

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6  
第41卷 第6期

目次

|                                                            |                                                                |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源 .....                        | 林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)                               |
| 南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析 .....                             | 杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)                                       |
| 西安市PM <sub>2.5</sub> 中水溶性离子的季节变化特征 .....                   | 黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)                                      |
| 新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响 .....                         | 刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536) |
| 长秋季生物物质燃烧对PM <sub>2.5</sub> 中WSOC吸光性的影响 .....              | 孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)                                  |
| 2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源 .....                       | 王倩 (2555)                                                      |
| 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 .....                             | 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)                                           |
| 郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析 .....                         | 任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)                       |
| 上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献 .....                            | 韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)                              |
| 北京市餐饮业大气污染物排放特征 .....                                      | 孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)               |
| 北京市农业机械排放因子与排放清单 .....                                     | 王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)                                            |
| 北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化 .....                                     | 李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)                                 |
| 基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析 .....               | 张颖蕾, 崔希民 (2617)                                                |
| 环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟 .....                             | 张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)                                |
| 岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析 .....                        | 周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)           |
| “河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析 .....                                 | 李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)                                           |
| 伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价 .....                            | 姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)                                  |
| 典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析 .....                                   | 赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)                               |
| 沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响 .....                       | 陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)                      |
| 丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素 .....                           | 李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)                          |
| 胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用 .....                                | 王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)                         |
| 不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较 .....                           | 桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)                              |
| 过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用 .....                               | 张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)                    |
| 基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例 .....                     | 王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)                                       |
| 不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径 .....                             | 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)                                    |
| 高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5 .....                     | 李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)                               |
| Fe-cyclam/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系催化降解罗丹明B机制 ..... | 余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)                                  |
| 微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO <sub>2</sub> -NTs为光阳极 .....       | 卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)                         |
| 缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性 .....                            | 陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)                          |
| HRT对改良式A <sup>2</sup> /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响 .....               | 赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)                            |
| 重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化 .....                      | 孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)                                   |
| 异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响 .....                        | 王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)                                   |
| 火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替 .....                       | 薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)                   |
| 游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响 .....                                | 沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)                                            |
| 死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰 .....                      | 苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)                              |
| 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价 .....                                 | 陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)                                        |
| 土壤环境质量预警体系构建与应用 .....                                      | 李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)                             |
| 不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系 .....                   | 毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)                                   |
| 长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征 .....                            | 宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)                        |
| 生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响 .....                        | 黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)                                             |
| 基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价 .....                        | 肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)                    |
| 重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素 .....                               | 胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)                          |
| 新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果 .....                               | 陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)                  |
| 三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征 .....                        | 李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)                                 |
| 滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布 .....                                | 张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)                  |
| 模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响 .....                                   | 王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)                        |
| 水肥气耦合对温室番茄土壤N <sub>2</sub> O排放及番茄产量的影响 .....               | 商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)                          |
| 矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用 .....                               | 尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)                                    |
| 海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价 .....                   | 汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)                                  |
| 春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析 .....                           | 贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)                                  |
| 热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估 .....                            | 蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)                                  |
| 长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年) .....                       | 蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)                                 |
| 《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)     |                                                                |

# 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析

任义君<sup>1</sup>, 马双良<sup>2</sup>, 王思维<sup>2</sup>, 于世杰<sup>1</sup>, 李一丹<sup>1</sup>, 张瑞芹<sup>1\*</sup>, 尹沙沙<sup>1</sup>

(1. 郑州大学化学学院, 环境科学研究院, 郑州 450001; 2. 河南省环境监测中心, 郑州 450003)

**摘要:** 利用 GC5000 在线气相色谱仪于 2018 年 4 月 15 日~5 月 15 日对郑州市城区环境大气挥发性有机物 (VOCs) 进行监测, 开展其污染特征、臭氧生成潜势 (OFP) 和来源解析研究. 结果表明, 监测期间, 郑州市春季 VOCs 平均体积分数为  $40.26 \times 10^{-9}$ , 非污染日和污染日 VOCs 平均体积分数分别为  $35.82 \times 10^{-9}$  和  $44.12 \times 10^{-9}$ , 污染日相较非污染日增长 23%; VOCs 物种对 OFP 的贡献表现为烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃; 源解析结果显示监测期间郑州市 VOCs 主要来源是 LPG 源 (66.05%)、机动车源 (47.39%)、工业溶剂源 (37.51%)、燃烧源 (37.80%) 和植物排放源 (11.25%), 且污染日的 LPG 源和植物排放源的贡献率较非污染日增长 22.92% 和 68.50%.

**关键词:** 春季; 臭氧; 挥发性有机物 (VOCs); 臭氧生成潜势 (OFP); 正交矩阵因子分解 (PMF)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2577-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201911081

## Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou

REN Yi-jun<sup>1</sup>, MA Shuang-liang<sup>2</sup>, WANG Si-wei<sup>2</sup>, YU Shi-jie<sup>1</sup>, LI Yi-dan<sup>1</sup>, ZHANG Rui-qin<sup>1\*</sup>, YIN Sha-sha<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Environmental Monitoring Center of Henan Province, Zhengzhou 450003, China)

**Abstract:** Ambient volatile organic compounds (VOCs) were determined by GC 5000 online gas chromatography in the urban site of Zhengzhou from April 15 to May 15, 2018. Based on chemical composition analysis, in this study, the concentrations, ozone formation potential (OFP), and source apportionment were studied. The results show that the averaged volume fraction of VOCs in Zhengzhou during spring was  $40.26 \times 10^{-9}$ , which was 23% higher on polluted days ( $44.12 \times 10^{-9}$ ) than on non-polluted days ( $35.82 \times 10^{-9}$ ). The contribution of VOC species to OFP was in the order: alkenes > aromatics > alkanes > alkyne. The five factors identified by the PMF model were liquefied petroleum gas (LPG) volatilization sources (66.05%), motor vehicle exhaust sources (47.39%), industrial solvent sources (37.51%), fuel combustion sources (37.80%), and biogenic sources (11.25%). The contributions of LPG volatilization sources and biogenic sources on polluted days were higher by 22.92% and 68.50% than on non-polluted days, respectively.

**Key words:** spring; ozone; volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); positive matrix factorization (PMF)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是大气中普遍存在的一类有机污染物<sup>[1]</sup>, VOCs 来源复杂, 种类丰富, 且多具有毒性和致癌致畸性<sup>[2~4]</sup>, 它具有较强的光化学反应活性, 可以与氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 反应生成臭氧 (O<sub>3</sub>), 是光化学烟雾的重要前体物<sup>[5~7]</sup>. 大气 O<sub>3</sub> 污染防治的关键在于降低前体物的排放, 因此研究 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 的来源是控制环境污染的首要步骤. 大气中 NO<sub>x</sub> 主要来自燃烧过程, 而 VOCs 除受到燃烧排放的影响, 还受到汽油挥发、溶剂涂料使用、机动车排放、植被排放等的影响<sup>[8]</sup>. 因此, VOCs 作为 O<sub>3</sub> 污染的重要前体物得到了广泛的关注<sup>[9]</sup>.

李斌等<sup>[10]</sup>、蔡长杰等<sup>[11]</sup>和徐慧等<sup>[12]</sup>分别对北京市春夏季、上海中心城区和厦门冬春季进行了 VOCs 组成特征的研究, 北京市共检测出 80 种

VOCs, 包括烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃卤代烃、含氧烃和杂环化合物, 其中卤代烃种类最多; 上海中心城区的 VOCs 组成成分具体表现出烷烃 > 芳香烃 > 烯烃; 厦门冬春季城区和郊区大气中 VOCs 的平均体积分数分别为  $24.88 \times 10^{-9}$  和  $11.27 \times 10^{-9}$ , 且均表现为烷烃 > 芳香烃 > 烯烃. 杨笑笑等<sup>[13]</sup>、刘芮伶等<sup>[14]</sup>和崔虎雄等<sup>[15]</sup>的研究显示, 烷烃虽然浓度占比大, 但是其大气化学活性不强, 臭氧生成潜势较低, 烯烃和芳香烃由于其化学活性强, 臭氧生成潜势较大. Baudic 等<sup>[16]</sup>、Bari 等<sup>[17]</sup>和 Lau 等<sup>[18]</sup>分别对巴黎、阿尔伯特省卡尔加里市中心、香港的 VOCs 来源进行解析发现, 道路交通排放是巴黎 VOCs 的主要

收稿日期: 2019-11-11; 修订日期: 2020-01-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212403)

作者简介: 任义君 (1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: ryjxiwaer@163.com

\* 通信作者, E-mail: rqzhang@zzu.edu.cn

来源,机动车尾气和挥发源贡献总和占 TVOC 总量的四分之一;阿尔伯塔省卡尔加里市中心大气 VOCs 受工业排放源、商业/住宅燃料燃烧和交通源影响较大;香港地区 VOCs 来源确定为 9 个因子,其中车辆排放、船舶废气和 LPG 排放是主要来源.此外,我国天津<sup>[19]</sup>、广州<sup>[20]</sup>和太原<sup>[21]</sup>等地陆续做了 VOCs 的来源解析.

郑州市是河南省省会城市,是中国中部地区重要的中心城市之一,也是国家重要的综合交通枢纽.随着经济的高速发展和城市化进程的加快,近几年来大气污染事件频发, $O_3$  已经成为郑州市除  $PM_{2.5}$  以外的第二大污染物,因此迫切需要对郑州市的  $O_3$  污染问题进行研究.分析郑州地区 VOCs 的组成和来源有助于深入了解本地  $O_3$  污染问题的影响因素,从而针对性地制定有效的管控措施.

本研究选取了 2018 年 4 月 15 日~5 月 14 日郑州市城区环境空气 VOCs 的连续在线监测数据.开展本站点春季污染过程 VOCs 的时间变化特征和组分特征的研究,同时评估其臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)和利用正交矩阵因子模型(positive matrix factorization, PMF)对 VOCs 进行来源解析,以期为郑州市春季大气环境 VOCs 和  $O_3$  污染管控提供科学支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 监测地点及时间

VOCs 监测点位于郑州市金水区东明路与金水路交叉口向南 150 m 路西河南省监测中心站(如图 1).周边配有医院、住宅和饭店等生活设施,监测点周围交通系统较为发达,属于成熟的城市中心.监测时间为 2018 年 4 月 15 日~2018 年 5 月 15 日,为期 30 d,监测周期较长,能较好反映郑州市春季大气污染特点.样品总数为 720 份,去除有降水天气和机器故障的时间段,最终获得 644 份有效样品(有效数据占比 89.44%).



图 1 VOCs 采样点位示意

Fig. 1 VOCs sampling points

### 1.2 监测仪器

采用德国 AMA 公司的 GC50000 在线气相色谱

仪,该系统是由两套采样系统和两套色谱柱系统组成,一套测量  $C_2 \sim C_6$  低沸点物种的 GC5000VOC(单级富集)色谱仪和一套测量  $C_6 \sim C_{12}$  高沸点物种的 GC5000BTX(两级富集)色谱仪,两套检测器均为氢火焰离子化检测器(FID);DIM200 稀释模块,主要用于校准配气,其他辅助气源包括用作零气和载气的高纯氮气,及高纯氢气.该仪器可监测 56 种挥发性有机物,包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和 1 种炔烃(乙炔),该仪器进行 24 h 连续采样,系统的分辨时间为 1 h.仪器详细技术参数参见文献[22].

$PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $O_3$ 、CO、 $SO_2$ 、 $NO_2$  参数的监测均采用美国热电公司 i 系列的自动连续监测仪, $O_3$  是由 Thermo 49i 臭氧分析仪测定, $NO_2$  的测定是通过 Thermo 42i 化学发光法 NO- $NO_2$ -NO 分析仪完成,CO 是通过 Thermo 48i 红外吸收法 CO 分析仪测定,其他常规污染物的监测分别是由 Thermo 43i 脉冲荧光法  $SO_2$  分析仪和 Thermo Teom 1405 系列颗粒物分析仪完成.仪器主要参数参见文献[23].

$PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $O_3$ 、CO、 $SO_2$ 、 $NO_2$  参数和气象数据如温度( $T$ )、相对湿度(RH)、风速(WS)和风向(WD)等均来自郑州市国控空气质量自动监测站,距河南省监测中心站 2 km,因此能够较好反映河南省监测中心站的情况.

### 1.3 质量保证与质量控制

观测过程中执行严格的质保质控,以确保监测数据的准确性和有效性.主要包括:①监测前使用美国 EPA 认可的 PAMS 标气进行仪器跨点校准,并进行 5 点线性验证,使相关系数在 0.9 以上;②每周进行日常维护,开展单点校准和峰窗漂移校准,并修正数据;③每日均有专人进行数据三级审核与确认.

### 1.4 臭氧生成潜势(OFP)

大气 VOCs 是生成  $O_3$  的重要前体污染物,臭氧生成潜势(OFP)可以衡量不同 VOCs 物种对臭氧生成的相对贡献<sup>[24]</sup>.其数值是某 VOCs 物种的大气环境浓度与其最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)的乘积:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i \quad (1)$$

式中, $OFP_i$  表示某种 VOC 生成臭氧的最大值; $[VOC]_i$  是第  $i$  种 VOC 的环境值; $MIR_i$  是第  $i$  种 VOC 的最大增量反应活性  $cm^3 \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ .本文采用 Carter<sup>[25]</sup>研究的 MIR 系数.

### 1.5 PMF 受体模型介绍

正矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)是由芬兰赫尔辛基大学的 Paatero 教授在 1993 年提出的多元统计分析方法<sup>[26]</sup>.该模式已经广泛应用于大气环境悬浮颗粒物及挥发性有机物的源解析

方面<sup>[27,28]</sup>. 其基本原理是将受体矩阵 ( $X$ ) 分解为源成分谱矩阵 ( $F$ ) 与贡献率矩阵 ( $G$ ) 以及残差矩阵 ( $E$ ):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{2}$$

式中,  $x_{ij}$  为第  $j$  个样本中的第  $i$  个物种,  $g_{ik}$  是第  $k$  个源中的第  $i$  种,  $f_{kj}$  是第  $k$  个源对第  $j$  个样本的贡献,  $p$  是需要解析的因子数,  $e_{ij}$  为残差. PMF 模型的主要目标是计算目标函数  $Q$  的最小值, 目标函数如公式 (3) 所示:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \tag{3}$$

式中,  $n$  为物种数量,  $m$  为样本数量,  $e_{ij}$  和  $u_{ij}$  为数据点的误差估计. 通过反复迭代运算, 使  $Q$  达到最小值.

在使用 PMF5.0 模型进行源解析前, 首先, 剔除掉平均值在检出限以下的物质, 把低于检出限的物质浓度替换为 1/2 倍检出限, 缺失数据用中位浓度替换, 低于检出限物质不确定度替换为 5/6 倍检出限, 浓度高于检出限的物质其不确定度计算方法见公式 (4).

$$\text{unc} = \sqrt{(c \times \text{RSD})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \tag{4}$$

式中,  $\text{unc}$  表示物种不确定度;  $c$  表示物种浓度;  $\text{RSD}$  表示相对标准偏差;  $\text{MDL}$  表示物种检出限.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 体积分数的时间变化特征

图 2 是监测期间 TVOCs、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的时间序列图. 依据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 规定臭氧 8 h 二级浓度限值为 160 μg·m<sup>-3</sup>, 超过 160 μg·m<sup>-3</sup> 即为 O<sub>3</sub> 浓度超标, 根据此标准将监测期间划分为“污染日”和“非污染日”, 共计 16 d 污染日, 14 d 非污染日. 数据缺失的时间点以空白断开.

整个监测期间, VOCs 与 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、PM<sub>2.5</sub> 的变化趋势基本类似, 而与 O<sub>3</sub> 的变化呈负相关关系. 具体来看, VOCs 的浓度 (体积分数, 下同) 波动较大 12.6 × 10<sup>-9</sup> ~ 154.1 × 10<sup>-9</sup>, 平均浓度为 40.26 × 10<sup>-9</sup>. VOCs 浓度呈夜间高白天低的特点, 早晚浓度峰值分别出现在 4 月 27 日 06:00 和 5 月 1 日 18:00, 伴随着出现的是高浓度的 NO<sub>2</sub> 和低浓度的 O<sub>3</sub>, 极小值出现在 5 月 4 日 15:00. 早晨交通、工业等人类活动频繁, 使 VOCs 和 NO<sub>2</sub> 浓度增加迅速; 随着紫外辐射和温度升高, O<sub>3</sub> 前体物的化学反应活性增强, 反应消耗使前体物浓度逐渐下降; 傍晚光化学反应逐步减弱, 且随着交通晚高峰出现, VOCs 和 NO<sub>2</sub> 浓度急剧上升; 夜间温度下降, 大气边界层下降, 前体物浓度得到积累, 维持在较高水平.

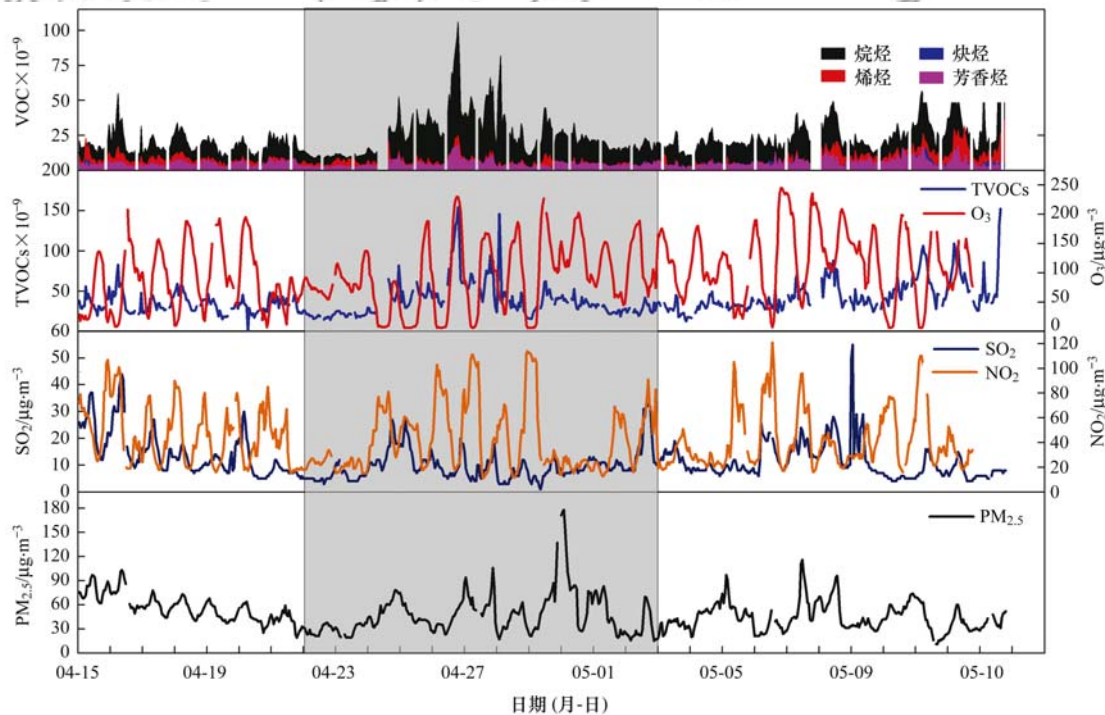


图 2 VOCs、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 浓度时间序列

Fig. 2 Time series of VOCs, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, and PM<sub>2.5</sub> concentrations

图 3 显示了监测期间风向 (WD)、风速 (WS)、温度 ( $T$ ) 和湿度 (RH) 的时间变化序列. 监测期间以

西北和西南风向为主导, 平均风速 1.56 m·s<sup>-1</sup>, 平均相对湿度 63.68%, 平均温度 21.9℃, 温度变化维

持在 10 ~ 30℃ 之间,属于典型的春季气候特点. 表 1 是非污染日和污染日气象参数的统计数据. 污染日期间温度高,太阳辐射强,光化学反应强度增大,导致生成的  $O_3$  浓度升高;高相对湿度有利于  $O_3$  干沉降作用的发生,而且紫外辐射作为光化学反应的重要条件之一,在水汽的作用下会因为消光机制发生衰减,所以污染日往往伴随着低湿条件;气压较低,风速较小,有利于污染物的积累聚集. 这与奇奕轩<sup>[29]</sup>的研究结论一致.

表 1 非污染日和污染日的气象参数<sup>1)</sup>

Table 1 Meteorological parameters for non-pollution days and pollution days

| 气象条件                 | 非污染日<br>(样品数 = 1 680) | 污染日<br>(样品数 = 1 920) |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 温度/℃                 | 19.54 ± 4.16          | 24.26 ± 3.66         |
| RH/%                 | 69.94 ± 16.09         | 57.42 ± 15.33        |
| 风速/ $m \cdot s^{-1}$ | 2.02 ± 1.26           | 1.79 ± 0.95          |
| 气压/hPa               | 1 001.41 ± 5.81       | 999.68 ± 4.52        |

1) 表内数据为平均值 ± 标准差

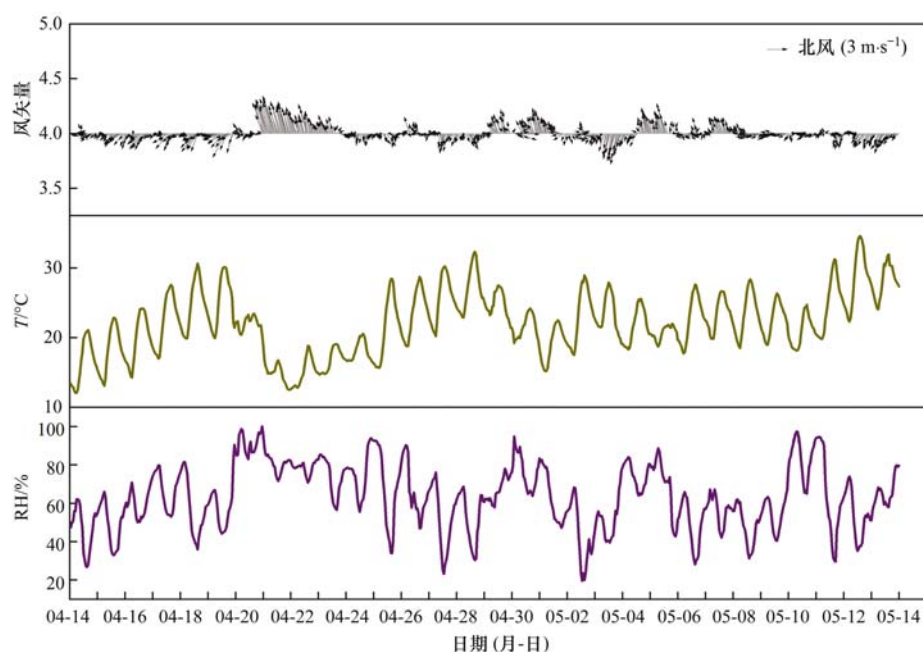


图 3 风向、风速、温度和湿度的时间序列

Fig. 3 Time series of wind direction, speed, temperature, and relative humidity

监测期间 VOCs 各组分浓度变化如表 2. 非污染日郑州市的 VOCs 混合比例较低,平均值为  $35.82 \times 10^{-9}$ ,各组分浓度水平依次为烷烃 ( $21.42 \times 10^{-9}$ ) (59.80%)、烯烃 ( $7.16 \times 10^{-9}$ ) (19.99%)、芳香烃 ( $4.61 \times 10^{-9}$ ) (12.87%) 和炔烃 ( $2.62 \times 10^{-9}$ ) (7.31%);污染日 VOCs 平均浓度为  $44.12 \times 10^{-9}$ ,较非污染日增加 23.17%,各组分浓度水平依次为烷烃 ( $26.85 \times 10^{-9}$ ) (60.86%)、烯烃 ( $8.44 \times 10^{-9}$ ) (19.13%)、芳香烃 ( $5.72 \times 10^{-9}$ ) (12.96%) 和炔烃

( $3.11 \times 10^{-9}$ ) (7.05%). 由上可知,非污染日和污染日 VOCs 各组分浓度水平均以烷烃 > 烯烃 > 芳香烃 > 炔烃,说明非污染日和污染日的 VOCs 来源基本一致. 不同点在于污染日的烷烃和芳香烃分别增长 25.35% 和 24.08%. 这可能是由于污染日机动车活动更为频繁,使得大气中的烷烃类物种增多. 且进入 5 月,温度升高,加快了芳香烃类物质的挥发. 因此,机动车源、LPG 源可能是造成郑州市污染日  $O_3$  浓度超标的主要原因.

表 2 污染日和非污染日 VOCs 化学组分浓度 (体积分数)  $\times 10^{-9}$

Table 2 Concentrations of VOCs chemical components on pollution days and non-pollution days  $\times 10^{-9}$

| VOC 分类 | 非污染日 (样品数 = 300) |               | 污染日 (样品数 = 344) |               |
|--------|------------------|---------------|-----------------|---------------|
|        | 浓度范围             | 平均值 ± 标准差     | 浓度范围            | 平均值 ± 标准差     |
| 烷烃     | 8.84 ~ 119.92    | 21.42 ± 12.35 | 8.26 ~ 131.85   | 26.85 ± 15.42 |
| 烯烃     | 2.61 ~ 35.87     | 7.16 ± 3.94   | 1.45 ~ 31.61    | 8.44 ± 5.29   |
| 炔烃     | 0.05 ~ 8.73      | 2.62 ± 1.62   | 0.02 ~ 16.12    | 3.11 ± 2.24   |
| 芳香烃    | 0.06 ~ 16.18     | 4.61 ± 2.09   | 0.05 ~ 18.10    | 5.72 ± 3.01   |
| TVOCs  | 14.50 ~ 152.45   | 35.82 ± 16.69 | 12.58 ~ 154.13  | 44.12 ± 22.49 |

非污染日和污染日浓度排名前十的 VOCs 物种见表 3. 非污染日依次是乙烷 (21.47%)、丙烷

(10.47%)、乙烯 (9.20%)、乙炔 (7.04%)、正丁烷 (6.84%)、正戊烷 (5.89%)、异戊烷 (4.56%)、甲苯

(3.74%)、异丁烷(2.95%)和环戊烷(2.75%), 累计占 TVOCs 的 74.91%; 污染日依次是乙烷(22.88%)、丙烷(11.08%)、乙炔(7.05%)、乙烯(6.98%)、正丁烷(6.84%)、环戊烷(4.91%)、异丁烷(4.52%)、甲苯(3.74%)、顺-2-丁烯(3.27%)和异戊二烯(2.92%), 累计占 TVOCs 的 74.19%。不同污染阶段浓度排名前 10 的物种基本一致, 在污染日, 乙烷、丙烷、乙炔和异戊二烯的

浓度分别增长 26.13%、25.38%、18.70% 和 84.29%。浓度排名靠前的丙烷是 LPG 源的主要组分<sup>[30]</sup>, 说明郑州市春季大气环境污染可能主要与 LPG 源有关; 另外, 郑州市春季大气环境的优势物种主要是 C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub> 的烷烃和烯烃; 其次, 污染日异戊二烯浓度增长最大, 说明在污染日伴随着温度升高, 有利于植物排放异戊二烯, 这也可能是造成污染日 O<sub>3</sub> 超标的原因之一。

表 3 非污染日和污染日浓度最高的前 10 种 VOCs 组分  
Table 3 Top 10 VOCs components with the highest concentration on non-pollution days and pollution days

| 非污染日<br>(样品数=300) | 平均值 × 10 <sup>-9</sup> | 浓度贡献/% | 污染日<br>(样品数=344) | 平均值 × 10 <sup>-9</sup> | 浓度贡献/% |
|-------------------|------------------------|--------|------------------|------------------------|--------|
| 乙烷                | 8.00 ± 3.86            | 21.47  | 乙烷               | 10.09 ± 5.19           | 22.88  |
| 丙烷                | 3.90 ± 3.88            | 10.47  | 丙烷               | 4.89 ± 0.50            | 11.08  |
| 乙烯                | 3.42 ± 2.28            | 9.20   | 乙炔               | 3.11 ± 2.24            | 7.05   |
| 乙炔                | 2.62 ± 1.62            | 7.04   | 乙烯               | 3.08 ± 2.50            | 6.98   |
| 正丁烷               | 2.55 ± 5.33            | 6.84   | 正丁烷              | 3.02 ± 3.08            | 6.84   |
| 正戊烷               | 2.2 ± 24.96            | 5.89   | 环戊烷              | 2.17 ± 2.20            | 4.91   |
| 异戊烷               | 1.70 ± 2.66            | 4.56   | 异丁烷              | 1.99 ± 3.33            | 4.52   |
| 甲苯                | 1.39 ± 0.75            | 3.74   | 甲苯               | 1.65 ± 1.14            | 3.74   |
| 异丁烷               | 1.11 ± 0.62            | 2.95   | 顺-2-丁烯           | 1.44 ± 1.22            | 3.27   |
| 环戊烷               | 1.03 ± 1.50            | 2.75   | 异戊二烯             | 1.29 ± 2.03            | 2.92   |

2.2 VOCs 臭氧生成潜势及关键组分识别

图 4 描述了非污染日和污染日 VOCs 各组分的浓度占比和 O<sub>3</sub> 生成潜势占比。非污染日 VOCs 浓度贡献水平依次是烷烃(59.81%)、芳香烃(12.87%)、烯烃(7.32%)和炔烃(7.32%)。OFP 贡献水平依次是烯烃(47.30%)、芳香烃(35.30%)、烷烃(16.45%)和炔烃(0.95%); 污染日对 VOCs 浓度贡献占比最高的是烷烃(60.86%), 其次是烯烃(19.13%)、芳香烃(12.9%)和炔烃(7.05%)。在对 OFP 的分析中发现, 和非污染日相似, OFP 贡献最高的是烯烃(48.76%), 其次是芳香烃(34.07%)和烷烃(16.29%), 最后是炔烃(0.87%)。观测期间 VOCs 物种对 OFP 的贡献表现出烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃, 烷烃化合物 VOCs 浓度占比最高, 但化学反应活性低, 故对 OFP 的贡献较小; 烯烃化合物浓度占比较高, 而且所含的碳碳双键化学反应活性强, 因此对 OFP 的贡献最大; 芳香烃化合物浓度占比不高, 但化学反应活性强, 对 OFP 的贡献也非常明显。总之, 影响此次监测时段 O<sub>3</sub> 生成主要是烯烃和芳香烃, 对二者的削减能够有效控制郑州市春季 O<sub>3</sub> 污染。

表 4 列举了非污染日和污染日对 OFP 贡献最大的前 10 种化学组分。非污染日排名前 10 的是乙烯、间/对-二甲苯、顺-2-丁烯、甲苯、异戊二烯、丙烯、反式-2-丁烯、邻-二甲苯、间-甲乙苯和异戊烷, 总贡献达 67.18%; 污染日排名前十的是顺-2-丁烯、异戊

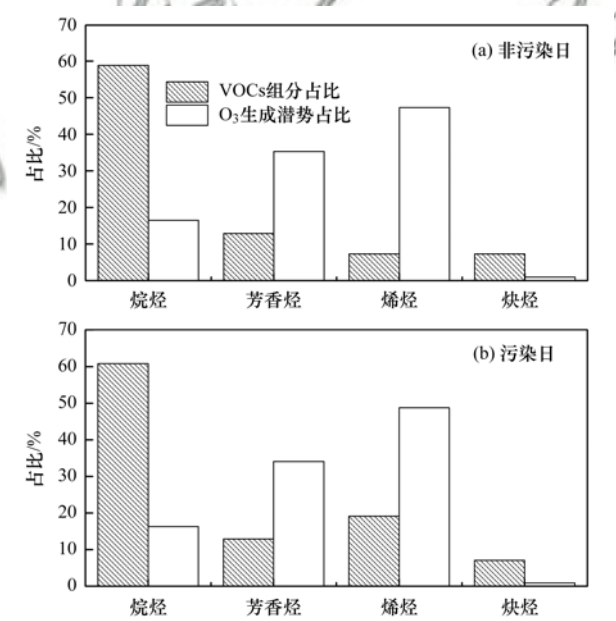


图 4 非污染日和污染日大气 VOCs 各组分占比和臭氧生成潜势占比

Fig. 4 Percentage of ambient VOCs groups and its OFP during non-pollution days and pollution days

二烯、间, 对-二甲苯、乙烯、甲苯、丙烯、环戊烷、顺式-2-戊烯、间-甲乙苯和反式-2-丁烯, 总贡献达 68.72%。与体积分数不同, VOCs 物种对 OFP 贡献排名前十中占比最多是烯烃和芳香烃, 烯烃主要以 C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 为主, 芳香烃以 C<sub>6</sub> ~ C<sub>8</sub> 为主。污染日和非污染日又有所不同, 污染日顺-2-丁烯、异戊二烯、间/对-二甲苯和甲苯分别增长 40.72%、44.95%、

表4 非污染日和污染日 OFP 最高的前 10 种 VOCs 组分

Table 4 Top 10 VOCs components with the highest OFP on non-pollution days and pollution days

| 非污染日       | OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | 占比/%  | 污染日        | OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | 占比/%  |
|------------|--------------------------------------|-------|------------|--------------------------------------|-------|
| 乙烯         | 38.63                                | 12.65 | 顺-2-丁烯     | 51.32                                | 13.01 |
| 间/对-二甲苯    | 33.47                                | 10.96 | 异戊二烯       | 41.42                                | 10.50 |
| 顺-2-丁烯     | 30.42                                | 9.96  | 间/对-二甲苯    | 39.63                                | 10.05 |
| 甲苯         | 23.02                                | 7.54  | 乙烯         | 34.59                                | 8.77  |
| 异戊二烯       | 22.80                                | 7.46  | 甲苯         | 27.21                                | 6.90  |
| 丙烯         | 17.82                                | 5.84  | 丙烯         | 18.99                                | 4.82  |
| 反式-2-丁烯    | 11.83                                | 3.87  | 环戊烷        | 16.19                                | 4.10  |
| 邻-二甲苯      | 9.93                                 | 3.25  | 顺式-2-戊烯    | 14.99                                | 3.80  |
| 间-甲乙苯      | 9.35                                 | 3.06  | 间-甲乙苯      | 13.56                                | 3.44  |
| 异戊烷        | 7.91                                 | 2.59  | 反式-2-丁烯    | 13.15                                | 3.33  |
| 前 10 个物种加和 | 205.18                               | 67.18 | 前 10 个物种加和 | 271.05                               | 68.72 |
| TVOCs      | 305.44                               | 100   | TVOCs      | 394.40                               | 100   |

15.54%和18.20%,说明异戊二烯、顺-2-丁烯、间/对-二甲苯和甲苯这些物种对污染日 OFP 的贡献较大. 总之,郑州市春季大气污染可能与 LPG 源和机动车尾气以及植物源排放有关.

### 2.3 PMF 模型来源解析

对输入到 PMF 模型的物种的选取通常遵循以下 3 个原则:①选取相关性较高的物种,例如丙烷

和丁烷;②排除具有较高光化学反应活性的单体化合物(植物排放源指示物异戊二烯除外,用于辨别自然来源);③选取典型的污染源的指示物,比如汽车尾气排放的标识物乙炔.最终,将决定系数  $R < 0.45$  的 25 种物质剔除,余下 22 320 个样本输入 PMF 模型,并依据信噪比、残差范围将剩余 31 种 VOCs 物种划分为“强”、“弱”和“差”.由于 PMF 模型未提

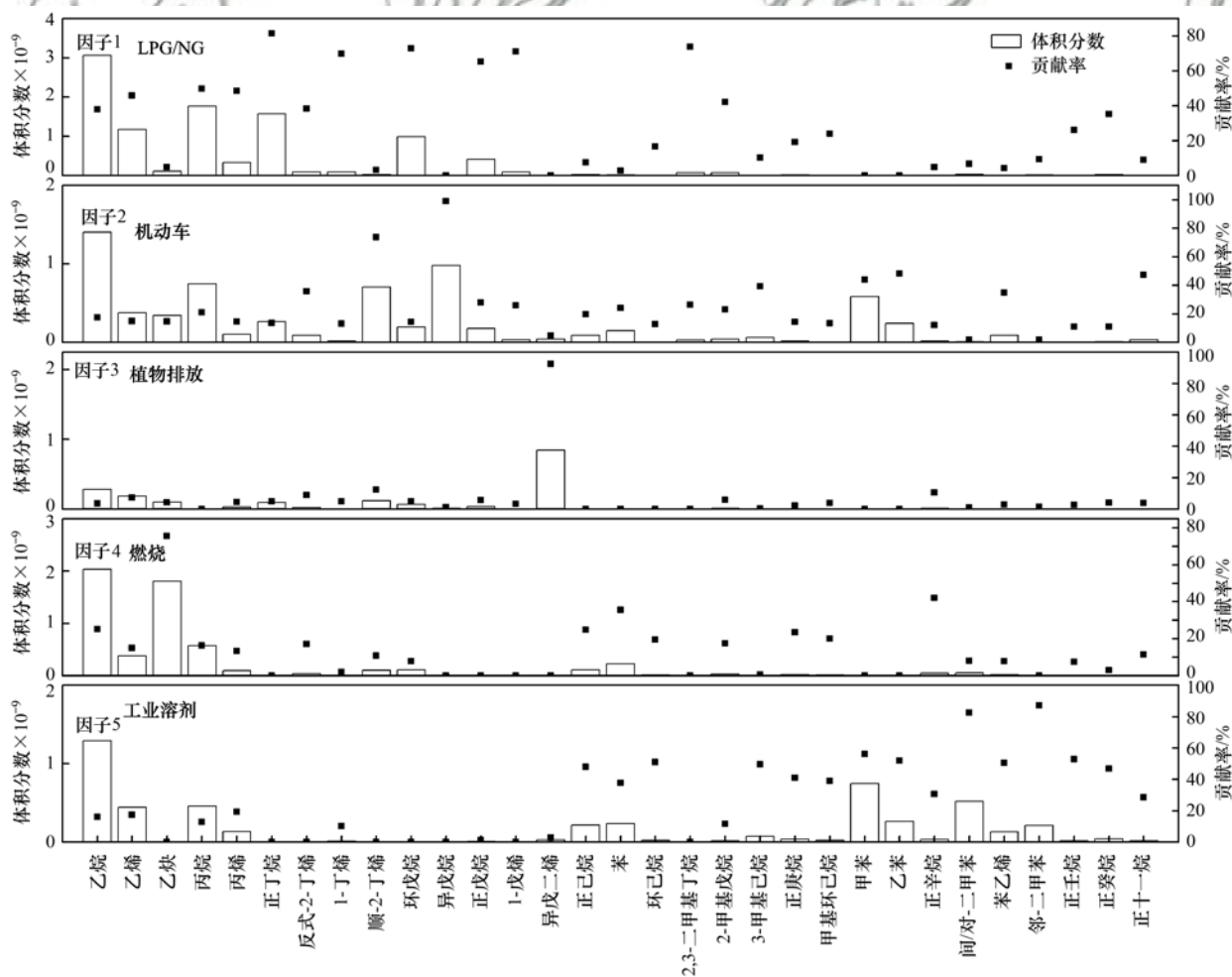


图5 各因子中 VOCs 物种浓度及对各因子的贡献

Fig. 5 Concentrations and contributions of VOCs species for each factor

供确定因子个数的方法,本文选取方法参照文献[31].多次运行使解析结果的残差数值大部分在 $-3.0 \sim 3.0$ 之间;随着因子数的调整,计算结果趋于稳定,最终确定为5个因子.

因子1贡献率较高的物种主要是 $C_2 \sim C_3$ 的低碳烷烃,其中正丁烷和顺-2-丁烯,以及一定量的乙烷、丙烷和丙烯含量较为丰富.低碳烷烃来自于未燃烧燃料的排放,乙烷是天然气(NG)的重要组分,丙烷是液化石油气(LPG)/NG最主要的组分[32].正丁烷是LPG挥发的典型示踪物[33].因此,因子1被识别为LPG/NG挥发源.

因子2的特点是顺-2-丁烯、正戊烷、异戊烷、甲苯、乙苯、苯乙烯和正十一烷这些物种较为丰富.异戊烷的源贡献为98.76%,异戊烷是用于提高汽油的辛烷值和质量,是典型的汽油挥发的示踪剂[34,35].甲苯的源贡献为43.90%,甲苯是汽油溶剂和提高辛烷值的汽油添加剂[36],烯烃类物种比例高也是我国油品的一个主要特点[37].这些芳烃与其他燃烧示踪剂(即乙炔)之间的相关性较差.因此,因子2被识别为机动车尾气排放源.

因子3主要是由异戊二烯物种贡献率较高.源贡献达到92.32%.在采样点周围,存在大量的居民区和商用住宅,绿化面积较大,随着进入5月,气温和光照增强,异戊二烯的排放显著增加,是植物排放源的标准物质[38].因此,因子3被识别为植物排放源.

因此,因子3被识别为植物排放源.

因子4的特征污染物主要是以乙炔、丙烯和苯为主.在因子4中,乙炔和丙烯的贡献率分别是76.37%和13.26%,乙炔和丙烯是燃烧源典型的示踪物质[39].与此同时,苯的源贡献达到了35.53%,河南作为农业大省,苯可能来自农作物秸秆的燃烧.因此,因子4被识别为燃烧源.

因子5贡献率较高的物种主要是苯、甲苯、乙苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、2-甲基戊烷和3-甲基己烷.其中苯系物和2-甲基戊烷是有机溶剂的主要成分,工业溶剂挥发的过程中会挥发出大量的芳香烃[40,41].其次高链烷烃在第5个因子中占比都比较高,说明此排放源与工业溶剂、化工合成相关.因此,因子5被识别为工业溶剂源.

图6是5个因子在非污染日和污染日的VOCs贡献百分占比.在非污染日,LPG(29.63%)>机动车(26.02%)>工业溶剂(20.68%)>燃烧(19.48%)>植物排放(4.19%);在污染日,LPG(36.42%)>机动车(21.37%)>燃烧(18.32%)>工业溶剂(16.83%)>植物排放(7.06%).污染日的LPG源较非污染日增长22.92%.因此,LPG源是郑州市春季大气环境中VOCs的主要来源,春季温度升高,光照充足,液化石油气挥发量增多,有利于光化学反应的进行,使大气环境污染加重.

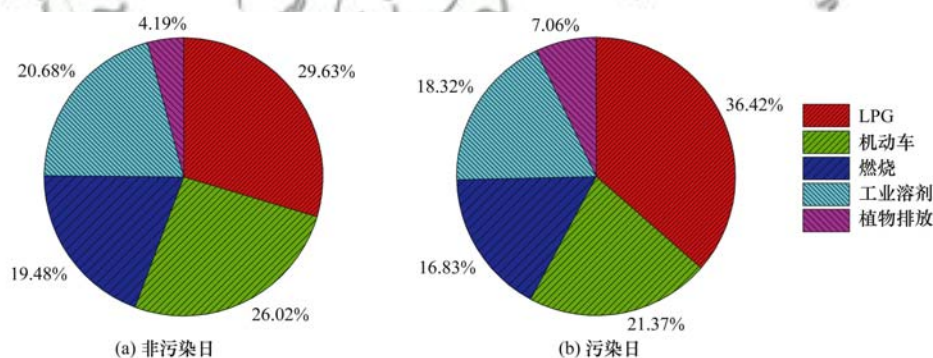


图6 非污染日和污染日五类源对VOCs贡献

Fig. 6 Contributions of five factors to VOCs on non-pollution days and pollution days

### 3 结论

(1)监测期间,郑州市春季VOCs平均浓度为 $40.26 \times 10^{-9}$ ,污染日和非污染日VOCs平均浓度分别为 $44.12 \times 10^{-9}$ 和 $35.82 \times 10^{-9}$ ,污染日相较非污染日增长23%.组分构成显示,观测期间非污染日和污染日VOCs物种构成均表现出烷烃>烯烃>芳香烃>炔烃.

(2)观测期间VOCs物种对OFP的贡献表现出烯烃>芳香烃>烷烃>炔烃,烯烃以 $C_2 \sim C_4$ 为主,芳香烃以 $C_6 \sim C_8$ 为主.污染日的异戊二烯、顺-2-丁

烯、间/对-二甲苯和甲苯对OFP的贡献分别增长81.60%、68.64%、18.41%、18.28%,对烯烃和芳香烃的削减应该能够有效控制郑州市春季大气环境中 $O_3$ 生成.

(3)监测期间,郑州市VOCs主要来源依次为:LPG/NG挥发源、机动车源、工业溶剂源、燃烧源、植物排放源,且污染日LPG源较非污染日增长22.92%,郑州市在春季应加强对LPG使用和机动车的管控.

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] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区2016年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou city [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [3] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(5): 757-763.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [4] Wu F K, 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, **548-549**: 347-359.
- [5] 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.
- [6] 印红玲, 袁桦蔚, 叶芝祥, 等. 成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(2): 386-393.
- Yin H L, Yuan H W, Ye X Z, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 386-393.
- [7] Zheng J Y, Zhong L J, Wang T, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(6): 814-823.
- [8] 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.
- [9] Wang Q L, Li S J, Dong M L, *et al.* VOCs emission characteristics and priority control analysis based on VOCs emission inventories and ozone formation potentials in Zhoushan [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **182**: 234-241.
- [10] 李斌, 张鑫, 李娜, 等. 北京市春夏挥发性有机物的污染特征及源解析[J]. 环境化学, 2018, **37**(11): 2410-2418.
- Li B, Zhang X, Li N, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in spring and summer in Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2410-2418.
- [11] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 926-934.
- Cai C J, Geng F H, Yu Q, *et al.* Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(5): 926-934.
- [12] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 11-17.
- Xu H, Zhang H, Xing Z Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 11-17.
- [13] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区VOCs特征及O<sub>3</sub>生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 443-451.
- Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing Urban District [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 443-451.
- [14] 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区夏秋季挥发性有机物(VOCs)浓度特征及来源研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(4): 1260-1267.
- Liu R L, Zhai C Z, Li L, *et al.* Concentration characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer and autumn in the urban area of Chongqing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(4): 1260-1267.
- [15] 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 O<sub>3</sub> formation: a typical air pollution episode in Shanghai Urban Area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3537-3542.
- [16] Baudic A, Gros V, Sauvage S, *et al.* Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(18): 11961-11989.
- [17] Bari M A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 627-640.
- [18] Lau A K H, Yuan Z B, Yu J Z, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(19): 4138-4149.
- [19] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 等. 天津市城区夏季VOCs来源解析[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(10): 76-80.
- Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in urban Tianjin in the summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(10): 76-80.
- [20] 周炎, 岳珂利, 张涛. 春季广州城区空气中VOCs来源解析[J]. 环境监控与预警, 2017, **9**(1): 42-47.
- Zhou Y, Yue D L, Zhang T. Source apportionment of spring ambient volatile organic compounds in Guangzhou [J]. *Environmental Monitoring and Forecasting*, 2017, **9**(1): 42-47.
- [21] 温彦平, 闫雨龙, 李丽娟, 等. 太原市夏季挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 太原理工大学学报, 2016, **47**(3): 331-336.
- Wen Y P, Yan Y L, Li L J, *et al.* Pollution characteristic and source analysis of volatile organic compounds in summer in Taiyuan [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2016, **47**(3): 331-336.
- [22] 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.
- [23] 李月清, 朱彬, 安俊琳, 等. 长光程与传统点式污染气体监测技术对比[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2011, **3**(2): 128-136.
- Li Y Q, Zhu B, An J L, *et al.* A comparative of long-path and traditional point atmospheric pollutants monitoring techniques [J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology (Natural Science Edition)*, 2011, **3**(2): 128-136.
- [24] Deng Y Y, Li J, Li Y Q, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds, NO<sub>2</sub>, and effects on ozone formation at a site with

- high ozone level in Chengdu [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **75**: 334-345.
- [25] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [26] 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.
- [27] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 227-237.
- [28] 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*, 2012, **117**(D24): D24302.
- [29] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017.
- Qi Y X. Pollution characteristics and influence factors of ozone and its precursors in northern rural area of Beijing[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2017.
- [30] Li J, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds and their sources in Beijing, before, during, and after Asia-Pacific Economic Cooperation China 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(14): 7945-7959.
- [31] Yakovleva E, Hopke P K, Wallace L. Receptor modeling assessment of particle total exposure assessment methodology Data [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(20): 3645-3652.
- [32] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 502-510.
- Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 502-510.
- [33] Kim E, Hopke P K, Edgerton E S. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(6): 731-739.
- [34] 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.
- [35] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al.* Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014 [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 863-872.
- [36] 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.
- [37] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(25): 4243-4263.
- [38] Jobson B T, Parrish D D, Goldan P, *et al.* Spatial and temporal variability of nonmethane hydrocarbon mixing ratios and their relation to photochemical lifetime [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**(D11): 13557-13567.
- [39] Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, *et al.* An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(22): 3749-3760.
- [40] Zheng H, Kong S F, Xing X L, *et al.* Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in Northwest China for 1 year [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(7): 4567-4595.
- [41] 胡崑, 王鸣, 郑军, 等. 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[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 493-501.
- Hu K, Wang M, Zheng J, *et al.* Quantification of the influence of industrial emissions on volatile organic compounds (VOCs) using PMF model: a case study of Jiangbei industrial zone in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 493-501.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                 |                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) .....                                               | LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)                 |
| Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China .....                                                                 | YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)         |
| Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Xi'an .....                                                                                                                    | HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)   |
| Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area .....                | LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536) |
| Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun .....                                               | MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)        |
| Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019 .....                                              | WANG Qian (2555)                                                  |
| Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn .....                                                                                     | CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)                    |
| Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou .....                                                                 | REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)    |
| Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China .....                                                                                | HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)       |
| Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing .....                                                                                                                              | SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)         |
| Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation .....                                                                                   | WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)                         |
| Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing .....                                                                                                                         | LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)        |
| Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061 .....                                                                          | ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)                                 |
| Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model .....                                                                                                   | ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)            |
| Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir .....                  | ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)        |
| Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System .....                                                                            | LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)                   |
| Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area .....                                                                                  | JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)     |
| Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin .....                                                                                                                    | ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)        |
| Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu .....                                                   | CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)                   |
| Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting .....                                | LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)         |
| Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp. ....                                                                           | WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)    |
| Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels .....                                                         | SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)         |
| Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment .....                                                                                      | ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)        |
| Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed .....                                                  | WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)           |
| Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese .....                        | ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)           |
| Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate .....                                                                                                 | LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)            |
| Mechanisms of Fe-cyclam/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B .....                                                                                    | YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)     |
| Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO <sub>2</sub> -NTs as a Photoanode .....                                                                            | LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)         |
| Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR .....                                                                                      | CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)             |
| Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A <sup>2</sup> /O-BAF .....                                                                                           | ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)      |
| Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics .....                                                                                                                  | SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)               |
| Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity .....                                                             | WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)          |
| Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter .....                                                                   | XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)  |
| Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria .....                                                                                                    | SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)                   |
| Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge .....                                                        | SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)          |
| Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China .....                                                                                | CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)           |
| Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality .....                                                                                                       | LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)  |
| Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials .....                             | MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)      |
| Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management .....                                                                  | NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)       |
| Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops .....                                                        | HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)                            |
| Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale .....                                                                | XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)          |
| Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors .....                                                                                                 | HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)          |
| Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi ( <i>Brassica chinensis</i> L.) .....              | CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)       |
| Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir .....                                          | LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)    |
| Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake .....                                                                            | ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)            |
| Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield .....                                                                                                                   | WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)   |
| Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N <sub>2</sub> O Emission and Yield in Greenhouse Tomato .....                                                                                  | SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)        |
| Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley ( <i>Hordeum vulgare</i> ) .....                                                                               | SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)          |
| Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province ..... | WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)     |
| Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring .....                                                     | HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)               |
| Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk .....                                | CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)      |
| Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016) .....                                                                          | JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972) |