

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.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单	梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国 (4767)
中国水泥排放清单及分布特征	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞 (4776)
环境空气 PM _{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立: 以长三角地区为例	张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹 (4786)
南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征	张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程 (4803)
郑州市 PM _{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析	张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹 (4813)
山西大学城 PM _{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估	李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇 (4825)
2000~2019 年中国 PM _{2.5} 时空演化特征	夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富 (4832)
北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异	尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军 (4844)
基于天气背景天津大气污染输送特征分析	蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐 (4855)
基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠 (4864)
基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源	孙佳宁, 谢绍东 (4874)
芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析	高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜 (4885)
密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应	张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双 (4895)
北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探	陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫 (4905)
2009~2018 年太湖湖泛强度变化及其影响因素	辛华荣, 朱广伟, 王雪松, 李骏, 陆隽 (4914)
雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征	张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆 (4924)
基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪	孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强 (4936)
会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价	李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一 (4948)
太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征	张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程 (4958)
强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海 (4970)
长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序	苏超, 崔严 (4981)
嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价	杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷 (4989)
污水处理厂对漓江桂林市城区河段淡水生物中微塑料累积的影响	谢元汕, 张清科, 张滴杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳 (4999)
村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律	卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送 (5008)
冬季小流域水体微生物多样性及影响因素	朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌 (5016)
水库热分层沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响	王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇 (5027)
长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析	韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣 (5037)
类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响	郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟 (5050)
基于决策树的城市黑臭水体遥感分级	李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰 (5060)
纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制	潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金鑫, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英 (5073)
温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N ₂ O 释放的影响	王丝可, 于恒, 左剑恶 (5082)
以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A ² /O 污染物去除特性	荣懿, 邵劲博, 于优城, 石炬, 金鹏康 (5089)
不同停曝比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (5097)
中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响	田中科, 王芬, 闫钊 (5106)
基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价	韩琳, 徐夕博 (5114)
再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险	沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛 (5125)
有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子	侯静雯, 施维林, 高娟 (5133)
硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英 (5143)
叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响	闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰 (5151)
重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应	王晓宇, 韩辉 (5160)
油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响	赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君 (5168)
氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响	张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔 (5176)
生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化	曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋 (5185)
铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响	贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰 (5193)
典型水环境微生物源异嗅物研究进展	张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥 (5201)
广告: 国家微生物科学数据中心	(前插)
《环境科学》征订启事 (4785) 《环境科学》征稿简则 (4947) 信息 (5015, 5124, 5132)	

芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析

高亢^{1,2}, 章慧^{1,2}, 刘梦迪^{1,2}, 赵晓宇^{1,2}, 吴婷^{1,2*}, 贾其娜^{1,2}

(1. 安徽师范大学生态与环境学院, 芜湖 241003; 2. 安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 芜湖 241003)

摘要: 2018年9月至2019年8月对芜湖市城区大气中挥发性有机物(VOCs)进行观测, 探讨其污染特征、光化学影响和来源。结果表明, 芜湖市大气中VOCs全年平均体积分数为 27.86×10^{-9} , 季节变化规律为: 秋季(31.16×10^{-9}) > 夏季(28.70×10^{-9}) > 冬季(24.75×10^{-9}) > 春季(24.04×10^{-9}), 日变化规律呈双峰型, 峰值在08:00~09:00时与18:00~19:00时出现, 与交通流量的变化有关。芜湖市大气VOCs的平均臭氧生成潜势(OFP)为 $255.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 不同组分对平均OFP的贡献率排序为: 芳香烃(48.83%) > 烷烃(21.04%) > 烯烃(18.32%) > OVOCs(11.47%) > 卤代烃(0.35%)。总气溶胶生成潜势(AFP)为 $1.84 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃贡献率最高(87.69%), 其次为烷烃(12.31%)。苯/甲苯/乙苯(B/T/E)比值表明, 芜湖市大气中苯系物的主要贡献源为机动车排放源和工业排放及溶剂使用源。源解析显示: 油气挥发源、机动车排放源、溶剂挥发源、LPG排放源、植物排放源和二次生成源对采样期内的VOCs贡献率分别为11.57%、34.53%、16.63%、20.76%、3.54%和12.97%。

关键词: 芜湖; 挥发性有机物(VOCs); 污染特征; 臭氧生成潜势(OFP); 气溶胶生成潜势(AFP); 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4885-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202002078

Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu

GAO Kang^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, LIU Meng-di^{1,2}, ZHAO Xiao-yu^{1,2}, WU Ting^{1,2*}, JIA Qi-na^{1,2}

(1. School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu 241003, China; 2. Anhui Provincial Engineering Laboratory of Water and Soil Pollution Control and Remediation, Wuhu 241003, China)

Abstract: In this study, the pollution characteristics, photochemical effects, and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in the urban areas of Wuhu were investigated from September 2018 to August 2019. The results showed that the annual average mixing ratio of ambient VOCs in Wuhu was 27.86×10^{-9} , with the highest values in fall (31.16×10^{-9}), followed by summer (28.70×10^{-9}), winter (24.75×10^{-9}), and spring (24.04×10^{-9}). The diurnal patterns showed two VOC peaks, due to traffic exhaust, at 08:00-09:00 and 18:00-19:00. The estimated total OFP of VOCs was $255.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and aromatics, olefins, alkanes, OVOCs, and halocarbons contributed 48.83%, 21.04%, 18.32%, 11.47%, and 0.35% to the average OFP, respectively. The total AFP was $1.84 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, among which aromatics and alkanes accounted for 87.69% and 12.31%, respectively. The ratios of B/T/E indicated that atmospheric aromatic hydrocarbons were mainly derived from vehicle exhaust, as well as industry emission and solvent usage. Source apportionment indicated that petroleum evaporation, vehicle exhaust, solvent evaporation, liquefied petroleum gas (LPG), biogenic source, and secondary source shared 11.57%, 34.53%, 16.63%, 20.76%, 3.54%, and 12.97% of ambient VOCs during the sampling period, respectively.

Key words: Wuhu; volatile organic compounds (VOCs); pollution characteristics; ozone formation potential (OFP); aerosol formation potential (AFP); source apportionment

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)因其具有高反应活性,能够与大气中的 $\cdot\text{OH}$ 和 NO_x 等发生氧化反应,是近地面大气臭氧(O_3)^[1]和二次有机气溶胶(SOA)^[2]的重要前体物,对区域大气光化学烟雾和细粒子污染具有重要贡献。此外,部分VOCs如苯系物和氯代烃等具有很强的毒性,对人体健康具有重要影响^[3]。因此,开展大气VOCs的浓度水平、组成特征、变化规律、光化学反应活性及来源解析相关研究对大气光化学烟雾和灰霾污染控制具有重要意义。

目前,国内关于VOCs的研究大多集中在珠江三角洲^[4,5]、长江三角洲^[6,7]以及华北平原^[8~11]等经

济发达和人口密集的城市群。Zou等^[4]的研究发现广州大气中VOCs平均体积分数 42.74×10^{-9} ,烷烃占比最高,其次为芳香烃及烯烃;芳香烃对臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)贡献最大,其次是烯烃。古颖纲等^[5]观测到广州城区夏季VOCs小时平均浓度为 $118.83 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,主要来源于交通污染源(29.79%)、溶剂使用源(26.61%)、加油站燃料挥发(24.86%)、植物排放(9.91%)和餐

收稿日期: 2020-02-13; 修订日期: 2020-05-26

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(2008085MD111); 安徽省教育厅重点项目(gxyqZD2018011)

作者简介: 高亢(1992~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境, E-mail: g871523874@163.com

* 通信作者, E-mail: wuting19@mail.ahnu.edu.cn

厨废气(8.84%)。Xu 等^[6]的研究发现南京国庆节前后 VOCs 浓度水平及组成特征存在较大差异,浓度占比从高到低依次为烷烃、芳香烃、烯烃和含氧 VOCs(OVOCs)。Zhu 等^[7]基于长江中下游的船舶测量数据进行了研究,发现 VOCs 平均体积分数为 $[(65.5 \pm 16.8) \times 10^{-9}]$,其中占比从高到低依次为烷烃、烯烃、OVOCs、芳香烃及卤代烃;乙烯、丙烯、正丁烷、甲苯和间-二甲苯对 OFP 贡献较大;化学和石化行业 $[(12.9 \pm 9.2)\%]$ 、燃烧源 $[(36.1 \pm 17.9)\%]$ 和区域老化气团 $[(27.5 \pm 16.2)\%]$ 是 3 个 VOCs 主要来源。夏春林等^[8]对京津冀地区天然源 VOCs 研究发现,2017 年该地区 BVOCs 排放总量 $426.26 \times 10^3 \text{ t}$,异戊二烯占比最高(29.38%)。杨干等^[9]对北京市 APEC 会议前后 VOCs 浓度水平进行研究,发现会议前后 VOCs 浓度水平随时间下降,烯烃占比升高而烷烃及芳香烃占比降低。Li 等^[10]对京津冀地区夏季 VOCs 污染特征研究发现烷烃占比最高,烯烃与芳香烃对 OFP 贡献最大。姚青等^[11]观测到天津郊区夏季 VOCs 总浓度为 $32.33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,烷烃浓度最高,芳香烃次之,烯烃和炔烃最低;烯烃对 OFP 贡献最高,其次为芳香烃和烷烃。综上表明不同地区 VOCs 浓度水平、来源及光化学影响均有所差异;但总体上 VOCs 中烷烃、芳香烃和烯烃占比较高,芳香烃和烯烃对 OFP 的贡献较大。

芜湖市位于安徽省东南部,地处长三角城市群合肥都市圈、南京都市圈与沿江发展带聚焦节点,皖江城市带承接产业转移示范区中心区域,是长三角城市群中 II 型大城市,华东水路交通枢纽和安徽主

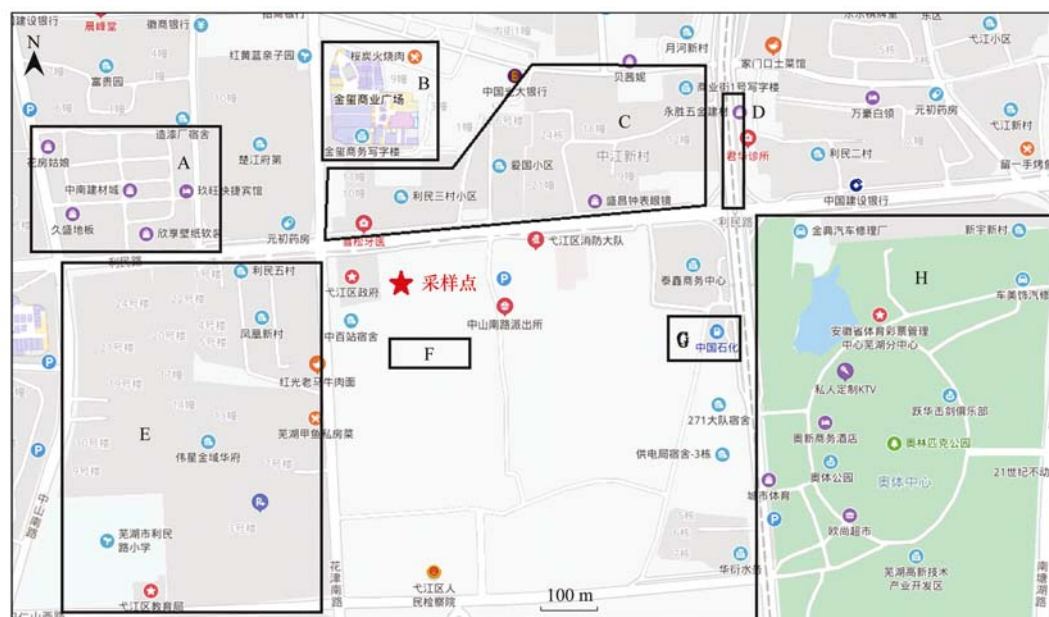
要的工商业城市。随着人口增长和经济发展,芜湖市大气污染问题日益凸显,近几年空气质量形势依然严峻,根据 2018 年芜湖市生态环境质量公报,2018 年芜湖市环境空气质量优良率只有 67.8%,首要污染物主要以 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 为主,分别占 154 d 和 110 d。控制 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的前体物 VOCs 是改善芜湖市空气质量的关键措施之一,因此,研究芜湖市大气中 VOCs 污染特征、反应活性及来源具有重要意义。目前尚未见到相关报道。本研究于 2018 年 9 月至 2019 年 8 月对芜湖市城区大气 VOCs 进行一年的观测,分析了 VOCs 浓度水平及组成特征,评估了 VOCs 物种的臭氧生成潜势 (OFP) 及气溶胶生成潜势 (aerosol formation potential, AFP),并利用正交矩阵因子模型(PMF)进行了源解析,以期对芜湖市大气污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采样观测点($31^\circ 18' \text{N}$, $118^\circ 22' \text{E}$)位于芜湖市华衍水务四水厂 5 楼楼顶,距离地面高度约 20 m。该测点北临市内交通干道,以南与自来水净化车间相邻,以东有一个中石化加油站及少量建材加工商店,以西有一个大型建材原料市场,周围主要以居民和商业混合区为主(图 1),监测数据基本代表了芜湖市城区的污染状况。

本次观测时间为 2018 年 9 月至 2019 年 8 月,考虑到工作日与休息日交通等人为活动存在较大区别,对 VOCs 的组成特征和光化学反应也存在较大



A:建材城; B:商业区; C:居民区; D:建材加工店; E:居民区; F:自来水净化车间; G:中石化加油站; H:奥林匹克公园

图 1 采样点地理位置示意

Fig. 1 Geographical location of the sampling site

的影响^[6],因此采样频率为每周工作日及休息日各采集 1 d,一般选择周三和周日 2 d. 为保证间隔时间稳定,样本光化学反应充足,采样当天的天气均为晴朗天气,如遇降雨降雪等恶劣天气则提前或推迟 1~2 d,连续降雨降雪天气则放弃该次采样. 采集具体时刻为上午 07:30~08:30 和下午 13:00~14:00;其中于 2019 年 1 月 26~28 日和 2019 年 8 月 18~20 日分别进行冬季和夏季加强观测,期间天气晴朗,风力和气温均接近芜湖市冬季和夏季均值,具有良好的代表性,采样时间为每天 06:00~07:00、08:00~09:00、10:00~11:00、12:00~13:00、14:00~15:00、16:00~17:00、18:00~19:00、20:00~21:00 和 22:00~23:00. 采样期间同步观测了 VOCs、O₃ 和 NO_x. O₃ 和 NO_x 观测分别采用 O₃ 自动监测仪 (Ecotech EC9810) 和 NO_x 自动监测仪 (Thermo Fisher 42i) 在线监测. VOCs 样品采用 SUMMA 罐采集,采取限流阀调整流速控制采样时间在 1 h 左右,采样结束后立即送回实验室分析. 本研究共采集分析 214 个 VOCs 样品.

1.2 样品分析

VOCs 样品分析采用预浓缩系统 (Entech Instruments Inc., CA, USA) 和色谱质谱联用仪 (GCMS-QP 2010 plus, Shimadzu, Japan) 完成. 由预浓缩仪自动抽取标准状态下气体样品 200 mL,经过三级冷阱除去 CO₂ 和 H₂O 并富集后^[12],进入 GC-MS 进行分析测定. 色谱柱型号为 DB-1 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, Agilent Technologies, USA); 载气为 99.999% 的高纯氮气,流量为 1.2 mL·min⁻¹; 色谱起始温度为 30℃,保持 3 min,以 5℃·min⁻¹ 升到 150℃,再以 10℃·min⁻¹ 升至 250℃,保持 10 min. MS 电离方式为电子轰击 (EI),电离电压 70 eV; 采用全扫模式 (SCAN) 检测,扫描质量数范围为 29~350 u.

通过对比标准谱库、保留时间和标样等进行定性^[12],通过外标法进行定量. 本研究共涉及 62 种 VOCs,包括 17 种烷烃、7 种烯烃、10 种芳香烃、9 种卤代烃和 19 种含氧挥发性有机物 (OVOCs),见表 1. C₂~C₃ 的乙烷、乙烯、乙炔、丙烷以及氟氯甲烷由于 GC-MS 局限性未能测出. 所使用的标样包括 Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS) 标气 (57 种非甲烷碳氢, 100 × 10⁻⁹)、Spectra Gases 公司 TO-15 标气 (65 种含硫含氧化合物、卤代烃和部分非甲烷碳氢, 100 × 10⁻⁹) 和 Sigma Aldrich 公司标样 (乙醛、异丁醛、异丁烯醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、十一醛和 3-羰基庚酮, 纯液体标样),分别稀释至 0 (纯 N₂)、0.2 × 10⁻⁹、1 × 10⁻⁹、5

× 10⁻⁹、10 × 10⁻⁹ 和 30 × 10⁻⁹,利用样品检测系统和方法进行分析. 所有标样在 0~30 × 10⁻⁹ 范围内线性良好 (R > 0.99); 每天进样前用标准物质 (1 × 10⁻⁹) 进行单点校正,如果响应值超过原始标准曲线的 ±10%,则重做标准曲线进行校准; 当进样量为 200 mL 时,方法检出限为 8 × 10⁻¹²~41 × 10⁻¹²; 平行分析浓度 1 × 10⁻⁹ 标样 10 次,相对标准偏差均低于 8%.

1.3 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势 (OFP) 可反映各类 VOCs 对臭氧生成的相对贡献,是衡量 VOCs 物种反应活性的一个重要参数. 本研究基于加州管理条例 2010 年最新数据^[13] 给出的最大增量反应活性 (max incremental reactivities, MIR) 的修正值计算臭氧生成潜势,计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (1)$$

式中, MIR_i 表示某种 VOC 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数 (g·g⁻¹), 本研究引用加州管理条例 2010 年最新数据^[13] 的 MIR 系数, 见表 1; [VOC]_i 为实际观测中的某种 VOC 大气环境浓度 (μg·m⁻³).

1.4 气溶胶生成潜势

气溶胶生成潜势 (AFP) 作为估算气溶胶生成量的一种方法,通常根据 Grosjean 的烟雾箱实验数据进行计算^[14,15], 公式如下:

$$\text{AFP} = \text{VOC}_0 \times \text{FAC} \quad (2)$$

式中, VOC₀ 为 VOC 排放的初始浓度, 而实测 VOCs 浓度是在大气中经过光化学反应后的浓度 VOC₁, 需通过公式 (3) 与 VOC₀ 进行换算:

$$\text{VOC}_1 = \text{VOC}_0 \times (1 - \text{FVOC}_r) \quad (3)$$

式中, FVOC_r 是假定原始排放 VOCs 反应体积分数.

公式 (2) 和公式 (3) 中的系数 FAC 与 FVOC_r 均由 Grosjean 的烟雾箱实验获得^[14,15] (表 1).

1.5 PMF 受体模型

PMF 受体模型是一种基于大量观测数据来估算污染源的化学组分对环境样品贡献的数学模型, 广泛应用于大气污染物的源解析工作^[16]. PMF 模型将受体矩阵 (**X**) 分解为源成分谱矩阵 (**G**) 与贡献率矩阵 (**F**) 以及残差矩阵 (**E**), 通过使目标函数 *Q* 最小得到 **G** 矩阵和 **F** 矩阵:

$$\mathbf{X}_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (5)$$

式中, *x_{ij}* 表示 *i* 样品中 *j* 组分的浓度, *g_{ik}* 表示第 *k* 个

表 1 大气 VOCs 浓度、OFP 及 AFP 统计结果

Table 1 Statistical concentrations of VOCs, OFP, and AFP in the atmosphere

名称	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	体积浓度 $\times 10^{-9}$	MIR ^[13] / $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	OFP 占比 /%	AFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	FAC ^[14,15] /%	FVOCr ^[14,15]
正丁烷	4.00 ± 0.16	1.55 ± 0.06	1.15	4.60	1.80	—	—	—
异丁烷	3.32 ± 0.13	1.28 ± 0.05	1.23	4.08	1.60	—	—	—
正戊烷	2.01 ± 0.08	0.63 ± 0.02	1.31	2.63	1.03	—	—	—
异戊烷	3.90 ± 0.16	1.21 ± 0.05	1.45	5.66	2.22	—	—	—
环戊烷	0.65 ± 0.02	0.20 ± 0.01	2.39	1.55	0.61	—	—	—
2-甲基戊烷	1.33 ± 0.03	0.35 ± 0.01	1.50	2.00	0.78	—	—	—
3-甲基戊烷	1.23 ± 0.05	0.32 ± 0.01	1.50	1.85	0.72	—	—	—
2,2-二甲基戊烷	0.24 ± 0.04	0.08 ± 0.01	0.97	0.23	0.09	—	—	—
2,2,4-三甲基戊烷	2.07 ± 0.13	0.41 ± 0.03	1.26	2.61	1.02	0.018 0	0.73	0.16
甲基环戊烷	1.29 ± 0.08	0.34 ± 0.02	2.19	2.83	1.11	0.002 4	0.17	0.10
正己烷	4.10 ± 0.16	1.07 ± 0.04	1.24	5.08	1.99	—	—	—
环己烷	2.19 ± 0.20	0.58 ± 0.05	1.25	2.74	1.07	0.004 3	0.17	0.14
2,3,5-三甲基己烷	4.02 ± 0.45	0.70 ± 0.08	1.33	5.35	2.09	0.024 8	0.50	0.19
正庚烷	3.49 ± 0.05	0.78 ± 0.01	1.07	3.73	1.46	0.002 4	0.06	0.14
正辛烷	3.43 ± 0.22	0.67 ± 0.04	0.90	3.09	1.21	0.002 5	0.06	0.17
正壬烷	4.02 ± 0.22	0.70 ± 0.04	0.78	3.14	1.23	0.075 4	1.50	0.20
正癸烷	3.75 ± 0.10	0.59 ± 0.02	0.68	2.55	1.00	0.096 1	2.00	0.22
总烷烃	45.04 ± 1.98	11.46 ± 0.50	—	53.71	21.04	0.226 0	—	—
丙烯	0.90 ± 0.04	0.48 ± 0.02	11.66	10.49	4.11	—	—	—
1-丁烯	1.69 ± 0.04	0.68 ± 0.02	9.73	16.44	6.44	—	—	—
1,3-丁二烯	0.40 ± 0.02	0.17 ± 0.01	12.61	5.04	1.98	—	—	—
1-戊烯	0.23 ± 0.00	0.07 ± 0.00	7.21	1.66	0.65	—	—	—
2-戊烯	0.45 ± 0.04	0.14 ± 0.01	10.56	4.75	1.86	—	—	—
异戊二烯	0.56 ± 0.02	0.19 ± 0.01	10.61	5.94	2.33	—	—	—
α -蒎烯	0.54 ± 0.01	0.09 ± 0.00	4.51	2.44	0.95	—	—	—
总烯烃	4.78 ± 0.14	1.82 ± 0.05	—	46.77	18.32	—	—	—
苯	3.53 ± 0.08	1.01 ± 0.02	0.72	2.54	1.00	0.0784	2.00	0.10
甲苯	11.76 ± 0.43	2.86 ± 0.10	4.00	47.04	18.43	0.7214	5.40	0.12
间/对-二甲苯	3.76 ± 0.06	1.22 ± 0.02	7.40	27.82	10.90	0.2678	4.70	0.34
邻-二甲苯	1.56 ± 0.08	0.33 ± 0.02	7.64	11.92	4.67	0.1054	5.00	0.26
1,2,4-三甲基苯	0.82 ± 0.05	0.15 ± 0.01	8.87	7.27	2.85	0.0390	2.00	0.58
乙苯	5.06 ± 0.13	1.07 ± 0.03	3.04	15.38	6.03	0.3105	5.40	0.12
对-二乙基苯	1.24 ± 0.05	0.21 ± 0.01	4.43	5.49	2.15	0.0392	2.50	0.21
对-乙基甲苯	0.90 ± 0.08	0.15 ± 0.01	4.44	4.00	1.57	0.0285	2.50	0.21
丙苯	1.06 ± 0.04	0.20 ± 0.01	2.03	2.15	0.84	0.0193	1.60	0.12
苯乙烯	0.60 ± 0.64	0.13 ± 0.02	1.73	1.04	0.41	—	—	—
总苯系物	33.98 ± 1.69	7.33 ± 0.36	—	124.66	48.83	1.6095	—	—
氯甲烷	1.33 ± 0.06	0.20 ± 0.01	0.04	0.05	0.02	—	—	—
二氯甲烷	1.41 ± 0.05	0.37 ± 0.01	0.04	0.06	0.02	—	—	—
三氯甲烷	0.58 ± 0.02	0.11 ± 0.00	0.02	0.01	0.00	—	—	—
四氯化碳	0.87 ± 0.04	0.34 ± 0.01	—	—	—	—	—	—
一氯乙烷	0.33 ± 0.01	0.11 ± 0.00	—	—	—	—	—	—
1,2-二氯丙烷	1.03 ± 0.01	0.20 ± 0.00	—	—	—	—	—	—
氯乙烯	0.27 ± 0.01	0.10 ± 0.00	2.83	0.76	0.30	—	—	—
1,2-二氯乙烯	0.27 ± 0.01	0.06 ± 0.00	—	—	—	—	—	—
3-氯-1-丙烯	0.69 ± 0.02	0.20 ± 0.01	—	—	—	—	—	—
总卤代烃	5.85 ± 0.14	2.09 ± 0.05	—	0.89	0.35	—	—	—
乙醇	0.83 ± 0.03	0.40 ± 0.01	1.53	1.27	0.50	—	—	—
异丙醇	0.44 ± 0.01	0.16 ± 0.00	0.71	0.31	0.12	—	—	—
甲基叔丁基醚	1.43 ± 0.01	0.36 ± 0.00	0.73	1.04	0.41	—	—	—
乙醛	0.68 ± 0.03	0.35 ± 0.01	6.54	4.45	1.74	—	—	—
异丁醛	0.57 ± 0.01	0.18 ± 0.00	6.74	3.84	1.50	—	—	—
异丁烯醛	0.43 ± 0.01	0.14 ± 0.00	6.74	2.90	1.14	—	—	—
己醛	0.47 ± 0.01	0.11 ± 0.00	4.35	2.04	0.80	—	—	—
庚醛	1.13 ± 0.02	0.44 ± 0.01	3.69	4.17	1.63	—	—	—
辛醛	0.65 ± 0.01	0.11 ± 0.00	3.16	2.05	0.80	—	—	—

续表 1

名称	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	体积浓度 $\times 10^{-9}$	MIR ^[13] / $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	OFP 占比 /%	AFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	FAC ^[14,15] /%	FVOC _r ^[14,15]
壬醛	1.82 ± 0.01	0.29 ± 0.00	—	—	—	—	—	—
十一醛	1.98 ± 0.02	0.26 ± 0.00	—	—	—	—	—	—
丙酮	3.02 ± 0.24	1.17 ± 0.09	0.36	1.09	0.43	—	—	—
丁酮	0.06 ± 0.00	0.02 ± 0.00	1.49	0.09	0.04	—	—	—
3-戊酮	0.04 ± 0.05	0.01 ± 0.01	1.25	0.05	0.02	—	—	—
2-己酮	0.08 ± 0.05	0.02 ± 0.01	3.14	0.25	0.10	—	—	—
3-羰基庚酮	1.20 ± 0.02	0.24 ± 0.00	2.36	2.83	1.11	—	—	—
四氢呋喃	0.26 ± 0.01	0.08 ± 0.00	4.31	1.12	0.44	—	—	—
乙酸乙酯	1.32 ± 0.03	0.34 ± 0.01	0.64	0.84	0.33	—	—	—
乙酸丁酯	1.03 ± 0.02	0.20 ± 0.00	0.89	0.92	0.36	—	—	—
总 OVOCs	17.44 ± 0.52	4.86 ± 0.15	—	29.27	11.47	—	—	—
TVOCs	107.09 ± 3.51	27.86 ± 0.91	—	255.29	100	1.835 5	—	—

源对第 i 个样品的相对贡献, f_{ij} 表示第 k 个排放源中 j 组分的含量, e_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个组分的残差, u_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个物种的不确定度, Q 值越小越好^[17].

本文利用美国 EPA PMF5.0 对观测期间大气 VOCs 组分来源进行解析,对采集的 62 种物质进行筛选,剔除缺失值超过 20% 的物质、易反应的物质及信噪比(S/N)低于 0.5 的物质.其中异戊二烯虽然活性较强,但由于该物种是植物源排放的标志物质,故不予以剔除.

输入物种浓度矩阵和物种不确定性矩阵 2 个文件,若数据中物质浓度低于检出限则替换为 1/2 倍检出限,不确定度(Unc)替换为 5/6 倍检出限,若物质浓度大于检出限,其不确定度通过公式(6)计算:

$$\text{Unc} = \sqrt{(c \times \text{Error Fraction})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (6)$$

式中, c 为物种浓度; Error Fraction 为误差分数,一般在 0.1 ~ 0.5 之间; MDL 为该物种的方法检出限.

使用信噪比(S/N)判断物质对解析结果是否有不良影响,计算方法见公式(7):

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (7)$$

式中, x_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个物种的浓度; s_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个物种的标准偏差.若 S/N 小于 0.5,则该物种对结果的不良影响较大,物种设为 bad,剔除该异常物种; S/N 在 0.5 ~ 1.0 之间,则将该物种设为“weak”;若 S/N 大于 1.0,物种设为“strong”.

在 PMF 模型计算中尝试了 3 ~ 10 个因子,进行多次优化计算, Q 值与计算所得理论值偏差最小,解析结果稳定并能合理解释其污染源类别,则选择该次运算结果作为最终解析结果. PMF 5.0 User guide 给出的理论值计算方法见公式(8):

$$Q_E = (n \times m_{\text{strong}}) - [(n \times a) + (n \times m_{\text{strong}})] \quad (8)$$

式中, Q_E 为理论 Q 值; n 为样本数量; a 为因子数; m_{strong} 为 S/N 大于 1.0 的物种数.

2 结果与讨论

2.1 大气 VOCs 浓度水平及组成特征

如表 1 所示,芜湖市大气中共检测到 5 类 62 种 VOCs,包括 17 种烷烃、7 种烯烃、10 种芳香烃、9 种卤代烃和 19 种含氧挥发性有机物(OVOCs).总挥发性有机物(TVOCs)平均体积分数为 $[(27.86 \pm 0.06) \times 10^{-9}]$;其中烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和 OVOCs 分别占 41.14%、7.58%、26.32%、7.51% 和 17.45%,烷烃、芳香烃和 OVOCs 含量最高;体积分数前 10 的 VOCs 依次为甲苯(10.27%)、正丁烷(5.55%)、异丁烷(4.60%)、间/对-二甲苯(4.38%)、异戊烷(4.36%)、丙酮(4.19%)、乙苯(3.84%)、正己烷(3.83%)、苯(3.64%)和正庚烷(2.80%),累计占 TVOCs 的 47.46%.其中,烷烃中正丁烷 $[(1.55 \pm 0.06) \times 10^{-9}]$ 、异丁烷 $[(1.28 \pm 0.05) \times 10^{-9}]$ 、异戊烷 $[(1.21 \pm 0.05) \times 10^{-9}]$ 和正己烷 $[(1.07 \pm 0.04) \times 10^{-9}]$ 是含量较高的 4 个物种,占烷烃的 41.15%;烯烃中 1-丁烯 $[(0.68 \pm 0.04) \times 10^{-9}]$ 和丙烯 $[(0.48 \pm 0.04) \times 10^{-9}]$ 为主要物种,占烯烃的 68.92%;甲苯 $[(2.62 \pm 0.10) \times 10^{-9}]$ 、间/对-二甲苯 $[(1.22 \pm 0.02) \times 10^{-9}]$ 、乙苯 $[(1.07 \pm 0.03) \times 10^{-9}]$ 和苯 $[(1.01 \pm 0.02) \times 10^{-9}]$ 是对苯系物贡献最大的 3 种物质,占苯系物的 84.08%;氯甲烷 $[(0.60 \pm 0.06) \times 10^{-9}]$ 、二氯甲烷 $[(0.37 \pm 0.05) \times 10^{-9}]$ 和四氯化碳 $[(0.34 \pm 0.04) \times 10^{-9}]$ 是卤代烃含量最高的 3 种物种,占卤代烃的 62.33%;OVOCs 中丙酮 $[(1.17 \pm 0.09) \times 10^{-9}]$ 含量最高,占 OVOCs 的 23.99%.

2.2 大气 VOCs 浓度时间变化规律

芜湖市监测期间各类 VOCs、臭氧及 NO_x 等的

昼夜变化如图 2 所示. TVOCs 与各类 VOCs 浓度在冬夏季节日变化趋势基本一致,呈双峰分布,且在早晚的交通高峰时期排放量较大,表明芜湖市城区大气中的 VOCs 受机动车排放的影响较大. 日间 VOCs 峰值的出现时间为 08:00~09:00,同时 NO 及 NO_x 的峰值出现,然后随着温度的升高和太阳辐射的增强,大气光化学反应随之增强^[4],VOCs 逐渐转化生

成臭氧,VOCs 浓度逐渐下降并于 14:00~15:00 达到最低值, O_3 浓度此时升为最高. 在 18:00 后由于温度逐渐降低和光照强度减小,光化学反应速率降低,有利于 VOCs 的累积^[18],在夜间的交通源及光化学反应减弱的共同作用下,VOCs 浓度在 18:00~23:00 间再次出现高峰并维持稳定,而 O_3 浓度在夜间迅速下降.

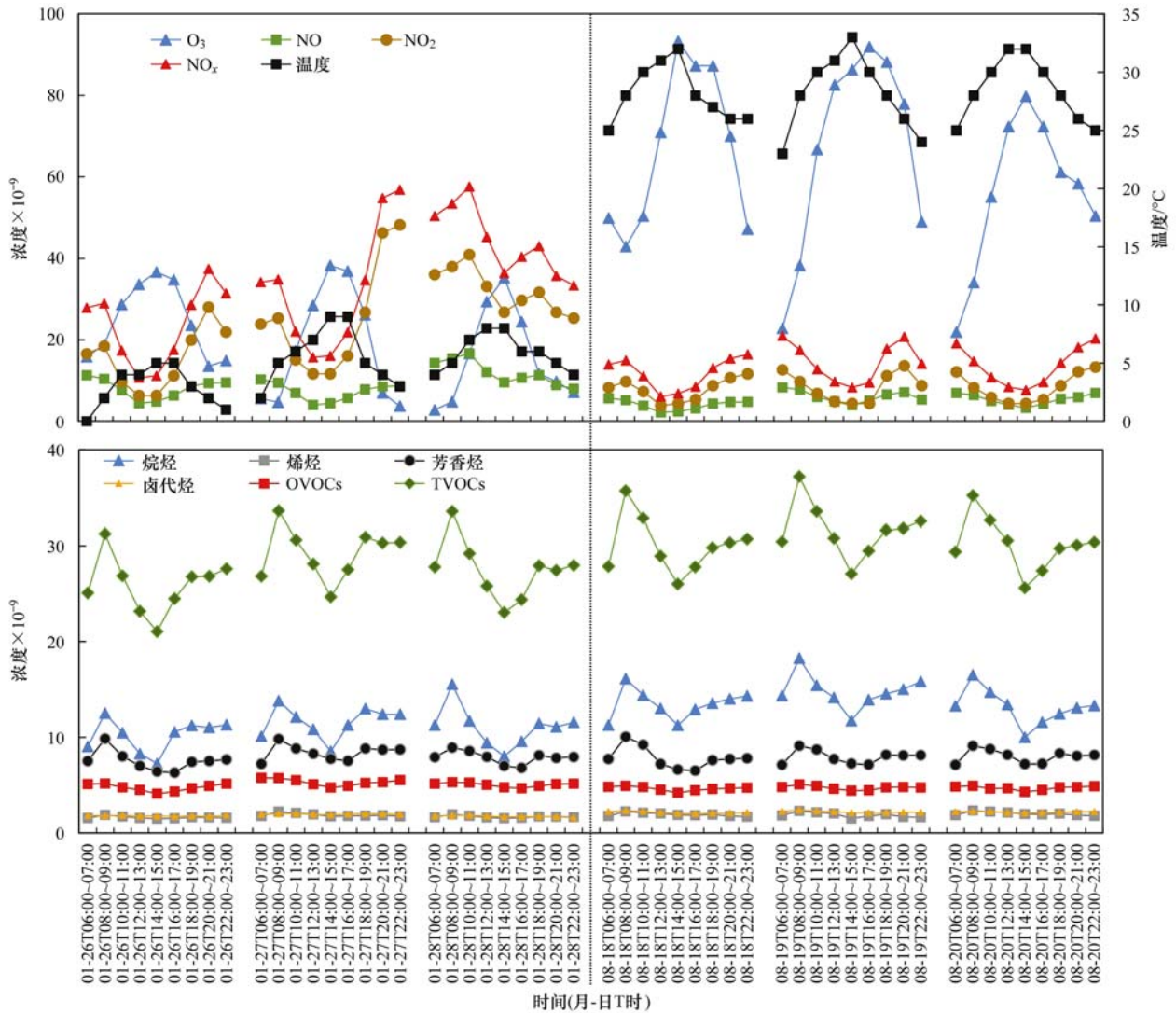


图 2 芜湖市城区大气 TVOCs 以及各组分浓度日变化

Fig. 2 Diurnal variation of TVOCs and their components in urban areas of Wuhu

图 3 是芜湖市大气 VOCs 体积分数季节变化规律. 从中可知,VOCs 平均体积分数夏秋季节高于春冬季节,其中秋季芜湖市城区大气 VOCs 平均体积分数最高,为 31.16×10^{-9} ; 春季平均体积分数最低,为 24.04×10^{-9} . 结果与济南和成都等城市大气 VOCs 的季节变化特征相似^[19,20]. 这可能是因为芜湖市夏秋季节气温较高,更有利于各种源的 VOCs 挥发. 此外,芜湖市秋季的大气稳定度较高,对流作用弱^[21],不利于城区中 VOCs 的扩散,又由于日照时间较短,不利于 VOCs 的光化学作用,使得 VOCs

的降解率降低^[22],导致芜湖市城区秋季采样期间大气 VOCs 体积分数最高. 而春冬季节气温较低,不利于 VOCs 的挥发,导致春冬季大气中 VOCs 体积分数较低.

2.3 大气 VOCs 光化学影响

采样期内芜湖市大气 VOCs 的平均 OFP 为 $255.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其中芳香烃贡献最大,占 48.83%,其次为烷烃 (21.04%)、烯烃 (18.32%)、OVOCs (11.47%) 和卤代烃 (0.35%),见表 1; 对 OFP 贡献排名前 10 的物种分别为:甲苯 (18.43%)、间/对-二

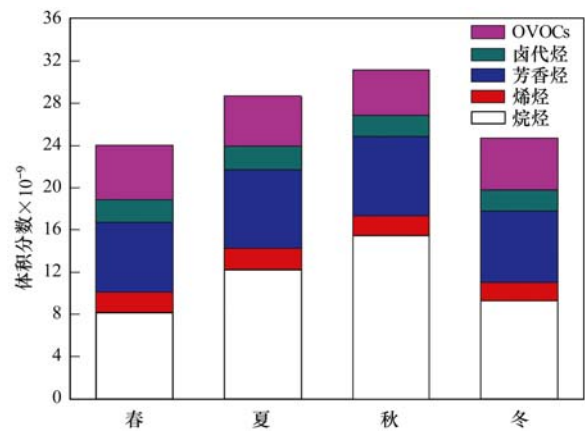


图3 芜湖市大气 TVOC 以及各组分体积分数季节变化
Fig. 3 Seasonal variation of TVOCs and their components in urban areas of Wuhu

甲苯(10.90%)、1-丁烯(6.44%)、乙苯(6.03%)、邻-二甲苯(4.67%)、丙烯(4.11%)、1,2,4-三甲苯(2.85%)、异戊二烯(2.33%)、异戊烷(2.22%)和对-二乙基苯(2.15%)，总贡献为62.20%。异戊二烯虽然只占总 VOCs 体积分数的0.68%，但对 OFP 贡献高达2.33% (图4)。芜湖市大气中 VOCs 的 AFP 为 $1.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，贡献物种为芳香烃(87.69%，9个物种)和烷烃(12.31%，8个物种)共17种(表1)；AFP 贡献率前10的物种，除正癸烷和正壬烷外，其余物种全部为芳香烃，其中占比最大的物种为甲苯，贡献率为39.30% (图5)。

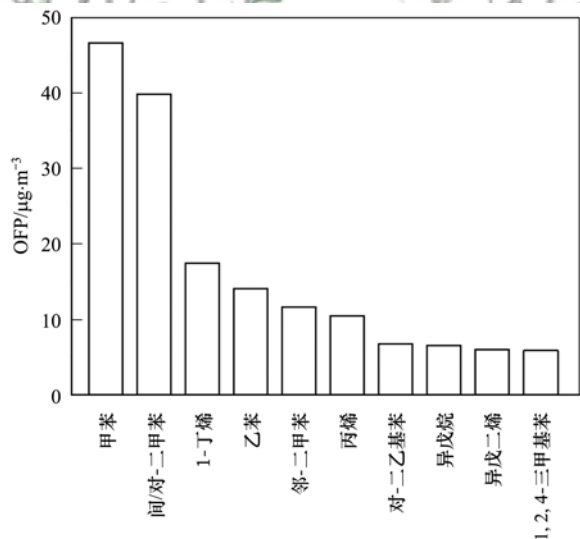


图4 对 OFP 贡献排名前十的物种
Fig. 4 Top ten VOC contributions to OFP

值得注意的是，芳香烃不仅对大气 VOCs 浓度贡献排在第二位(26.32%)，而且对 OFP 和 AFP 贡献也是最大，分别为48.83%和87.69%，因此芜湖市大气 VOCs 应重点控制芳香烃，有利于控制芜湖市大气臭氧和有机气溶胶的生成。在来源解析部分本文也重点对芳香烃的来源进行了解析。

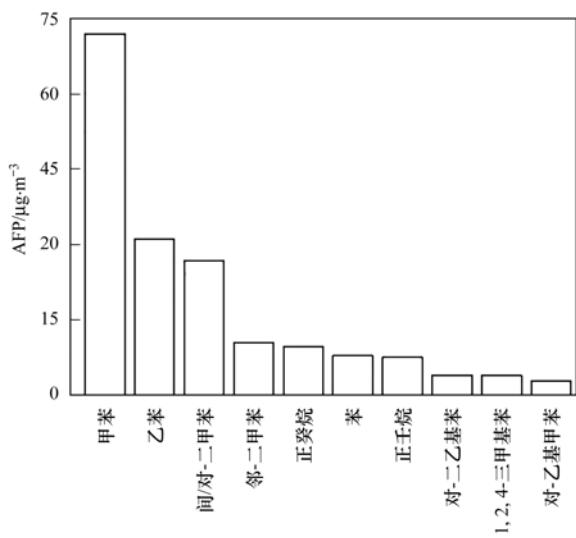


图5 对 AFP 贡献排名前10的物种
Fig. 5 Top ten VOC contributions to AFP

2.4 大气 VOCs 中苯系物比值特征

由于苯系物对 O_3 和 SOA 生成的贡献较大，判断其来源也十分重要。不同排放源中，苯、甲苯和乙苯三者的比值(B/T/E)特征有所不同，常用样品中 B/T/E 的值来判断苯系物的可能来源^[23]。参考现有的三角形源识别的实验数据^[24]，对本实验全部样品的 B/T/E 比值进行分析，结果如图6所示。其中，蓝色线框内部区域代表工业排放及溶剂使用源，红色线框内部区域代表机动车排放源(汽车尾气、柴油车尾气和汽油挥发等)，黄色线框内部区域代表生物质/生物质燃料/煤燃烧源。此外，不同苯系物源识别区存在交叉区域。结果表明，本次研究非加强观测期间，机动车排放源区间中样品数占总样品数的76.25%，工业排放及溶剂使用区间中样品数占总样品数的58.13%，机动车排放源区间和工业排放与溶剂使用两个区间内样品数占总样品数的86.25%，由

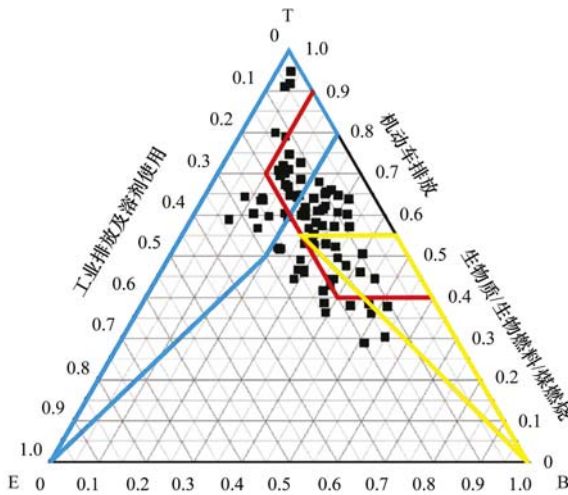


图6 芜湖市大气 B/T/E 比值三元图
Fig. 6 B/T/E ratios for the air samples and different sources

此推测机动车排放源、工业排放及溶剂使用源是芜湖市大气中苯系物的主要贡献源。

2.5 大气 VOCs 来源解析

通过 PMF 运算最终得到 6 个因子结果,其各化合物的浓度和贡献率如图 7 所示. 因子 1 中 2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷、正戊烷、异戊烷和甲基叔丁基醚 (MTBE) 贡献较大,正戊烷、异戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷均为汽油挥发物的主要成分^[25], MTBE 是汽油添加剂,同时甲苯贡献率也很高,推测可能是

由油气挥发产生^[26,27],结合附近有中石化加油站,且与燃烧释放有关的苯等物质贡献率较小,因此因子 1 为油气挥发源;因子 2 的特征物为苯、甲苯、正丁烷、正戊烷、异戊烷以及正庚烷等长链烷烃,几种物质都属于汽车尾气排放的典型物质^[28],因子 2 中与燃烧相关的苯贡献较大,T/B 比值为 0.65,接近于机动车排放 T/B 比值 0.5^[29],故推测因子 2 为机动车排放源;因子 3 的特征物为苯系物,其中甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯和苯乙烯等物质常

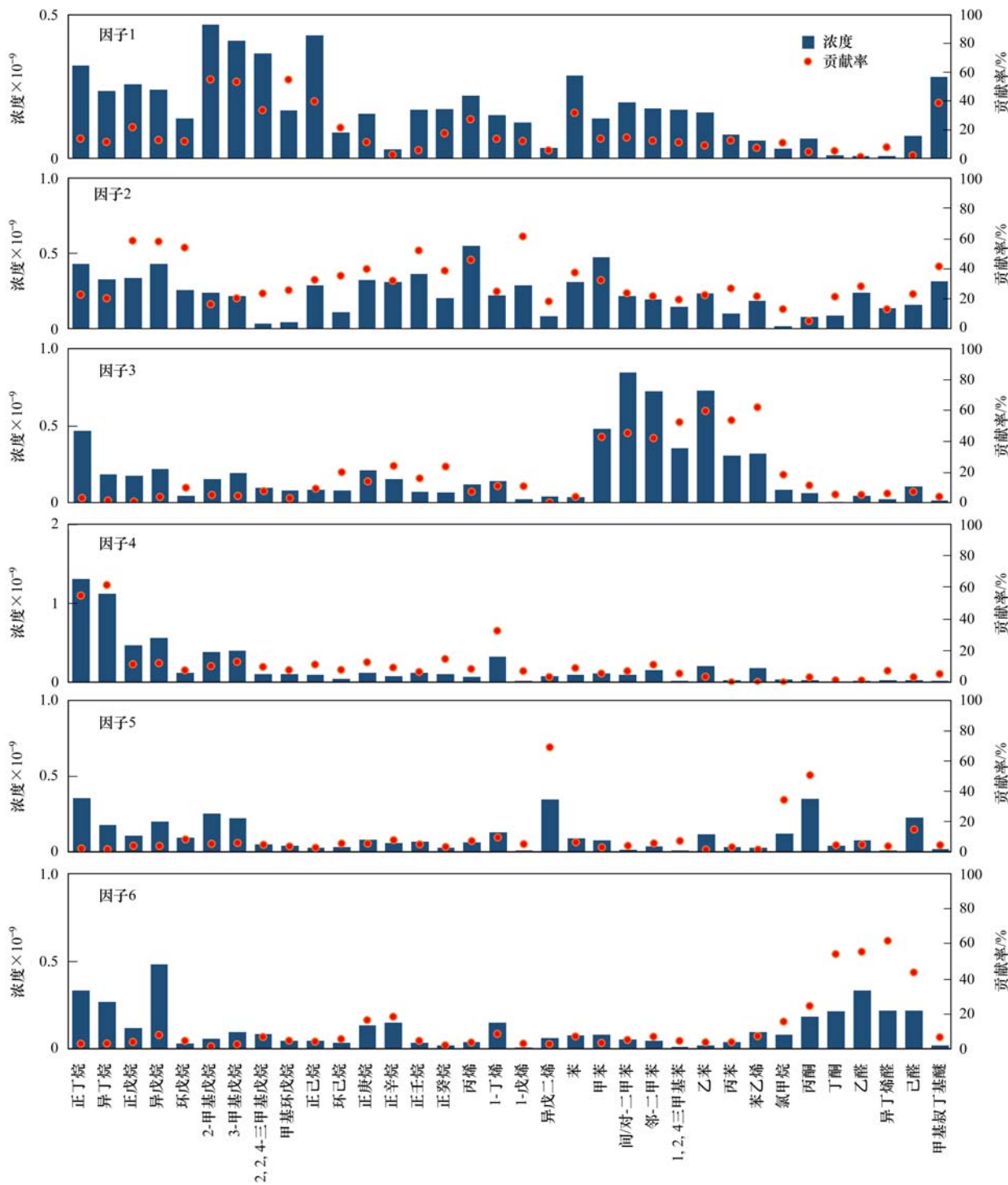


图 7 各因子中化合物浓度和贡献

Fig. 7 Concentrations and contributions of VOCs for each factor

被用作涂料、油漆和清洗剂等溶剂^[30], 结合周围有建材原料市场, 识别为溶剂挥发源; 因子 4 特征物质是正丁烷、异丁烷和 1-丁烯的贡献较高, 前两者是液化石油气典型的示踪剂^[27], 1-丁烯也是液化石油气的成分之一, 且该因子中正戊烷、异戊烷等油气挥发示踪物的贡献率较低, 故排除油气挥发源的可能, 结合周围大面积的居民日常生活源排放, 识别为 LPG 排放源^[31,32]; 因子 5 中异戊二烯贡献较大, 异戊二烯被认为是植物源排放的示踪物^[33], 也可能与汽车排放有关^[34], 但是因子 5 中并无其它与汽车排放相关的特征物, 结合采样点周边绿化较好且有植被覆盖率较高的公园, 因此因子 5 识别为植物源排放. 因子 6 中异丁烯醛 (MACR)、丁酮 (MEK)、乙醛和己醛贡献率较高, 其中 MACR、MEK 是典型二次生成源的示踪剂^[35], 因此因子 6 识别为二次生成源. 综上, 根据 PMF5.0 受体模型解析出芜湖市大气中 VOCs 主要有 6 类排放源, 各排放源贡献如图 8 所示, 油气挥发源、机动车排放源、溶剂挥发源、LPG 排放源、植物排放源和二次生成源分别占 11.57%、34.53%、16.63%、20.76%、3.54% 和 12.97%.

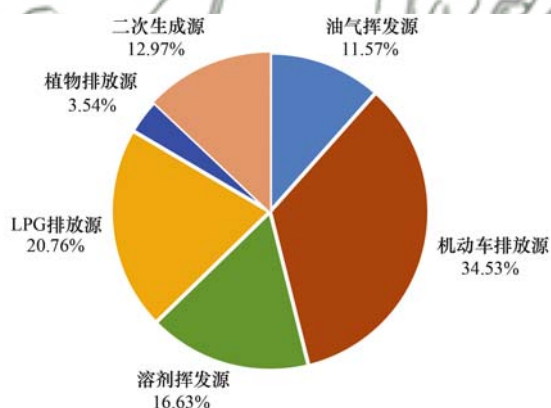


图 8 6 类源对 VOCs 的贡献

Fig. 8 Contributions of six emission sources to VOCs

3 结论

(1) 观测期间, 芜湖市大气挥发性有机物全年平均体积分数为 27.86×10^{-9} , 季节变化规律为: 秋季 (31.16×10^{-9}) > 夏季 (28.70×10^{-9}) > 冬季 (24.75×10^{-9}) > 春季 (24.04×10^{-9}). VOCs 日变化规律呈双峰型, 峰值在 08:00 ~ 09:00 时与 18:00 ~ 19:00 时出现, 与交通流量的变化有关.

(2) 芜湖市大气 VOCs 的平均臭氧生成潜势 (OFP) 为 $255.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 不同组分对平均臭氧生成潜势的贡献率排序为: 芳香烃 (48.83%) > 烷烃 (21.04%) > 烯烃 (18.32%) > OVOCs (11.47%) > 卤代烃 (0.35%).

(3) 芜湖市大气气溶胶生成潜势 (AFP) 为 1.84

$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃贡献率最高 (87.69%), 其次为烷烃 (12.31%), 对 AFP 贡献较大的物种为芳香烃及长链烷烃, 主要来源于机动车排放尤其是柴油车的排放, 故控制机动车排放对控制芜湖市气溶胶生成有重要作用.

(4) 苯/甲苯/乙苯 (B/T/E) 比值表明, 芜湖市大气中苯系物的主要贡献源为机动车排放源和工业排放及溶剂使用源. PMF 受体模型源解析显示芜湖市 VOCs 主要来源依次为油气挥发源、机动车排放源、溶剂挥发源、LPG 排放源、植物排放源和二次生成源分别占 11.57%、34.53%、16.63%、20.76%、3.54% 和 12.97%.

参考文献:

- [1] Russell A, Milford J, Bergin M S, *et al.* Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases. *Science*, 1995, **269** (5223): 491-495.
- [2] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 1997, **276**(5309): 96-99.
- [3] Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (ATSDR). Minimal risk levels list [EB/OL]. <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp>, 2019-11-01.
- [4] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al.* Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O_3 at a suburban site in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(12): 6626-6636.
- [5] 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.
- [6] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **168**: 112-124.
- [7] Zhu H L, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **190**: 232-240.
- [8] 夏春林, 肖琳. 京津冀天然源挥发性有机物排放研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(8): 2680-2689.
Xia C L, Xiao L. Estimation of biogenic volatile organic compounds emissions in Jing-Jin-Ji [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(8): 2680-2689.
- [9] 杨干, 魏巍, 吕兆丰, 等. APEC 期间北京市城区 VOCs 浓度特征及其对 VOCs 排放清单的校验 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(5): 1297-1304.
Yang G, Wei W, Lv Z F, *et al.* Characteristics of VOCs in Beijing urban area during APEC period and its verification for VOCs emission inventory [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(5): 1297-1304.
- [10] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **113**: 247-254.

- [11] 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1573-1581.
Yao Q, Han S Q, Zhang Y F, *et al.* Effects of VOCs on ozone formation in the Tianjin suburbs in summer[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1573-1581.
- [12] Zhao J, Wang Z, Wu T, *et al.* Volatile organic compound emissions from straw-amended agricultural soils and their relations to bacterial communities: a laboratory study [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **45**: 257-269.
- [13] California Code of Regulations. MIR Values for Compounds[EB/OL]. <https://govt.westlaw.com/calregs/Document/I9CE3964045DC11E4A10180321CCBA1E2?%20viewType%20=%20FullTextoriginationContext%3Ddocumenttoc%EF%BC%86transitionType%3DCategoryPageItem%EF%BC%86contextData%3D%28sc.Default&transitionType=Default&contextData=%28sc.Default%29>, 2010-10-02.
- [14] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment, 1989, **23**(9): 1733-1747.
- [15] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1992, **26**(6): 953-963.
- [16] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [17] 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.
- [18] 邓雪娇, 周秀骥, 吴兑, 等. 珠江三角洲大气气溶胶对地面臭氧变化的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, **41**(1): 93-102.
Deng X J, Zhou X J, Wu D, *et al.* Effect of atmospheric aerosol on surface ozone variation over the Pearl River Delta region[J]. Science China Earth Sciences, 2011, **54**(5): 744-752.
- [19] 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 Z X, *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.
- [20] 张帆. 济南市环境空气 VOCs 污染特征及迁移转化规律研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2012. 15-16.
- [21] 中国地面气候资料月值数据集[EB/OL]. http://data.cma.cn/dataService/cdcindex/datacode/SURF_CLI_CHN_MUL_MON/show_value/normal.html, 2020-01-01.
- [22] 安俊琳, 朱彬, 李用宇. 南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4504-4512.
An J L, Zhu B, Li Y Y. Variation characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Nanjing northern suburb, China [J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4504-4512.
- [23] 黄海梅, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市大气挥发性有机物的组成与来源[J]. 环境化学, 2019, **38**(3): 539-547.
Huang H M, Dai C H, Wang Z W, *et al.* Composition and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Changsha, China [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(3): 539-547.
- [24] 张洲. 中国大气非甲烷碳氢化合物时空分布特征初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2016. 90-92.
- [25] 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 Q, *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.
- [26] 应方, 包贞, 杨成军, 等. 杭州市道路空气中挥发性有机物及其大气化学反应活性研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(12): 3056-3064.
Ying F, Bao Z, Yang C J, *et al.* Analysis of volatile organic compounds (VOCs) and their atmospheric chemical reactivity in ambient air around urban traffic roads in Hangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(12): 3056-3064.
- [27] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4454-4464.
An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the northern suburb of Nanjing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [28] 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.
- [29] Barletta B, Meinardi S, Sherwood Rowland F, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [30] Li G H, Wei W, Shao X, *et al.* A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **67**: 78-88.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Gao J, Zhang J, Li H, *et al.* Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account - A case study in a typical urban area in Beijing [J]. Science of the Total Environment, 2018, **628-629**: 791-804.
- [35] Pang X B, Mu Y J, Zhang Y J, *et al.* Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(13): 2142-2147.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta	 ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir ...	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section	 XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China	 GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism	 PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source	 RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules	 ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bathriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area	 JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)