

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

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

序 郝郑平(477)

我国机动车排放VOCs及其大气环境影响 陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)

基于PMF量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例 胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)

南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估 张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)

某工业园区VOCs臭氧生成潜势及优控物种 武蕾丹,王秀艳,杨文,郭凤艳,刘锦(511)

某石油化工园区秋季VOCs污染特征及来源解析 胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)

某典型石油化工园区冬季大气中VOCs污染特征 毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)

杭州市工业源VOCs排放清单及排放特征 卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)

秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征 虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)

浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数 杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)

汽车制造企业恶臭来源及影响分析 石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)

典型酿造业厂界无组织排放VOCs污染特征与风险评价 高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)

成都市大气环境VOCs污染特征及其健康风险评价 李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)

上海地区住宅儿童卧室室内甲醛和苯系物浓度的现场检测分析 蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)

江苏省人为源VOCs排放清单及其对臭氧生成贡献 夏思佳,刘倩,赵秋月(592)

江门市人为源挥发性有机物排放清单 陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)

长江三角洲2014年天然源BVOCs排放、组成及时空分布 刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)

北京城市副中心(通州区)加油站VOCs排放清单 黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)

公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及VOCs成分谱 胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)

生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究 褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)

低温等离子体-生物耦合系统对复合CVOCs的降解 郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)

水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价 陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)

城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征 许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)

不同通勤模式暴露于VOCs的健康风险评价 佟瑞鹏,张磊(663)

家具制造过程中VOCs的来源分析及环境健康风险评价 佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)

研究报告

北京市PM_{2.5}时空分布特征及其与PM₁₀关系的时空变异特征 杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)

小型池塘水-气界面CH₄冒泡通量的观测 张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)

中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)

铁岭市河流氮素时空分布及源解析 杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)

基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体CDOM特征 刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)

宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价 徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)

巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价 吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性 蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)

内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制 郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周徽(758)

河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程 徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)

降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析 刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)

城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系 梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)

三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征 张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)

基于污染评价的地下水中优控污染物筛选 赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)

硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响 陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)

活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和Cu(II)的去除性能 孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)

三维网状HZO@SGH对水中氟离子的吸附作用和机制 马福臻,周少奇,刘泽璐,支亮亮,周璇(828)

MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制 许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)

污水厂二级出水中难凝聚有机物的臭氧化特性 侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)

染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测 孟晓荣,王隽,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)

污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰(859)

间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响 刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)

好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响 李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)

处理垃圾渗滤液的SBR中微生物种群与污泥比阻 蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)

基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价 姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁垠涛,于晓华(889)

西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价 刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)

开封城市土壤磷素组成特征及流失风险 白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)

电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价 尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)

上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价 孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)

四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征 迟菽琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)

硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积阻控 李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)

电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例 严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

《环境科学》征稿简则(584) 《环境科学》征订启事(683) 信息(799,908,934)

南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估

张玉欣, 安俊琳*, 王俊秀, 师远哲, 刘静达, 梁静舒

(南京信息工程大学, 气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 在南京工业区连续测量了 2014 年 5 月 1 日~7 月 31 日和 2015 年 6 月 1 日~7 月 16 日夏季两个高臭氧期的大气中的挥发性有机化合物(VOCs)。结合正交矩阵分解(PMF)模型和箱模式(OBM)分析 VOCs 来源对局部 O₃ 生成的贡献。2014 年和 2015 年夏季 VOCs 浓度平均分别为 $(36.47 \pm 33.44) \times 10^{-9}$ 和 $(34.69 \pm 34.08) \times 10^{-9}$ 。PMF 模型确定了 7 种源类别, 其中包括汽车尾气、液化石油气(LPG)排放、生物源排放、家具制造业、化工业、化学涂料行业、化学材料工业排放源。在 OBM 模拟中评估 O₃ 与前体物的关系。南京工业区是 VOCs 控制区, VOCs 具有正 RIR 值, NO 的 RIR 值为负值。烯烃(1.20~1.79)和芳香烃(1.42~1.48)呈现较高的 RIR 值, 控制这两类物种是控制 O₃ 浓度最有效的途径。烯烃排放量减少 80% 时烯烃 RIR 值达到最高。汽车尾气(1.01~1.11)、液化石油气(0.74~0.82)、生物源排放量(0.34~0.42)和家具制造业(0.32~0.49)是 O₃ 形成贡献最大的四大类 VOCs 来源; 减少汽车尾气, 生物排放, LPG 和家具制造业排放应成为减少局地 O₃ 生成最有效策略。

关键词: 挥发性有机物; 来源解析; 臭氧; 箱模式(OBM); 相对增量反应(RIR)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0502-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706216

Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone

ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin*, WANG Jun-xiu, SHI Yuan-zhe, LIU Jing-da, LIANG Jing-shu

(Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Ambient volatile organic compounds (VOCs) were continuously measured during the high ozone (O₃) periods from May 1 to May 31 and June 1 to July 16, 2015 at an industrial area in the north suburb of Nanjing. A positive matrix factorization (PMF) model and an observation-based model (OBM) were combined for the first time to investigate the contributions of VOC sources and species to local photochemical O₃ formation. The average VOC concentrations in 2014 and 2015 were $(36.47 \pm 33.44) \times 10^{-9}$ and $(34.69 \pm 34.08) \times 10^{-9}$, respectively. The VOC sources identified by the PMF model for 2014 and 2015 belonged to 7 source categories, including vehicular emissions, liquefied petroleum gas usage, biogenic emissions, furniture manufacturing industry, chemical industry, chemical coating industry, and chemical materials industry emission sources. The OBM was modified to assess the O₃ precursors' relationships. Generally, photochemical O₃ production was VOC limited, with positive relative incremental reactivity (RIR) values for VOC species and a negative RIR value for NO. It can be seen that alkenes (1.20-1.79) and aromatics (1.42-1.48) presented higher RIR values and controlling O₃ would be the most effective when the VOC emissions from alkenes were reduced by 80%. Vehicle emissions (1.01-1.11), LPG (0.74-0.82), biogenic emissions (0.34-0.42), and furniture manufacturing industry (0.32-0.49) sources were the top four VOC sources making significant contributions to photochemical O₃ formation, which suggests that controlling vehicle emissions, biogenic emissions, LPG, and furniture manufacturing industry sources should be the most effective strategy to reduce photochemical O₃ formation.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); source apportionment; ozone; observation-based model (OBM); relative incremental reactivity (RIR)

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气中普遍存在的一类化合物,是形成光化学烟雾的前体物,具有相对分子质量小、沸点较低、饱和蒸气压高、亨利常数较大等特征^[1]。来自人为排放和自然排放的 VOCs 与 NO_x 是光化学污染的前体物质^[2],光化学污染问题已经成为自工业革命开始大气污染问题之一。李用宇等^[3]对南京工业

区大气 VOCs 与 NO_x 形成 O₃ 的研究中认为南京工

收稿日期: 2017-06-22; 修订日期: 2017-08-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0202401, 2016YFC0202001); 国家自然科学基金项目(91544229); 江苏省高校“青蓝工程”项目; 江苏省江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 张玉欣(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: nuistzyx@126.com

* 通信作者, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

业区处于 VOCs 控制区, 对南京工业区的 VOCs 浓度进行控制可以明显减少 O_3 的生成, 从而有效控制光化学污染问题。

近年来, 正矩阵因子分析 (positive matrix factorization, PMF) 受体模型广泛应用于鉴定大气环境中的物质来源^[4~6]。Song 等^[7]在北京的研究中使用 PMF 解析出 VOCs 物种的 8 个来源: 汽油相关排放, 石油化工和液化石油气 (LPG) 分别贡献了 52%、20% 和 11%。邵平等^[8]对 2013 年 5~8 月南京工业区 VOCs 来源研究中, 鉴定出工业相关来源, 包括工业排放和工业用溶剂的用量, 贡献了约 51.26% 的 VOCs。基于观察的模型 (observation-based model, OBM) 直接从环境测量中导出 O_3 - NO_x -VOCs 化学特征^[9]。OBM 与基于排放的模型不同, 其基于观测到的 O_3 和 O_3 前体物的环境浓度来模拟 O_3 光化学生成和消耗, 避免模拟边界层动态和排放清单引起的不确定性^[10,11]。基于近些年大气污染情况来看, 从 VOCs 来源排放着手直接分析其对 O_3 的生成与影响的研究也十分必要。

本文利用 PMF 5.0 对南京工业区 2014 年 5 月 1 日~7 月 31 日和 6 月 1 日~7 月 16 日的观测到的 56 种 VOCs 进行来源分析, 模式确定的排放来源因子与实际观测物质进行对比, 了解南京工业区大气实际的 VOCs 组成和特点, 以及各来源对 VOCs 构成、浓度的贡献。利用 OBM 用于确定前体物对局地大气中 O_3 的影响, 分析 VOCs 来源对 O_3 生成的贡献, 并结合 PMF 解析结果做敏感性实验评估消减各来源对 O_3 的影响, 以期减少 O_3 浓度提供有效策略。

1 材料与与方法

1.1 采样时间与地点

本研究观测时间为 2014 年 5 月 1 日~7 月 31 日和 2015 年 6 月 1 日~7 月 16 日。考虑实际天气情况, 去除有降水天气的时间段。观测地址位于南京市浦口区南京信息工程大学气象楼楼顶 (32°12' N, 118°42' E) 海拔高度为 62 m。观测站点东边约 500 m 处为主干道宁六路, 以北 3~6 km 处有包括石油化工, 钢铁厂, 化工厂等工业区。观测站点位置符合中国气象局发布的《大气成分站选址要求》^[12], 观测站点能够反映典型城市工业区大气污染特点。观测点位置见图 1。

1.2 仪器及分析方法

VOCs 观测采用由德国 AMA 公司提供的集自动采样、分析、富集于一体的 GC5000 在线气相色谱

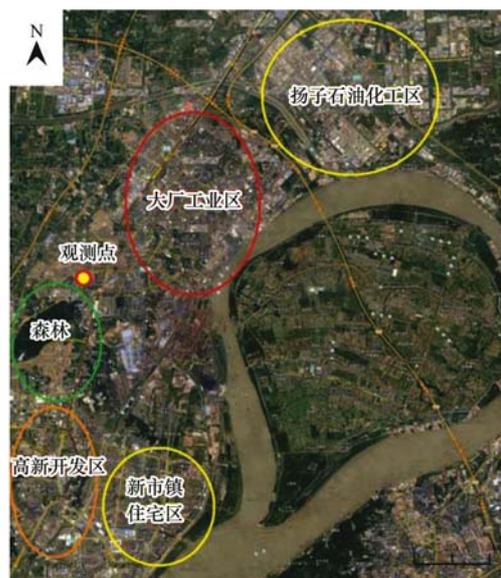


图 1 观测点的位置和附近环境

Fig. 1 Location of the observation site and its surroundings

谱仪。该系统主要包括 GC5000VOC (单级富集) 和 GC5000BTX (两级富集) 两台分析色谱仪, 可分别测量 $C_2 \sim C_6$ 的低沸点物种和 $C_4 \sim C_{12}$ 的高沸点物种, 检测器均为氢火焰离子化检测器 (FID)。测量原理: 环境空气样品通过采样经干燥后直接进入分析系统, 有机物在富集管的特殊材料中吸附解析后, 进入毛细管柱进行分离, 而后由 FID 检测有机物含量。仪器可检测 $C_2 \sim C_{12}$ 共计 56 种挥发性有机物, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和乙炔。系统时间分辨率为 1 h。仪器详细技术参数参见文献^[13]。

O_3 、 NO 的观测数据均采用美国赛默飞世尔科技公司生产的大气污染环境监测分析仪 (包括 49i 紫外发光 O_3 分析仪和 42i 化学发光 NO - NO_2 - NO_x 分析仪)。 O_3 分析仪的最低检测限为 $1.0 \times 10^{-9} \cdot \text{min}^{-1}$, 零漂 $< 1.0 \times 10^{-9} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$, 跨漂 $\pm 1\% \cdot (24 \text{ h})^{-1}$, $\pm 2\% \cdot (7 \text{ d})^{-1}$; NO - NO_2 - NO_x 分析仪的最低检测限为 $0.5 \times 10^{-9} \cdot \text{min}^{-1}$, 零漂 $< 0.5 \times 10^{-9} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$, 跨漂 $\pm 1\% \cdot (24 \text{ h})^{-1}$; 其中 NO - NO_2 - NO_x 分析仪; 动态气体标准仪 (Thermo 146i) 与零空气发生器 (Thermo model 111), 标准气体均采用中国国家级标准物质中心制作 (体积分数 56.8×10^{-6}), O_3 分析仪标定仪器为: 49i PS O_3 标定仪和零空气发生器 (Thermo model 111), 仪器采样的时间分辨率均为 5 min。为保证数据的有效性和可靠性, 观测期间 O_3 仪和 NO - NO_2 - NO_x 仪每周一次校准。仪器详细技术参数见文献^[14]。

常规气象数据来源于中国气象局综合观测培训实习基地, 距离观测点 1.5 km. 2014 年夏季观测期间平均温度为 22.61℃, 平均相对湿度为 83%, 平均风速为 1.7 m·s⁻¹. 2015 年夏季观测期间平均温度为 24.40℃, 平均相对湿度为 72%, 平均风速为 2.3 m·s⁻¹. 观测期间均挑选无明显降水天.

1.2.1 PMF 受体模式方法

PMF 由芬兰赫尔辛基大学的 Dr. Paatero 在 20 世纪 90 年代中期开发, 随着模式不断的发展, 该模式已广泛解决大气环境悬浮颗粒物及挥发性有机物的源解析方面^[15].

受体模型的目标是解决物种浓度和来源分布之间的化学物质平衡, 如公式(1)所示, 其中 p 为因子数量, 每个来源的物种分布的物质浓度为 f , g 为每个因素对每个样本贡献(见公式):

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

式中, e_{ij} 为每个样品/物种的残留. 模式详细介绍见文献[16].

解析结果的物质残差大部分在 -3.0 ~ 3.0 之间. 将信噪比在 2.0 ~ 3.0 之间的物质定义为弱(weak), 不确定度(UNC)扩大 3 倍, 降低计算权重. 信噪比小于 2.0 的物质定为差(bad), 模式计算不采用. 大于 3.0 的定为强(strong), 模式直接使用. 在 PMF 分析模型的不确定性分析中, 使用 20 个基准(base run)运行, 并选择最小的 Q 值所得的运行结果为基准运行的最终结果. 应用自助法运行(bootstrap runs)随机取 100 个样本及相关的 R 值为 0.6 来检测基准运行的不确定性和稳定性, 所有引导程序因子(bootstrapped factors)都与所判定因子达到 80% 符合. 同时应用 Fpeak 运行(-0.5, 0.5, 1.0, -1.0)所得结果中 dQ 均小于 5%, 验证基准运行结果中 Q (robust)值可以接受.

1.2.2 OBM 模型

OBM 使用 VOCs 的浓度、NO、CO 和 O₃, 以及作为给定位置的时间函数测量的气象数据作为基础计算的 O₃ 总量的光化学箱型模型的输入, 根据 Carbon-Bond IV 机制在白天进行化学生产. 温度、相对湿度插值为小时平均浓度. 模式中光解率计算取晴天观测的 UV-B 值为基准, 其他有云天(必须临近基准天)的 UV-B 值与之比较, 比值即为云覆盖比, 再将此云覆盖比代入模式. 其他参数设置详见文献[17]. 该模型还计算 O₃ 产生对前体化合物浓度变化的灵敏度, 即相对增量反应性(RIR). 由

于 O₃ 的生产与现场 O₃ 的浓度有关, 且前体的浓度与其排放量基本呈线性关系, 所以可以使用 RIR 来评估某个场地的 O₃ 浓度给定的减排量, 而无需详细了解排放. 其考虑了产生升高 O₃ 的每种前体的总体反应性[公式(2)]:

$$RIR^i(X) = \frac{P_{O_3-NO}^i(X) - P_{O_3-NO}^i(X - \Delta X) / P_{O_3-NO}^i(X)}{\Delta S(X) / S(X)} \quad (2)$$

式中, $S(X)$ 表示物质 X 的测量浓度; ΔX 是由假设变化 $\Delta S(X)$ 引起的 X 浓度的变化; $P_{O_3-NO}^i(X)$ 表示 O₃ 形成潜势, 评估净 O₃ 形成和 NO 消耗, 上标 i 表示特定的观测站点.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 的特征

观测期间测定了 56 个 VOCs (C₂ ~ C₁₂), 2014 年和 2015 年 VOCs 浓度平均值分别为 $36.47 \times 10^{-9} \pm 33.44 \times 10^{-9}$ 和 $34.69 \times 10^{-9} \pm 34.08 \times 10^{-9}$. 2014 年 5 月 1 日 ~ 7 月 31 日期间烷烃、烯烃、芳烃和炔烃的浓度分别占总浓度的 46.07%、16.27%、25.54% 和 12.12%. 2015 年 6 月 1 日 ~ 7 月 16 日烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的浓度分别占总浓度的 49.19%、18.23%、25.25% 和 7.33%. 两个观测时段物质浓度相近, 烷烃浓度最高.

如表 1, 在 2014 年的 29 个烷烃成分中, 乙烷的浓度最高, 其次是丙烷. 这两种烷烃占总烷烃浓度的 45.65%. 16 种烯烃成分含量最高的乙烯浓度占总烯烃的 58.79%. 芳烃中苯和甲苯的浓度最高, 这两个成分占有所有芳烃总浓度的 44.10%. 2015 年浓度最高水平的乙烷, 其次是乙烯、丙烷、乙炔、甲苯和苯. 与其他城市相比, 南京工业区的 VOCs 总体浓度与上海 (32.4×10^{-9})^[18] 工业厂(冶炼厂、钢铁厂)和化工厂周边产量相似. 但 VOCs 浓度高于武汉 ($23.3 \times 10^{-9} \pm 0.5 \times 10^{-9}$)^[19]. 乙烯 ($5.2 \times 10^{-9} \pm 0.2 \times 10^{-9}$)、乙炔 ($3.3 \times 10^{-9} \pm 0.2 \times 10^{-9}$) 和甲苯 ($2.0 \times 10^{-9} \pm 0.1 \times 10^{-9}$) 在武汉浓度均较高, 占总 VOCs 的 40.7% \pm 0.3%^[18]. VOCs 组成和浓度主要受局地排放的影响, 导致不同地区的不同特征.

BTEX(苯、甲苯、乙苯和二甲苯)的浓度比的变化能够了解各种来源对环境 BTEX 浓度的影响^[20-22]. 文中比较了甲苯/苯(T/B)、二甲苯/苯(X/B)和苯/二甲苯(B/X), 见图 2, 在统计过程中 P 值小于 0.01, 检验结果显著.

表 1 南京工业区采样点的 VOCs 浓度 $\times 10^{-9}$ Table 1 VOCs concentration at the sampling point in the Nanjing industrial zone $\times 10^{-9}$

类别	物质	2014 年	2015 年	检测线
烷烃	乙烷	4.61 \pm 3.27	3.86 \pm 2.06	0.08
	丙烷	3.06 \pm 1.75	3.17 \pm 1.72	0.04
	异丁烷	1.34 \pm 0.88	1.19 \pm 0.82	0.03
	正丁烷	1.79 \pm 1.38	1.9 \pm 1.45	0.03
	环戊烷	0.1 \pm 0.08	0.11 \pm 0.14	0.02
	异戊烷	1.29 \pm 1.17	1.06 \pm 0.96	0.02
	正戊烷	0.84 \pm 0.84	0.73 \pm 0.73	0.02
	甲基环戊烷	0.13 \pm 0.12	0.13 \pm 0.14	0.04
	2,3-二甲基丁烷	0.30 \pm 0.75	0.29 \pm 0.83	0.03
	2-甲基戊烷	0.24 \pm 0.21	0.27 \pm 0.29	0.03
	2,4-二甲基戊烷	0.06 \pm 0.04	0.06 \pm 0.06	0.03
	2,2-二甲基丁烷	0.05 \pm 0.07	0.04 \pm 0.06	0.04
	3-甲基戊烷	0.24 \pm 0.25	0.34 \pm 0.45	0.04
	正己烷	0.38 \pm 0.37	0.58 \pm 0.80	0.04
	环己烷	0.57 \pm 1.73	0.47 \pm 1.23	0.04
	2-甲基己烷	0.13 \pm 0.11	0.13 \pm 0.15	0.03
	3-甲基己烷	0.04 \pm 0.04	0.04 \pm 0.05	0.03
	2,3-二甲基戊烷	0.15 \pm 0.13	0.15 \pm 0.16	0.03
	2,2,4-三甲基戊烷	0.03 \pm 0.06	0.03 \pm 0.05	0.03
	正庚烷	0.23 \pm 0.37	0.15 \pm 0.15	0.03
	甲基环己烷	0.10 \pm 0.09	0.09 \pm 0.08	0.03
	2,3,4-三甲基戊烷	0.02 \pm 0.05	0.03 \pm 0.06	0.02
	2-甲基庚烷	0.52 \pm 1.27	0.29 \pm 0.67	0.02
	3-甲基庚烷	0.04 \pm 0.07	0.03 \pm 0.06	0.02
	正辛烷	0.24 \pm 0.28	0.13 \pm 0.18	0.02
	正壬烷	0.04 \pm 0.07	0.03 \pm 0.07	0.02
	正十一烷	0.06 \pm 0.06	1.60 \pm 1.70	0.02
	正十二烷	0.12 \pm 0.06	0.14 \pm 0.06	0.03
	正丙苯	0.07 \pm 0.08	0.06 \pm 0.06	0.06
	烯烃	乙烯	3.62 \pm 3.27	3.39 \pm 3.53
丙烯		1.38 \pm 2.11	1.69 \pm 2.46	0.03
反-2-丁烯		0.07 \pm 0.09	0.05 \pm 0.07	0.02
1-丁烯		0.18 \pm 0.13	0.42 \pm 0.35	0.02
顺-2-丁烯		0.09 \pm 0.24	0.06 \pm 0.19	0.03
反-2-戊烯		0.03 \pm 0.05	0.03 \pm 0.03	0.03
1-戊烯		0.04 \pm 0.05	0.06 \pm 0.07	0.03
顺-2-戊烯		0.02 \pm 0.03	0.03 \pm 0.04	0.03
异戊二烯		0.36 \pm 0.39	0.59 \pm 0.88	0.02
1-己烯		0.02 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.04
炔烃		乙炔	4.42 \pm 2.2	2.54 \pm 1.44
芳香烃	苯	2.53 \pm 3.56	2.47 \pm 4.47	0.03
	甲苯	2.44 \pm 2.67	2.54 \pm 2.57	0.03
	乙苯	1.63 \pm 1.19	1.43 \pm 0.93	0.02
	间/对二甲苯	0.53 \pm 0.45	0.53 \pm 0.41	0.02
	苯乙烯	0.19 \pm 0.23	0.13 \pm 0.17	0.02
	邻二甲苯	0.37 \pm 0.28	0.38 \pm 0.29	0.02
	异丙基苯	0.1 \pm 0.09	0.06 \pm 0.06	0.02
	正丙苯	0.08 \pm 0.11	0.04 \pm 0.04	0.02
	对乙基甲苯	0.3 \pm 0.21	0.23 \pm 0.12	0.04
	间乙基甲苯	0.06 \pm 0.13	0.06 \pm 0.06	0.04
	1,3,5-三甲基苯	0.08 \pm 0.07	0.05 \pm 0.04	0.03
	邻乙基甲苯	0.13 \pm 0.13	0.1 \pm 0.11	0.02
	1,2,4-三甲基苯	0.71 \pm 0.92	0.59 \pm 0.41	0.12
	1,2,3-三甲基苯	0.05 \pm 0.03	0.05 \pm 0.03	0.02
	间二乙基苯	0.05 \pm 0.04	0.04 \pm 0.04	0.02
对二乙基苯	0.09 \pm 0.05	0.07 \pm 0.04	0.02	
总和		36.36 \pm 34.44	34.69 \pm 34.08	

苯和甲苯的大气寿命分别为 9.4 h 和 1.9 d^[2]. 较高的 T/B 值意味着 BTEX 的质量浓度可能受石油化工行业的影响^[21]. 在本研究中, T/B 值分别为 0.33 和 0.19, 观察期间苯和甲苯之间的相关性较低, 意味着车辆排放不是苯和甲苯的唯一来源, BTEX 化合物的浓度可能受到任何受监测区域的其他排放源的影响, 如当地工商业中心的活

动或绿地的位置^[22-24]. 如图 2(b), 二甲苯和乙苯之间相关性较好, 两种物种之间具有良好的同源性. 二甲苯和乙苯的相关系数均大于 0.80, 意味着两种物质可能来自油漆, 油墨, 密封胶, 清漆的溶剂排放^[18]. 如图 2(c), 2014 年和 2015 年夏季, B/X 相关性较差表明二甲苯和苯可能来自不同的来源.

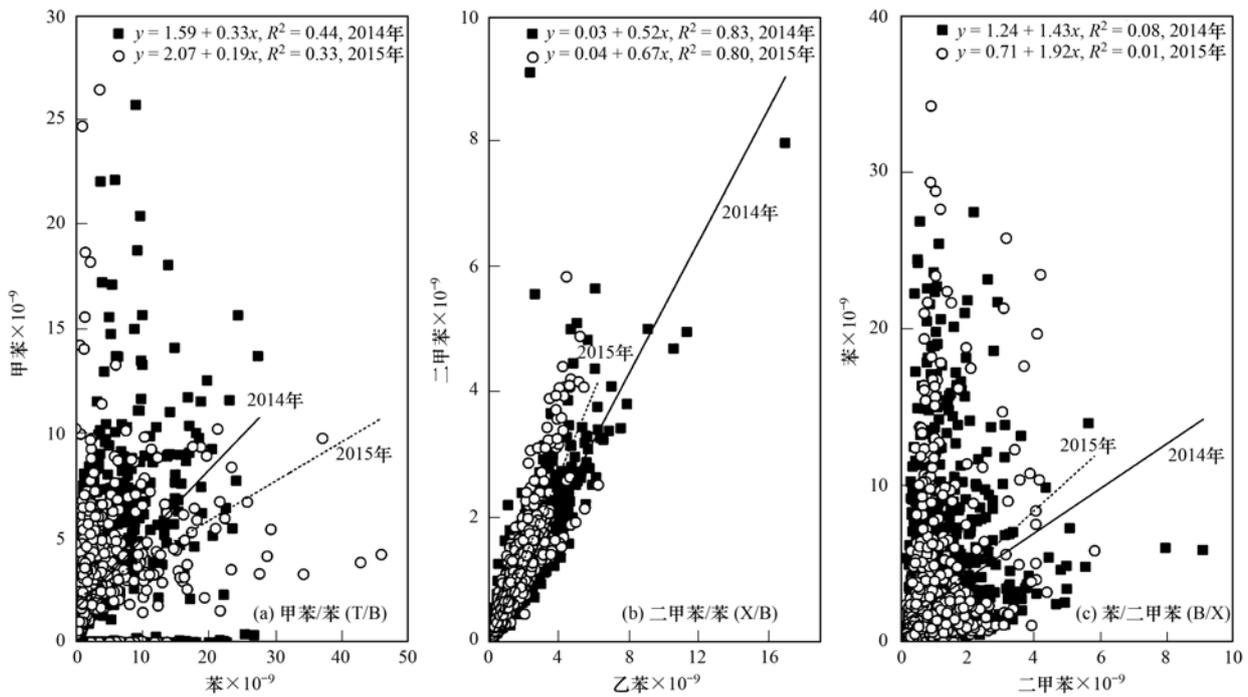


图 2 南京工业区 BTEX 相关系数

Fig. 2 Correlation coefficients between BTEX values in 2014 and 2015 in the industrial zone of Nanjing

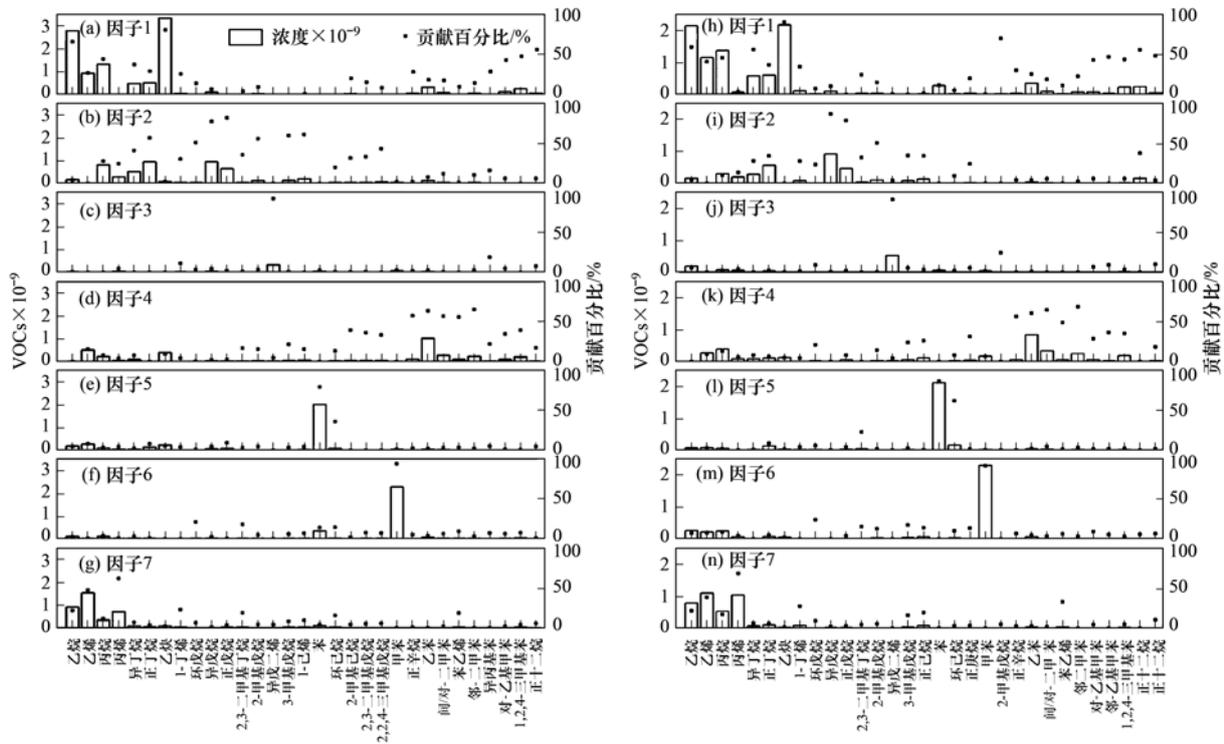
2.2 PMF 受体模型源解析

图 3 介绍了两个观测时段来源和相应主要示踪剂的组成和含量, 解释了每个来源对特定 VOCs 的贡献. PMF 确定了 7 种源类别 2014 年与 2015 年夏季源排放基本一致, 其中包括车辆排放、LPG 排放、生物源排放、家具制造业、化工业、化学涂料行业、化学材料工业排放源. 因子 1 的特点是高比例的乙烷、乙烯、丙烷和乙炔, 同时 $C_3 \sim C_4$ 烷烃的存在, 表明它与车辆排放有关, 乙烷、乙烯、丙烷和乙炔表现出良好的示踪剂^[24]. 因此判断因子 1 代表车辆排放. 因子 2 的特征是异丁烷和正丁烷的百分比高, 占物质总浓度的 70.86% ~ 90.60%, 这是液化石油气的典型示踪剂^[25,26], 同时 $C_4 \sim C_6$ 烷烃和烯烃的含量较高, 因子 2 可以定义为 LPG 排放. 因子 3 主要示踪物为异戊二烯, 2014 年和 2015 年平均分别为 0.34×10^{-9} 和 0.53×10^{-9} , 这是生物源性排放的示踪物^[13,18]. 两个观测时段中超过 70.29% 的乙苯归因于因子 4, 它还含有高百分比的

二甲苯和苯乙烯. 这些物质可能来自用于建筑和装饰的涂料、油墨、密封胶、清漆和稀释剂的溶剂排放^[2,27], 主要用于家具制造业. 因此这个来源可以被认定为家具制造业排放. 因子 5 与苯和环己烷的比例较高, 占两物质总浓度的 78.95% ~ 91.15% 和 35.90% ~ 61.82%, 苯和环己烷目前的用途包括在制造各种塑料、树脂和洗涤剂、农药和药物的合成^[28]. 考虑抽样地点位于化工厂 (特别是扬子石化等) 附近的郊区, 如图 1 所示, 这个来源可以被认定为化学工业排放, 生产精密化工产品如粘合剂、密封胶、杀菌剂、染料. 因子 6 与甲苯的高比例相关, 浓度分别占甲苯总浓度是 92.28% 和 92.48%. 甲苯作为原油的一部分, 并在石油炼制和焦炉作业中生产. 它用于家用气溶胶、稀释剂、防锈剂、粘合剂和溶剂型清洁剂^[6]. 甲苯也用于印刷操作、皮革鞣制和化学过程. 考虑到周围环境和源解析的结果, 甲苯很可能被用作油漆和油漆稀释剂、防锈剂、粘合剂等生产过程中的原料. 因此, 这一来源

可以被认定为化学涂料行业. 在因子 7 中, 提出了高比例的乙烷、乙烯和丙烯. 此外, 苯乙烯也从工业源排放^[29]. 丙烯和乙烯被广泛用于制造有机化

学品的行业^[30], 同时因子 7 与低百分比的乙炔相关, 基本上不存在于排放源的燃烧过程中, 因子 7 被定义为化学材料工业.



(a) ~ (g) 2014 年; (h) ~ (n) 2015 年
图 3 各排放源对 VOCs 的浓度和贡献百分比

Fig. 3 Percentage of VOCs concentration and contribution from each source

图 4 分别显示了 2014 年夏季和 2015 年夏季的来源贡献百分比. 在分析中, 车辆排放占总浓度的 34.77% 和 34.64%, 化工材料业 (12.87% ~ 14.21%) 与 LPG (13.10% ~ 17.38%) 在南京工业区贡献量较高. 两年夏季各个来源排放占比均较为稳定, 与车辆相关的排放源: 汽车尾气和 LPG 解释了本地区总 VOCs 贡献的近一半的 VOCs.

平衡(CMB)受体模型方法评估 VOCs 来源分配的情况, 液体汽油、汽油车尾气和汽油蒸气在美国超过 20 个城市地区贡献超过 50% 的 VOCs. Choi 等^[32]提到确定 6 种可能的源类别, 其中汽油废气, 汽油和液化汽油等汽油相关类排放占 VOCs 总浓度的一半以上. 在长江三角洲地区, 在武汉, Lyu 等^[19]使用 PMF 模型, 建立了汽车排气(27.8% ± 0.9%)是 VOCs 的主要贡献者. 本文观测点南京工业区化工

对比其他地区, 如 Watson 等^[31]通过化学质量

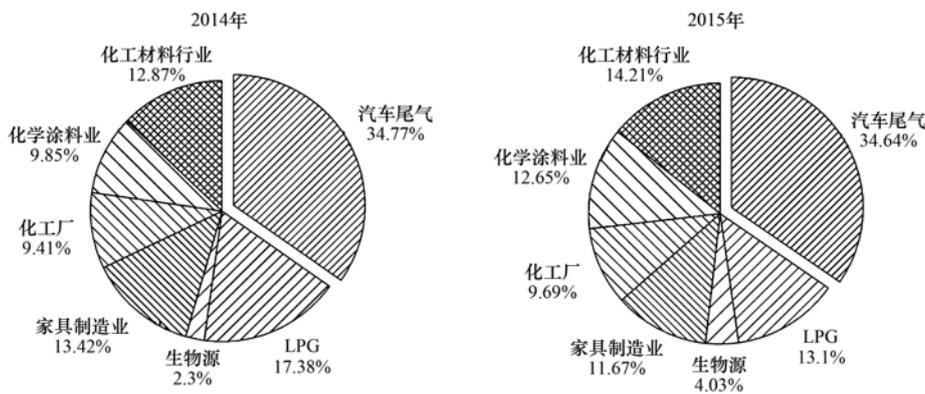


图 4 各来源对烷烃、烯烃、芳香烃物质贡献率

Fig. 4 Source contribution rate of alkanes, alkenes, and aromatic hydrocarbon

类排放明显种类较多。

2.3 OBM 模拟

由 OBM 计算的 RIR 仅与本地生产的 O_3 有关。一般情况下, 在污染发生期间出现在给定地点的 O_3 是由于局部光化学产生的 O_3 加上其他地方生产的 O_3 的运输。在实际条件下选择采样风小于 $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 样本可以减少远距离传输造成的误差。样本选取当天 O_3 最高的小时平均浓度超过 80×10^{-9} 的天, 共抽取了 17 d。温度范围为 $19.0 \sim 31.5^\circ\text{C}$, 平均风速分别为 $2.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

图 5 显示南京工业区观察到的 O_3 和 OBM 模拟的 O_3 平均日变化。该模型模拟了 O_3 的趋势, 早晨开始增加, 下午达到最大值, 晚上下降到较低水平。观测值通常高于模拟值, 这种差异可能是 OBM 模型不考虑水平和垂直运输的过程, 影响了空气污染物的浓度, O_3 净产量可能会被低估。

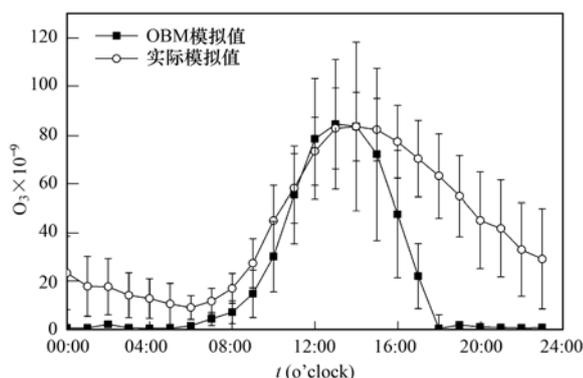


图 5 南京工业区 OBM 模拟的 O_3 和实际观测的 O_3 浓度平均日变化

Fig. 5 Diurnal variation of O_3 in the OBM model and observed O_3 concentrations of the Nanjing Industrial Zone

O_3 与前体物之间的相互影响对于理解本地 O_3 过程至关重要。确定一个区域是否受到 NO_x 控制或 VOCs 控制是有效控制 O_3 的重要一步^[2,14]。如图 6 所示, 消减 VOCs 时 RIR 是负值, 表明观测点的 O_3 形成受到 VOCs 的控制与影响, 与该地区其他研究结果一致^[6,13]。因此, 观测点的 O_3 形成受到 VOCs 的控制与影响, 控制 VOCs 浓度将比控制 NO 更有效。

进一步研究各类 VOCs 和 NO 在控制 O_3 形成中的重要性, 图 6 中对 4 类 VOCs 和 NO 切割的不同情况下的 RIR 变化的灵敏度进行评价。保证其他测量参数不变的情况下, 通过将测量的 VOCs 和 NO 的原始量减少 20%、40%、60% 和 80% 进行敏感性实验。图 6 显示不同消减情景下每类 VOCs 物

种和 NO 的平均 RIR 值。烯烃和芳香烃的活性较高^[32,33], 呈现较高的 RIR 值。不同 VOCs 减少情景下, 每种物种的 RIR 值有所不同, RIR 值最高的情况各不相同。 O_3 的生成与其前体物的浓度具有非线性关系。当烯烃和芳香烃分别被消减 80% 时 RIR 最高, 表明烯烃和芳香烃消减 80% 时控制 O_3 将是最有效的。

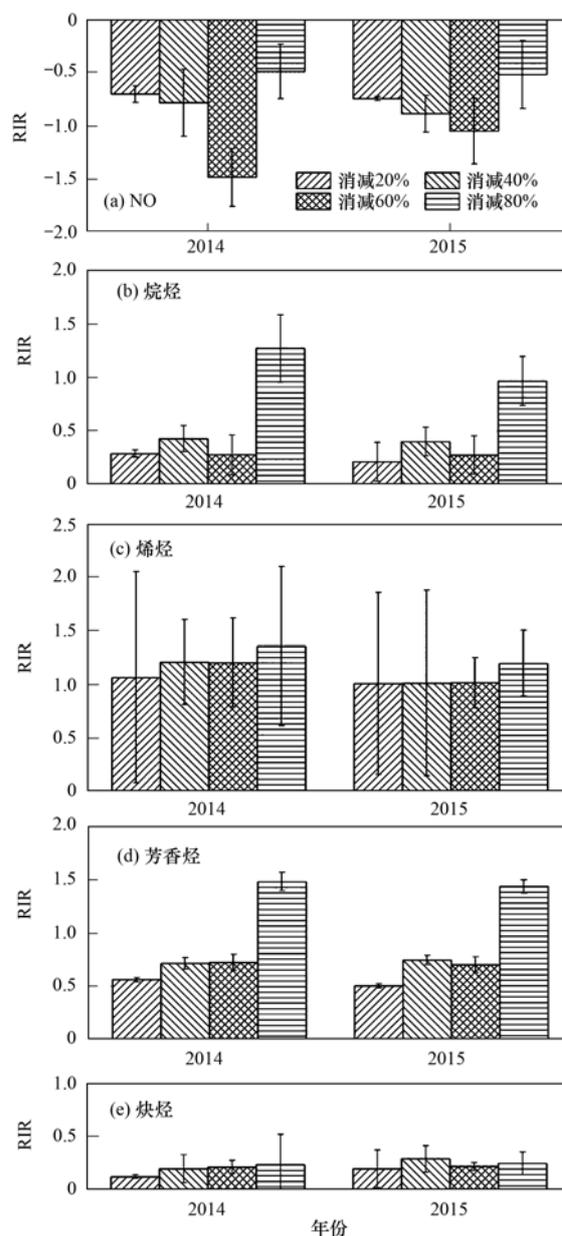


图 6 OBM 模拟四类 VOCs 的 RIR 值

Fig. 6 RIR values of NO and each VOC species under different scenarios

为研究 VOCs 来源对局地 O_3 产生的影响, 结合 PMF 解析出 VOCs 来源的平均 RIR 值。图 7 显示不同 VOCs 源的平均 RIR 值。通过将测量的 VOCs 源的原始量减少 20%、40%、60%、80% 和 100%

进行模拟. 2014 年与 2015 年夏季在 OBM 中模拟结果基本近似, 汽车尾气, 生物排放, LPG 和家具制造业具有较高的 RIR 值. 如前文所述, O_3 前体物与 O_3 浓度的变化是非线性的. 如图 7 所示, 每个来源最高 RIR 值出现的情况不同, 表明每个源都有不同的 VOCs 减少百分比. 原因是 VOCs 组成和它们的光化学反应性的差异导致生成 O_3 的能力不同^[34].

例如, 当汽车尾气量减少 80% 的 VOCs (1.01 ~ 1.11) 时, RIR 是最高的, 表明当汽车尾气的 VOCs 物排放量减少 80% 时, 控制 O_3 将是最有效的. 类似地, 在单独消减排放源总量, 如: LPG (0.74 ~ 0.82) 减少 40%、生物源排放量 (0.34 ~ 0.42) 减少 80% 和家具制造业 (0.32 ~ 0.49) 减少 40% 时均有较好的作用.

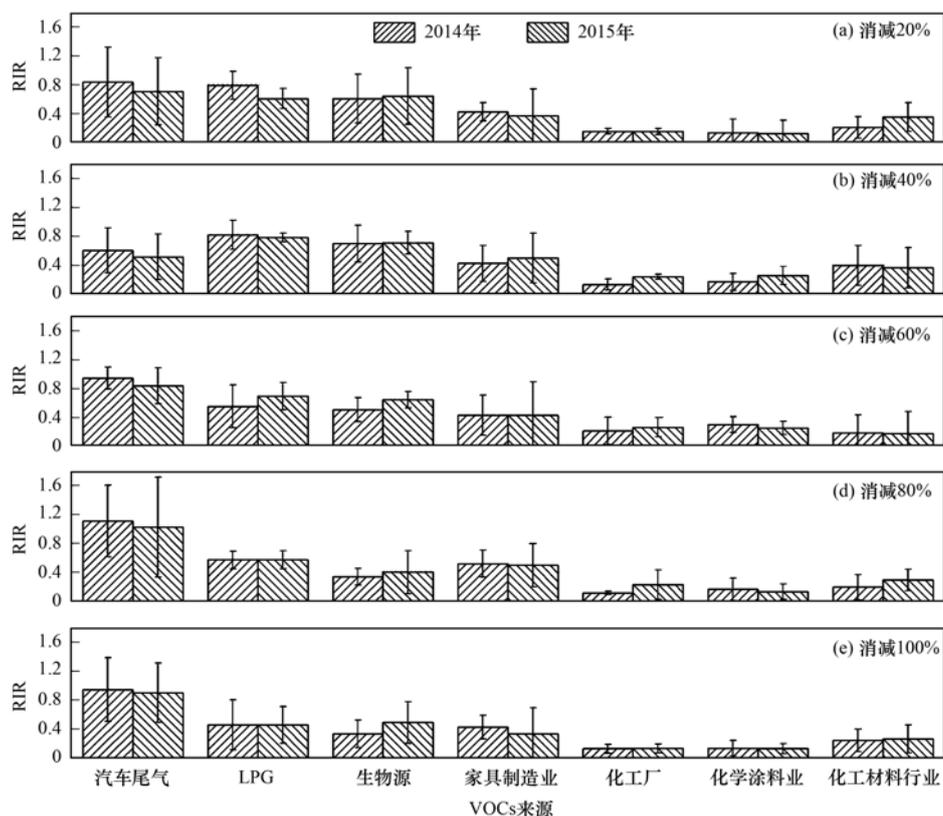


图7 OBM 模拟消减不同 VOCs 来源浓度下的 RIR 值

Fig. 7 Presents the average RIR values of different VOCs sources under different scenarios in OBM simulation

3 结论

(1) 观测期间 VOCs 浓度平均分别为 $(36.47 \pm 33.44) \times 10^{-9}$ (2014 年) 和 $(34.69 \pm 34.08) \times 10^{-9}$ (2015 年), 烷烃占比最高 (46.07% ~ 49.19%). 乙烷, 乙烯, 丙烷在南京工业区浓度较高. BTEX 比值反映出受到了除交通排放的影响外的工业区油污和溶剂挥发的影响.

(2) 来源解析中 PMF 确定了 7 种源类别, 其中包括汽车尾气, LPG 排放, 生物源排放, 家具制造业, 化工业, 化学涂料行业, 化学材料工业排放源. 汽车尾气 (34.77% ~ 34.64%), 化工材料业 (12.87% ~ 14.21%) 与 LPG (13.10% ~ 17.38%) 贡献量较高.

(3) 结合 PMF 模型和 OBM 研究南京工业区

VOCs 来源对局地 O_3 的贡献. 烯烃和芳烃的排放量减少 80% 时 RIR 最高, 控制 O_3 将是最有效的. 当汽车尾气的 VOCs 物排放量减少 80% 时, 控制 O_3 将是最有效的. 同时在消减 40%、80% 和 40% 的情景下, LPG (0.74 ~ 0.82), 生物源排放量 (0.34 ~ 0.42) 和家具制造业 (0.32 ~ 0.49) 时消减 O_3 均有较好的作用.

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 75-721.
- [2] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [3] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 2933-2942.
Li Y Y, Zhu B, An J L, et al. Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. Environmental Science, 2013, 34(8): 2933-2942.
- [4] Qiu K Q, Yang L X, Lin J M, et al. Historical industrial

- emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **86**: 102-112.
- [5] National Research Council. Risk assessment in the federal government: managing the process [M]. Washington, DC: National Academy Press, 1983.
- [6] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **176-177**: 64-74.
- [7] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source Apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (12): 4348-4353.
- [8] 邵平, 安俊琳, 杨辉, 等. 南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征 [J]. *环境科学*, 2014, **35** (11): 4031-4043.
- Shao P, An J L, Yang H, *et al.* Variation characteristics of surface ozone and its precursors during summertime in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (11): 4031-4043.
- [9] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** (12): 1821-1845.
- [10] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, *et al.* Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159** (10): 2310-2319.
- [11] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Policy*, 2014, **38**: 180-191.
- [12] QX/T 174-2012 大气成分站选址要求 [S].
- [13] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [14] 王俊秀, 安俊琳, 邵平, 等. 南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (6): 2256-2263.
- Wang J X, An J L, Shao P, *et al.* Characteristic study on the "weekend effect" of atmospheric O₃ in northern Suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (6): 2256-2263.
- [15] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [Z]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [16] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (1): 1-12.
- Zhang Y X, An J L, Lin X, *et al.* Source Apportionment of volatile organic compounds and health assessment of benzene series in northern suburb of Nanjing in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (1): 1-12.
- [17] Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, **45** (3): 161-180.
- [18] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (38): 5005-5014.
- [19] Lyu X P, Chen N, Guo H, *et al.* Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 200-209.
- [20] Liu K K, Zhang C L, Cheng Y, *et al.* Serious BTEX pollution in rural area of the North China Plain during winter season [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **30**: 186-190.
- [21] Li L, Li H, Zhang X M, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26** (1): 214-223.
- [22] Marć M, Bielawska M, Simeonov V, *et al.* The effect of anthropogenic activity on BTEX, NO₂, SO₂, and CO concentrations in urban air of the spa city of Sopot and medium-industrialized city of Tczew located in North Poland [J]. *Environmental Research*, 2016, **147**: 513-524.
- [23] Giang N T H, Oanh N T K. Roadside levels and traffic emission rates of PM_{2.5} and BTEX in Ho Chi Minh City, Vietnam [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **94**: 806-816.
- [24] Zalel A, Yuval, Broday D M. Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156** (2): 553-562.
- [25] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39** (32): 5979-5990.
- [26] Shao P, An J, Xin J, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **176-177**: 64-74.
- [27] Wu F, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **347**: 548-549.
- [28] HSDB. Hazardous Substances Data Bank. National library of medicine [J]. Denver, CO: Micromedex, Inc., 1995.
- [29] Hodgson A T, Levin H. Classification of measured indoor volatile organic compounds based on noncancer health and comfort considerations [J]. *Landolt-Börnstein-Group II Molecules and Radicals*, 2003, **210** (7): 529-529.
- [30] Guo H, So K L, Simpson K L S J, *et al.* C₁-C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41** (7): 1456-1472.
- [31] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** (9): 1567-1584.
- [32] Choi Y J, Ehrman S H. Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (5): 775-791.
- [33] Zhang J, Wang T, Chameides W L, *et al.* Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2007, **7** (2): 557-573.
- [34] Yuan B, Shao M, de Gouw J, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban air; How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117** (D24): D24302.

CONTENTS

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