

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)	

热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物

马英歌^{1,2}, 吴霞^{1,2,3}, 彭梦梦^{1,2,3}, 冯加良³, 郁建珍⁴, 乔利平^{1,2}, 周敏^{1,2}, 朱书慧^{1,2}, 李莉^{1,2*}

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 4. 香港科技大学化学系, 香港)

摘要: 本研究改进了传统有机样品前处理步骤, 将大气细颗粒物样品直接装填于 TD 管并与气相色谱联用的自动化热脱附装置, 建立的新型热脱附 (thermo desorption, TD) 与气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用方法, 对 72 种非极性有机物 (non-polar organic compounds, NPOCs), 包括 34 种多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)、1 种苯并噻吩、27 种 ($C_{10} \sim C_{34}$) 烷烃 (alkanes)、5 种藿烷 (hopanes) 和 5 种甾烷 (steranes) 化合物进行定量分析。优化了承载样品装填方式、热脱附条件和进样模式等参数。结果表明, 热脱附-气相色谱/质谱方法对多环芳烃、正构烷烃、藿烷和甾烷的检出限分别为 $0.01 \sim 1.0$ 、 $0.1 \sim 8.0$ 和 $0.50 \sim 2.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 标定曲线线性相关系数在 0.9 以上。热脱附效率分别为: 多环芳烃 95% ~ 100%、正构烷烃 81% ~ 100%、藿烷和甾烷 83.1% ~ 100%。与传统溶剂超声萃取的方法差异性比较结果表明, 两种方法分析结果的偏差基本小于 30%, 在可接受范围内。对临安和上海 $\text{PM}_{2.5}$ 中的痕量 NPOCs 的定量分析表明, 采样期间两地大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPOCs 以烷烃为主, 其次为 PAHs。特征比值法分析结果表明, 大气细颗粒物污染主要来自化石燃料燃烧和煤炭燃烧。

关键词: 非极性有机物; 热脱附; 细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$); 化学组成; 来源分析

中图分类号: X513; X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4446-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801294

Analysis of Non-polar Organic Compounds in $\text{PM}_{2.5}$ by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS

MA Ying-ge^{1,2}, WU Xia^{1,2,3}, PENG Meng-meng^{1,2,3}, FENG Jia-liang³, YU Jian-zhen⁴, QIAO Li-ping^{1,2}, ZHOU Min^{1,2}, ZHU Shu-hui^{1,2}, LI Li^{1,2*}

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai 200233, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China)

Abstract: Non-polar organic compounds (NPOCs) associated with $\text{PM}_{2.5}$ in the atmosphere were analyzed by automated thermo-desorption (TD) coupled with gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS). The analyses for a total of 72 NPOCs were reviewed, including 34 PAHs, one Debenzothiophene, 27 alkanes ($C_{10} \sim C_{34}$), 5 hopanes and 5 steranes. Through this improved TD method, operation of filter loadings, TD condition and sample introduction were optimized. The MDL were $0.01 \sim 1.0$, $0.1 \sim 8.0$ and $0.50 \sim 2.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ for PAHs, alkanes, hopanes and steranes, respectively. Calibration curve linearities were above 0.9 for all compounds. The TD efficiencies were 95% ~ 100% for PAHs, 81% ~ 100% for alkanes and 83.1% ~ 100% for hopanes and steranes. $\text{PM}_{2.5}$ samples were pretreated by TD and ultrasonic extraction methods separately and analyzed by GC/MS in two laboratories. Results from these two methods were comparable, as the relative biases were less than 30% for most compounds. Analysis results of $\text{PM}_{2.5}$ samples from Linan and Shanghai showed that NPOCs were higher in winter than that in summer. Alkanes were predominant among NPOCs, followed by PAHs. Source analysis by PAH characteristic ratios indicated that fossil fuel burning and coal burning were the main sources of NPOCs in the two sites during the sampling periods.

Key words: non-polar organic compounds; thermo-desorption; fine particle ($\text{PM}_{2.5}$); chemical composition; source analysis

大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 污染已成为我国各大城市尤其是冬季大气污染面临的首要问题^[1], 其中有机物大约占到 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 30% 左右^[2, 3], 非极性有机污染物 (non-polar organic compounds, NPOCs) 是气溶胶有机颗粒物的重要组成部分^[4, 5], 主要包含多环芳烃 (PAHs)、长链烷烃 (alkane)、藿烷 (hopane)、甾烷 (sterane) 等, 这些污染物中有较

多成分对人体具有致癌、致畸、致突变等危害作

收稿日期: 2018-01-31; 修订日期: 2018-04-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0200100, 2016YFC0200104, 2016YFC0206801); 国家科技支撑计划项目 (2014BAC22B03)

作者简介: 马英歌 (1973 ~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气气溶胶半挥发性有机物及持久性有机物分析及归趋, E-mail: mayg@saes.sh.cn

* 通信作者, E-mail: lily@saes.sh.cn

用, 如 PAHs 中的苯并[a]芘(BaP)即是一类强致癌物^[6, 7]. PAHs 为含碳燃料的不完全燃烧产物, 城市大气中的 PAHs 主要来自人为源, 如来自机动车^[8, 9]、煤炭等不完全燃烧排放^[10]. 正构烷烃也是大气颗粒物中占比较高的一类重要化合物, 多来自于人为源和天然源如化石燃料和木材的燃烧^[11, 12]. 同时, NPOCs 可做为源示物应用于 PM_{2.5} 源解析中, 例如 PAHs 可指示生物质燃烧、化石燃料燃烧以及工业过程源等^[4, 5], 而烃类物质包括霍烷、甾烷则指示有来自润滑油、机动车尾气的排放等^[4, 5, 11, 12], 大气颗粒物中 NPOCs 的准确、快速分析方法就显得尤为重要. 近年来随着大气环境研究对有机物的关注和精细化源解析的需求, 对大气有机物数据的需求促使快速分析技术如热脱附(thermo desorption, TD)应用也扩展到半挥发性有机污染物(SVOCs)和 NPOCs 的分析工作中^[13~19], 如将热脱附技术应用于大气滤膜样品的分析将缩短前处理时间及溶剂使用.

传统的有机组分分析常采用溶剂萃取法提取 PM_{2.5} 滤膜上的目标物, 溶剂多次萃取后经氮吹浓缩后进气相色谱分析^[20~23]. 热脱附技术具有前处理步骤短、样品直接处理等优点, 热脱附结合 GC/MS 在大气挥发性有机物(VOCs)的测定中已得到广泛使用^[20, 21], 但前述研究采用 TD 系统对无论是 VOCs 还是 SVOCs 的分析, 多数运用在不同吸附剂吸附后的气态有机物上^[24], 细颗粒物中的 SVOCs 或 NPOCs 的 TD 直接分析, 则多为滤膜^[17~22]或铝膜^[25]进样口直接进色谱柱进行分析, 没有冷阱富集和二次热脱附步骤, 对于低分子量有机物如 C₁₇ 以下烷烃就会造成富集不够完全, 线性和重复性较差. 有实验室采用 TD-GC/MS 对大气气态物质和 TSP 样品分析^[26], 通过 TD 管直接采集 TSP 样品, 还有实验室对大气 PM_{2.5} 滤膜样品的 TD 分析主要进行了霍烷类有机物组分的分析^[27]. 但对多组分长沸点量程的化合物分析, 需考虑不同沸点量程以及低环到高环化合物的冷阱吸附和热脱附效率. 对滤膜样品的 TD 分析如省略富集和二次热脱附步骤, 优点是系统紧凑分析过程快, 但也可能会造成部分沸点量程物质的缺失, 手动更换样品不能保证快速连续的分析. 因此采用 TD-GC/MS 的滤膜自动进样系统, 并经冷阱富集和二次热脱附的方法有待进一步研究.

本研究在 TD 方法的基础上, 尝试建立一种能连续分析的高效、节约溶剂的大气颗粒有机物 TD-

GC/MS 分析方法. 同时采用传统的超声萃取 SE-GC/MS 方法, 就两种分析方法对目标物分析结果进行比对, 并采用实验室新建的 TD-GC/MS 方法分析了长三角区域两地大气细颗粒物中的 NPOCs, 探讨了 TD-GCMS 方法对大流量采集的 PM_{2.5} 样品中 NPOCs 直接测定的可行性, 并分析了两地大气细颗粒物中 NPOCs 的分布特征和来源.

1 材料与方法

1.1 大气 PM_{2.5} 样品采集

为比对 TD-GC/MS 方法的有效性及与传统溶剂萃取方法的差异性, 除实验室方法研究外, 选取了 9 个大流量 PM_{2.5} 滤膜样品进行超声萃取 SE-GC/MS 方法和 TD-GC/MS 进行同步分析. 9 个样品分别来自 2014 年临安和上海冬季以及 2015 年临安夏季, 采用 XT-1025(新拓, 上海)大流量采样器以 1 m³·min⁻¹ 流速采集 24 h 样品. 大流量采样器采样前进行流量校准和切割头清洗, 石英滤膜(Pall, 8 × 10 inch, 厚 432 μm)预先在马弗炉中 580℃ 烘烤 5~6 h, 以除去可能存在的有机物. 洁净的锡箔纸在相同温度下烘烤, 烘过的滤膜采用烘烤后锡箔纸包裹, 放入密封箱内避光保存. 采样后滤膜样品将采样面对折后放入原锡箔纸中, 运输过程采用冰袋低温保存, 放入实验室冰箱 -18℃ 保存至分析前.

1.2 大气细颗粒物样品准备

采用连续 TD-气相色谱/质谱联用方法(TD-GC/MS)分析样品大气细颗粒物中非极性有机物(NPOCs)成分, 具体分析步骤如下: 先进行 TD 管准备, 将标准的不锈钢 TD 空管(Supelco Co.)先经过 3 次纯水超声、马弗炉 450℃ 烘烤过夜后冷却至室温, 在底部加入一定量的硅烷化玻璃棉, 再加入一层事先烘烤过的空白滤膜后再装入一定量玻璃棉. 随后用 1 cm × 1 cm 的方形刀切下 1~3 cm² 滤膜样品, 将滤膜样品再切成小片装入 TD 管中, 样品上端再加入一定量的玻璃棉. 准备好后的样品 TD 管倒置在老化仪上, 设置老化仪温度在 70℃, 在 0.1 MPa(约 100 mL·min⁻¹)下高纯氮气吹 5 min, 以吹去样品滤膜中水分. 随后加入 2 μL 的 5 种氘代多环芳烃 PAHs 和全氘代碳二十四烷 n-C₂₄D₅₀. 加入内标的样品先室温放置约 10 min 待溶液全部被滤膜吸收后, 放入老化仪上 30℃ 下吹扫 5 min 进行去溶剂处理后待上机分析.

传统溶剂萃取 SE-GC/MS 对照实验在上海大学环境学院实验室完成, 实验步骤如文献[15, 28, 29]

所述,简述如下:取 30 cm² 滤膜样品放入玻璃瓶中,加入 PAHs 和烷烃的内标指示物于滤膜上放置至吸收后,加入 20 mL 二氯甲烷室温下超声萃取,重复 3 次萃取过程合并萃取液,旋蒸后氮吹至近干后加入另外一种内标六甲基苯(HMB),正己烷定容后进行 GC/MS 分析. 由于两个实验室目标物不完全相同,本文选择其中同组目标物进行对比分析,以比较 TD 方法与传统方法的差异性.

1.3 大气细颗粒物样品 NPOCs 的 TD-GC/MS 分析条件

样品的热脱附 TD 为岛津 TD-20,经优化后设置参数条件如下:TD 管热脱附温度 295℃,吹扫流量设置在 60 mL·min⁻¹,高纯 He 气吹扫 5 min 到捕集管,阀温 300℃. 随后二级冷阱温度由 -10℃ 升至 285℃ 进行二次热脱附,将捕集管吸附的目标物热脱附到色谱柱.

GC/MS(岛津 QP 2010 Ultra)采用 EI 离子源方式进行轰击,电离电压 70 eV,检测器电压 0.98 kV,采用色谱选用 30 m DB-5 MS 毛细柱,柱内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm,氦气为载气,柱温程序为 40℃ 恒温 5 min,然后以 10℃·min⁻¹ 的速度升温至 120℃,并在 120℃ 恒温 2 min;再以 20℃·min⁻¹ 的速度升温至 300℃,并在 300℃ 保持 20 min. 设置分流比为 5:1,以恒线速度进行流量控制,柱流量为 1.12 mL·min⁻¹. 离子源温度 230℃,全扫和提取离子同时扫描,扫描范围 45~500 u,定量离子定量.

化合物定量采用内标法,内标化合物为 5 种氘代多环芳烃 PAHs(nap-D₈、ace-D₁₀、phe-D₁₀、chr-D₁₂ 和 per-D₁₂)和 *n*-C₂₄D₅₀. 对目标物的低浓度以及高浓度样品进行 7 次重复分析,RSD 值为 5%~26%,偏差较大主要出现在低浓度霍烷的分析上,由于霍烷组分浓度低,出峰较晚,峰强小,因此造成了 7 次 TD 重复进样的偏差. 对采样系统采用洁净空 TD 管进行系统残留分析,样品分析过程对采样空白、滤膜空白进行了分析,均未检测到目标有机物.

本研究定量分析的 72 种非极性有机物,包括 34 种 PAHs 和 1 种苯并噻吩(SRM 2260a)、长链正构烷烃(SRM 1494,包括从 C₁₀~C₃₄ 的 25 种正构烷烃和 2 种异构烷烃 *i*-C₁₉ 和 *i*-C₂₀)、霍烷和甾烷(SRM 2266),品牌均为 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). 对照实验室采用超声萃取(SE)前处理方法,所分析的 NPOCs 中包含 21 种 PAHs,分别为:phenanthrene、anthracene、fluoranthene、acephenanthrene、pyrene、retene、benzo[ghi]fluoranthene、cyclopenta[cd]pyrene、

benz[a]anthracene、chrysene、benzo[b+k]fluoranthene、benzo[a]fluoranthene、perylene、benzo[e]pyrene、benzo[a]pyrene、1,3,5-triphenylbenzene、anthanthracene、benzo[1,2,3-cd]pyrene、benzo[ghi], perylene、dibenz[ah]anthracene、coronene. 烷烃包括从 C₁₇~C₃₆ 的 20 种正构烷烃和 10 种霍烷(包括 T_s、T_m、C₂₉H、β_α-C₂₉H、C₃₀H、β_α-C₃₀H、C₃₁H-S、C₃₁H-R、C₃₂H-S、C₃₂H-R).

1.4 质控与质保

大气中有机物基本为痕量水平,大气颗粒物样品的采集和分析必须严格按照质控步骤进行. 采样前对大流量采样器进行流量校准,清洗切割头和膜托. 提前将采样用石英膜(PALL 7204 Pallflex 过滤膜 TissuquartzTM Filters, 2500 QAT, 8×10 inch)和锡箔纸均放入马弗炉中,在 580℃ 下烘烤 4 h,以去除滤膜中潜在有机物干扰影响. 烘烤后石英滤膜放入烘烤后锡箔纸中,密封袋密闭后,避光保存. 样品采集后,石英膜用原锡箔纸包裹后,密封袋装好,置于冰箱内 -18℃ 保存至分析.

样品分析过程,每 1 个样品后加做 1 个全程序空白 TD 管,每 3 个样品加走一个为高温烘烤程序(一次和二次热脱附温度均设置在 300℃),以去除仪器系统内残留,确保烘烤后仪器回到清洁状态. 全程序空白均未检测到目标物.

2 结果与分析

2.1 TD 条件实验

本实验中至为关键的热脱附效率和捕集效率部分由 TD 模块的一次热脱附温度、吹扫流量、吹扫时间、冷阱温度、阀温、二次热脱附温度和进样口温度几个因素决定,因此实验初期先进行 TD 条件实验. 实验初期目标物烷烃从 C₁₀H₂₂ 到 C₃₄H₇₀,沸点跨度从 142.3~478.9℃;PAHs 从 2 环的萘 NAP 到 7 环的晕苯 COR,沸点跨度从 218~525℃,因此吹扫、捕集和热脱附的温度和流量,试图兼顾到低分子量部分不逸散并保证高分子量部分可被尽可能地吸附和解析. 初期条件实验发现吹扫时间和吹扫流量的改变对峰形、线性无显著影响,因此首选选定了最短吹扫时间 5 min 和较大吹扫流量 60 mL·min⁻¹ 以节约时间并保证样品被完全吹出. 基于此考虑初步设置的条件实验如表 1 所示,每个条件重复 3 次以观察平行性和出峰的稳定性.

条件实验比较结果发现,一次热脱附温度低于

表 1 TD 条件实验

Table 1 Instrument settings for TD

组别	一次热脱附温度 /℃	吹扫时间 /min	吹扫流量 /mL·min ⁻¹	冷阱温度 /℃	阀温 /℃	二次热脱附温度 /℃	进样口温度 /℃
常规	280	5	40	-10	280	285	25
	295	5	60	-10	280	285	25
高温	310	10	40	0	295	300	40
	310	10	60	0	295	300	40

在 280℃ 时，高沸点物质峰形差，出峰峰形和重复性变差，如七环的晕苯峰几乎不见。冷阱温度条件实验结果显示，-20℃ 时低浓度的高沸点物质如晕苯的出峰平行样偏差大于 20%，可能由于高环物质被吸附在二次冷阱首端不易被二次热脱附完全带入色谱系统。采用高温模式的两种 TD 条件结果发现，高沸点物质出峰有所改善，但对于较低沸点物质如萘、苊、苊烯以及 C₁₀ ~ C₁₂ 的烷烃，平行样峰面积偏差较大。考虑到真实滤膜样品中其他碳质组分的高温热解可能对系统的污染，因此在保证高沸点物质出峰情况下，尽量不选择过高热脱附温度。

参考直接进样的 TD 方式^[10] 选择了 0℃ 和 40℃ 的二次冷阱模式，该模式下高沸点物质出峰平行性低于 75%，说明通过管线和二次冷阱，直接进样的 40℃ 不适合 Tenax 冷阱的吸附。阀温对于出峰和平行性影响不大，但考虑在保证目标物在传输过程中

不发生冷凝，同时避免高温对阀寿命的影响，阀温设置在 280℃。一次和二次热脱附温度对最后的出峰和热脱附平行性影响最大，270℃ 的二次热脱附温度不利于高沸点物质的出峰，但大于 300℃ 的热脱附温度长期使用会影响捕集管寿命。因此常用使用温度设置在 285℃，但为清洁系统设置的 bake 程序中，二次热脱附温度则设置在 300℃，以彻底清楚系统和捕集管中可能的残留。

优化后设置的参数条件如下：TD 管热脱附温度 295℃，吹扫流量设置在 60 mL·min⁻¹，高纯 He 气吹扫 5 min 到捕集管，阀温度 280℃。随后二级冷阱温度由 -10℃ 升至 285℃ 进行二次热脱附，将捕集管吸附的目标物热脱附到色谱柱。目标物的物理化学性质如表 2 所示。

NPOCs 标准样品和 PM_{2.5} 实际样品的 TIC 图如图 1 所示。

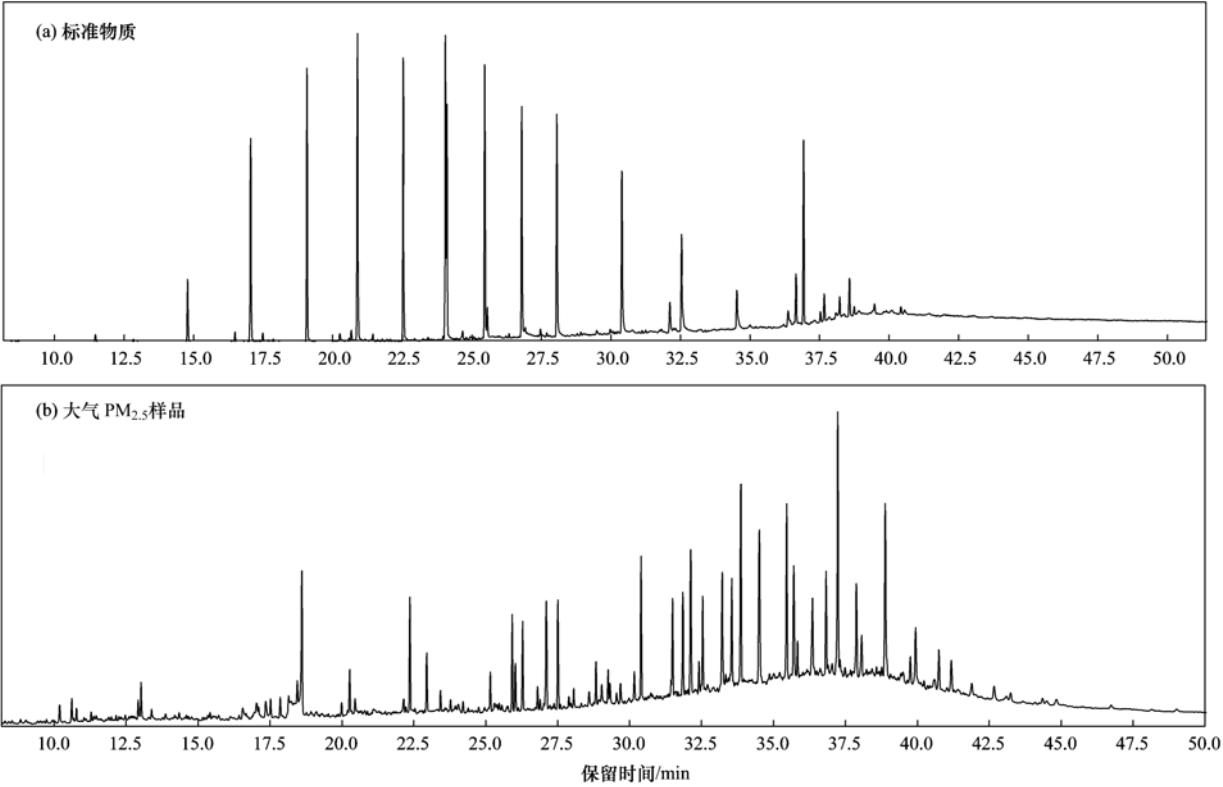


图 1 TD-GC/MS 的 NPOCs 标准物质与实际样品总离子流

Fig. 1 Total ion chromatographs for NPOCs of a standard mixture and a PM_{2.5} sample by TD-GC/MS method

表 2 目标非极性有机物缩写及物理化学性质

Table 2 Abbreviations and physical-chemical properties of NPOCs

英文名称	缩写	中文名称	CAS 编号	分子式	相对分子质量 /g·mol ⁻¹	沸点/℃
naphthalene	NAP	萘	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128. 17	218
biphenyl	BiP	联苯	92-52-4	C ₁₂ H ₁₀	154. 21	255
acenaphthylene	ACY	芴烯	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152. 20	280
acenaphthene	ACE	芴	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154. 21	279
fluorene	FLU	芴	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166. 22	298
dibenzothiophene	DBP	二苯并噻吩	132-65-0	C ₁₂ H ₈ S	184. 26	332 ~ 333
phenanthrene	PHE	菲	1985/1/8	C ₁₄ H ₁₀	178. 23	340
anthracene	ANT	蒽	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178. 23	340
4H-cyclopenta[def] phenanthrene	CdefP	4H-环五菲	203-64-5	C ₁₅ H ₁₀	190. 24	353
fluoranthene	FLUA	荧蒽	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202. 25	384
pyrene	PYR	芘	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202. 25	393
benzo[ghi] fluoranthene	BghiF	苯并[g, h, i] 荧蒽	203-12-3	C ₁₈ H ₁₀	226. 27	
cyclopenta[cd] pyrene	CcdP	环戊并[c, d] 芘	27208-37-3	C ₁₈ H ₁₀	226. 27	
benzo[c] phenanthrene	BaA	苯并[c] 菲	195-19-7	C ₁₈ H ₁₂	228. 29	
benz[a] anthracene	BcP	苯并[a] 蒽	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228. 29	437. 6
chrysene	ChR	—	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228. 29	448
triphenylene	TriP	苯并[9, 10] 菲	217-59-4	C ₁₈ H ₁₂	228. 29	438
benzo[b] fluoranthene	BbF	苯并[b] 荧蒽	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	
benzo[j] fluoranthene	BjF	苯并[j] 荧蒽	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	
benzo[k] fluoranthene	BkF	苯并[k] 荧蒽	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	480
benzo[a] fluoranthene	BaF	苯并[a] 荧蒽	203-33-8	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	
benzo[e] pyrene	BeP	苯并[e] 芘	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	
benzo[a] pyrene	BaP	苯并[a] 芘	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	495
perylene	PER	花	198-55-0	C ₂₀ H ₁₂	252. 31	400
dibenz[a, j] anthracene	DajA	二苯并[a, j] 蒽	224-41-9	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	
indeno[1, 2, 3-cd] pyrene	IcdP	茚并[1, 2, 3-cd] 芘	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276. 33	
dibenz[a, h] anthracene	DahA	二苯并[a, h] 蒽	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	524
dibenz[a, c] anthracene	DacA	二苯并[a, c] 蒽	215-58-7	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	518
picene	PIE	蒾	213-46-7	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	
benzo[b] chrysene	BbC	苯并[b] 蒾	214-17-5	C ₂₂ H ₁₄	278. 35	
benzo[g, h, i] perylene	BghiP	苯并[g, h, i] 花	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276. 33	> 500
anthanthrene	ANTH	蒽嵌蒽	191-26-4	C ₂₂ H ₁₂	276. 33	
dibenz(b, k) fluoranthene	DbkF	二苯并[b, k] 荧蒽	205-97-0	C ₂₂ H ₁₄	302. 37	
coronene	COR	晕苯	191-07-1	C ₂₂ H ₁₂	300. 35	525
dibenzo(a, e) pyrene	DaeP	二苯并[a, e] 芘	192-65-4	C ₂₂ H ₁₄	302. 37	
dibenzo(a, h) pyrene	DahP	二苯并[a, h] 芘	189-64-0	C ₂₂ H ₁₄	302. 37	
naphthalene-D ₈	NAP-D ₈	萘-D ₈	1146-65-2	C ₁₀ D ₈	136. 22	218
acenaphthene-D ₁₀	ACE-D ₁₀	芴-D ₁₀	15067-26-2	C ₁₂ D ₁₀	164. 27	
phenanthrene-D ₁₀	PHE-D ₁₀	菲-D ₁₀	1517-22-2	C ₁₄ D ₁₀	188. 29	340
chrysene-D ₁₂	CHR-D ₁₂	蒾-D ₁₂	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	240. 36	448
perylene-D ₁₂	PER-D ₁₂	二萘嵌苯-D ₁₂	1520-96-3	C ₂₀ D ₁₂	264. 38	
n-decane	C ₁₀	正十烷	124-18-5	n-C ₁₀ H ₂₂	142. 28	174
n-undecane	C ₁₁	正十一烷	1120-21-4	n-C ₁₁ H ₂₄	156. 31	196
n-dodecane	C ₁₂	正十二烷	112-40-3	n-C ₁₂ H ₂₆	170. 33	215 ~ 217
n-tridecane	C ₁₃	正十三烷	629-50-5	n-C ₁₃ H ₂₈	184. 36	110 ~ 112
n-tetradecane	C ₁₄	正十四烷	629-59-4	n-C ₁₄ H ₃₀	198. 39	252 ~ 254
n-pentadecane	C ₁₅	正十五烷	629-62-9	n-C ₁₅ H ₃₂	212. 41	270
n-hexadecane	C ₁₆	正十六烷	544-76-3	n-C ₁₆ H ₃₄	226. 44	287
n-heptadecane	C ₁₇	正十七烷	629-78-7	n-C ₁₇ H ₃₆	240. 47	302
pristane	i-C ₁₉	姥鲛烷	1921-70-6	i-C ₁₉ H ₄₀	268. 52	68
n-octadecane	C ₁₈	正十八烷	593-45-3	n-C ₁₈ H ₃₈	254. 49	317
phytane	i-C ₂₀	植烷	638-36-8	i-C ₂₀ H ₄₂	282. 55	69 ~ 71
n-nonadecane	C ₁₉	正十九烷	629-92-5	n-C ₁₉ H ₄₀	268. 52	330

续表 2

英文名称	缩写	中文名称	CAS 编号	分子式	相对分子质量 /g·mol ⁻¹	沸点/℃
<i>n</i> -eicosane	C ₂₀	正二十烷	112-95-8	<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	282.55	220
<i>n</i> -heneicosane	C ₂₁	正二十一烷	629-94-7	<i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄	296.57	100
<i>n</i> -docosane	C ₂₂	正二十二烷	629-97-0	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	310.6	369
<i>n</i> -tricosane	C ₂₃	正二十三烷	638-67-5	<i>n</i> -C ₂₃ H ₄₈	324.63	199 ~ 200
<i>n</i> -tetracosane	C ₂₄	正二十四烷	646-31-1	<i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀	338.65	391
<i>n</i> -pentacosane	C ₂₅	正二十五烷	629-99-2	<i>n</i> -C ₂₅ H ₅₂	352.68	169 ~ 170 (7 Pa)
<i>n</i> -hexacosane	C ₂₆	正二十六烷	630-01-3	<i>n</i> -C ₂₆ H ₅₄	366.71	420
<i>n</i> -heptacosane	C ₂₇	正二十七烷	593-49-7	<i>n</i> -C ₂₇ H ₅₆	380.73	270
<i>n</i> -octacosane	C ₂₈	正二十八烷	630-02-4	<i>n</i> -C ₂₈ H ₅₈	394.76	278
<i>n</i> -nonacosane	C ₂₉	正二十九烷	630-03-5	<i>n</i> -C ₂₉ H ₆₀	408.79	286
<i>n</i> -triacontane	C ₃₀	正三十烷	638-68-6	<i>n</i> -C ₃₀ H ₆₂	422.81	258 ~ 259
<i>n</i> -hentriacontane	C ₃₁	正三十一烷	630-04-6	<i>n</i> -C ₃₁ H ₆₄	436.84	180℃ (532 Pa)
<i>n</i> -dotriacontane	C ₃₂	正三十二烷	544-85-4	<i>n</i> -C ₃₂ H ₆₆	450.87	467
<i>n</i> -tritriacontane	C ₃₃	正三十三烷	630-05-7	<i>n</i> -C ₃₃ H ₆₈	464.89	
<i>n</i> -tetratriacontane	C ₃₄	正三十四烷	14167-59-0	<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	478.92	285
20R,5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane	C ₂₇ αααR	5α,14α,17α-胆甾烷(20R)	481-21-0	C ₂₇ H ₄₈	372.67	250
20R,5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane	C ₂₇ αββR	5α,14β,17β-胆甾烷(20R)	69483-47-2	C ₂₇ H ₄₈	372.67	
24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane (20R)	C ₂₈ αββR	24-甲基-5α,14β,17β-胆甾烷(20R)	71117-90-3	C ₂₈ H ₅₀	386.7	
24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane (20R)	C ₂₉ αααR	24-乙基-5α,14α,17α-胆甾烷(20R)	62446-14-4	C ₂₉ H ₅₂	400.72	
24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane (20R)	C ₂₉ αββR	24-乙基-5α,14β,17β-胆甾烷(20R)	71117-92-5	C ₂₉ H ₅₂	400.72	
22,29,30-trisnorhopane	T _m	22,29,30-三降萜烷	51271-94-4	C ₂₇ H ₄₆	370.65	
αβ norhopane	C ₂₉ αβ	αβ-降萜烷	53584-60-4	C ₂₉ H ₅₀	398.71	
αβ hopane	C ₃₀ αβ	αβ-萜烷	13849-96-2	C ₃₀ H ₅₂	412.73	
αβ 22R-homohopane	C ₃₁ αβR	22R-升萜烷	60305-22-8	C ₃₁ H ₅₄	426.76	
αβ 22S-homohopane	C ₃₁ αβS	22S-升萜烷	60305-23-9	C ₃₁ H ₅₄	426.76	

2.2 TD 与液体进样线性比较

采用优化后的 TD 条件, 进行 NPOCs 的线性分析. 准备 7 支空白 TD 管, 按样品管准备 TD 管, 加入空白滤膜, 分别加入多环芳烃、烷烃、藿烷这 3 组标准样品, 随后加入 2 组内标, 遵照常规分析流程进行 TD-GC/MS 检出限分析. 同时加入 3 组目标物标样各物质含量约为 2、4、6、8、10、12、14 ng, 于上述条件下分析. 以浓度比为横坐标, 以峰面积比为纵坐标, 建立标准曲线. 为比较 TD 和传统液体进样方式的线性差异, 用液体进样方式对 3 组目标物的液体标样进行线性和方法检出限分析. 两种进样方式的线性比较结果如表 3~5 所示.

各物质线性和检出限如表 3~5 所示. 采用 TD 方法的多环芳烃和烷烃类线性的 R^2 在 0.91 ~ 1.00, 藿烷甾烷的线性 R^2 范围 0.98 ~ 1.00. 67 种目标成分的方法检出限(MDL)计算结果取整后, 多环芳烃在 0.01 ~ 1.0 ng·m⁻³, 烷烃在 0.1 ~ 8.0 ng·m⁻³, 藿烷甾烷在 0.50 ~ 2.0 ng·m⁻³. 由表 3~5

中结果可见, TD 方法中目标物线性及 MDL 与液体进样方法相比, 对不同化合物检出限不同, 各有优点, 均可满足分析要求.

2.3 TD-GC/MS 热脱附效率实验

为确认目标物经过一次全过程 TD 程序的热解效率, 进行了二次全程序热脱附效率实验或回收率实验, 即采用全程序 TD-GC/MS 分析完成一次目标物后, 对同一样品随即进行第二次全程序的 TD-GC/MS 分析, 比较前后目标物出峰面积, 计算相应物质浓度, 推算热脱附效率.

热脱附效率计算结果表明, PAHs(浓度范围在 2 ~ 10 ng)在第二次全程序分析时全部为未检出, 因此认为 PAHs 的热脱附效率为 100%. 不同浓度下(烷烃浓度范围在 1 ~ 50 ng, 藿烷甾烷在 1.14 ~ 18.24 ng)烷烃的平均热脱附效率为 98.6% ± 0.8%, 藿烷甾烷为 99.2% ± 0.7%, 可以认为一次全程序的热脱附较为完全, 无需经过二次全程序分析.

表 3 TD 和液体进样两种方式对多环芳烃分析的线性比较

Table 3 Comparison of calibration characteristics of PAHs by TD and liquid injection methods

多环芳烃	TD				液体进样			
	斜率	截距	R^2	MDL/ng·m ⁻³	斜率	截距	R^2	MDL/ng·m ⁻³
NAP	0.386	0.194	0.998	0.1	0.327	1.08E-02	0.9991	0.1
BiP	0.565	0.080	0.974	0.1	0.615	1.16E-02	0.9993	0.1
ACY	0.303	0.390	0.976	0.1	0.588	6.27E-03	0.9989	0.2
ACE	0.359	-0.033	0.959	0.1	0.484	7.13E-03	0.9992	0.1
FLU	0.008	-8.05E-05	0.998	0.1	0.265	2.87E-03	0.9987	0.1
DBP	0.184	0.022	0.977	0.1	0.353	1.12E-02	0.9992	0.1
PHE	0.307	0.006	0.999	0.1	0.361	-8.41E-04	0.9986	0.1
ANT	0.110	0.064	0.993	0.1	0.225	4.87E-04	0.9986	0.1
CdefP	0.240	-0.051	0.962	0.1	0.333	-5.95E-05	0.9981	0.1
FLUA	0.339	-0.032	0.995	0.1	0.356	5.10E-03	0.9992	0.5
PYR	0.277	0.039	0.998	0.5	0.390	3.64E-03	0.9994	0.5
BghiF + CcdP	0.298	0.003	1.000	0.5	0.164	4.23E-03	0.9995	0.1
BaA + BcP	0.154	-0.026	0.998	0.5	0.328	6.01E-03	0.9990	1.0
ChR + TriP	0.305	0.012	1.000	0.5	0.369	1.55E-03	0.9989	0.5
BbF	0.480	0.443	0.944	0.5	0.379	1.38E-03	0.9991	1.0
B[j + k]F	0.424	0.514	0.908	0.5	0.208	-1.03E-03	0.9954	0.5
BaF	0.321	0.016	0.923	1.0	0.360	2.24E-03	0.9996	0.5
BeP	0.564	-0.055	0.984	0.5	0.290	-1.06E-03	0.9990	0.5
BaP	0.496	-0.051	0.994	0.5	0.339	6.07E-03	0.9982	0.5
PER	0.531	-0.048	1.000	0.5	0.260	1.78E-03	0.9987	0.1
DajA	0.751	-0.195	0.986	0.5	0.265	3.05E-04	0.9982	0.1
IcdP	0.138	-0.044	0.960	0.5	0.279	-2.45E-04	0.9985	0.5
DahA + DacA	0.711	-0.310	0.988	0.1	0.249	-1.53E-03	0.9956	0.5
PIE	0.584	-0.229	0.990	0.1	0.236	-5.70E-04	0.9996	0.1
BbC	0.730	-0.189	0.994	0.5	0.337	2.76E-03	0.9996	0.1
BghiP	0.768	-0.180	0.985	0.1	0.173	2.60E-04	0.9984	0.5
ANTH	1.857	-0.189	0.985	0.1	0.003	5.12E-05	0.9979	0.5
DbkF	6.53E-05	6.26E-05	0.983	0.1	0.002	1.35E-04	0.9600	1.0
COR	3.369	-5.00E-04	0.980	0.1	0.027	4.57E-04	0.9966	1.0
DacP	0.011	-3.279	0.977	0.1	0.045	-1.72E-03	0.9954	1.0

1) MDL-为重复 7 次的目标物加标分析计算后取整值;TD 进样方式为液体标样加入 TD 管中经全 TD 程序,液体进样方式为液体标样经超声萃取后自动进样器进样;TD 进样方式中,标样量约为 1 ng,液体进样中,PAHs 约为 2 ng,alkanes 约为 5 ng,hopanes 约为 9 ng,标样浓度各不相同,数值指代每类里最高浓度,下同

表 4 TD 和液体进样两种方式对烷烃分析的线性比较

Table 4 Comparison of calibration characteristics of alkanes by TD and liquid injection methods

项目	TD				液体进样			
	斜率	截距	R^2	MDL/ng·m ⁻³	斜率	截距	R^2	MDL/ng·m ⁻³
C ₁₀	0.41	10.54	0.918	4.0	1.69	-0.077	0.997	6.0
C ₁₁	0.044	-0.61	0.964	5.0	1.66	0.021	1.000	6.0
C ₁₂	0.040	0.16	0.959	3.0	1.68	0.009	1.000	5.0
C ₁₃	0.074	-1.15	0.955	3.0	1.65	3.815	1.000	4.0
C ₁₄	0.072	-0.93	0.974	3.0	1.66	-0.010	0.999	4.0
C ₁₅	0.073	-0.89	0.970	3.0	1.65	-0.014	0.999	4.0
C ₁₆	0.078	-1.03	0.973	8.0	1.65	-0.023	0.999	3.0
C ₁₇	0.075	-0.97	0.981	5.0	1.64	-0.023	0.998	2.0
i-C ₁₉	0.120	-1.57	0.929	2.0	1.62	-0.022	0.998	2.0
C ₁₈	0.093	-1.81	0.940	3.0	1.41	-0.021	0.999	2.0
i-C ₂₀	0.163	-0.23	0.987	4.0	1.58	-0.038	0.998	1.0
C ₁₉	0.105	-2.11	0.924	3.0	1.60	-0.049	0.997	0.5
C ₂₀	0.108	-1.96	0.963	3.0	1.60	-0.057	0.997	1.0
C ₂₁	0.022	0.77	0.988	3.0	1.56	-0.061	0.996	3.0
C ₂₂	0.027	0.51	0.991	3.0	1.56	-0.058	0.996	3.0
C ₂₃	0.023	0.60	0.988	2.0	1.62	-0.056	0.996	2.0
C ₂₄	0.027	-0.23	0.982	2.0	1.83	-0.182	0.995	2.0
C ₂₅	0.024	-0.33	0.976	2.0	1.50	-0.044	0.997	2.0
C ₂₆	0.028	-0.12	0.980	0.1	1.55	-0.046	0.997	2.0
C ₂₇	0.022	0.16	0.995	0.1	1.51	-0.052	0.996	1.0
C ₂₈	0.026	-0.31	0.969	1.0	1.54	-0.066	0.996	2.0
C ₂₉	0.018	0.21	1.000	1.0	1.51	-0.063	0.996	1.0
C ₃₀	0.020	-0.01	0.998	2.0	1.50	-0.071	0.995	2.0
C ₃₁	0.021	-0.37	0.985	1.0	1.47	-0.068	0.996	2.0
C ₃₂	0.027	-1.07	0.914	1.0	1.26	-0.019	0.999	2.0
C ₃₃	0.023	-0.93	0.951	1.0	1.42	-0.075	0.995	2.0
C ₃₄	0.026	-1.44	0.979	1.0	1.29	-0.054	0.998	1.0

表 5 TD 和液体进样两种方式对藿烷和甾烷分析的线性比较

Table 5 Comparison of calibration characteristics of hopanes and steranes by TD and liquid injection methods

项目	TD				液体进样			
	斜率	截距	R^2	MDL/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	斜率	截距	R^2	MDL/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
$\text{C}_{27}\alpha\alpha\alpha\text{R}$	0.052	-0.004	0.999	1.0	0.002	-1.71E-04	0.998	1.0
$\text{C}_{27}\alpha\beta\beta\text{R}$	1.195	-0.025	0.999	1.0	0.035	-1.24E-03	0.999	0.5
$\text{C}_{28}\alpha\beta\beta\text{R}$	0.782	-0.003	0.999	1.0	0.007	-2.37E-05	1.000	0.5
$\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha\text{R}$	0.062	0.000	1.000	2.0	0.003	-4.82E-05	1.000	0.5
$\text{C}_{29}\alpha\beta\beta\text{R}$	0.306	0.005	0.979	1.0	0.024	-1.63E-04	0.997	0.5
T_s	0.077	-0.001	0.998	1.0	0.013	1.88E-05	0.999	0.5
$\text{C}_{29}\alpha\beta$	0.368	-0.001	0.989	1.0	0.012	1.51E-04	0.995	0.1
$\text{C}_{30}\alpha\beta$	0.564	-0.002	0.998	1.0	0.012	2.37E-04	0.999	0.1
$\text{C}_{31}\alpha\beta\text{R}$	0.688	-0.002	0.998	0.5	0.017	-9.36E-06	0.998	0.1
$\text{C}_{31}\alpha\beta\text{S}$	0.105	0.000	1.000	0.5	0.006	-9.77E-06	0.993	0.1

3 讨论

3.1 大气细颗粒物 NPOCs 的 TD 和超声萃取分析比较

采用二次热解吸 TD-GC/MS 和超声溶剂萃取 SE-GC/MS 方法(solvent extraction, SE)分别对同一批大气细颗粒物样品进行分析,结果如图 2 所示,其中 TD 29 种多环芳烃表示从 3 环的 Fluorene 到 7 环的 Coronene 共 29 种 PAHs, TD 23 种烷烃包括了从 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{34}$ 的 21 种正构烷烃和 2 种异构烷烃共计 23 种烷烃. SE 21 种多环芳烃包含了超声萃取中从 3 环的 phenanthrene 到 7 环的 coronene 共计 21 种 PAHs, SE 20 种烷烃包括了从 $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{36}$ 的 20 种正构

烷烃. 两种方法的藿烷计算选择其中 5 种同样的藿烷进行计算. 各类物质加和浓度比较结果如图 2 (a)所示. 图 2(b)则表示两种分析方法分别对临安夏季 3 个样品分析结果中的烷烃和藿烷的单个浓度值进行的比较分析.

由图 2 结果可见,两个实验室采用不同分析方法得出的三组 NPOCs, 烷烃和多环芳烃在两种分析方法下所得浓度水平接近,部分 SE 方法浓度高于 TD, 部分结果相反. 部分藿烷所得浓度差距稍大. 每个样品两种方法浓度数据的相对偏差计算结果如表 6 所示.

由表 6 结果可见,对于多环芳烃和烷烃,两实验室对同于样品的分析结果相对偏差均在 30% 以

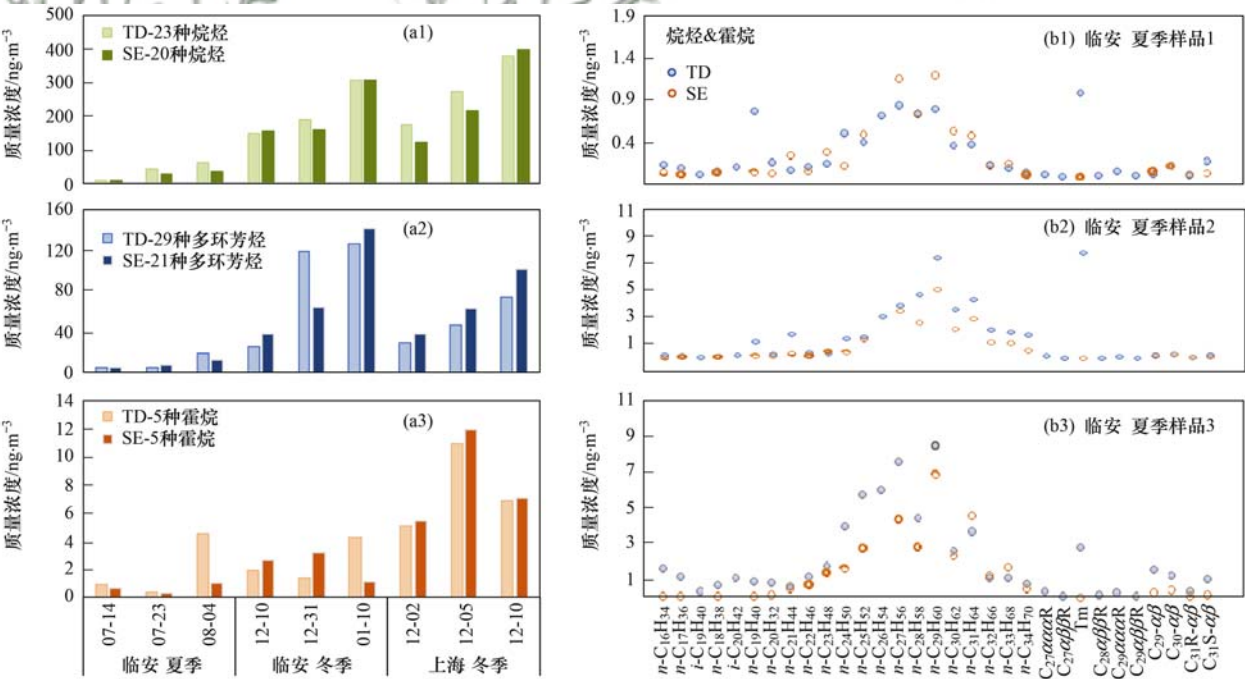


图 2 两实验室 TD-GC/MS 与 SE-GC/MS 对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPOCs 比对分析

Fig. 2 Comparison of NPOCs in $\text{PM}_{2.5}$ between TD-GC/MS and SE-GC/MS methods in two laboratories

下,在实验室比对的可接受范围内. 霍烷在大气中含量远低于烷烃,5种霍烷浓度范围在0.29~12.0 ng·m⁻³之间,因此有3个样品平行样中霍烷浓度的

偏差超过了30%. 对于不同实验室不同前处理方法和不同分析仪器的有机分析,该比对结果基本可接受.

表6 TD和SE两种前处理方法分析PM_{2.5}样品的相对偏差/%

Table 6 Relative difference in concentrations obtained by TD and SE methods for same sets of PM _{2.5} samples/%					
采样点位	季节	采样日期	多环芳烃	烷烃	霍烷
临安	夏季	2015-07-23	2.84	7.13	16.3
		2015-07-14	-15.4	26.5	16.1
		2015-08-04	20.9	27.9	62.8
临安	冬季	2014-12-10	-20.4	-1.80	-15.4
		2014-12-31	29.9	8.44	-38.5
		2015-01-10	-5.64	0.20	59.0
上海	冬季	2014-12-02	-13.3	18.5	-3.69
		2014-12-10	-14.5	11.9	-4.43
		2014-12-05	-15.5	-2.48	1.08

3.2 大气PM_{2.5}中NPOCs分布

采用TD-GC/MS方法对临安和上海两地冬夏两季的PM_{2.5}样品进行了NPOCs分析,由于采样时间不完全一致,因此分析结果仅代表整体季节性.同时受滤膜样品数量限制,在两地各选择了高、中、低浓度这3个样品进行分析,以初步比较两种分析方法对实际样品分析结果的差异性和可比性,结果如图3所示. 临安点位属于区域大气本底站,近杭州,周围多植被,附近有村庄. 上海点位设在市区,属于交通、办公、居民混合区. 滤膜样品均采用大流量采样器采集24 h样品.

由图3可见,由于采样时间不完全一致,因此就整个季节比较来看,采样期间大气PM_{2.5}中NPOCs组成特征呈现出冬季高于夏季,冬季烷烃和霍烷、甾烷上海点位高于临安点位,多环芳烃临安高于上海. 通常认为2环的NAP以气态为主,因此PAHs从3环开始统计,由图3可见,3~4环PAHs占比从30.7%~91.5%,5~7环占比相对较低. 对于部分PAHs,不同季节不同环的物种采样的捕集效率不同,尤其夏季高温环境中,3~4环在大气颗粒物中采集的样品量有限且不稳定,易于挥发成气态,因此也是造成3~4环PAHs一定波动的原因.

检出的中、高分子量烷烃中以高分子量为主,C₁₄~C₂₅占比从19.9%~59.4%,C₂₆~C₃₄烷烃占比从40.6%~80.1%. 霍烷和甾烷中,霍烷占比在73.6%~89.6%. 总NPOCs中则以烷烃为主,其次为多环芳烃,霍烷类占比最少. 在临安点位,烷烃和多环芳烃冬季显著高于夏季.

3.3 大气PM_{2.5}中NPOCs来源分析

本次实验样本数较少,因此仅对现有样本通过

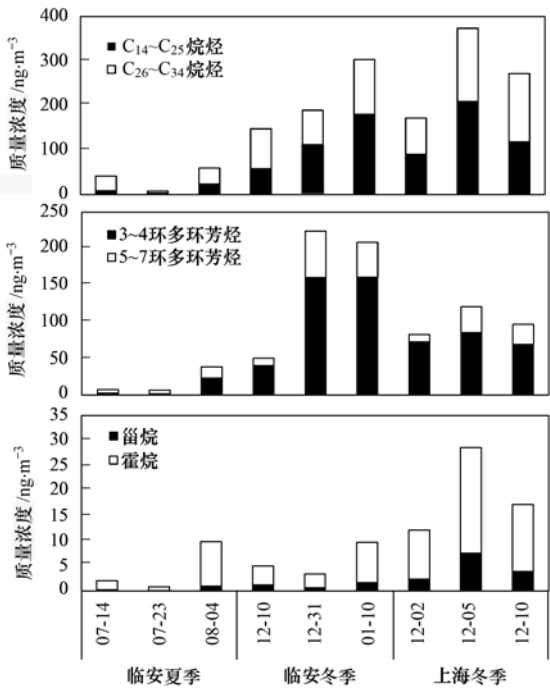


图3 两采样点大气PM_{2.5}中NPOCs组成特征

Fig. 3 Composition of NPOCs in PM_{2.5} at two sites

目标物分布规律做初步的来源分析. 由烷烃碳数分布及峰形来进行正构烷烃的来源判断^[11],通常定义当最大峰值为碳数较低的如C₂₂或C₂₄时为单峰态前峰形,最大峰值为碳数较高的C₂₇、C₂₉或C₃₁时为单峰态后峰形. 单峰态前峰形时表示大气颗粒物中的烷烃来源于汽车尾气和化石燃料燃烧的污染物,单峰态后峰形时则表示来源于高等植物蜡的污染物. 既有植物蜡的输入,又有汽车尾气或化石燃料燃烧的输入时,则正构烷烃的分布呈双峰形. 图4展示两点位采样期间饱和烷烃分布呈双峰态前峰形,说明来源有植物蜡的输入,也有汽车尾气或化石燃料燃

烧的输入, 且以汽车尾气或化石燃料燃烧的输入为主。且两地饱和烷烃分布趋势基本一致, 说明两地细颗粒物中主要以机动车或化石燃料来源为主。

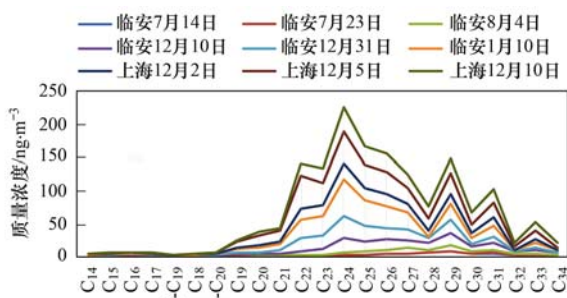


图4 细颗粒物样品中 $C_{14} \sim C_{34}$ 烷烃分布

Fig. 4 Distribution of alkanes from C_{14} to C_{34} in $PM_{2.5}$

多环芳烃多来自于化石燃料、木材等的不完全燃烧^[30], 由于 PAHs 结构的稳定性, 从而可采用不同比值来代表不同的污染来源。本次样品来源比值法分析结果如图5所示。结果表明, 两地大气 $PM_{2.5}$ 主要来源于化石燃料燃烧和煤炭燃烧。

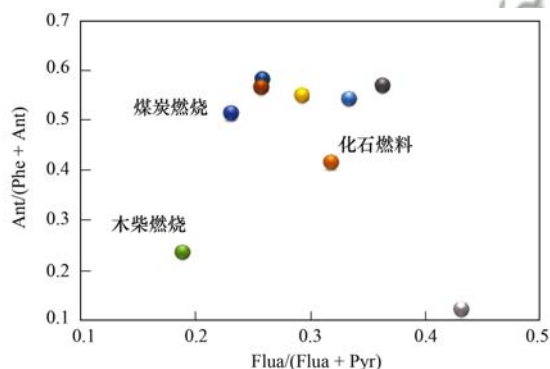


图5 PAHs 比值法来源分析

Fig. 5 Source analysis by diagnostic ratios of PAHs

石油、煤中含有藿烷、甾烷等化合物, 这类化合物非常稳定, 一般条件下难以降解, 因此也常做为分子标志物。本次采样阶段的样品中, 甾烷的两种同分异构体 $C_{29}\alpha\alpha\alpha R / (C_{29}\alpha\alpha\alpha R + C_{29}\alpha\beta\beta R)$ 的比值均大于 0.7 (0.78 ~ 0.92), 代表了成熟度较高的地质构型, 表明主要来自于化石燃料燃烧源。

4 结论

(1) 本实验采用快速的二次热脱附系统配合 GC/MS 对大气 $PM_{2.5}$ 中的非极性有机物 NPOCs 进行了系统分析, 结果表明建立的 TD 方法对于滤膜样品的直接分析, 可满足大气痕量有机物分析的需求。

(2) 选择有经验的实验室采用传统溶剂超声萃取方法进行滤膜样品的前处理和 GC/MS 分析, 比

较结果可见两种方法的分析结果偏差在可接受范围内。

(3) 采样期间结果分析表明, 同一点位冬季大气 NPOCs 浓度高于夏季, 上海与临安两点位空间差异不大。运用 PAHs 特征比值法及烷烃的峰形分布、甾烷同分异构体比值等分析结果表明, 大气细颗粒物中 NPOCs 主要来自化石燃料和煤燃烧。

致谢: 对采样期间给予帮助的的临安大气本站站的徐晓飞工程师、石粟威同学以及广州市香港科技大学霍英东研究院张婷研究员和冯永明工程师表示感谢!

参考文献:

- [1] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [2] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [3] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, *et al.* Concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(4): 499-510.
- [4] Wang Q Q, Feng Y M, Huang X H H, *et al.* Nonpolar organic compounds as $PM_{2.5}$ source tracers; Investigation of their sources and degradation in the pearl river delta, China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2016, **121**(19): 11862-11879.
- [5] Zhao Y, Zhang Y Y, Fu P Q, *et al.* Non-polar organic compounds in marine aerosols over the northern South China Sea: Influence of continental outflow [J]. *Chemosphere*, 2016, **153**: 332-339.
- [6] Shen H Z, Tao S, Wang R, *et al.* Global time trends in PAH emissions from motor vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(12): 2067-2073.
- [7] Eiguren-Fernandez A, Avol E L, Thurairatnam S, *et al.* Seasonal influence on vapor-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in school communities located in Southern California [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, **41**(4): 438-446.
- [8] Han X L, Naeher L P. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world [J]. *Environment International*, 2006, **32**(1): 106-120.
- [9] 李英红, 饶志国, 谭吉华, 等. 兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2428-2435.
- [10] Li Y H, Rao Z G, Tan J H, *et al.* Pollutional characteristics and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric fine particulate matter in Lanzhou city [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2428-2435.
- [11] Tremblay R T, Riemer D D, Zika R G. Organic composition of $PM_{2.5}$ and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 bay regional atmospheric chemistry experiment (BRACE), Florida, USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(20): 4323-4335.
- [12] 于国光, 王铁冠, 王娟, 等. 烃类污染物在大气气溶胶源解析方面的应用 [J]. *生态环境*, 2007, **16**(1): 210-215.

- Yu G G, Wang T G, Wang J, *et al.* The Use of hydrocarbons in source analysis of aerosol[J]. *Ecology and Environment*, 2007, **16**(1): 210-215.
- [12] He J, Zielinska B, Balasubramanian R. Composition of semi-volatile organic compounds in the urban atmosphere of Singapore: influence of biomass burning[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(23): 11401-11413.
- [13] Ho S S H, Yu J Z. In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1059** (1-2): 121-129.
- [14] Schnelle-Kreis J, Sklorz M, Peters A, *et al.* Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(40): 7702-7714.
- [15] Chow J C, Yu J Z, Watson J G, *et al.* The application of thermal methods for determining chemical composition of carbonaceous aerosols: a review [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2007, **42**(11): 1521-1541.
- [16] Ding L C, Ke F, Wang D K W, *et al.* A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(32): 4894-4902.
- [17] Yu J Z, Huang X H H, Ho S S H, *et al.* Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **401**(10): 3125-3139.
- [18] Ho S S H, Chow J C, Watson J G, *et al.* Precautions for In-injection Port Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TD-GC/MS) as Applied to Aerosol Filter Samples [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(7): 1491-1496.
- [19] Xu H M, Tao J, Ho S S H, *et al.* Characteristics of fine particulate non-polar organic compounds in Guangzhou during the 16th Asian Games: Effectiveness of air pollution controls [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 94-101.
- [20] Do D H, Walgraeve C, Amare A N, *et al.* Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **119**: 330-338.
- [21] Parvin M, Van Langenhove H, Walgraeve C, *et al.* Indoor-outdoor volatile organic compounds (VOCs) levels: The case of Dhaka Urban and industrial area [J]. *Journal of Modern Science and Technology*, 2016, **4**(1): 97-127.
- [22] Feng J L, Chan C K, Fang M, *et al.* Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(5): 623-632.
- [23] Jin G Z, Cong L L, Wang H, *et al.* A simple and rapid analysis for gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons using an organic-solvent-based method[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 367-372.
- [24] Li Y J, Zhu J P. Identification of sink spots in two thermal desorption GC/MS systems for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, **961**: 67-73.
- [25] 孟虎, 赵景红, 段春风, 等. 热解析-气相色谱或气相色谱-质谱法分析大气可吸入颗粒物中的半挥发性有机化合物[J]. *分析化学*, 2014, **42**(7): 931-936.
- Meng H, Zhao J H, Duan C F, *et al.* Thermal desorption-gas chromatography or gas chromatograph-mass spectrometry for analysis of semi-volatile compounds on atmospheric particulate matters[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, **42** (7): 931-936.
- [26] 马英歌, 孙谦, 李莉, 等. 热脱附结合 GC-MS 测定大气总悬浮颗粒物中的半挥发性有机物[J]. *环境化学*, 2017, **36** (6): 1424-1427.
- Ma Y G, Sun Q, Li L, *et al.* Determination of semi-volatile organic pollutants from atmospheric using Thermal Desorption system with Gas chromatography-mass spectrometer [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(6): 1424-1427.
- [27] 沈秀娥, 刘保献, 王小菊, 等. 直接进样-热脱附-GC-MS 快速测定大气细颗粒物中有机示踪物[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(5): 147-153.
- Shen X E, Liu B X, Wang X J, *et al.* A rapid direct thermal desorption-GC-MS method for determination of organic molecular tracer in atmospheric fine particulate matter[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(5): 147-153.
- [28] Zheng M, Wan T S M, Fang M, *et al.* Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong-identification, abundance and origin [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(2): 227-237.
- [29] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季 PM_{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源[J]. *环境科学*, 2018, **39** (5): 1978-1986.
- Gao Y Q, Wang H L, Jing S A, *et al.* Chemical characterization, spatial distribution, and source identification of organic matter in PM_{2.5} in summertime Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- [30] 吴明红, 陈缪璐, 陈祖怡, 等. 多环芳烃在上海近郊大气颗粒物(PM_{2.5}和PM₁₀)中的污染特征、来源及其健康风险评估[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2014, **20** (4): 521-530.
- Wu M H, Chen L L, Chen Z Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) from a suburban area in Shanghai: Levels, sources and risk assessment[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2014, **20**(4): 521-530.

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)