

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PM₁₀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 李奇锋, 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N₂O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δ¹⁵N和δ¹⁸O的农业区地下水河硝酸盐污染来源 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A²/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)

O₃-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NH₃挥发和N₂O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Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岩然 (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)

生活垃圾焚烧飞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)

2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征

张博韬^{1,2}, 安欣欣^{1,2}, 王琴^{1,2}, 闫贺^{1,2}, 刘保献^{1,2*}, 张大伟^{1,2,3}

(1. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048; 2. 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048; 3. 北京市环境保护局, 北京 100048)

摘要: 2015 年在北京市城区东四、东南边界点永乐店、以及背景点定陵进行了全年连续 VOCs 监测, 其中市区的大气 VOCs 年均摩尔分数为 $(48.93 \pm 31.03) \times 10^{-9}$, 东南边界的年均摩尔分数为 $(54.55 \pm 39.64) \times 10^{-9}$, 背景点定陵年均摩尔分数为 $(28.25 \pm 21.26) \times 10^{-9}$. 组分中烷烃占比最高, 之后依次是含氧 VOCs, 烯烃、芳香烃、卤代烃和乙炔等物质. VOCs 浓度整体呈现冬天高, 夏天低, 夜间高, 白天低的特点. 城区乙炔在春、夏、秋季浓度较高, 冬季东南边界点乙炔浓度较高. 在人为源干扰较小的背景点, 含氧 VOCs 每天的中午以及每年的夏天阳光充足时浓度较高. VOCs 中年均摩尔分数较高的物种主要是乙烷、乙炔、乙烯、乙醛、丙烷、丙酮、正丁烷、二氯甲烷等低碳物质. 高碳物质中苯和甲苯年均摩尔分数相对较高. 从甲苯/苯比值发现北京 VOCs 除交通源外受到其他多种源的共同影响. 而乙烷/乙炔比值发现北京受到气团老化影响较严重, 尤其东南边界受到周边老化气团传输的影响较大. 从异戊烷占总 VOCs 比例变化上发现夏季高温使汽油挥发情况比其他季节严重. 从活性上分析, 东南边界的臭氧生成潜势最高, 市区其次, 定陵较低. 对臭氧生成潜势贡献较大的物种是乙烯、丙烯、乙醛、间/对-二甲苯和甲苯, 而摩尔分数较高的烷烃对臭氧生成潜势贡献不大.

关键词: 北京; 挥发性有机物; 时间变化; 空间分布; 活性特征

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4400-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801296

Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015

ZHANG Bo-tao^{1,2}, AN Xin-xin^{1,2}, WANG Qin^{1,2}, YAN He^{1,2}, LIU Bao-xian^{1,2*}, ZHANG Da-wei^{1,2,3}

(1. Beijing Municipal Environmental Protection Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing 100048, China; 3. Beijing Municipal Environmental Protection Bureau, Beijing 100048, China)

Abstract: In 2015, continuous volatile organic compound (VOC) monitoring was conducted for Dongsì (urban site), the southeast boundary site Yongledian, and Dingling (background site). The average annual mole fraction of atmospheric VOCs in urban areas was $(48.93 \pm 31.03) \times 10^{-9}$, the average annual mole fraction of the southeast boundary was $(54.55 \pm 39.64) \times 10^{-9}$, and the average annual mole fraction for the background site was $(28.25 \pm 21.26) \times 10^{-9}$. Considering VOC components, alkanes occupy the highest proportion, followed by oxygen-containing VOCs, olefins, aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, and acetylene. VOC concentration was higher in winter, lower in summer, higher at night and lower in the daytime. The concentration of acetylene in urban areas was higher in spring, summer and autumn, but higher in winter at the southeast boundary site. However, in the background, a small amount of direct anthropogenic interference was detectable, with the concentration of oxygen VOCs higher at noon and in summer. The species with high mole fractions in the VOCs were identified as mainly ethane, acetylene, ethylene, acetaldehyde, propane, acetone, n-butane, dichloromethane, and other low-carbon substances. The concentrations of benzene and toluene in the high-carbon group was relatively high. From the toluene/benzene ratio, it was found that Beijing VOCs were influenced by many sources other than transportation. However, the ratio of ethane/acetylene has been found to be significantly dependent on the aging of air mass in Beijing, with the southeast boundary particularly affected by movement of the aging air mass. Changes in the ratio of isopentane/TVOC showed that high summer temperature enhanced gasoline volatilization. The southeastern boundary point of OFP was the highest, followed by the urban area, with Dingling lower. The species with greater contribution to OFP were ethylene, propylene, acetaldehyde, paraxylene and toluene, with the higher mole fraction of alkanes making little contribution to OFP.

Key words: Beijing; volatile organic compounds (VOCs); temporal variation; spatial distribution; reactivity characteristic

近些年以来, 挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 对环境的影响逐渐得到重视. 其危害一方面在于其自身的毒性, 对人体肝脏、肾脏、血液健康有着严重的影响^[1], 尤其是苯等物质, 存在较大的致癌风险^[2]. 另一方面在于其参与

一系列大气化学反应, 对二次有机气溶胶

收稿日期: 2018-01-31; 修订日期: 2018-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0208502); 北京市科技计划项目 (Z171100004417029)

作者简介: 张博韬 (1988 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气环境自动监测, E-mail: zbt881109@163.com

* 通信作者, E-mail: liubaixian28@126.com

(secondary organic aerosols, SOA) 以及臭氧的生成具有促进作用^[3, 4], 而 Zhao 等^[5] 的研究表明, 京津冀地区是明显的 VOCs 控制 (VOC-limited) 区域, 即如果不控制 VOCs 而单纯削减氮氧化物, 会导致大气主要氧化剂如 O_3 、 HO_x 浓度上升. 所以对大气中 VOCs 进行控制十分必要.

学者对 VOCs 情况进行了相关研究. 张靖等^[6] 利用苏玛罐采样, 离线 GC-MS 分析北京市大气中挥发性有机物组成, 认为主要成分中烷烃占比 33%, 芳香烃占比 21%, 烯烃占比 16%, 卤代烷烃占比 20%, 卤代烯烃占比 9%, 卤代芳香烃占比 1%. 罗通达等^[7] 对北京秋季 VOCs 污染水平进行分析, 认为北京区域大气老化现象明显, 机动车尾气影响显著, VOCs 小时平均摩尔分数为 54.6×10^{-9} . 周裕敏等^[8] 的研究认为北京地区苯系物和烷烃是大气环境中含量较为丰富的 VOCs 组分, 而 VOCs 浓度冬季最高, 秋季次之, 而夏季浓度相对较低. 王琴等^[9] 发现北京市 VOCs 中臭氧生成潜势贡献较大的物种是乙烯、乙醛、间/对-二甲苯、甲苯和丙烯等物质, 烷烃贡献相对不大. 吴方堃等^[10] 的研究认为北京大气中芳香烃对臭氧生成潜势贡献最大达到 47%, 烯烃贡献其次, 烷烃贡献最低. 但摩尔分数烷烃最高, 芳香烃次之, 烯烃最低. Li 等^[11] 利用 GC-MS/FID 监测分析京津冀地区以及长三角、珠三角地区的 VOCs 浓度情况, 发现京津冀地区 VOCs 浓度水平低于长三角以及珠三角地区, 且组分构成情况有较大区别. 王红雨等^[12] 利用在线 GC-FID 测量了 2009 年上海市 VOCs 情况, 发现城区大气受交通排放影响明显, VOCs 浓度日变化特征呈现双峰状, 与上下班交通高峰基本吻合, 大气中 VOCs 平均摩尔分数为 $(28.39 \pm 18.35) \times 10^{-9}$, 其中烷烃占比 46.6%, 芳香烃 27.0%, 烯烃占比 15.1%, 乙炔占比 11.2%. 安俊琳等^[13] 的研究认为南京 VOCs 夏季浓度高, 冬季浓度低, 夜间浓度高, 白天浓度低, 年均摩尔分数为 43.52×10^{-9} .

杭维琦等^[14] 分析南京市不同功能区环境空气中 VOCs 浓度变化, 发现随着气温下降浓度有所下降, 而苯系物则稳定存在于南京市各个城区, 其中秋季浓度最高.

罗玮等^[15] 的研究认为广州城区大气各类 VOCs 的臭氧生成潜势表现为烯烃 > 烷烃 > 芳香烃 > 含氧 VOCs, 而广州大气中较活泼的物种为 C_4 和 C_5 的烯烃和烷烃.

温彦平等^[16] 利用天虹 TH-300 监测仪对太原夏季环境空气中 VOCs 进行了监测, 认为 VOCs 日变化有明显双峰出现, 最低值出现在下午, 而峰值出现在早间以及午夜.

虽然已有较多学者对 VOCs 情况进行了监测研究, 但监测时间往往较短, 监测物质种类往往较少, 而监测基本只局限于某一个特定点位, 同尺度下多个点位同时监测北京不同功能区的研究较少. 本研究对北京城区、东南郊区边界点以及西北背景点共 3 个点位利用 GC-MS/FID 方法自 2015 年 1 月 1 日 ~ 2015 年 12 月 31 日进行了连续监测, 对比分析了北京不同地区 VOCs 组分构成及浓度变化情况, 并通过臭氧生成潜势评价了 VOCs 的活性, 找到了北京地区对臭氧生成贡献较大的物种, 以期对北京 VOCs 以及臭氧污染的防控提供基础支持.

1 材料与方 法

点位布设一方面需要有代表性, 可以真实反映周边污染情况, 另一个方面要考虑点位周边情况不会有重大变化, 附近没有明显污染源, 并且没有树木及高大建筑遮挡. 综合考虑后选取定陵、永乐店、东四这 3 个点位利用北京市环境保护监测中心的三台在线 VOCs 监测仪对北京地面 VOCs 情况进行监测. 其中定陵点位周边人为源影响极小, 可作为背景观测站, 了解北京城市背景 VOCs 浓度. 永乐店点位监测北京东南边界 VOCs 浓度, 可以反映北京东南郊区受工业生产及传输影响的情况. 东四点位于城市中心区, 可以反映市区 VOCs 情况. 3 个点位分布情况如图 1 所示, 可以较好反映北京整体 VOCs 浓度分布情况和变化情况, 为后续数据分析总结提供数据支持.

因为大气中 VOCs 浓度较低, 变化快速, 所以选择在线仪器连续监测大气中的 VOCs, 希望掌握完整 VOCs 浓度变化情况. 在实际工作中, 选用武汉天虹 TH-300 监测仪在 2015 年全年对 3 站点进行连续监测, 时间分辨率为 1 h. 待测气体经过颗粒物去除器, 除水井, 以及二氧化碳去除器后进入 -150°C 的捕集井中被固定, 采样结束后捕集井迅速升高温度到 100°C , 同时载气带走捕集井中物质进入色谱柱进行分离, 分离后物质进入 FID 和 MS 中进行定量分析, 在下小时开始时捕集井重新降温到 -150°C 重复上述流程.

为保证 VOCs 在线监测数据准确可靠, 需要对在线监测仪器进行定期维护. 每周记录观察载气钢

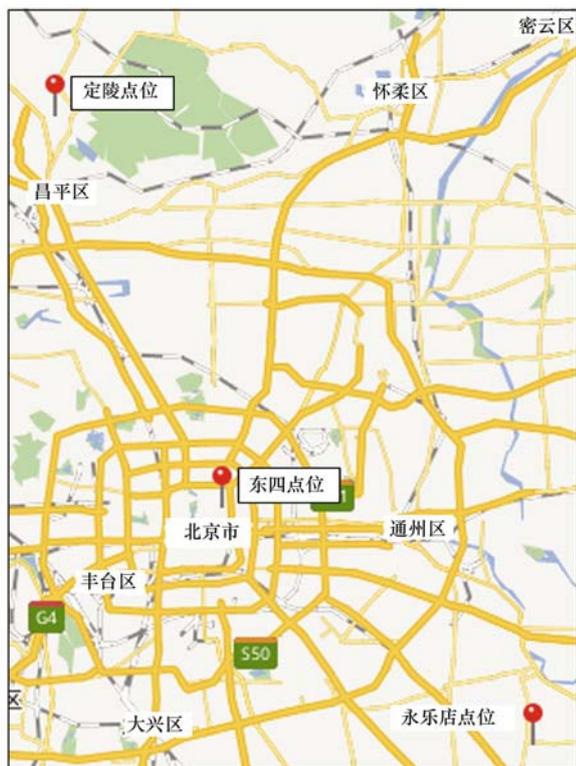


图1 监测点位分布情况示意

Fig. 1 Distribution of monitoring sites

瓶压力并对氢空一体机进行维护, 更换硅胶, 并定期加水, 每月更换活性炭, 并在每次对氢空一体机维护后进行验漏. 另外对颗粒物去除器和 CO_2 去除器进行定期更换, 尤其 CO_2 如果去除不到位容易对丙烷等出峰造成拖尾现象. 除此以外需要对捕集井

进行及时清理, 去除灰尘, 并观察记录捕集井制冷状态. 同时应定期更换标气瓶.

标定需同时利用外标和内标进行标定, 每天零点自动进样 PAMS 外标气, 外标气摩尔分数为 2×10^{-9} , 当响应数据与外标浓度偏差 $\pm 30\%$ 以内时认为合格, 否则需要重新对仪器进行标定. 另外在每小时进样中定量的内标气都会随采样气体进入仪器, 内标气摩尔分数为 4×10^{-9} , 利用内标法计算待测物质浓度. 通过外标和内标的校验和审核, 保证仪器运行状态正常, 产出数据真实可靠.

2 VOCs 时空及物种分布特征

2.1 时空分布特征

2.1.1 VOCs 年均值及组分构成

对 3 个点位 2015 年全年数据进行汇总整理(表 1), 本文中 TVOC 仅为仪器可检出的 98 种 VOCs 摩尔分数之和. 其中永乐店 TVOC 为 $(54.55 \pm 39.64) \times 10^{-9}$ 最高, 东四为 $(48.93 \pm 31.03) \times 10^{-9}$, 背景站定陵 $(28.25 \pm 21.26) \times 10^{-9}$ 最低, 且具体对比烷烃、烯烃、乙炔、芳香烃、卤代烃、含氧 VOC 等各个组分种类, 定陵的绝对浓度均远低于另外两点位. 由此可以看出, 虽然在全球尺度上, 自然源对 VOCs 贡献超过人为源, 但是具体到城市中尤其是京津冀城市群中, 人为源占主导地位, 人员密集区 VOCs 含量远远高于人员稀少区, 人类的生产生活排放大量 VOCs.

表 1 各站点组分年均摩尔分数 $\times 10^{-9}$ Table 1 Average mole fraction for each component throughout the year $\times 10^{-9}$

项目	东四	占比/%	永乐店	占比/%	定陵	占比/%
TVOC	48.93	100	54.55	100	28.25	100
烷烃	20.33	41.5	22.08	40.5	11.10	39.3
烯烃	6.70	13.7	8.35	15.3	3.78	13.4
乙炔	3.87	7.9	3.49	6.4	2.22	7.9
芳香族	4.11	8.4	6.32	11.6	2.12	7.5
卤代烃	3.37	6.9	3.96	7.3	2.02	7.2
含氧 VOCs	9.33	19.1	8.95	16.4	6.02	21.3
氟利昂	0.90	1.8	0.56	1.0	0.58	2.1
含氮 VOCs	0.33	0.7	0.84	1.5	0.41	1.5

3 个点位组分构成情况比较相似, 烷烃占 TVOC 比例在 39% ~ 41% 左右, 是所有组分中占比最高的, 含氧 VOC 占比在 16% ~ 21% 左右, 占比第二高, 占 TVOC 比重第三多的组分是烯烃, 占比 13% ~ 15%, 之后是芳香烃(8% ~ 12%)、卤代烃 7% 和乙炔(6% ~ 8%).

2.1.2 VOCs 月变化情况

3 个点位月变化情况如图 2 所示. TVOC 变化趋势类似, 冬季较高, 夏季较低. 其中永乐店冬季浓度远高于东四, 而背景点定陵浓度常年低于其他点位.

分物种看烷烃、烯烃和芳香烃逐月变化趋势较

为一致, 冬天高夏天低, 冬季永乐店浓度高于东四, 背景点定陵的浓度常年最低. 一方面是因为供热导致冬季燃烧源贡献较大, 浓度较高. 另一方面北京冬季逆温现象较为突出, 扩散条件不利, 包括 VOCs 在内的各类污染物浓度普遍高于夏季. 而北京东南郊区处于冬季季风的下风向, 扩散条件更加不利, 加之永乐店位于北京东南边界, 受到边界外污染源传输的影响, 导致冬季永乐店浓度高于市区的东

四. 而背景点定陵周边本地排放较少, 主要受市区传输影响, 所以变化趋势与市区相似, 但整体浓度较低. 另外市区乙炔在春季、夏季、秋季浓度高于永乐店, 而永乐店冬季乙炔高于市区. 乙炔是不完全燃烧的指示物^[17], 而乙炔在春、夏、秋主要来源于机动车内燃机的燃烧. 市区东四临近常年拥堵的二环路, 交通尾气排放较高. 而冬季永乐店受到周边燃烧源排放较多的影响, 乙炔浓度高于市区.

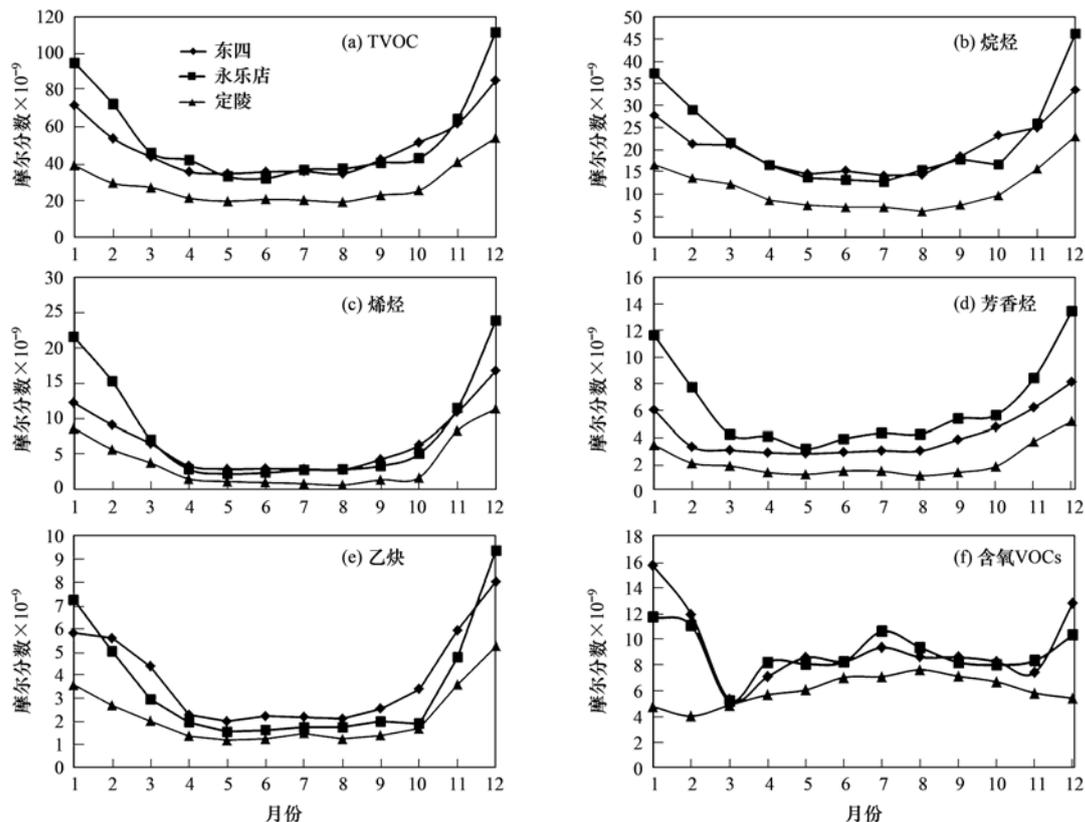


图2 VOCs 分类别月变化情况

Fig. 2 Monthly change in VOCs components

含氧 VOCs 变化趋势与其他物质明显不同, 东四站以及永乐店站含氧 VOCs 浓度变化趋势较为一致呈“W”型, 冬天以及夏天浓度较高, 春秋天浓度稍低, 可能原因是冬天人为源排放较高, 加上扩散条件不利, 污染物大量累积, 导致含氧 VOCs 浓度较高, 而夏天由于光照充足, 导致大气化学反应中含氧 VOCs 生成速率加快, 浓度也相对较高. 而背景站定陵的含氧 VOCs 夏天浓度较高, 冬天浓度较低, 因为虽然对含氧 VOCs 来说溶剂挥发等一次排放有一定贡献, 但含氧 VOCs 大量来源于二次转化^[18, 19]. 而定陵周边人为源一次排放干扰较小, 含氧 VOCs 主要受光照影响较大. 夏天光照较强, 含氧 VOCs 转化生成较快, 而冬季光照不足, 导致含氧 VOCs 浓度较低.

2.1.3 VOCs 小时变化情况

3 个点位 TVOC 小时变化情况如图 3 所示. 从 TVOC 来看东四、永乐店变化较为一致, 最高点出现在晚间, 09:00 后浓度持续降低, 15:00 左右浓度降到最低值, 之后浓度逐渐上升, 到晚间出现高值. 背景站定陵整体受人为影响较小, TVOC 浓度较低, 小时变化不明显, 09:00 以及 19:00 左右略有升高, 可能因为受到城区机动车早晚高峰的影响.

分物种来看, 城区东四站和东南方永乐店站的烷烃、烯烃以及芳香烃变化趋势类似, 夜间浓度较高, 下午浓度最低, 一方面因为夜间光照强度较弱, $\cdot\text{OH}$ 浓度低于白天, 大部分 VOCs 的光化学损耗会降低, 导致其浓度累计上升. 另一方面因为边界

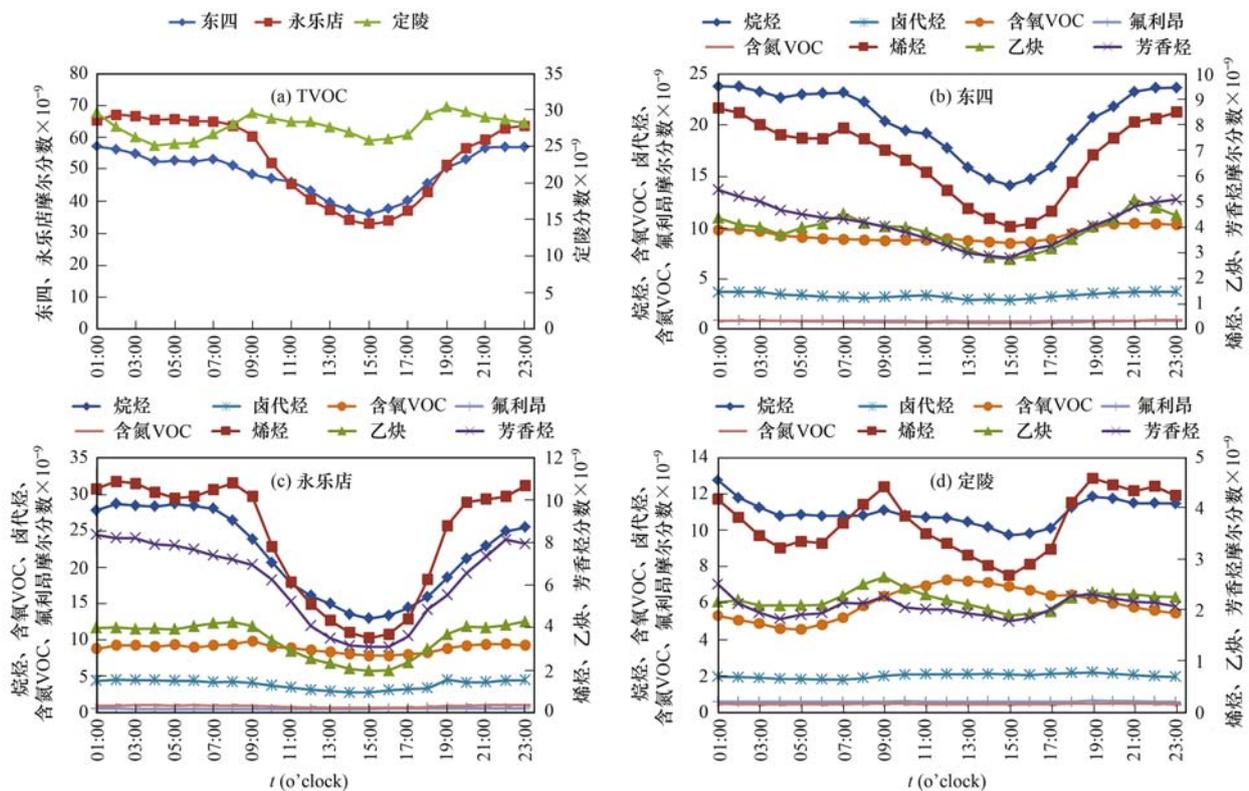


图3 VOCs 分类别小时变化情况
Fig. 3 Hourly change in VOCs components

层高度夜间低白天高, 夜间扩散条件相对不利, 导致污染物大量累积. 另外夜间永乐店浓度远高于市区, 也可能与周边夜间污染源排放以及边界外传输有关.

定陵站本地排放较少, 主要反映北京本底浓度以及受到区域传输的影响, 烷烃变化趋势相对不大, 芳香烃、烯烃以及乙炔具有“双峰”特征, 09:00 和 19:00 ~ 20:00 浓度较高, 在定陵周边人为源排放较小的情况下, “双峰”现象是因为早晚交通高峰时, 受到市区机动车排放的传输影响所导致. 定陵含氧 VOCs 变化趋势与其他物质明显不同, 正午浓度明显较高, 乙醛等物质浓度升高显著. 因为含氧 VOCs 大量来源于二次转化^[18, 19], 尤其定陵一次排放干扰较少, 含氧 VOCs 主要受到光照影响明显, 白天充足光照会加快含氧 VOCs 的转化生成. 而其余两站其他人为源排放干扰较多, 浓度变化并不明显.

2.2 VOCs 物种分布特征

2.2.1 VOCs 物种的浓度贡献

监测发现乙烷、乙炔、乙烯、乙醛、丙烷、丙酮、正丁烷、二氯甲烷等物质在 4 个站点中摩尔分数都较高, 年均值排在前 10 位(表 2). 整体来看

VOCs 中基本是以 $C_2 \sim C_4$ 的烷烃, C_2 的烯烃、炔烃以及低碳含氧 VOCs 等物质为主. 高碳中苯以及甲苯浓度较高.

甲苯/苯(T/B)值是较为重要指标, 全年均值上看, 市区东四 T/B 为 1.21; 东南郊区永乐店 T/B 为 1.04; 背景站定陵 T/B 为 0.64.

T/B 略小于 2 一般认为交通源影响较为显著^[20, 21], 有研究表明隧道内 T/B 观测值为 1.43^[22], 而道路边 T/B 观测值为 1.94^[23]. T/B 大于 2 认为溶剂挥发影响较为明显^[24], 而 T/B < 1 认为受燃烧源影响较为明显, 有研究认为生物质燃烧 T/B 比值在 0.37 ~ 0.58^[25, 26], 而燃煤 T/B 观测值为 0.71. 城区东四站以及东南郊区永乐店站 T/B 值稍高于 1, 证明北京除交通源外还有其他多种污染源贡献. 而背景站定陵 T/B 为 0.64. 一方面因为定陵处于农村郊区, 确实受到一定燃煤以及其他生物质燃烧的影响, 另一方面可能由于定陵受到市区传输影响较大, 而甲苯活性比苯大, 在传输过程中被消耗较多所导致.

乙烷/乙炔(E/E)通常用来衡量气团中大气化学反应进度和光化学年龄. 陈长虹等^[27]的研究认为新鲜气团中 E/E 比为 0.47 ± 0.26 , 而由于乙炔

表 2 各站点年均摩尔分数较高的 15 种物质 $\times 10^{-9}$ Table 2 Fifteen substances with high annual average at each site $\times 10^{-9}$

东四	年均值	永乐店	年均值	定陵	年均值
乙烷	7.13	乙烷	9.01	乙烷	4.77
丙烷	4.89	乙烯	5.96	乙烯	2.83
乙烯	4.85	丙烷	4.86	丙酮	2.74
乙醛	4.35	丙酮	4.41	丙烷	2.44
乙炔	3.87	乙炔	3.48	乙醛	1.87
正丁烷	2.43	正丁烷	1.98	乙炔	2.22
丙酮	2.26	乙醛	1.80	正丁烷	1.09
异丁烷	1.60	甲苯	1.68	二氯甲烷	0.99
二氯甲烷	1.27	苯	1.61	苯	0.89
甲苯	1.24	二氯甲烷	1.52	丙烯	0.66
丙烯	1.18	丙烯	1.46	异丁烷	0.65
己醛	1.17	间/对-二甲苯	1.15	己醛	0.44
异戊烷(2-甲基丁烷)	1.15	异丁烷	1.09	甲苯	0.57
苯	1.03	异戊烷(2-甲基丁烷)	1.04	异戊烷(2-甲基丁烷)	0.50

比乙烷活泼, 在大气化学反应中消耗相对较快, E/E 比会随着光化学进程发生变化. 该值越大说明气团的光化学年龄相对较长, 气团老化较明显. 而市区东四 E/E 年均值为 1.84; 东南郊区永乐店 E/E 年均值为 2.59; 背景站定陵 E/E 年均值为 2.15. 3 个站都存在较为明显的气团老化现象. 其中东南永乐店的气团老化现象最严重, 受到河北等外界长距离传输影响较大. 而市区东四气团老化相对较轻, 证明本地排放的贡献比永乐店及定陵要大.

异戊烷是汽油挥发的指示剂^[28], 异戊烷占 TVOC 的比例变化如图 4, 从中可见 3 个点位变化趋势大致相同, 尤其永乐店以及东四点位, 7~9 月异戊烷占比明显高于其他月份. 可见夏天温度较高会加速汽油挥发, 另外市区加油站相对较多, 可能导致了汽油挥发源的相对贡献高于另两站.

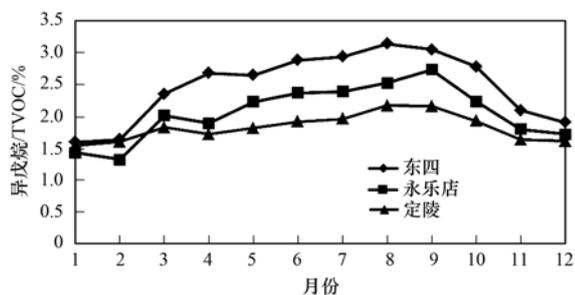


图 4 异戊烷占 TVOC 比例变化

Fig. 4 Changes in the proportion of isopentane in TVOC.

2.2.2 基于大气活性的 VOCs 物种分析

对于 VOCs 中物质, 单纯分析含量高低并不能完全反映各物种重要性, 对每种物质活性的高低也需要综合考虑. 在研究中通常利用最大反应增量 (maximum incremental reactivity, MIR) 对臭氧生成

潜势 (ozone formation potential, OFP) 进行计算, 从而判断 VOCs 中各物质活性.

MIR 因子表征了单位质量 VOCs 改变引起的臭氧生成或损耗 ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 该方法既考虑了不同 VOCs 物种动力学活性差异, 也考虑了机制活性差异. 最大增量活性浓度最早由 CARTER 提出, 用来比较单个 VOCs 物种臭氧生成潜势 (OFP), 其计算方式如下:

$$\text{OFP} = \text{VOCs 浓度} \times \text{MIR 系数 (VOCs)}$$

其中 MIR 系数从 CARTER 研究中获取, OFP 贡献较大的 10 种物质如表 3~5 所示.

表 3 东四各物质臭氧生成潜势

Table 3 Major contributors to OFP in Dongsi

项目	OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献比/%
乙醛	47.00	19.35
乙烯	44.88	18.48
间/对-二甲苯	26.06	10.73
丙烯	20.78	8.56
甲苯	13.79	5.68
邻-二甲苯	7.47	3.08
正丁烷	6.42	2.64
1,2,4-三甲苯	5.67	2.33
1-丁烯	5.32	2.19
异戊烷(2-甲基丁烷)	5.08	2.09
所有物种之和	242.91	100.00

臭氧生成潜势贡献较高的是乙烯、丙烯、乙醛、间/对-二甲苯和甲苯. 这 5 种物质贡献之和达到总量的 56.7%~64.2%. 烷烃在 VOCs 中含量较高, 但除正丁烷以外, 烷烃对臭氧生成潜势贡献整体较低. 而烯烃以及芳香烃贡献较大, 尤其是低碳烯烃以及二甲苯和甲苯, 对臭氧生成贡献最大. 所以综合来看, 对低碳烯烃以及二甲苯和甲苯的排放进行控制可以有效降低臭氧生成.

表 4 永乐店各物质臭氧生成潜势

Table 4 Major contributors to OFP in Yongledian

项目	OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献比/%
乙烯	55.12	19.62
间/对-二甲苯	40.25	14.32
丙烯	25.74	9.16
乙醛	19.43	6.91
甲苯	18.65	6.64
邻-二甲苯	13.25	4.71
1,2,4-三甲苯	7.34	2.61
异戊二烯	6.81	2.42
乙苯	6.80	2.42
丙酮	6.39	2.27
所有物种之和	281.00	100.00

表 5 定陵各物质臭氧生成潜势

Table 5 Major contributors to OFP in Dingling

项目	OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献比/%
乙烯	26.16	20.53
丙烯	20.82	16.34
乙醛	20.17	15.83
间/对-二甲苯	8.34	6.55
甲苯	6.30	4.95
丙酮	3.98	3.12
丙醛	3.59	2.82
丙烯醛	2.97	2.33
正丁烷	2.87	2.25
丙烷	2.30	1.80
所有物种之和	127.43	100.00

而从3个点位的 OFP 情况来看,永乐店臭氧生成潜势最高为 $281.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, VOCs 对臭氧生成贡献最大,市区东四点位稍低为 $242.91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而背景点定陵点位 VOCs 臭氧生成潜势远低于其他两站仅为 $127.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 可见一方面人为源 VOCs 的排放对臭氧生成潜势贡献极大,另一方面北京东南部的污染源排放以及边界外对北京传输的物质活性高于市区,对臭氧生成有较大贡献.

3 结论

(1)北京市市区的大气 VOCs 年均摩尔分数为 $(48.93 \pm 31.03) \times 10^{-9}$, 东南边界年均摩尔分数为 $(54.55 \pm 39.64) \times 10^{-9}$, 背景点定陵年均摩尔分数 $(28.25 \pm 21.26) \times 10^{-9}$. 组分中烷烃占比最高,达到 40% 左右,其次是含氧 VOCs, 然后是烯烃、芳香烃、卤代烃和乙炔等物质.

(2)北京市大气 VOCs 浓度整体呈现冬天高,夏天低,夜间高,白天低的特点. 一方面因为边界层高度冬低夏高,夜低昼高,冬季以及夜间相对扩散条件不利. 另一方面因为光照较弱时 OH 自由基

浓度较低, VOCs 化学损耗较低, 累计浓度升高; 乙炔在春、夏、秋主要受机动车排放影响, 故市区浓度较高. 冬季受到燃烧源影响较大, 故东南边界点永乐店浓度较高. 而含氧 VOCs 在人为源干扰较小的情况下主要受二次转化影响, 故背景点定陵的含氧 VOCs 每天中午以及夏天阳光充足时浓度较高.

(3)北京市 VOCs 中摩尔分数较高的物种主要是乙烷、乙炔、乙烯、乙醛、丙烷、丙酮、正丁烷、二氯甲烷等低碳物质. 高碳物质中苯和甲苯摩尔分数相对较高. 从甲苯/苯比值发现北京 VOCs 除交通源外受到其他多种源的共同影响. 而乙烷/乙炔比值发现北京受到气团老化影响较严重, 尤其东南边界受到周边老化气团传输的影响较大. 从异戊烷占 TVOC 比例变化上发现夏季高温使汽油挥发情况比其他季节严重.

(4)人为源排放是导致臭氧生成潜势升高的重要原因, 且北京东南部人为源排放和边界外传输的物质活性较大, 对臭氧生成的贡献高于城区. 对臭氧生成潜势贡献较大的物种是: 乙烯、丙烯、乙醛、间/对-二甲苯和甲苯, 而摩尔分数较高的烷烃对臭氧生成潜势贡献不大.

参考文献:

- [1] 王玲玲, 王潇磊, 南淑清, 等. 郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 66-69.
Wang L L, Wang X L, Nan S Q, et al. Composition and distribution characteristics of VOCs in ambient air in Zhengzhou [J]. Environmental Monitoring in China, 2008, 24(4): 66-69.
- [2] 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.
- [3] Zhao Y L, Hennigan C J, May A A, et al. Intermediate-volatility organic compounds: a large source of secondary organic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13743-13750.
- [4] Hatfield M L, Hartz K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [5] Zhao B, Wang S X, Wang J D, et al. Impact of national NO_x and SO₂ control policies on particulate matter pollution in China [J]. Atmospheric Environment, 2013, 77: 453-463.
- [6] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 1-5.
Zhang J, Shao M, Su F. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing City [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5): 1-5.

- [7] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析[J]. 中国科学院大学学报, 2014, **31**(3): 329-336.
Luo D T, Gao J, Wang S L, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn in Beijing [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2014, **31**(3): 329-336.
- [8] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3560-3565.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Pollution and source of atmospheric volatile organic compounds in urbanrural juncture belt area in Beijing [J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3560-3565.
- [9] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3636-3646.
Wang Q, Liu B X, ZHANG D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [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] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, **113**: 247-254.
- [12] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(9): 1749-1757.
Wang H L, Chen C H, Huang C, *et al.* Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the chinese spring festival and international labour day in the urban area of Shanghai, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [13] 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.
- [14] 杭维琦, 薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(2): 14-16, 9.
Hang W Q, Xue G P. Composition and characteristics of VOCs in ambient air in Nanjing [J]. Environmental Monitoring in China, 2004, **20**(2): 14-16, 9.
- [15] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(5): 80-86.
Luo W, Wang B G, Liu S L, *et al.* VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **34**(5): 80-86.
- [16] 温彦平, 闫雨龙, 李丽娟, 等. 太原市夏季挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 太原理工大学学报, 2016, **47**(3): 331-336.
Wen Y P, Yan Y L, Li L J, *et al.* Pollution characteristic and source analysis of volatile organic compounds in summer in Taiyuan [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2016, **47**(3): 331-336.
- [17] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [18] Chen W T, Shao M, Lu S H, *et al.* Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(6): 3047-3062.
- [19] 王琴, 邵敏, 魏强, 等. 北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3522-3530.
Wang Q, Shao M, Wei Q, *et al.* Spatial and temporal variations of ambient carbonyl compounds in Beijing and its surrounding areas [J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3522-3530.
- [20] He Q S, Yan Y L, Li H Y, *et al.* Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China [J]. Atmospheric Environment, 2015, **115**: 153-162.
- [21] Nelson P E, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. Atmospheric Environment, 1984, **18**(1): 79-87.
- [22] Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(33): 5141-5148.
- [23] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [24] Tang J H, Chu K W, Chan L Y, *et al.* Non-methane hydrocarbon emission profiles from printing and electronic industrial processes and its implications on the ambient atmosphere in the Pearl River Delta, South China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(1): 151-160.
- [25] Karl T G, Christian T J, Yokelson R J, *et al.* The tropical forest and fire emissions experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(22): 5883-5897.
- [26] 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.
- [27] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(2): 367-376.
Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(2): 367-376.
- [28] 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.

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 Feamox 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(<i>Comammox 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 17β-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 Composting of 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)