ~ 1.98)	1.48	1.46	0.863
北京夏	—	1.58(1.31 ~ 1.94)	1.59	1.56	0.642
北京冬	1.08	1.09(0.928 ~ 1.32)	1.12	1.07	0.861
上海	—	2.43(1.78 ~ 3.27)	2.45	2.37	0.661
广州	2.83 ¹⁾	1.88(1.59 ~ 2.33)	1.97	1.78	0.845
成都	—	1.50(1.07 ~ 2.24)	1.65	1.36	0.428
重庆	—	0.783(0.568 ~ 1.14)	0.821	0.744	0.444

1) ODR 线性拟合所得比值高于其他方法, 不参与后续讨论

表 3 我国典型城市大气丙烷与乙烷体积分数比值(P/E)汇总

Table 3 Propane versus ethane (P/E) ration in ambient air of various cities in China

地点	ODR 线性拟合	中位数 (25 百分位数 ~ 75 百分位数)	几何均值	频率分布	相关系数
47 城市	—	0.559(0.340 ~ 0.830)	0.548	0.513	0.552
北京夏	—	0.651(0.535 ~ 0.811)	0.661	0.645	0.785
北京冬	0.463	0.437(0.409 ~ 0.478)	0.443	0.431	0.967
广州	2.60 ¹⁾	1.24(0.873 ~ 1.71)	1.19	1.27	0.873
成都	—	0.421(0.355 ~ 0.512)	0.439	0.404	0.737
重庆	—	0.334(0.253 ~ 0.705)	0.432	0.270	0.440

1) ODR 线性拟合所得比值高于其他方法, 不参与后续讨论

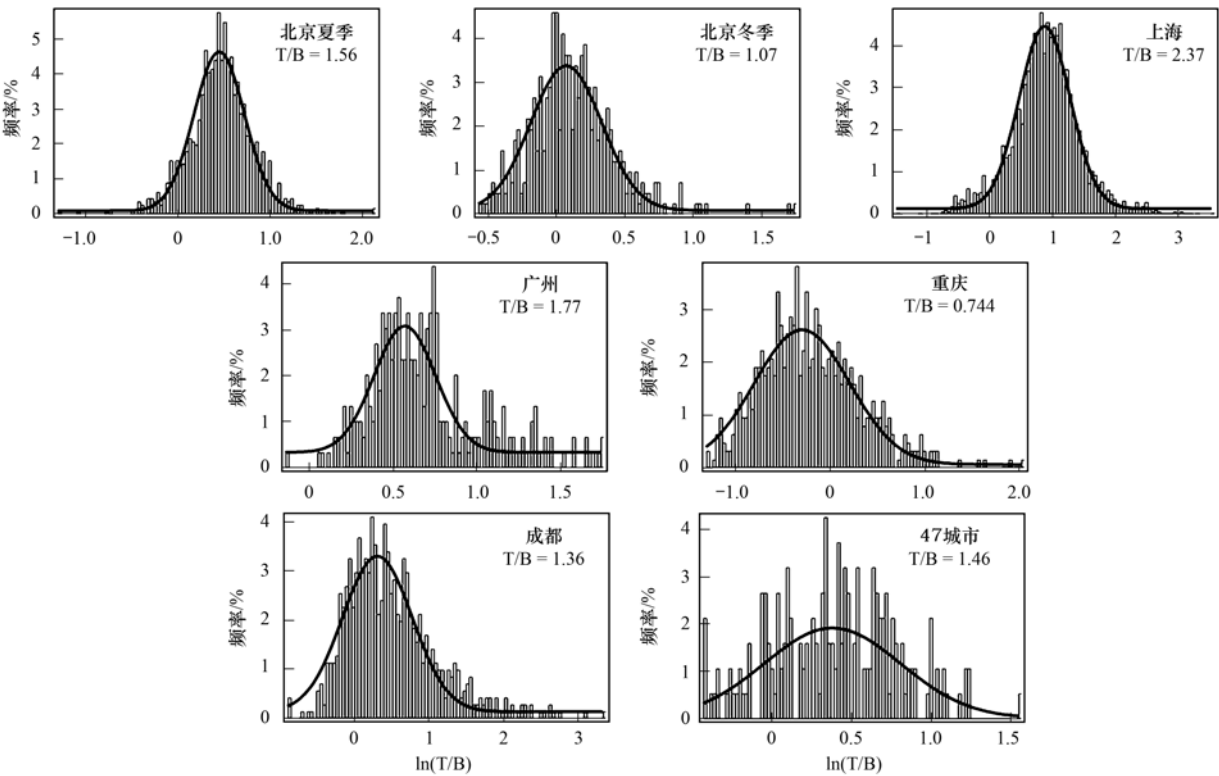


图 2 北京(夏季和冬季)、上海、广州、成都、重庆和 47 城市[ln(T/B)]频率分布直方图

Fig. 2 Frequency distributions of [ln(T/B)] for 7 databases: Beijing (summer and winter), Shanghai, Guangzhou, Chengdu, Chongqing, and 47 cities in China

丙烷和乙烷是 LPG 和 NG 的重要成分^[7,8], 因此 P/E 能够反映 LPG 和 NG 使用对 VOCs 的影响. 由于上海 VOCs 在线测量数据集中未包含 C2 烷烃,

所以仅对其他 6 套数据所获得 P/E 进行讨论(表 3). 从表 3 中可以看出, 广州 P/E(1.27)显著高于其他城市, 这与广州部分公交车和出租车利用 LPG

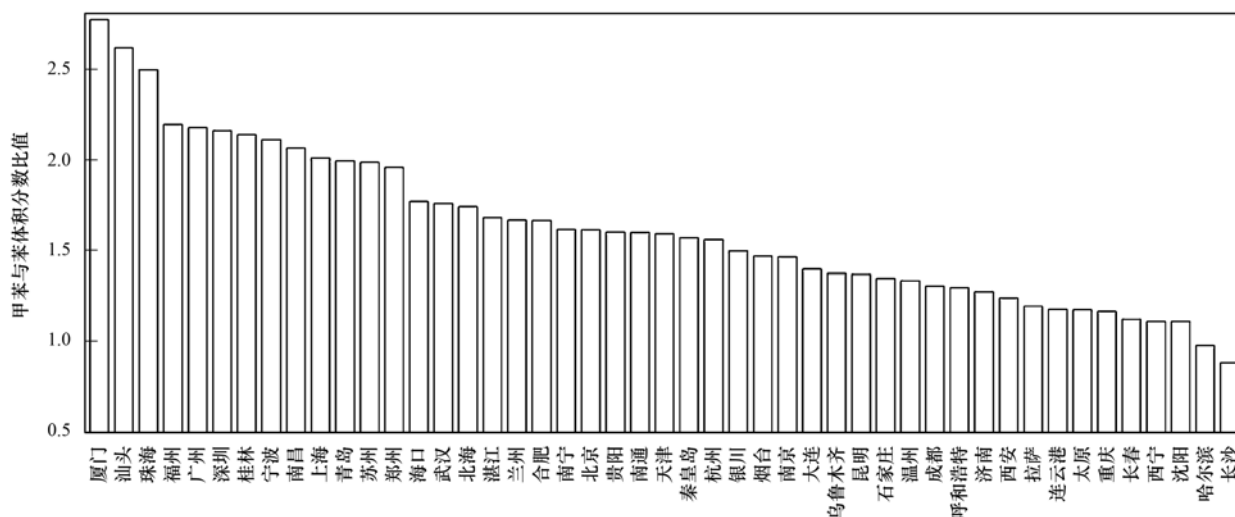


图3 我国 47 重点城市甲苯与苯体积分数比值 (T/B) 分布情况

Fig. 3 Toluene versus benzene ratios (T/B) in 47 cities of China

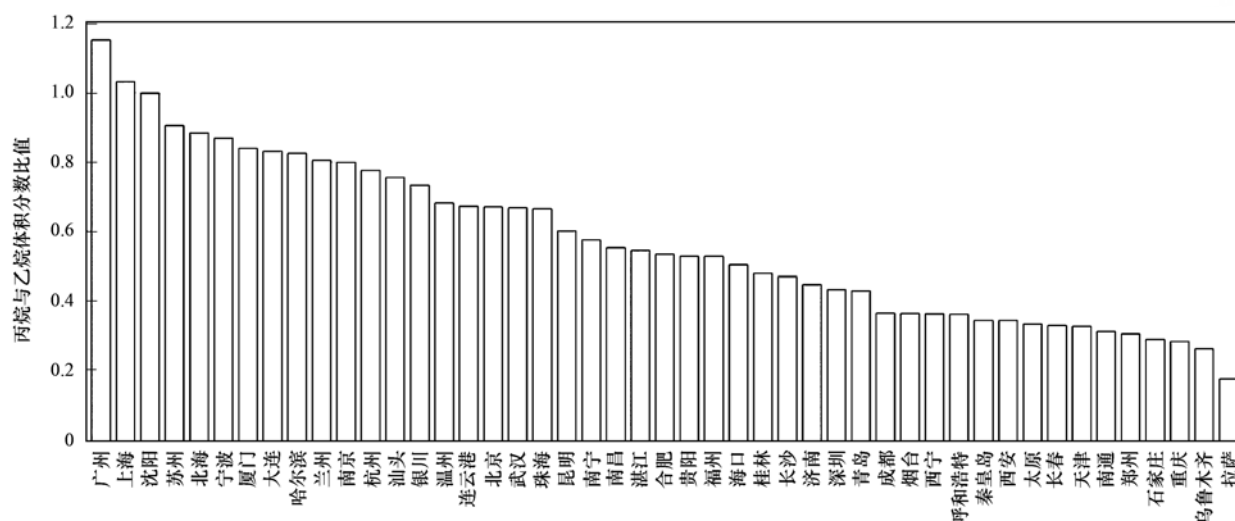


图4 我国 47 重点城市丙烷与乙烷体积分数比值 (P/E)

Fig. 4 Propane versus ethane ratios (P/E) in 47 cities of China

作为燃料有关^[21, 22], 研究发现 LPG 车辆尾气中 P/E (约为 3) 明显高于汽油车和柴油车^[23]; 北京夏季 P/E 为 0.645, 略高于北京路边站比值(0.572)^[14]; 北京冬季和成都 P/E 相近(0.431 和 0.404), 重庆 P/E 比值最低(0.270), 可能与天然气使用有关, 北京冬季集中供暖以天然气作为主要燃料, 而成都和重庆大力推行以天然气作为燃料的公交车和出租车. 根据 47 城市的观测结果(图 4), P/E 最高值出现在广州(1.16)和上海(1.04), 最低值出现西部地区, 拉萨(0.175)、乌鲁木齐(0.263)和重庆(0.284). 大气中 P/E 并不仅与机动车燃料构成有关的, 如南京市大力推行天然气公交车和出租车, 隧道实验中 P/E 为 0.330^[24], 但南京城区 P/E 为 0.801, 说明还受到其他富含丙烷的排放源影响.

2.3 VOCs 比值在光化学过程研究中的应用

环境大气中的烃类物质在光化学反应较强的夏秋季白天主要通过与·OH 发生氧化反应去除^[3]. 不同烃类组分与·OH 的反应速率存在差异^[25]. 对于来源相似或在不同排放源中比值接近的烃类物种对, 其比值变化主要受与·OH 反应速率常数、·OH 浓度及反应时间的影响. 因此, 烃类物种对比值可以用于估算·OH 平均浓度([·OH])或光化学龄(Δt)或·OH 暴露量([·OH]Δt, 即·OH 浓度对时间的积分)^[14, 26], 计算公式如下:

$$[\cdot\text{OH}]\Delta t = \frac{1}{k_{\text{HC}_1} - k_{\text{HC}_2}} \times \left[\ln \frac{[\text{HC}_1]_0}{[\text{HC}_2]_0} - \ln \frac{[\text{HC}_1]_{\text{t}_1}}{[\text{HC}_2]_{\text{t}_2}} \right] \quad (1)$$

式中, HC_1 和 HC_2 表示活性存在显著差异的两种烃类化合物. k_{HC_1} 和 k_{HC_2} 是 HC_1 和 HC_2 与 $\cdot OH$ 的反应速率常数; t_1 和 t_2 时刻 HC_1 与 HC_2 比值分别为 $([HC]_1/[HC]_2)_{t_1}$ 和 $([HC]_1/[HC]_2)_{t_2}$. 本研究选择邻-二甲苯/乙苯(X/E)来计算各城市观测期间平均 $[\cdot OH]\Delta t$, 并进行比较. 邻-二甲苯和乙苯与 $\cdot OH$ 的反应速率常数分别为 $13.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $7.00 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[25]. 图 5 是观测期间北京、上海、广州、重庆和成都 X/E 平均日变化. 从中可以看出, 各城市 X/E 的日变化特征相似, 在夜间 20:00 至 07:00 ~ 08:00 较高, 约在 09:00 左右开始逐渐下降, 在 13:00 ~ 16:00 达到最低值, 然后又逐渐上升. 这一日变化规律反映了 $\cdot OH$ 氧化对 X/E 的影响, 夜晚和清晨 X/E 较高, 说明气团较为新鲜, 随着反应的进行, X/E 逐渐下降, 在下午达到最低值. 表 4 汇总了观测期间 5 个站点在 07:00 ~ 09:00

(t_1) 和 13:00 ~ 16:00 (t_2) 的 X/E, 以及 $[\cdot OH]\Delta t$ 计算结果, 数值在 $(2.70 \sim 4.45) \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$ 之间. 假设 08:00 后没有 VOCs 排放, 则 14:00 反应时间 Δt 为 6 h, $\cdot OH$ 平均浓度为 $(1.25 \sim 2.06) \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这一估算值低于珠三角和北京地区的实测结果^[27, 28]. 这是因为城市大气中 VOCs 排放实际上是一直存在的, X/E 变化是化学消耗和排放的综合影响结果. 按夏季中午 $\cdot OH$ 浓度为 $1.00 \times 10^7 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 估算邻-二甲苯的大气寿命仅为 2 h, 即在 14:00 测量到的邻-二甲苯反映的是最近 2 h 排放经历化学反应后的结果, 实际反应时间小于 2 h. 假设反应时间 Δt 为 1 h 和 2 h, $t_1 \sim t_2$ 时间段内 $\cdot OH$ 平均浓度分别为 $(7.51 \sim 12.4) \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $(3.75 \sim 6.18) \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$. 在利用 VOCs 物种对比值估算 $\cdot OH$ 浓度时关键是确定合理的反应时间, 需要进一步探讨其计算方法.

表 4 我国 5 城市邻-二甲苯与乙苯体积分数比值(X/E)及 $\cdot OH$ 暴露量($[\cdot OH]\Delta t$)¹⁾

城市	X/E		$[\cdot OH]\Delta t$	$[\cdot OH](\Delta t = 1 \text{ h})$	$[\cdot OH](\Delta t = 2 \text{ h})$	$[\cdot OH](\Delta t = 6 \text{ h})$
	07:00 ~ 09:00	13:00 ~ 16:00				
北京(夏季)	0.557	0.466	2.70	7.51	3.75	1.25
上海	0.394	0.294	4.45	12.4	6.18	2.06
广州	0.504	0.411	3.08	8.56	4.28	1.43
重庆	0.521	0.389	4.45	12.4	6.18	2.06
成都	0.725	0.571	3.60	10.0	5.00	1.67

1) X/E 单位为 $10^{-9}/10^{-9}$; $[\cdot OH]\Delta t$ 单位为 $10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$; $[\cdot OH]$ 单位为 $10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$

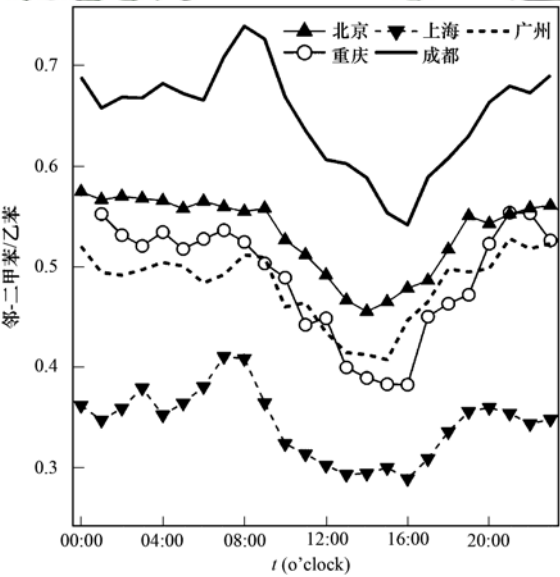


图 5 北京(夏季)、上海、广州、重庆、成都观测期间邻-二甲苯与乙苯比值的平均日变化

Fig. 5 Diurnal variations of ratios for *o*-xylene versus ethylbenzene ratios (X/E) in 5 cities of China

3 结论

(1) 本研究利用 ODR 线性拟合法、中位数、几
何均值和频率分布法计算城市环境大气 VOCs 特征
比值, 并基于 7 套 VOCs 测量数据探讨了 VOCs 特
征比值及其变化特征在 VOCs 数据质量评估、来源
诊断和光化学过程研究中的应用.
(2) 以间, 对-二甲苯/邻-二甲苯的比值为例说
明 VOCs 特征比值在数据质量评估中的应用. 结果
显示我国城市大气中, 对-二甲苯与邻-二甲苯浓度
呈现出强相关性, 比值为 2.78 ~ 3.05, 说明这一比
值在我国城市环境大气中具有普适性.
(3) 我国不同城市甲苯/苯存在显著差异, 上海
和广州最高, 分别为 2.37 和 1.78, 说明甲苯还受
到溶剂涂料使用等污染源的影响. 北京夏季和 47
城市的平均比值与隧道实验接近, 说明机动车尾气
的重要性, 而成都、北京冬季和重庆则显著低于隧
道实验结果, 还受到煤和生物质燃烧等排放源影

响。丙烷/乙烷的比较结果显示, 广州(1.27)显著高于其他城市, 与广州部分公交车和出租车利用 LPG 作为燃料有关。

(4) 基于邻-二甲苯/乙苯估算各城市观测期间平均 $\cdot\text{OH}$ 暴露量, 结果显示在 07:00 ~ 09:00 和 13:00 ~ 16:00 这一时段所对应的 $[\cdot\text{OH}]\Delta t$ 为 $(2.70 \sim 4.45) \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$ 。反应时间分别为 1 h 和 2 h 所对应的 $[\cdot\text{OH}]$ 分别为 $(7.51 \sim 12.4) \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $(3.75 \sim 6.18) \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 104-105.
- [2] Monod A, Sive B C, Avino P, *et al.* Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(1): 135-149.
- [3] Parrish D D, Stohl A, Forster C, *et al.* Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, **112** (D10): D10S34.
- [4] de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, *et al.* Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2005, **110**(D16): D16305.
- [5] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [6] 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.
- [7] Blake D R, Rowland F S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality[J]. *Science*, 1995, **269**(5226): 953-956.
- [8] Katzenstein A S, Doezeza L A, Simpson I J, *et al.* Extensive regional atmospheric hydrocarbon pollution in the southwestern United States[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, **100** (21): 11975-11979.
- [9] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [10] Wang M, Zeng L M, Lu S H, *et al.* Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds[J]. *Analytical Methods*, 2014, **6**(23): 9424-9434.
- [11] 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.
- [12] Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(24): 6000-6010.
- [13] Wang C, Shao M, Huang D K, *et al.* Estimating halocarbon emissions using measured ratio relative to tracers in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 816-826.
- [14] Wang M, Shao M, Chen, W., *et al.* A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (12): 5871-5891.
- [15] Wang M, Shao M, Lu S H, *et al.* Evidence of coal combustion contribution to ambient VOCs during winter in Beijing[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2013, **24**(9): 829-832.
- [16] Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Volatile organic compound (VOC) measurements in the pearl river delta (PRD) region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(6): 1531-1545.
- [17] 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.
- [18] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [19] Borbon A, Gilman J B, Kuster W C, *et al.* Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013, **118**(4): 2041-2057.
- [20] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006, **111**(D11): D11304.
- [21] Yuan B, Chen W T, Shao M, *et al.* Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River Delta (PRD), China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **116**: 93-104.
- [22] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3281-3288.
- [23] Ho K F, Lee S C, Ho W K, *et al.* Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(19): 7491-7504.
- [24] 张启钧, 吴琳, 刘明月, 等. 南京市机动车排放 VOCs 的污染特征与健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (10): 3118-3125.
- [25] Zhang Q J, Wu L, Liu M Y, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs from vehicle exhaust in Nanjing, China[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (10): 3118-3125.
- [26] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV-gas phase reactions of organic halogen species[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(15): 4141-4496.
- [27] Roberts J M, Hutte R, Fehsenfeld F C, *et al.* Measurements of anthropogenic hydrocarbon concentration ratios in the rural troposphere: Discrimination between background and urban sources[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1985, **19**(11): 1945-1950.
- [28] Lu K D, Hofzumahaus A, Holland F, *et al.* Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO₂ concentrations in summer 2006[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(2): 1057-1080.
- [29] Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K D, *et al.* Amplified trace gas removal in the troposphere[J]. *Science*, 2009, **324** (5935): 1702-1704.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox <i>Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)