

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对疏自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征

高爽¹, 张坤¹, 高松², 修光利^{1*}, 程娜¹, 潘研³

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237; 2. 上海市环境监测中心, 上海 200235; 3. 上海中学, 上海 200231)

摘要: 基于大学城站点冬季霾污染时段在线气相色谱连续观测数据, 分析了高污染时段 VOCs 污染特征和不同霾污染情况下 VOCs 光化学反应活性物种. 观测期间共检测到 55 种 VOCs 物种(PAMs), 735 个有效样本, $\sum$ VOCs 体积分数范围在 $25.5 \times 10^{-9} \sim 1320.3 \times 10^{-9}$ ($\text{avg} \pm \text{SD}, 240 \times 10^{-9} \pm 181 \times 10^{-9}$) 之间. 甲苯和间/对-二甲苯是两个高污染时段的特征污染物, 其体积分数超过工业区边界站的体积分数, 且高污染时段与工业区站点有相似的组分特征, 可能受到附近工业区影响较大. VOCs 组分小时变化呈现夜间高白天低的特点, 臭氧的小时体积分数变化与之相反. 通过分析污染物的光化学反应活性, 芳香烃对 OFP 的贡献率最高, 达到 70.0%, 其次是烯炔烃 (16.7%). 西北风向的 OFP 值为 2078.2×10^{-9} , 是其他风向的 4 倍, 平均 MIR 值也高于本市其他工业区点位; 该地区不同程度霾污染下芳烃均是 OFP 贡献的主导污染物, 其中, 甲苯和间/对-二甲苯的贡献率之和超过 50%. 应用 PMF5.0 对污染物进行来源解析, 得到 4 个因子, 分别为含汽油污染源及机动车尾气排放、石油炼制加工、溶剂使用、有机合成材料制造; 其贡献率分别为: 33.1%、31.5%、30.5%、4.9%.

关键词: VOCs; PMF; 霾污染; 光化学臭氧生成潜势; 特征物种

中图分类号: X131.1; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-0855-12 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201609084

Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter

GAO Shuang¹, ZHANG Kun¹, GAO Song², XIU Guang-li^{1*}, CHENG Na¹, PAN Yan³

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Processes, School of Resources & Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China; 3. Shanghai High School, Shanghai 200231, China)

Abstract: Based on the online measurements of VOCs of high pollution process at the university site in winter, VOCs' characteristics and species at different levels of haze pollution were analyzed. Fifty-five VOCs were detected during sampling. $\sum_{55}$ VOCs concentrations ranged between $25.5 \times 10^{-9} \sim 1320.3 \times 10^{-9}$ ($\text{avg} \pm \text{SD}, 240 \times 10^{-9} \pm 181 \times 10^{-9}$). Toluene and xylene were the major pollutants during high pollution process, the concentrations of which were higher than those of industrial area. The university site shared a similar VOC composition with that of industrial area, which suggested that it might be influenced by the surrounding industries. VOCs species exhibited high concentrations in nighttime while low concentrations in daytime. The ozone concentrations were on the contrary. Aromatic hydrocarbons were predominant with a high percentage of contribution (70.0%) to OFP (ozone formation potential). Alkenes and alkynes were the second highest group (16.7%). The OFP of VOCs was 2078.2×10^{-9} under the west-south wind direction, about 4 times higher than the value under other wind directions (505.8×10^{-9}). Aromatic hydrocarbons exhibited a predominant contribution to OFP at different levels of haze pollution in this area, among which, Toluene and xylene contributed more than 50% to OFP. The newest version of EPA PMF model was used to identify the major source of VOCs and evaluate their contributions. Gasoline sources and vehicle exhaust, refinery and petroleum products, solvent use and organic synthetic materials were the identified VOC sources in the study area, contributing 33.1%, 31.5%, 30.5%, and 4.9%, respectively to the $\sum_{55}$ VOCs concentrations.

Key words: VOCs; PMF; haze pollution; photochemical ozone formation potential; typical species

近年来,持续霾污染天气时有发生,持续影响我国环境空气质量. 根据环保部数据,2015 年 74 个城市 O₃ 日最大 8 h 均值 L90 体积分数平均同比上升 3.4%,与 2013 年相比上升 7.9%^[1]. 由于挥发性有机物(VOCs)是大气关键污染物臭氧和 PM_{2.5} 的重要前体物,且其毒性和风险性能对大气环境和人体健康能造成很大影响,因而控制 VOCs 排放能有效减

少污染事件的发生^[2,3].

国内外对 VOCs 污染特征和光化学反应活性展

收稿日期: 2016-09-10; 修订日期: 2016-10-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200500); 国家自然科学基金项目(21277044)

作者简介: 高爽(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为工业区溯源技术, E-mail: 1548148844@qq.com

* 通信作者, E-mail: xiugl@ecust.edu.cn

开了大量的研究,大部分研究通过观测区域的 VOCs 监测数据,对 VOCs 的组分、日变化、臭氧生成潜势进行定量分析,葛宝珠^[4]基于对 VOCs 化学活性的研究,确定了其与臭氧生成效率(OPE)的相关关系;白阳等^[5]通过计算青藏地区 VOCs 臭氧生成潜势,确定了烯烃类物质对 OFP 贡献最大;解鑫等^[6]和罗达通等^[7]分析特定烃类物质的体积分数比值来衡量大气光化学进度;王红丽^[8]研究了上海夏季光化学污染期间 VOCs 的污染特征和大气化学消耗水平.已有报道主要是研究典型区域 VOCs 体积分数水平和光化学反应活性组分,然而对于不同霾污染情况下特征物种的差异报道较少.

除此之外,VOCs 源识别与源解析对于开展大气复合污染研究及制定污染控制策略有重要的意义,成为研究热点^[9,10]. VOCs 典型源可以分为:生物质燃烧源、化石燃料燃烧源、溶剂使用源、工艺过程排放源、移动源等^[11].不同的污染源的污染特征也具有明显的差异^[12~22].但实际上,对于工业企业排放源特征污染物的研究目前尚不是很完善,已有研究报道的 VOCs 组分差异较大,这可能与不同行业类别、不同采样点设置有关.有研究表明工业源是 VOCs 贡献的第一大源^[3,9],2007 年长三角排放清单显示工业源对 VOCs 贡献率为 69%^[23].虽然 VOCs 对臭氧和 PM_{2.5} 都有贡献,但其主要的物种仍有较大的差别,因此有必要研究霾污染比较严重时臭氧前体污染物的特征,以便更好地阐明复合型霾污染物的形成机制和控制战略.杭州湾地区是上海市化工比较集中的区域,工业排放对周边臭氧和 PM_{2.5} 的贡献程度需要长期持续的关注.

本研究设置的观测点位在化工区中间位置,观测站点在华东理工大学校园内,周围还有上海师范

大学等多个高校,由于所处工业区包含众多的石油加工企业、涂料油墨企业等,因而可能受到工业区排放影响较严重,然而目前对于该地区的 VOCs 污染分析研究还很少,因此本研究选取了冬季霾污染时段(12 月),主要的研究内容包括:①评估典型高污染时段站点 VOCs 时间变化和组分特征;②计算污染物的光化学反应活性,分析不同程度霾污染情况下光化学反应活性特征物种;③运用 EPA PMF5.0 进一步分析了高污染时段该地区 VOCs 的主要来源,以期为该地区 VOCs 污染的管控和高污染期间应急减排提供依据.本研究在上海大学城站点从 12 月 1~31 日连续在线监测 VOCs 实时变化,样本数为 735 个,通过 PMF 解析高污染时段其来源.根据已有报道,本文是该地区第一个利用在线监测手段进行详细 VOCs 污染分析的研究.

1 材料与方法

1.1 观测时间与地点

观测点位设置在上海市华东理工大学奉贤校区实验 D 楼楼顶,距地面 20 m,观测点周围较开阔,其西南面是上海化工区,与其相距 8 km,其东北面是星火开发区,与其相距 5 km,化工区西北面有以小型涂料生产等化工企业以及涂装工序的工业园区.采样点位示意如图 1 所示(其中“大学城站”为观测点位).

观测时间是 2015 年 12 月 1~31 日,历时 31 d,观测期间该市 PM_{2.5} 日均值最高达 187 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,以 AQI 指数表征污染程度,观测期间有 9 d 轻度污染,3 d 中度污染和 3 d 重度污染.观测期间该区域主导风向是西北风(25.5%)和东北风(22.8%)(图 1).平均温度是 7.8℃,平均相对湿度为 74.9%,观

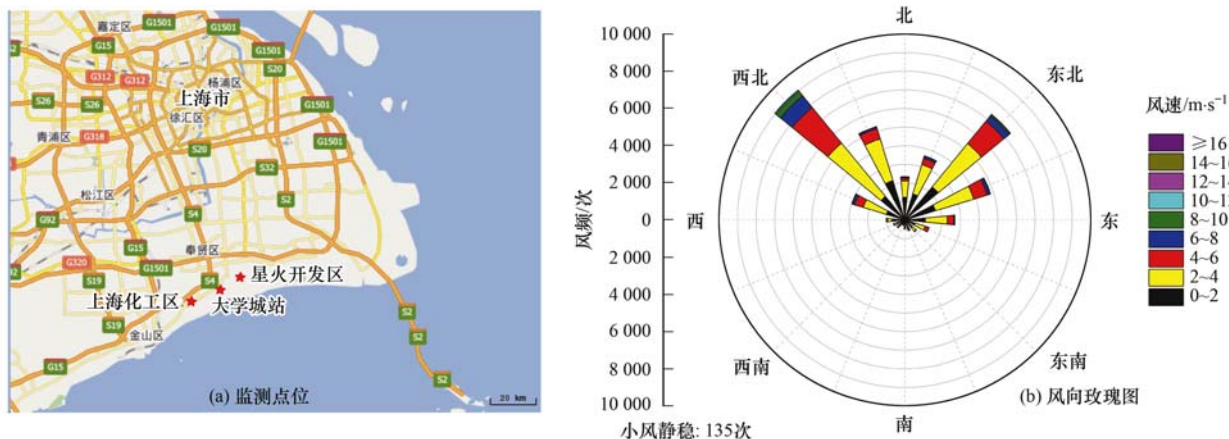


图 1 观测点位及风向玫瑰图

Fig. 1 Location of observation site and wind rose map

测期间为阴雨天气,相对湿度较大。

1.2 监测仪器与方法

VOCs 在线监测仪为 PE 公司生产的 GC-580 型气相色谱仪(TD-300 热脱附),内置常温富集管,检测器采用光离子化检测器(PID)和火焰离子化检测器(FID)双检测器,以提高仪器的选择性和定量的准确性。监测时间分辨率为 20 min,检出物种为 56 种 PAMs 物种,具体分析方法详见文献[24, 25]。

1.3 质控质保与数据统计

监测过程中系统执行质量保证和质量控制,主要包括:仪器每周进行日常维护并使用标准气体进行单点校准,每月使用 PAMs 标气进行仪器单点校准,标样检测出的数值相差 20% 以内。定期专人对 VOCs 监测数据及谱图的峰窗漂移情况进行检查和修正。

将检测出的 55 种 VOCs 组分进行统计分析。其中间-二甲苯和对-二甲苯由于在色谱柱上难以分开,本研究中作为一种混合物表示。体积分数单位使用 $\times 10^{-9}$ 。

1.4 源解析方法

PMF 是广泛应用的受体模型,相较于主成分分析(PCA)有很多优点^[26],其思路是:首先利用权重计算出中各 VOCs 化学组分的误差,然后通过带约束的最小二乘迭代法来确定出主要污染源及其贡献率。具体而言,该模型的数学矩阵形式如公式(1)所示:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

式中, x_{ij} 为第 i 个样品中组分 j 的体积分数, p 为因子的个数, f_{kj} 为组分 j 在因子 k 中的体积分数, g_{ik} 为因子 k 对第 i 个样品的相对贡献值, ε_{ij} 为 PMF 模型对第 i 个样品中组分 j 的随机误差。

PMF 模型主要是通过计算目标函数的最小值来确定式中的各项参数,目标函数如公式(2)所示:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

式中, σ_{ij} 是第 i 个样品中组分 j 的不确定度, n 为样品数, m 为组分数。

PMF 的输入数据是环境空气中 VOCs 各组分体积分数及其不确定度,要求有效样品数量不少于 80 个,输入的组分体积分数不可为 0 或 ND,对于低于分析方法检出限的化学组分,采用 5/6 检出限作为输入参数。输出结果包括因子数量、因子中各组分

组成比例与各因子对受体组分的贡献率。PMF 主要原理及应用参见文献[26, 27]。

2 结果与讨论

2.1 大学城站 VOCs 污染水平和特征污染物

奉贤区大学城站共检测分析得到 55 种 VOCs 污染物,735 个连续小时样品用来反映该地区冬季高污染时段 VOCs 体积分数水平。本研究中 55 种 VOCs 组分的体积分数如表 1 所示,其中烷烃有 28 种,烯烃有 10 种,炔烃有 1 种(为乙炔),芳烃有 16 种。从中可知,采样期间,该地区 VOCs 体积分数范围在 $25.5 \times 10^{-9} \sim 1320.3 \times 10^{-9}$ ($\text{avg} \pm \text{SD}, 240 \times 10^{-9} \pm 181 \times 10^{-9}$) 之间,相较于上海市中心城区的体积分数水平较高,相较于上海市其他工业区点位的体积分数较低^[13,11,18]。

其中, L50 体积分数前十位的物质当中芳烃有 5 种,烷烃有 5 种。其他文献中报道的某工业区边界站点得到的 VOCs 特征物种与本研究类似^[1]。采样期间芳香烃是主要的污染物,贡献率达到 54.5%;其次是烷烃(贡献率 39.0%),最后是烯炔烃(6.5%)。本研究中甲苯的 L50 体积分数很高,高于工业区边界站测量值,约是排名第二位的丙烷体积分数的 2 倍多,并且最大值达到 884.46×10^{-9} ,波动较大(表 1)。由于芳烃污染物是重要的工业溶剂和化工产品,烷烃的排放也可能受到附近化工企业、炼油厂的汽油挥发、燃料燃烧和炼油工艺的影响,因此,在奉贤大学城站东北边的星火开发区和西南边的上海化工区密集的工业活动可能影响到该区域的大气质量。

图 2 显示了观测期间 $\sum$ VOCs 体积分数以及气象条件的时间序列,冬季温度较低(平均温度 7.7°C),不利于污染物扩散,总体来说,该地区的 $\sum$ VOCs 相对于城区波动较大,体积分数与工业区类似。观测期间大学城站主导西北风,风速主要在 $2 \sim 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围[图 1(b)]。观测期间,有两个时间点 $\sum$ VOCs 体积分数超过 1000×10^{-9} ,12 月 6 日 18:00~12 月 7 日 06:00,12 月 30 日 20:00~12 月 31 日 04:00,其他时间段 $\sum$ VOCs 均在 1000×10^{-9} 以下,这两个高污染时段均属于夜晚到凌晨时分,较前 1 h $\sum$ VOCs 体积分数增长了 10 倍以上。从 $\sum$ VOCs 时间变化和风速风向的关系可知,一般情况下,VOC 体积分数高值时段多为西北偏北风向,

表 1 在线监测的 VOCs 组分体积分数水平¹⁾ × 10⁻⁹

Table 1 Mixing ratios of VOCs compounds during online monitoring × 10⁻⁹

序号	物种	L25	L50	L90	最大值	SD
1	甲苯	17.86	38.01	171.65	884.46	98.02
2	丙烷	9.50	15.23	29.91	58.10	9.57
3	间/对-二甲苯	7.40	14.58	39.07	142.14	16.61
4	正己烷	7.16	11.02	22.19	82.93	9.18
5	乙烷	8.14	10.14	16.73	32.19	4.32
6	正丁烷	4.71	8.42	18.14	66.09	7.23
7	乙苯	4.44	8.35	21.72	229.00	20.61
8	苯	3.92	6.52	13.35	35.47	4.58
9	异丁烷	3.49	5.72	13.19	40.18	4.84
10	邻-二甲苯	2.81	5.35	14.90	52.81	6.85
11	乙炔	3.05	5.21	10.41	26.93	3.59
12	乙烯	2.74	4.98	11.31	42.43	4.40
13	苯乙烯	1.87	4.11	13.36	72.99	7.77
14	正戊烷	2.09	3.77	8.65	29.46	3.43
15	甲基环戊烷	1.20	2.74	8.61	28.94	4.36
16	丙烯	1.50	2.57	5.80	31.50	2.62
17	甲基环己烷	0.68	1.81	8.21	56.65	5.50
18	正庚烷	0.95	1.77	7.57	45.56	4.81
19	正十二烷	0.86	1.39	3.28	10.21	1.43
20	正癸烷	1.09	1.38	2.21	4.93	0.57
21	环己烷	0.00	1.35	5.44	23.53	3.04
22	正辛烷	0.75	1.30	6.11	27.27	2.93
23	1,2,4-三甲苯	0.61	1.17	2.79	7.49	1.10
24	3-甲基己烷	0.49	1.04	3.05	15.91	1.78
25	1,2,3-三甲苯	0.45	0.88	2.24	9.00	1.06
26	2-甲基己烷	0.38	0.87	2.91	9.46	1.40
27	2-甲基戊烷	0.00	0.86	9.10	23.67	4.41
28	间-二乙苯	0.00	0.86	1.83	5.32	0.84
29	正十一烷	0.48	0.72	1.41	2.85	0.45
30	间乙基甲苯	0.30	0.57	2.15	5.29	0.87
31	环戊烷	0.27	0.47	1.15	4.07	0.57
32	1,3,5-三甲苯	0.00	0.40	1.28	3.47	0.58
33	2,2-二甲基丁烷	0.00	0.37	3.05	10.45	1.57
34	顺-2-丁烯	0.22	0.36	1.02	3.85	0.42
35	正壬烷	0.21	0.35	0.85	4.51	0.38
36	邻-乙基甲苯	0.00	0.35	0.86	2.26	0.36
37	正丙苯	0.00	0.33	0.80	1.50	0.33
38	异丙苯	0.00	0.25	0.85	7.05	0.69
39	反-2-戊烯	0.21	0.25	0.59	7.02	0.55
40	异戊烷	0.02	0.03	0.06	0.21	0.03
41	1-丁烯	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
42	反-2-丁烯	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00
43	2,3-二甲基戊烷	0.00	0.00	1.16	5.82	0.77
44	2,2,4-二甲基戊烷	0.00	0.00	1.55	10.29	1.24
45	2,3,4-二甲基戊烷	0.00	0.00	0.27	2.00	0.21
46	2-甲基庚烷	0.00	0.00	2.68	26.45	2.49
47	3-甲基庚烷	0.00	0.00	0.82	7.99	0.82
48	对-乙基甲苯	0.00	0.00	1.83	5.40	0.89
49	对-二乙苯	0.00	0.00	0.36	1.60	0.23
50	1-戊烯	0.00	0.00	0.20	1.64	0.16
51	顺-2-戊烯	0.00	0.00	0.00	1.55	0.15
52	2,3-二甲基丁烷	0.00	0.00	3.12	13.55	2.07
53	3-甲基戊烷	0.00	0.00	3.28	13.68	1.60
54	异戊二烯	0.00	0.00	0.27	1.42	0.16
55	1-己烯	0.00	0.00	0.63	2.03	0.41

1) L25、L50 和 L90 分别表征第 25、50 和 90 百分位数,分别表征各组分的体积分数低值、中值和高值

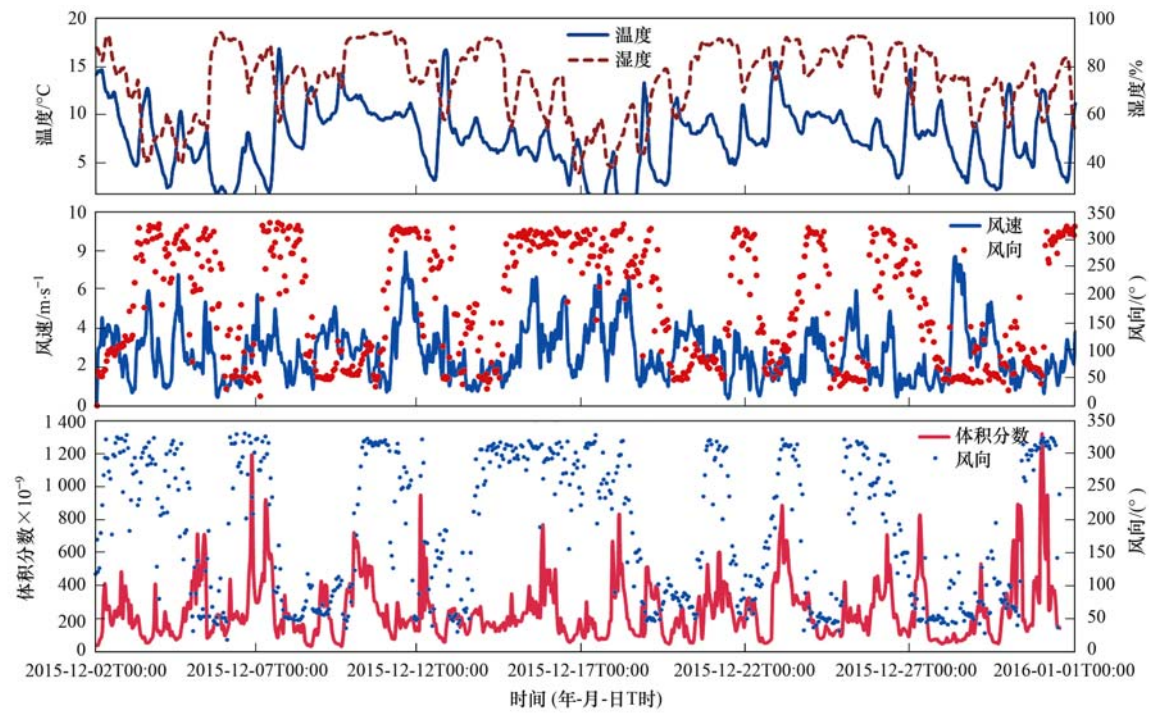


图2 观测期间 $\sum$ VOCs、风速风向及温湿度时间序列

Fig. 2 Time series of mixing ratios of $\sum$ VOCs, wind speed and directions during the observation period

与该地区主导风向一致,可能受本地排放源的影响;然而,两个 $\sum$ VOCs 体积分数超过 $1\,000 \times 10^{-9}$ 的特殊时段,风向为东北风,与主导风向不一致. 由于大学城站与东北边的星火开发区边界相距 5 km 左右,与西南边的上海化工区边界相距 3 km 左右,加之这两个时段为夜间体积分数突然升高的情况,因此这两次高污染排放可能的原因是受到东北边化工区化工过程的影响.

图 3 显示了高污染时段(超过 $1\,000 \times 10^{-9}$ 的两个时段)和其他时段以及文献[1]中本市其他工业区边界站的 VOC 特征组分对比. 观测期间,体积分数最高的污染物是甲苯,其次是丙烷、间/对-二甲苯、乙烷、正丁烷等. 本研究中高污染时段体积分数明显升高的 VOCs 组分与本市某工业区站点测得的高体积分数组分类似,两者的 L50 体积分数高于其他时段的 VOCs 特征组分体积分数(图中空心圆点). 由图 4 可知,工业区边界站甲苯与间/对-二甲苯的体积分数波动较大,大部分污染物 L50 体积分数均高于大学城站,然而,甲苯和间/对-二甲苯除外,它们的体积分数高于工业区站,由此可知,当发生高污染时,这两种物质是该站点的特征污染物.

2.2 VOCs 组分及臭氧日变化特征

图 4 显示了大学城站总 VOCs、氮氧化物及臭

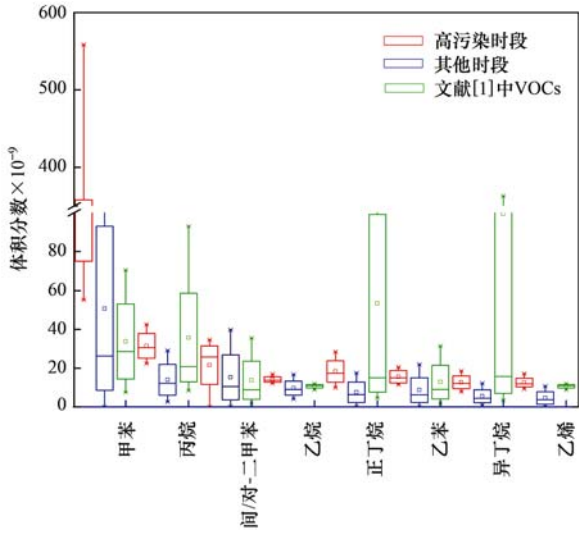


图3 高污染时段 VOCs 特征组分对比

Fig. 3 Characteristics of VOCs during highly polluted episodes

氧体积分数日变化特征. $\sum$ VOCs 小时均值体积分数呈现明显的夜间高、白天低的趋势,这与多个研究论文的结果相似^[3,28]. $\sum$ VOCs 小时最大值体积分数出现在夜间 00:00,其次是晚上 19:00,在夜间 22:00 至次日 06:00, $\sum$ VOCs 最大值持续超过 700×10^{-9} ,体现了污染物夜间排放的特点. 12:00 ~ 16:00 之间 VOCs 体积分数下降,气象条件和前体物

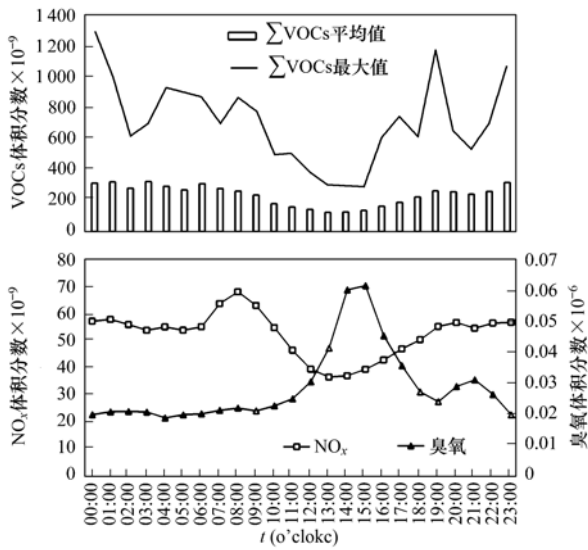


图4 观测期间总 VOCs、氮氧化物及臭氧日变化特征

Fig. 4 Diurnal variation of VOCs, NO_x and ozone during the observation period

有利于臭氧的形成,因此臭氧体积分数明显升高。

从组分来看,烷烃、烯炔烃和芳烃的小时变化情况基本一致,00:00~08:00时组分体积分数相对稳定且有上升趋势,在08:00时左右达到最大值,

08:00~16:00时,在光化学反应和扩散的协同作用下,体积分数急剧下降,此时臭氧体积分数开始上升,16:00后组分体积分数又呈逐步上升趋势。甲苯、间/对-二甲苯、正己烷和正丁烷与 $\sum$ VOCs体积分数有相似的变化趋势(图5),其中体积分数最高的物质是甲苯,其变化趋势和 $\sum$ VOCs最为一致,由此可知,当VOCs体积分数有大幅上升时,甲苯可能是导致VOCs高污染的最重要污染物。观测期间大学城站的主导风向为西北风,观测点西北面有以小型涂料生产等化工企业和涂装企业组成的工业园区,这也可能是甲苯和二甲苯等污染物夜间高污染的主要来源之一。

2.3 不同霾污染下光化学反应活性物种研究

作为光化学反应的重要前体物,众多文献对于VOCs的臭氧生成潜势进行了研究,本文对于不同霾污染情况下臭氧反应活性的特征物种进行了分类研究,通过计算臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)来表征不同VOCs组分对O₃生成的贡献,具体计算方法见公式(3)。

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times C_i \quad (3)$$

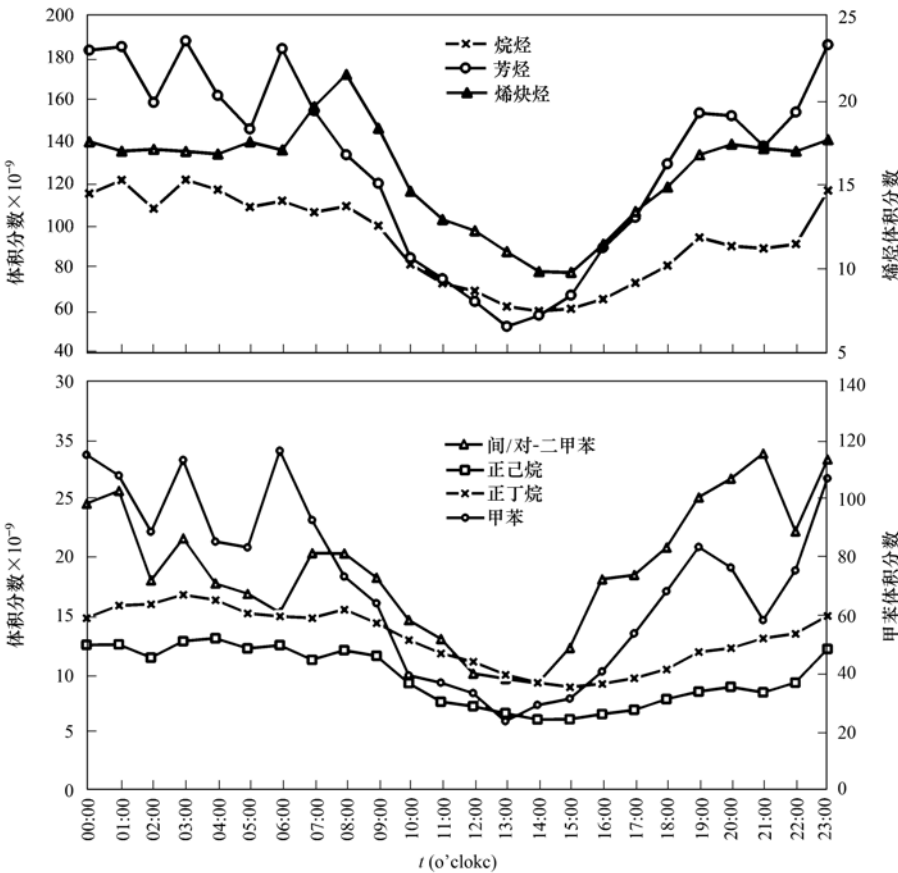


图5 观测期间特征组分日变化特征

Fig. 5 Diurnal variation of VOCs species during the observation period

式中, OFP_i 为各 VOCs 物种的最大臭氧生成潜势 ($\times 10^{-9}$); MIR_i 为最大反应增量 (maximum increment reactivity, MIR), 其值来自文献[29]. C_i 是各物种在不同霾污染情况下的平均体积分数 ($\times 10^{-9}$). 各物种的平均 MIR 为各物种的 OFP 之和除以物种的体积分数之和.

通过计算,得到的不同组分体积分数和 OFP 占比(如图6). 由图6可知,对 OFP 的贡献率最高的物种是芳烃,其体积分数占比也最高,其次是烯烃,虽然体积分数占比不到10%,但其 OFP 贡献率却超过烷烃(16.7%). 观测期间对 OFP 贡献率排名前十的污染物中有6种是芳烃(如图7),分别是甲苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、乙烯、乙苯、丙烯,通过与其他研究对比,本研究中芳烃污染物在 OFP 贡献率中主导地位强,尤其是甲苯贡献率接近40%.

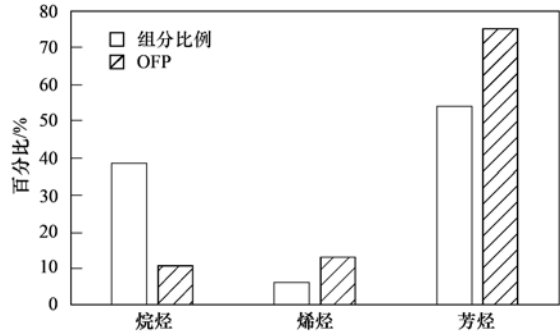


图6 观测期间各类 VOCs 组分比例及对应 OFP 占比
Fig. 6 Mixing ratio of VOCs and their contributions to OFP during the observation period

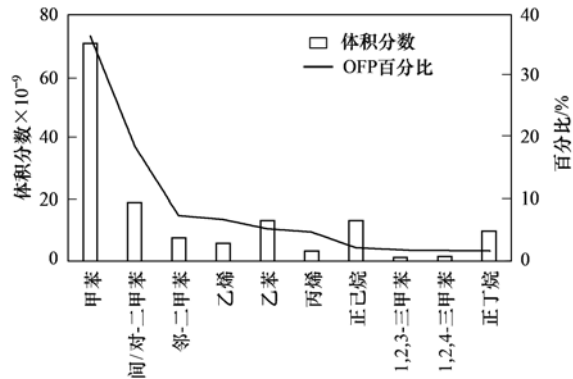


图7 观测期间 VOCs 对 OFP 贡献最大的前十位污染物及其体积分数
Fig. 7 Top 10 species of mixing ratio of VOCs and their contributions to OFP

观测期间该地区主导风向是西北风,通过计算不同风向下 VOCs 的 OFP 和平均 MIR 值(表2)可知,烷烃、烯炔烃、芳烃的 OFP 和平均 MIR 值均呈现西北风向远大于其他风向的特征,西北风向的

OFP 值约是其他风向的4~5倍,且 OFP 值和平均 MIR 值高于本市其他工业区点位^[30,31],可能的原因是:①该地区受附近工业区污染排放的影响较大;②MIR 值较高的芳烃污染物在 VOCs 组分中占主导地位.

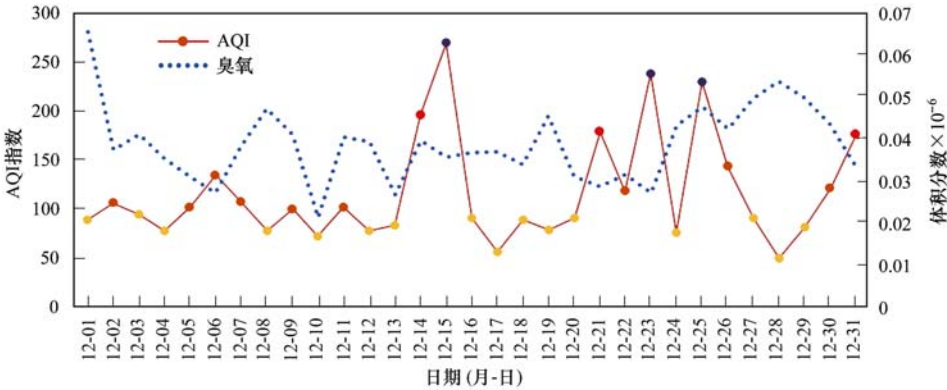
表2 不同主导风向下 VOCs 组分的臭氧生成潜势及最大反应增量

项目	西北风		其他风向	
	OFP $\times 10^{-9}$	MIR	OFP $\times 10^{-9}$	MIR
烷烃	403.6	3.4	71.2	0.9
烯炔烃	554.9	29.2	100.4	4.3
芳香烃	1 119.7	6.4	334.2	3.3
VOCs	2 078.2	6.6	505.8	2.5

根据 AQI 指数,本月中有16 d 无污染(良),9 d 轻度污染,3 d 中度污染,以及3 d 重度污染(上海市环境监测中心网站). 由图8可知,臭氧体积分数较高时空气质量相对较好,而在12月14~15日、12月23~26日这两个时间段臭氧体积分数和 AQI 指数均很高(双高),通过计算 VOCs 的臭氧生成潜势,得到不同霾污染情况下贡献率前十位的 VOCs 特征物种(如图9). 通过与城市大气、化工企业的 VOCs 活性研究对比^[1,30],丁烯和戊烯是化工区特征性 VOCs 活性物种,在化工区 VOCs 活性中占有较大比例,而本研究中,不同霾污染情况下芳烃均是 OFP 贡献的主导污染物,甲苯和间/对-二甲苯的贡献率之和超过50%;无污染和轻度污染的特征组分与排序相接近,中度污染和重度污染的特征组分与排序接近,中度污染和重度污染时乙烯、丙烯等烯烃类物质的 OFP 升高明显. 根据已有报道^[32,33],上海市霾污染天气时 $PM_{2.5}$ 的主要来源是扬尘源、燃烧源和工业源,而乙烯等烯烃类污染物主要来自化石燃料的不完全燃烧,因此霾污染天气下,燃烧源贡献率的上升可能是导致烯烃类物质体积分数升高的主要原因. 但针对本采样点来说,另一个可能的源是5 km 外的乙烯产业链的高架源排放.

2.4 PMF 源解析

如前所述,汽车尾气排放源以烷烃和芳烃污染物占比较大,特征污染物是异戊烷、乙烯、甲苯等^[12~15];油品挥发源中以烯烃污染物占比较大,同时,芳烃和硫化物也有较高含量^[13,16];苯系物是溶剂使用源中最具特征的组分,其占比超过80%,有研究表明,近年来含氧 VOCs 比例也有所升高^[17~19];根据已有报道,乙炔、苯、乙烯等燃烧产



黄、橙、红、紫分别代表良、轻度污染、中度污染、重度污染

图 8 观测期间臭氧与空气质量关系

Fig. 8 Relationship between AQI and mixing ratios of ozone during the observation period

物在燃烧源中所占比例很大,而其他 VOCs 组分相对较低,这可能是燃烧源的重要特征污染物^[20~22].

本研究使用 EPA PMF5.0 版本的模型,通过对因子数的多次试验,使解析得到的大部分残差值在 $-3.0 \sim 3.0$ 之间, $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{true}} = 1.002$,得到 4 个因

子. 观测期间内,VOCs 可能的污染来源为含汽油污染源及机动车尾气排放、石油炼制加工、溶剂使用、有机合成材料制造. 其中,对 $\sum$ VOCs 贡献最大的源是含汽油污染源及机动车尾气排放,占比为 33%,其次是精炼石油加工和溶剂使用源,占比均为

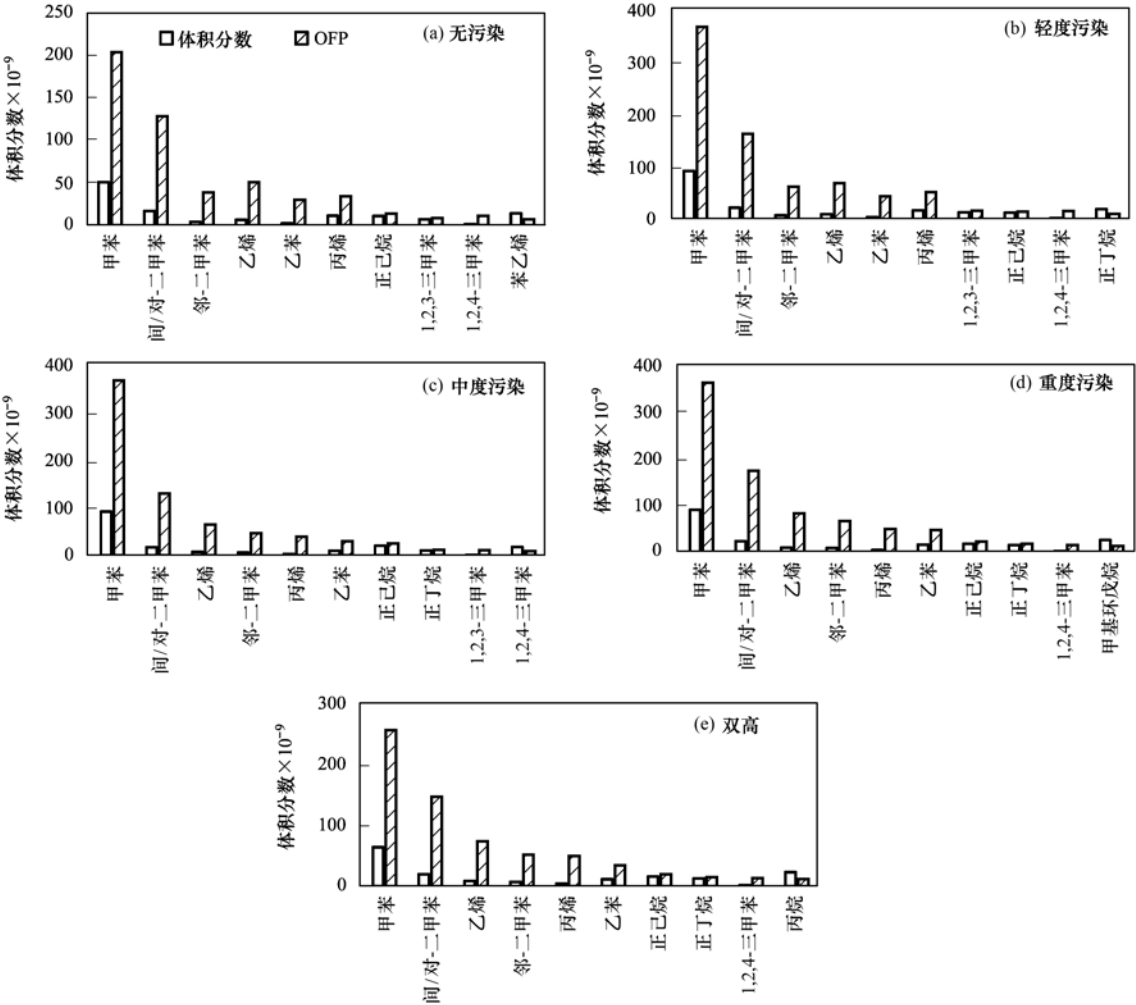


图 9 不同霾污染下 VOCs 特征组分体积分数及其 OFP

Fig. 9 Top 10 species of mixing ratio of VOCs and their contributions to OFP at different levels of haze pollution

31%, 有机合成材料制造源的占比为 5%。图 10 反映了 VOCs 测量值与模拟值之间的相关性, 图 11 显示了 PMF 解析得到的各因子对 $\sum$ VOCs 的贡献率占比。从中可知, 两者之间相关性显著 ($R^2 = 0.85, P < 0.01$), 且回归斜率为 0.73 接近 1 也表明良好的一致性。表 3 显示了 4 个因子的 100 次 bootstrap 结果, 从中可知, 因子模拟非常稳定, 可信度较高。

表 3 100 次模拟 bootstrap 因子

Table 3 Bootstrap factors of 100 runs

有机合成材料制造	石油炼制加工	溶剂使用	含汽油污染源及机动车尾气排放
97	100	81	94

第一个因子贡献率为 33%, 其主要的污染物有甲基环己烷、正庚烷、3-甲基己烷、环己烷、2-甲基己烷、甲基环戊烷、正辛烷和甲苯。有研究报道 C5 ~ C8 类的物质主要与精炼石油加工行业相关^[34~35], 可能是加工工艺产品挥发泄漏产生, 因此第一个因子代表石油炼制加工。

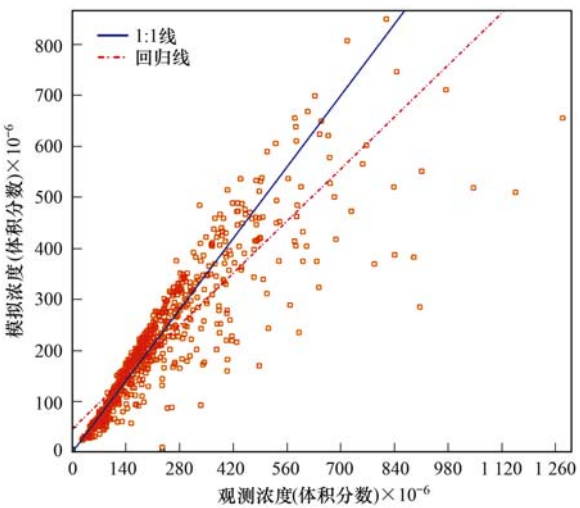


图 10 PMF 模拟值和预测值之间的关系

Fig. 10 Relationship between the measured and modeled mixing ratios of VOCs

第二个因子中贡献率高的污染物有: 间/对-二甲苯、苯乙烯、邻-二甲苯、1,2,4-三甲苯、正癸烷、正辛烷、正十二烷、乙烷等。该因子的污染物中以

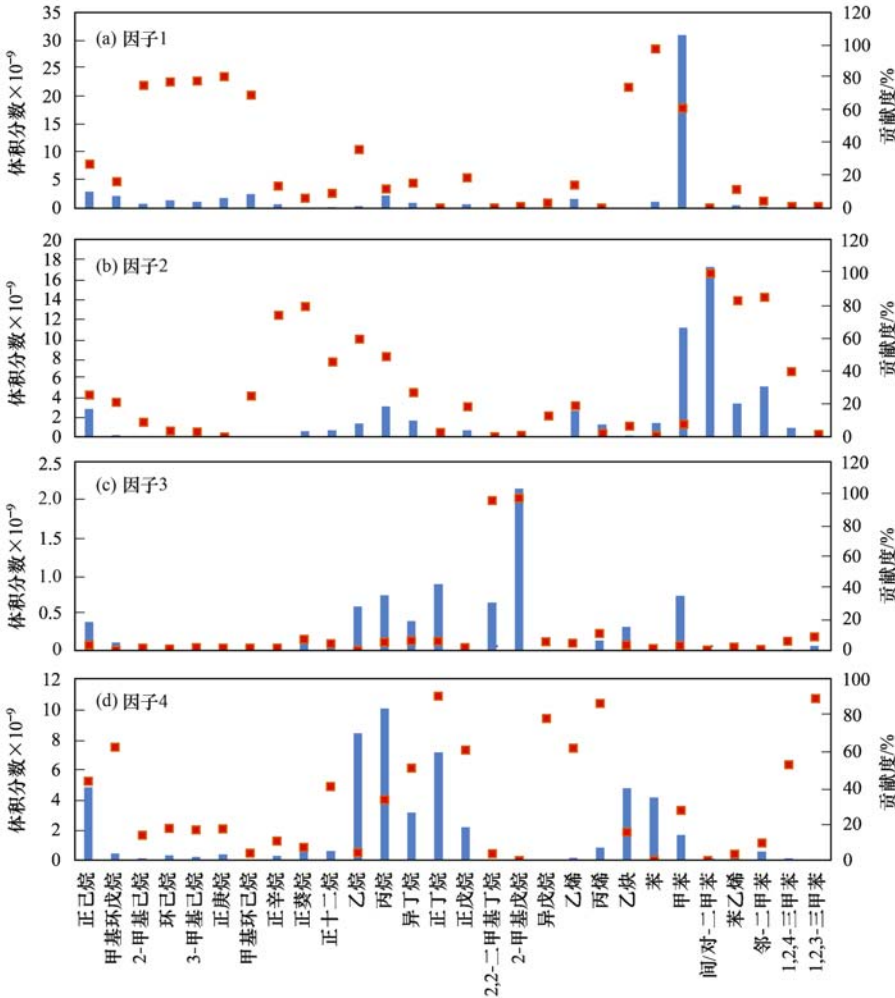


图 11 PMF 解析得到的各因子 VOCs 排放组成

Fig. 11 Source profiles of VOCs compounds calculated by PMF model

芳烃污染物占主导,特别地,间/对-二甲苯的贡献率达到 99.8%,BTEX 的贡献率均值在 60% 以上. 由于芳烃是重要的工业溶剂,在化工过程中普遍使用,因此因子 2 定为溶剂使用源.

因子 3 的特征污染物以 2,2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷为主,两者贡献率为 96.4% 和 98.1%. 2,2-二甲基丁烷可以作为有机合成的主要原辅料,亦可以作为车用汽油添加剂,2-甲基戊烷也是有机合成过程中一种常用的溶剂,因而这两种物质可以作为有机合成材料的特征污染物^[34,35];由于观测点位附近的化工区中含有众多有机合成材料制造企业,因此这一部分企业可能对该地区的污染物有较大贡献,因子 3 可以定为有机合成材料制造源.

最后一个因子中,正丁烷、异戊烷、异丁烷、乙炔、乙烷、丙烷、正戊烷、苯、1,2,4-三甲苯等污染物贡献率较高. C2~C5 类物质是主导污染物,可能与附近石油加工行业汽油挥发相关. 同时,异戊烷、正戊烷是交通尾气排放的指示物^[12~14],苯和 1,2,4-三甲苯是汽油挥发的特征污染物^[13,20],因此这个因子可以定为含汽油污染源及机动车尾气排放.

根据 PMF 源解析结果,可得到观测期间各污染源对 VOCs 的贡献率(如图 12),由图 12 可知,含汽油污染源及机动车尾气排放占比为 33%,是诱发本次污染最主要的来源;其次是石油炼制加工源和溶剂使用源,占比均为 31%;有机合成材料制造占比为 5%. 从源解析结果可知,4 个污染源中有 3 个均与化工过程有关,因而该站点受到周边化工区影响较大.

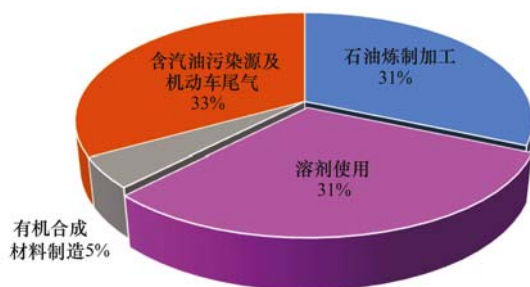


图 12 PMF 解析因子对观测期间 VOCs 贡献率

Fig. 12 Individual contributions of VOCs sources during the observation period as calculated by PMF model

3 结论

(1)连续在线监测 55 种 VOCs 污染物,735 个样本. 观测期间 $\sum$ VOCs 体积分数范围在 $25.5 \times 10^{-9} \sim 1320.3 \times 10^{-9}$ ($\text{avg} \pm \text{SD}, 240 \times 10^{-9} \pm 181 \times 10^{-9}$) 之间. 芳香烃是主要的污染物,贡献率达到

54.5%; 其次是烷烃(贡献率 39.0%),最后是烯炔烃(6.5%). VOCs 的时间变化特征显示甲苯和间/对-二甲苯是高污染时段的特征污染物,其体积分数超过工业区边界站的体积分数,且高污染时段与工业区站点有相似的组分特征,可能受到附近工业区影响较大.

(2) $\sum$ VOCs 的日变化呈现明显的夜间高,白天低的趋势,这与文献报道工业区站点的观测结果相似. 甲苯、间/对-二甲苯、正己烷和正丁烷与 $\sum$ VOCs 日变化有相似的趋势,当 VOCs 体积分数有大幅上升时,甲苯对其的贡献率最大.

(3)芳香烃对 OFP 的贡献率最高,达到 70.0%,其次是烯炔烃(16.7%). 西北风向的 OFP 值为 2078.2×10^{-9} ,约是其他风向的 4 倍,平均 MIR 值也高于本市其他工业区点位;该地区不同程度霾污染下芳烃均是 OFP 贡献的主导污染物,其中,甲苯和间/对-二甲苯的贡献率之和超过 50%.

(4)PMF5.0 解析得到 4 个因子,分别为含汽油污染源及机动车尾气排放、石油炼制加工、溶剂使用、有机合成材料制造;其贡献率分别为:33.1%、31.5%、30.5%、4.9%. 解析结果显示该地区受到附近化工区影响较大.

参考文献:

- [1] 高宗江,高松,崔虎雄,等. 某化工区夏季典型光化学过程 VOCs 特征及活性研究[J]. 环境科学学报, 2016, doi:10.13671/j. hjkxxb. 2016. 0316.
Gao Z J, Gao S, Cui H X, *et al.* Characteristics and chemical reactivity of VOCs during a typical photochemical episode in summer at a chemical industrial area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, doi:10.13671/j. hjkxxb. 2016. 0316.
- [2] 区家敏,冯小琼,刘郁葱,等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(4): 826-834.
Qu J M, Feng X Q, Liu Y C, *et al.* Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(4): 826-834.
- [3] Dumanoglu Y, Kara M, Altioek H, *et al.* Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 168-178.
- [4] 葛宝珠. 上甸子本底站挥发性有机物与臭氧生成效率关系的研究[D]. 北京:中国气象科学研究院, 2009.
- [5] 白阳,白志鹏,李伟. 青藏高原背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(6): 2180-2186.
Bai Y, Bai Z P, Li W. Characteristics and sources analysis of atmospheric volatile organic compounds in the Tibetan Plateau [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(6): 2180-2186.

- [6] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(1): 54-62.
- Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(1): 54-62.
- [7] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 987-994.
- Luo D T, Gao J, Wang S L, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(4): 987-994.
- [8] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [9] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. 科学通报, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- Wang H L, Nie L, Li J, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- [10] Wei W, Wang S X, Chatani S, *et al.* Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(20): 4976-4988.
- [11] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [12] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, **39**(4): 507-511.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [13] 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.
- [14] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. 环境科学, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [15] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al.* Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 110-116.
- [16] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, *et al.* Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 110-118.
- [17] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(1): 301-310.
- [18] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 127-136.
- [19] 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.
- [20] Zhang Y S, Shao M, Lin Y, *et al.* Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 189-199.
- [21] Wang H L, Lou S R, Huang C, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds from biomass burning in Yangtze River Delta, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(3): 818-828.
- [22] Lin Y, Shao M, Lu S H. The emission characteristics of hydrocarbon from Chinese cooking under smoke control [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, **90**(9): 708-721.
- [23] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4105-4120.
- [24] 孙焱蜻, 刘娟, 伏晴艳, 等. 环境空气中 VOCs 在线监测法与 SUMMA 罐采样气相色谱-质谱法比对研究[J]. 中国环境监测, 2009, **25**(3): 23-28.
- Sun Y J, Liu J, Fu Q Y, *et al.* Research of the comparison of continuous emission monitoring method and SUMMA canister sampling & GC-MS analyzing method of VOCs [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, **25**(3): 23-28.
- [25] 黄俊梅, 赵波. 上海市吴泾工业区 VOCs 的监测分析与来源解析[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(120): 382-386.
- Huang J M, Zhao B. Monitoring analysis and source apportionment of volatile organic compounds in Shanghai Wujing industrial zone[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(120): 382-386.
- [26] Cai C J, Geng F B, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [27] 高蒙, 安俊琳, 杭一纤, 等. PMF 和 PCA/APCS 模型对南京北郊大气 VOCs 源解析对比研究[J]. 气象与环境学报, 2014, **30**(1): 43-50.
- Gao M, An J L, Hang Y X, *et al.* Comparison of PMF and PCA/APCS for VOCs source apportionment in north suburb of Nanjing[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2014, **30**(1): 43-50.
- [28] Han M, Lu X Q, Zhao C S, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds in urban and suburban Tianjin, China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2015, **32**(3): 439-444.

- [29] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [30] 裴冰, 刘娟, 孙焱婧. 某化学工业区挥发性有机物组成特征及大气化学反应活性[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, **23**(S1): 1-6, 23.
- Pei B, Liu J, Sun Y J. The composition and chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) in a certain chemical industry park [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, **23**(S1): 1-6, 23.
- [31] 崔虎雄, 吴迺名, 高松, 等. 上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3537-3542.
- Cui H X, Wu Y M, Gao S, *et al.* Characteristics of ambient VOCs and their role in O₃ formation: a typical air pollution episode in Shanghai urban area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3537-3542.
- [32] 李莉, 安静宇, 严茹莎. 基于细颗粒物来源追踪技术的 2013 年 12 月上海市严重污染过程中 PM_{2.5} 的源贡献分析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3543-3553.
- Li L, An J Y, Yan R S. Source contribution analysis of the fine particles in Shanghai during a heavy haze episode in December, 2013 based on the particulate matter source apportionment technology[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3543-3553.
- [33] 安静宇, 李莉, 黄成, 等. 2013 年 1 月中国东部地区重污染过程中上海市细颗粒物的来源追踪模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(10): 2635-2644.
- An J Y, Li L, Huang C, *et al.* Source apportionment of the fine particulate matter in Shanghai during the heavy haze episode in eastern China in January 2013 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(10): 2635-2644.
- [34] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 石油炼化行业恶臭气体成分谱研究[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(3): 253-258.
- Zhai Z X, Zou K H, Li W F, *et al.* Source profiles of odors from the oil refining industry [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(3): 253-258.
- [35] 何秋生, 王新明, 赵利容, 等. 炼焦过程中挥发性有机物成分谱特征初步研究[J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(1): 61-65.
- He Q S, Wang X M, Zhao L R, *et al.* Preliminary study on profiles of VOCs emitted from coking [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, **21**(1): 61-65.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)