

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.12  
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 ..... 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)

2015~2018年我国PM<sub>2.5</sub>健康损害价值的动态评估 ..... 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)

2011~2017年中国PM<sub>2.5</sub>多尺度时空分异特征分析 ..... 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)

关中地区PM<sub>2.5</sub>时空演化及人口暴露风险 ..... 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 ..... 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)

西北工业城市冬季PM<sub>2.5</sub>污染特征及理化性质 ..... 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)

基于PMF模型的PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染及来源的区域特征分析 ..... 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏(5276)

重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 ..... 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)

鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 ..... 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴(5295)

杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 ..... 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)

成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 ..... 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 ..... 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)

厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 ..... 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)

建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 ..... 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)

我国西北工业城市大气多氯联苯来源及健康风险 ..... 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)

基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 ..... 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)

新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 ..... 卓海华, 娄保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)

三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 ..... 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)

衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 ..... 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 ..... 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 ..... 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀(5410)

汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 ..... 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 ..... 王世亮, 曹雪雅(5428)

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 ..... 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 ..... 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)

澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 ..... 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)

白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 ..... 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)

生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 ..... 王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>异质结构催化降解四环素-铜复合物 ..... 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)

超滤膜负载UiO-66@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 ..... 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)

低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 ..... 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)

盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 ..... 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)

限NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和限NO<sub>2</sub><sup>-</sup>厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 ..... 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)

厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 ..... 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 ..... 毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)

中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 ..... 赵靛, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)

我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 ..... 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)

晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 ..... 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)

广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 ..... 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)

胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 ..... 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)

毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能 ..... 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)

大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 ..... 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)

1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 ..... 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)

铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 ..... 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)

生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 ..... 崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)

废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 ..... 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章(5648)

基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 ..... 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥(5656)

氮肥和秸秆还田方式对麦玉米轮作土壤N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)

《环境科学》第41卷(2020年)总目录 ..... (5677)

《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

# 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性

景盛翱<sup>1</sup>, 高雅琴<sup>1</sup>, 沈建东<sup>2</sup>, 王倩<sup>1</sup>, 彭亚荣<sup>1</sup>, 李英杰<sup>1</sup>, 王红丽<sup>1\*</sup>

(1. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 2. 杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

**摘要:** 使用 Summa 罐在杭州市城区朝晖站点离线采样, 利用 GCMS 分析 122 种挥发性有机物 (VOCs). 通过 2018 年 5 月至 2019 年 4 月连续 1a 的观测, 结果发现, 观测期间大气 VOCs 平均体积分数为  $(59.4 \pm 23.6) \times 10^{-9}$ , 浓度高值出现在 12 月而低值出现在 2 月, 含氧有机物 (OVOC), 尤其是醛酮类化合物是占比最高的组分, 在夏季尤甚. 朝晖站点 VOCs 浓度没有明显的周末效应, 但节假日的 VOCs 浓度有明显下降. 其大气 VOCs 浓度与空气质量指数 (AQI) 值呈现正相关性, 首要污染物为  $PM_{2.5}$  时观测到的 VOCs 浓度最高. 运用  $\cdot OH$  消耗速率 ( $L^{OH}$ ) 和臭氧生成潜势 (OFP) 做大气反应活性评估, 观测期间  $L^{OH}$  均值为  $7.5 s^{-1}$ , OFP 均值为  $152.1 \times 10^{-9}$ , 醛酮类化合物、芳烃和烯烃是活性最高的组分, 该站点整体大气活性水平与 2-甲基戊烷相当. 观测期间甲苯/苯 (T/B) 均值为 1.95, 说明杭州市城区受到较明显的机动车排放影响. 使用正定矩阵因子分析法 (PMF) 解析出杭州全年 VOCs 污染的 6 个因子, 分别为二次生成 (17.6%)、燃烧源 (11.8%)、工艺过程 (12.3%)、溶剂使用 (18.1%)、天然源 (4.5%) 和机动车尾气 (35.7%).

**关键词:** 挥发性有机物 (VOCs); 化学反应活性;  $\cdot OH$  消耗速率 ( $L^{OH}$ ); 臭氧生成潜势 (OFP); 空气质量指数 (AQI); 来源解析  
中图分类号: X 5 1 1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5306-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004021

## Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China

JING Sheng-ao<sup>1</sup>, GAO Ya-qin<sup>1</sup>, SHEN Jian-dong<sup>2</sup>, WANG Qian<sup>1</sup>, PENG Ya-rong<sup>1</sup>, LI Ying-jie<sup>1</sup>, WANG Hong-li<sup>1\*</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou 310007, China)

**Abstract:** The ambient concentration of 122 volatile organic compound (VOC) species were continuously measured in urban Hangzhou, China from May 2018 to April 2019. The average mixing ratio of VOCs was  $(59.4 \pm 23.6) \times 10^{-9}$  and the oxygenated VOCs (OVOC) were the largest component. There was no clear "weekend effect" in urban Hangzhou, while the concentration of VOCs had a sharp decrease during long holidays. The concentration of VOCs had a positive correlation with air quality index (AQI) and reached the highest level when the primary pollutant was  $PM_{2.5}$ . The assessment results of atmospheric chemical reactivity with  $\cdot OH$  radical loss rate ( $L^{OH}$ ) and ozone formation potential (OFP) showed the average value of  $L^{OH}$  was  $7.5 s^{-1}$  and that of OFP was  $152.1 \times 10^{-9}$ , among which carbonyl compounds, aromatics, and alkenes were the most abundant components. The overall chemical reactivity level of VOCs in Hangzhou was equivalent to 2-methylpentane. The average value of toluene/benzene (T/B) was 1.95, which implied the ambient VOCs in Hangzhou were influenced by vehicle exhaust. Secondary formation (17.6%), combustion (11.8%), industrial processing (12.3%), solvent use (18.1%), biogenic source (4.5%), and vehicle exhaust (35.7%) were identified as six major sources of VOCs in Hangzhou through the positive matrix factorization (PMF) model.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); chemical reactivity;  $\cdot OH$  radical loss rate ( $L^{OH}$ ); ozone formation potential (OFP); air quality index (AQI); source apportionment

杭州市是浙江省省会, 长三角地区重要城市, 2019 年全市常住人口 1 036 万人, 地区生产总值 15 372 亿元, 全年市区空气优良天数 287 d, 优良率 78.6%. 市区细颗粒物 ( $PM_{2.5}$ ) 平均浓度  $37.7 \mu g \cdot m^{-3}$ , 与 2018 年持平<sup>[1]</sup>. 该浓度水平落后于深圳  $26 \mu g \cdot m^{-3}$  (2018 年)<sup>[2]</sup>、广州  $35 \mu g \cdot m^{-3}$  (2018 年)<sup>[3]</sup> 和上海  $35 \mu g \cdot m^{-3}$ <sup>[4]</sup>, 而优于北京  $42 \mu g \cdot m^{-3}$ <sup>[5]</sup> 和南京  $43.5 \mu g \cdot m^{-3}$  (2018 年)<sup>[6]</sup>. 杭州已于 2016 年成功举办 G20 峰会, 并将于 2022 年举办亚运会. 为进一步提升大气环境质量, 全面达到国家空气质量二级标准, 杭州市污染减排工作仍需持续提升.

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是重要的大气痕量组分, 种类繁多, 化学性质各异, 对于大气化学有重要影响. 一方面它们在光照的条件下与  $NO_2$  发生反应, 转化生成臭氧; 另一方面以苯系物为代表的 VOCs 通过吸湿等过程会转化生成二次有机气溶胶 (SOA), 进而氧化生成

收稿日期: 2020-04-02; 修订日期: 2020-06-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0209801, 2016YFC0202201); 上海市科委项目 (18QA1403600); 上海市浦江人才计划项目 (18PJ1431400); 上海市自然科学基金项目 (18ZR1432100)

作者简介: 景盛翱 (1982~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为大气挥发性有机物测量及来源, E-mail: jingsa@saes.sh.cn

\* 通信作者, E-mail: wanghl@saes.sh.cn

PM<sub>2.5</sub><sup>[7]</sup>. 当前长三角大部分城市进入臭氧污染和 PM<sub>2.5</sub> 污染并重的大气控制新阶段, 因此作为二者共同前体物的 VOCs 成为关注的焦点. 杭州城区<sup>[8]</sup>、道路<sup>[9]</sup> 和工业源排放<sup>[10]</sup> 的 VOCs 均有报道, 相关研究在南京<sup>[11]</sup> 和上海<sup>[12]</sup> 等地也有开展, 但目前的研究仍存在化合物数量偏少和时间跨度偏短等不足, 大部分研究只聚焦在 56 种臭氧前驱物, 而针对含氧有机物 (OVOC) 特别是醛酮类化合物的研究仍较少.

本研究以离线手工采样的形式开展了持续 1 a 的观测, 使用 GC-MS/FID 的分析方法定量分析多达 122 种的 VOCs 物种, 结合风向风速等气象要素和 NO<sub>2</sub> 等常规因子, 分析了杭州城区 VOCs 的污染特征和光化学反应活性, 并对污染来源做了初步判断, 以期为杭州市深入推进 VOCs 减排提供科学依据和工作重点.

## 1 材料与与方法

本研究观测地点朝晖四区的站点位于杭州市中心城区的下城区, 为一普通民居 7 楼的楼顶, 120°10'38"E, 30°17'29"N, 高度约 20 m. 其西侧约 400 m 为上塘高架路, 周边无明显污染源, 为典型城区居住区点位.

观测时段为 2018 年 5 月 1 日至 2019 年 4 月 30 日, 持续 1 a, 期间每隔 6 d 采集 1 个样品, 观测及质控依据参见文献<sup>[13]</sup>. 每个采样日 10:00 开始采样, 次日 10:00 结束, 使用 ENTECH 3.2 L 钝化的不锈钢罐配合 ENTECH CS1200 限流器恒流采样 24 h. 依据相关标准要求开展平行样、空白样等质控样品, 观测期间实际获得 61 个有效环境空气样品.

使用安捷伦 7890A-5975C 气质联用仪分析, 液氮制冷经由 ENTECH 7200 预浓缩系统进样, 配合微流平板控制的 Dean-switch 中心切割技术, 使得乙烷、乙烯、乙炔、丙烷和丙烯在 FID 检测器上检测, 其余目标化合物在 MS 检测器上检测<sup>[14]</sup>. FID 色谱柱为 PLOT(Al/KCl), 30 m × 0.25 mm × 5 μm; MS 色谱柱为 BD-624, 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm. FID 保留时间定性, 外标法定量; MS 用全扫描 (SCAN) 模式分析, 保留时间及质荷比信息定性, 内标法定量. 质控要求: 分析时每批样品分析 1 个体积分数为 2 × 10<sup>-9</sup> 的臭氧前驱物 (PAMS) 标气及 1 个样品平行样, 偏差应不大于 10%.

分析目标化合物为美国光谱公司产标气, 包括臭氧前驱物标气 (PAMS)、美国环保署 TO-15 标气及定制标气: α-萜烯、β-萜烯、柠檬烯、丙醛、异丁烯醛、正丁醛、正戊醛、正己醛、甲基乙烯基酮、2-戊

酮、3-戊酮、乙酸甲酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯和乙腈, 共 122 种挥发性有机化合物.

通过相同地点的大气环境监测站获得气象要素参数和常规气体参数, 相关仪器情况及质控方法见文献<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 采样代表性

本次采样时间持续 1 a, 每隔 6 d 采样一次, 通过获得的 61 个有效样品开展全年的挥发性有机物特征的讨论, 为了评估相关结果的代表性和可靠性, 图 1 将全年和采样日期对应的空气质量指数 (air quality index, AQI) 值和构成 AQI 的 6 个观测因子的平均值做了比较, 结果发现无论是气态的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 和 CO 等因子, 还是颗粒态的 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 因子, 全年均值和采样日期均值十分接近, 其中臭氧日最大 8 h 平均浓度的相对偏差不到 6%, 其它指标的相对偏差均小于 3%, AQI 的相对偏差仅为 0.5%, 说明即使每 6 d 采样一次, 在有限工作量下得到的数据仍然有较好的代表性可以反映观测点大气污染特征.

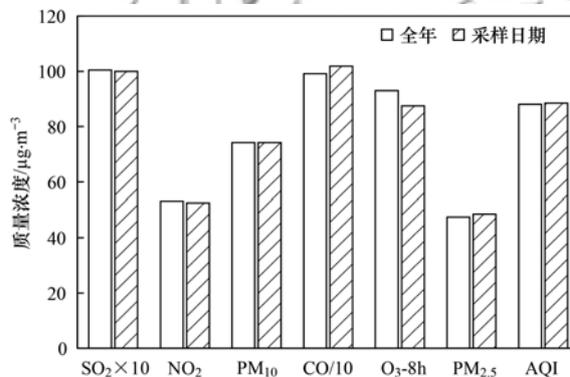


图 1 采样日期与全年 AQI 各因子对比

Fig. 1 Comparison of AQI for the full year and the observation period

### 2.2 观测期间 VOCs 组成特征

图 2 是观测期间 VOCs 各组分的全年时间变化, 其 VOCs 体积分数范围为 (13.9 ~ 124.5) × 10<sup>-9</sup>, 平均值为 (59.4 ± 23.6) × 10<sup>-9</sup>, 对应质量浓度平均值为 (191.4 ± 79.7) μg·m<sup>-3</sup>, 换算 VOCs 平均摩尔质量为 72.2 g·mol<sup>-1</sup>, 与戊烷相当. 其中非甲烷烃的体积分数平均值为 (25.7 ± 11.7) × 10<sup>-9</sup>, 对应质量浓度平均值为 (73.8 ± 34.3) μg·m<sup>-3</sup>. 观测期间 VOCs 浓度最高值出现在 2018 年 12 月 21 日, 最低值出现在 2019 年 2 月 7 日的春节假日. 各组分的体积分数均值依次为烷烃 14.9 × 10<sup>-9</sup>、醛酮类 14.7 × 10<sup>-9</sup>、其它 OVOC 10.2 × 10<sup>-9</sup>、卤代烃 8.8 × 10<sup>-9</sup>、芳烃 6.5 × 10<sup>-9</sup>、烯炔 2.6 × 10<sup>-9</sup> 和炔烃 1.7 ×

$10^{-9}$ . 李康为等<sup>[16]</sup>在相同站点 2013 年的研究表明, 56 种臭氧前驱物的平均体积分数为  $42.1 \times 10^{-9}$ , 说明近几年来杭州市大气 VOCs 浓度有明显下降. 陈长虹等<sup>[17]</sup>在上海城区 2010 年开展的研究表明, 56 种臭氧前驱物的平均体积分数为  $26.45 \times 10^{-9}$ , 乔月珍等<sup>[18]</sup>在南京城区 2015 年开展的研究表明, 56 种臭氧前驱物的平均体积分数为  $17.49 \times 10^{-9}$ , 说明杭州大气 VOCs 浓度仍有改善空间.

观测期间风速范围是  $0.2 \sim 2.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 平均值为  $1.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\text{NO}_2$  浓度范围是  $13 \sim 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 平均浓度为  $52.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 图 3 和图 4 分别展示了 VOCs 体积分数与风速和  $\text{NO}_2$  浓度的关系, 可见 VOCs 体积分数与风速呈显著的负相关性, 因为风速大和大气扩散性好, 对 VOCs 有稀释扩散的作用; 而与  $\text{NO}_2$  呈较明显的正相关性, 相关结论与王鸣等<sup>[19]</sup>的研究结果一致.

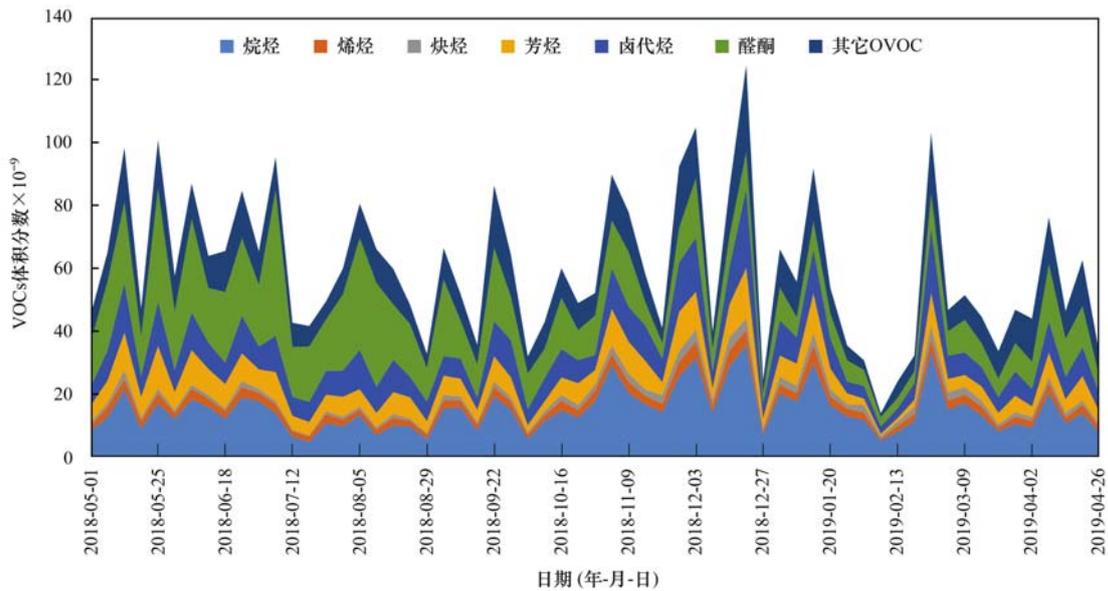
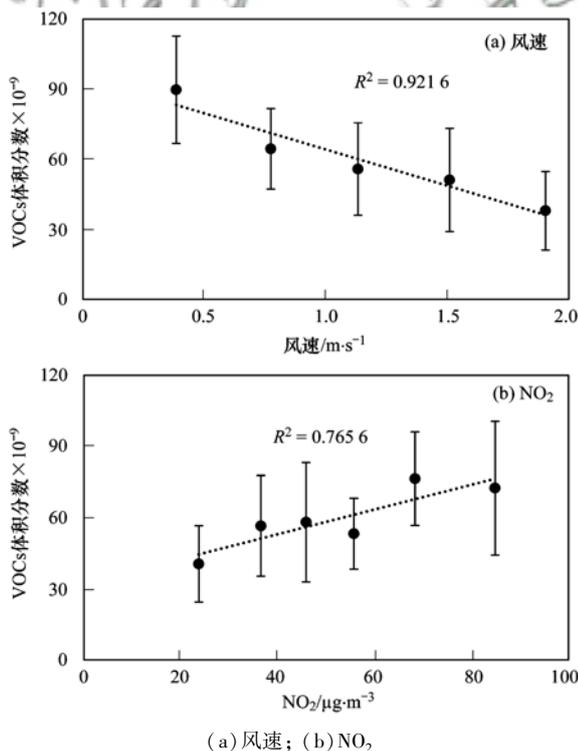


图 2 观测期间 VOCs 中各组分的时间序列

Fig. 2 Time series of the mixing ratios of VOCs components



(a) 风速; (b)  $\text{NO}_2$

图 3 VOCs 体积分数与风速和  $\text{NO}_2$  的关系

Fig. 3 Relationship between wind speed,  $\text{NO}_2$ , and the mixing ratio of VOCs

观测期间各组分的月变化趋势如图 4 所示, 从中可知, 122 种 VOCs 和非甲烷烃的体积分数都在 12 月出现最高值, 但是二者最低值出现的月份不同. 非甲烷烃最低值出现在夏季的 7 月和 8 月, 这与乔月珍等<sup>[18]</sup>的研究结果一致, 主要是因为虽然夏季温度高, 各类污染源向大气排放的强度高于其它季节, 但是正因为夏季阳光足、辐射大、温度高所以夏季的大气光化学反应剧烈, 导致有机物消耗更多, 而且夏季一般大气边界层高度较高, 对有机物的大气浓度有稀释作用, 所以各因素综合起来的效果是非甲烷烃浓度在夏季观测到一年中的最低值; 而 VOCs 浓度的最低值出现在 2 月, 而且与 7 月和 8 月对应值相比降低不少, 结合各组分的绝对值可以发现这主要是由于醛酮类化合物在夏季的浓度远高于冬季造成的.

杭州市全年 VOCs 的浓度高值时段出现在秋冬之交的 11 月和 12 月以及春夏之交的 5 月和 6 月, 这 2 个时段分别是细颗粒物和臭氧容易超标的时段, 值得重点关注. VOCs 月变化曲线在 2018 年 10 月和 2019 年 2 月出现的浓度明显下降可能是受节假日因素影响造成的, 具体原因在下节详述. 各组

分占比中烷烃、烯烃和炔烃都是在冬季占比较高、夏季占比低；芳烃、卤代烃和除醛酮类的其它 OVOC 的月变化较小；而醛酮类化合物的绝对值和占比明显是夏季高于冬季，并且醛酮类化合物的月均浓度与烷烃、烯烃和炔烃的月均浓度都呈明显的负相关性，其中烷烃的相关系数最高，达到 0.94，说明醛酮类化合物与这 3 类组分存在明显的生消转化关系，有较高的二次生成来源。

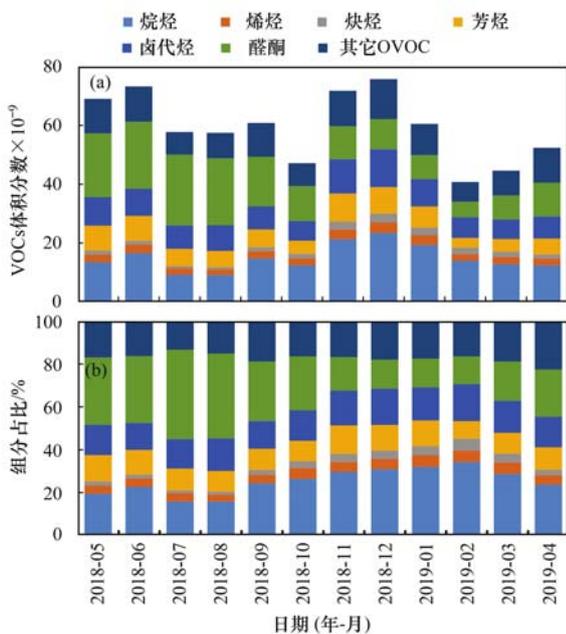


图 4 观测期间 VOCs 组成和占比的月变化  
Fig. 4 Monthly variation in VOCs composition

观测期间温度变化范围是 0.9 ~ 32.6℃，平均值为 18.8℃，将醛酮类化合物体积分数与温度作图，从图 5 可见醛酮类化合物的体积分数与温度呈现较好的正相关性，相关系数为 0.89。而计算后发现其它组分与温度的相关性均不显著。说明在 VOCs 各组分中，只有醛酮类化合物具有明显的夏季浓度高、冬季浓度低的特征，与前述的体积分数月变化规律一致，而其它组分月变化情况可能难以与温度直接线性相关。醛酮类化合物的臭氧生成潜势较高，因此为了防止在温度较高的春夏季出现臭氧污染，加强醛酮类化合物及其前体物的排放控制是一种有效的方法。

城市中心城区站点的各类污染物浓度往往会受到人为活动排放等因素的影响进而呈现工作日和非工作日的差别，即所谓的“周末效应”<sup>[20]</sup>。本研究将获得的观测数据按工作日、周末和节假日分成 3 类，其中周末 18 d，节假日 4 d（“五一”、端午、“十一”和春节各 1 d），其余为工作日，结果见图 6。其中工作日、周末和节假日的 VOCs 体积分数均值分别为

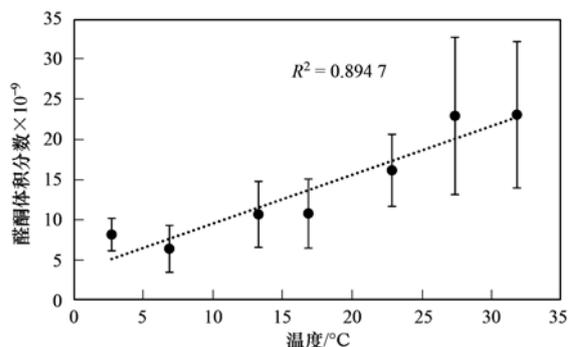


图 5 醛酮类化合物体积分数与温度的关系  
Fig. 5 Relationship between the mixing ratio of carbonyl compounds and temperature

$60.1 \times 10^{-9}$ 、 $62.6 \times 10^{-9}$  和  $39.1 \times 10^{-9}$ ，可见杭州市朝晖站工作日和周末的 VOCs 无论是在浓度水平还是组分构成上都基本一致，没有明显差别，但节假日的 VOCs 浓度明显要低于工作日或周末，相比工作日浓度下降了 35%，说明朝晖站点在工作日和周末的活动水平、排放强度基本没有差别，而节假日，特别是“十一”和春节的长假期，大气 VOCs 浓度显著低于平日的水平，也正是这个原因使得图 4 中 VOCs 体积分数月变化曲线在 2018 年 10 月和 2019 年 2 月的均值出现了明显下降，说明节假日放假特别是放长假，工厂休息和工地停工等行为对于降低大气 VOCs 浓度有较明显的作用。

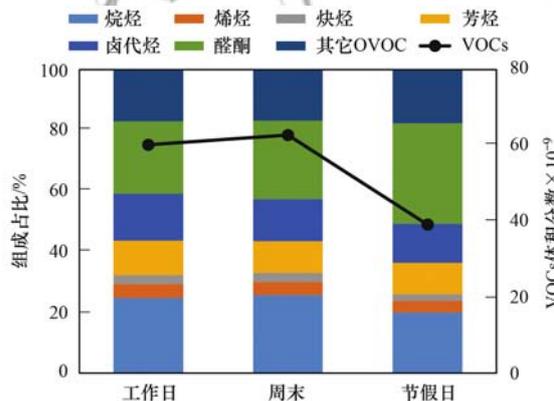


图 6 观测期间 VOCs 组成与浓度的周末效应

Fig. 6 Weekend effect on the composition and concentration of VOCs

### 2.3 观测期间 VOCs 的反应活性特征

大气中挥发性有机物数量众多，结构各异，呈现出的大气反应活性也差别很大，为了评估不同化合物的大气反应活性，研究者主要使用等效丙烯浓度、·OH 消耗速率 ( $L_i^{\text{OH}}$ ) 和臭氧生成潜势 (OFP) 等指标去表征 VOCs 的大气反应活性，本研究使用其中的 ·OH 消耗速率和臭氧生成潜势来进行评价<sup>[17]</sup>，相应地计算公式如下：

$$L_i^{\text{OH}} = [\text{VOC}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (1)$$

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (2)$$

式中,  $L_i^{\text{OH}}$  为 VOCs 中组分  $i$  的  $\cdot\text{OH}$  消耗速率,  $\text{s}^{-1}$ ;  $K_i^{\text{OH}}$  是组分  $i$  的  $\cdot\text{OH}$  消耗速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $\text{OFP}_i$  为 VOCs 中组分  $i$  的臭氧生成潜势;  $\text{MIR}_i$  是组分  $i$  的最大增量反应活性常数 (以  $\text{O}_3/\text{VOCs}$  计),  $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $[\text{VOC}]_i$  是 VOCs 组分  $i$  在大气中的体积分数,  $\times 10^{-9}$ .

本研究使用的不同 VOCs 组分的  $K^{\text{OH}}$  和  $\text{MIR}$  数据均来自 Carter 的修正值<sup>[21]</sup>. 观测期间的 VOCs 体积分数和活性水平中各组分的占比见图 7, 占比前十的物种见图 8.

图 7 中 VOCs 体积分数为  $59.4 \times 10^{-9}$ , 其中各组分的占比依次为烷烃 25.0%、醛酮类化合物 24.7%、其它 OVOC 17.2%、卤代烃 14.8%、芳烃 11.0%、烯烃 4.4% 和炔烃 2.9%.  $L^{\text{OH}}$  为  $7.5 \text{s}^{-1}$ , 其中各组分占比依次为醛酮类化合物 28.1%、芳烃

27.4%、烯烃 21.0%、烷烃 13.0%、其它 OVOC 9.3%、卤代烃 0.8% 和炔烃 0.5%.  $\text{OFP}$  为  $152.1 \times 10^{-9}$ , 其中各组分占比依次为芳烃 40.6%、醛酮类化合物 26.0%、烯烃 13.6%、烷烃 11.5%、其它 OVOC 6.1%、卤代烃 1.5% 和炔烃 0.6%. 对比体积分数的占比与活性水平的占比发现: 芳烃和烯烃的占比都有放大, 二者之和从 15% 扩大到 50% 左右, 其中烯烃在  $L^{\text{OH}}$  中扩大得更多, 而芳烃在  $\text{OFP}$  中扩大得更多, 说明芳烃和烯烃是大气中活性高的组分; 醛酮类化合物的占比基本保持不变, 在 26% 左右, 是一种重要且较为“稳定”的组分; 烷烃和其它 OVOC 的占比基本缩小了一半, 说明烷烃和其它 OVOC (以乙酸酯类为主) 是大气中活性较为惰性的组分; 卤代烃的占比下降最多, 它们是环境毒性较大的化合物, 而对大气反应活性贡献很小.

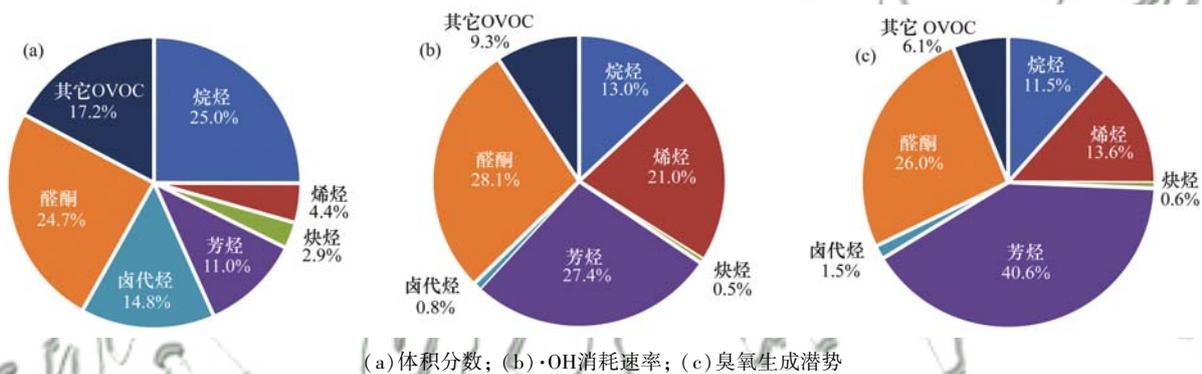


图 7 观测期间 VOCs 体积分数、 $\cdot\text{OH}$  消耗速率和臭氧生成潜势的组成

Fig. 7 Composition of mixing ratio of VOCs,  $L^{\text{OH}}$ , and OFP

图 8 中 VOCs 体积分数前十物种依次为: 丙酮、丙烷、乙烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲苯、乙酸甲酯、正丁烷、1,2-二氯乙烷和乙炔, 前十物种之和占总体积分数的 53%.  $L^{\text{OH}}$  中前十的物种依次为: 正己醛、丙醛、间/对-二甲苯、萘、乙烯、甲苯、丙烯、正丁醛、柠檬烯和正戊醛, 前十物种之和占总消耗速率的 47%.  $\text{OFP}$  中前十的物种依次为: 甲苯、间/对-二甲

苯、乙烯、丙醛、邻-二甲苯、正己醛、萘、甲基乙烯基酮、丙烯和丙酮, 前十物种之和占总 OFP 的 51%. 可见体积分数中前十物种包含 3 种烷烃、2 种卤代烃、2 种酯类还有乙炔、甲苯和丙酮, 组分来源较为复杂, 但是没有醛类化合物. 在活性水平中, 无论是  $L^{\text{OH}}$  还是  $\text{OFP}$ , 前十物种全部由醛酮类化合物、芳烃和烯烃所构成. 说明对于大气活性化合物的控制关

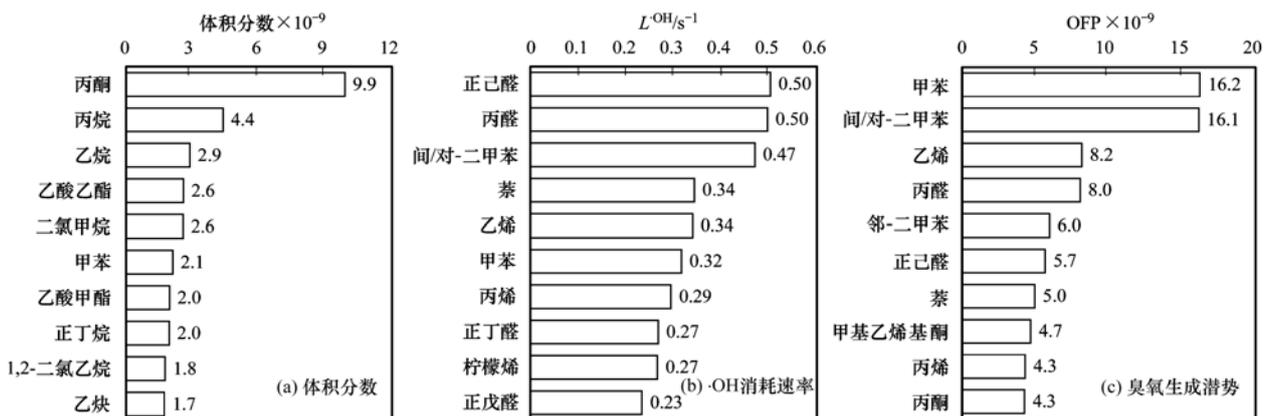


图 8 观测期间 VOCs 体积分数、 $\cdot\text{OH}$  消耗速率和臭氧生成潜势前十的物种

Fig. 8 Top ten species in mixing ratio of VOCs,  $L^{\text{OH}}$ , and OFP

键就在这 3 类组分,这与段玉森<sup>[22]</sup>在上海的研究结论基本一致,尤其是甲苯和二甲苯应该是杭州 VOCs 控制的重点. 通过计算得到观测期间杭州市的大气平均·OH消耗速率常数( $K^{\text{OH}}$ )值为  $0.126 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 平均最大  $\text{O}_3$  增量反应活性常数(MIR)值为  $2.56 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  (以  $\text{O}_3/\text{VOCs}$  计,下同),活性水平与 2-甲基戊烷相当. 单独计算其中的非甲烷烃类,则平均  $K^{\text{OH}}$  值为  $0.180 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 平均 MIR 值为  $3.92 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,活性水平与氯乙烯相当. 对照已有的研究<sup>[17,23,24]</sup>,杭州市的大气活性水平低于北京、上海和宁波. 此外,本研究由于分析方法的限制,只监测了丙醛等部分醛类化合物,对甲醛和乙醛这两个高浓度、高活性的醛类化合物并未监测,因此对于各组分的占比和前十化合物的排序有一定影响,推断对大气整体的活性水平存在低估. 未来应全面深入地认识整个大气 VOCs 的全组分信息,为全面评估大气污染防治的效果提供依据.

#### 2.4 VOCs 与 AQI 的关系

VOCs 是形成  $\text{PM}_{2.5}$  和臭氧的重要前体物,而  $\text{PM}_{2.5}$  和臭氧都是 AQI 的重要组成部分. 图 9 分析了 VOCs 组成与污染级别关系. 观测期间 AQI 值分布范围是 33~216,平均值为 88,其中 AQI 等级为优的有 9 d,等级为良的有 35 d,轻度污染有 14 d,中度污染有 2 d,重度污染有 1 d; 首要污染物为臭氧日最大 8 h 的共 17d,为  $\text{NO}_2$  的共 19d,为  $\text{PM}_{2.5}$  的共 16d. 图 9 中可见随着污染级别的升高,VOCs 浓度呈明显上升趋势,与 AQI 呈正相关性,相关系数为 0.90,其体积分数从 AQI 等级为优时的  $40.4 \times 10^{-9}$  上升到重度污染时的  $103 \times 10^{-9}$ ,上升幅度超过 150%; 其中非甲烷烃浓度同样上升明显,与 AQI 的相关系数达到 0.98,其体积分数从 AQI 等级为优时的  $16.2 \times 10^{-9}$  上升到重度污染时的  $52.2 \times 10^{-9}$ ,上升幅度超过 220%,说明了 VOCs 在空气质量恶化时

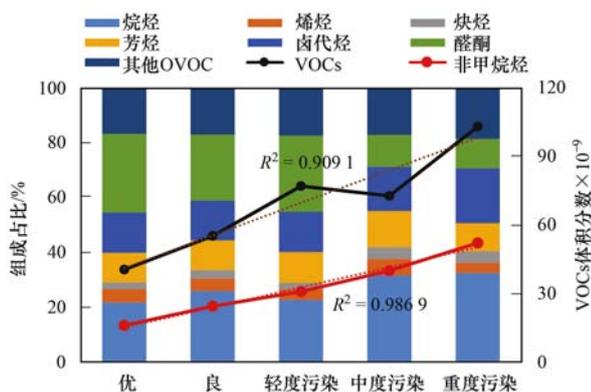


图 9 VOCs 浓度组成与污染级别的关系

Fig. 9 Relationship among the composition, concentration of VOCs, and pollution levels

起的重要作用,这与崔虎雄等<sup>[25]</sup>在上海污染过程中发现的规律一致. 但在轻度污染和轻度污染时 VOCs 体积分数差别不大. 从组成上看,AQI 级别为优、良和轻度污染时各组分的占比差别不大,都是以醛酮类化合物和烷烃为主,当污染级别上升到中度污染和重度污染时,醛酮类化合物占比下降,烷烃占比上升,查实污染出现日期后发现中度污染和重度污染都在 1 月和 2 月出现,所以各组分的贡献符合冬季的规律.

图 10 展示了 VOCs 组成与首要污染物的关系. VOCs 体积分数在首要污染物为  $\text{NO}_2$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  和臭氧日最大 8 h 浓度时,分别为  $56.9 \times 10^{-9}$ 、 $66.3 \times 10^{-9}$  和  $65.4 \times 10^{-9}$ ,可见三者中以  $\text{NO}_2$  为首要污染物时 VOCs 浓度稍低,首要污染物为  $\text{PM}_{2.5}$  时 VOCs 浓度稍高于首要污染物为臭氧日最大 8 h 浓度的情形,整体看三者间的浓度差别不如不同污染级别时那么明显. 从组分上看,首要污染物为  $\text{NO}_2$  和  $\text{PM}_{2.5}$  时组成较为接近,因为  $\text{PM}_{2.5}$  污染主要在秋冬季出现,所以烷烃占比高,而醛酮类化合物占比低;而臭氧日最大 8 h 浓度主要在春夏季容易出现超标,所以这时醛酮类化合物的占比最大,需要优先控制. 研究发现无论以何种污染物为首要污染物,VOCs 都在其中扮演了重要的作用,无论哪种污染物级别下,要控制 AQI,都要尽力削减 VOCs 的大气浓度.

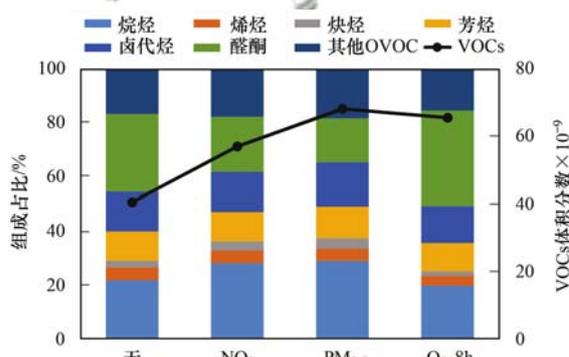


图 10 VOCs 浓度组成与首要污染物的关系

Fig. 10 Relationship among the composition, concentration of VOCs, and primary pollutants

#### 2.5 VOCs 特征物种比值

甲苯与苯的体积比值(T/B)通常被用来评估大气中机动车尾气排放的相对贡献,一般认为 T/B 小于 1.7 (质量比 2.0) 表示受到明显的机动车排放影响<sup>[26]</sup>,大于 1.7 说明除机动车排放外还受到溶剂使用源的影响. 本研究观测期间杭州市 T/B 变化区间在 1.05~3.06,平均值为 1.95,说明杭州市城区主要受到机动车排放与溶剂使用源的影响,该比值低于李康为等<sup>[16]</sup>的研究结果(约为 2.2),高于王鸣等<sup>[27]</sup>的研究结果(约为 1.6),说明近几年杭州市对

于机动车的排放控制取得一定成效,或者是杭州市溶剂使用源的排放占比有所升高. T/B 高值时段出现在 11 月和 12 月,说明在秋冬之交受到溶剂使用源排放影响更大;而在 6 月和 7 月测得最低值,7 月仅为 1.05,说明杭州夏季除了受到较明显的机动车排放影响外,还受燃烧源等 T/B 值更低的排放源的影响<sup>[28]</sup>.

乙苯和间/对-二甲苯的排放有较好的同源性,而间/对-二甲苯的活性比乙苯更高、消耗更快,所以乙苯与间/对-二甲苯的体积比值(E/X)通常被用来评估大气气团的老化情况<sup>[29]</sup>,该比值越大说明气团老化程度更高,气团输送距离越远. 本研究观测期间杭州市 E/X 变化区间在 0.42 ~ 0.59,平均值为 0.52,其中高值主要出现在春夏季,而低值出现在 11 月和 12 月,均小于 0.5,说明春夏季气团老化程度较高,传输距离较远;而冬季的气团老化程度较弱,气团输送距离较近,污染源以观测点附近为主.

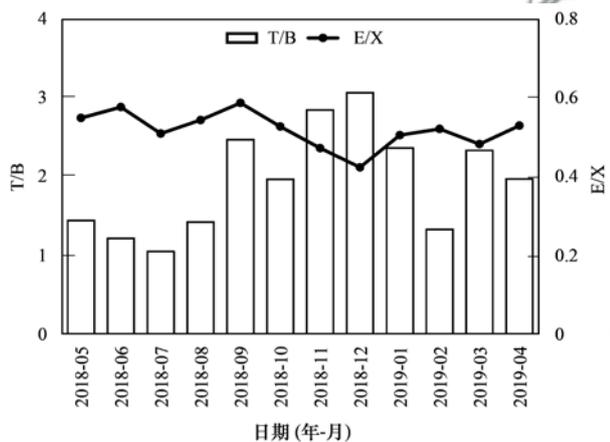


图 11 典型化合物比值的月变化

Fig. 11 Monthly variation in typical compound ratios

## 2.6 VOCs 与风速风向关系

VOCs 体积分数与风速、风向的关系见图 12,从中可知,观测期间整体风速不高,风速均值为  $1.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,各风向中整体西风风速较低. 从风向上看,VOCs 高值区域主要出现在吹东风及东南风时,高值可以达到或超过  $100 \times 10^{-9}$ ,低风速时,朝晖点位附近本身的 VOCs 浓度也存在高值,其它风向时 VOCs 整体浓度一般在  $(40 \sim 70) \times 10^{-9}$ . 结合杭州市的行政区划可知,朝晖点位西侧远有天目山和莫干山阻隔,近有西溪国家湿地公园净化,故整体西风风速较低,VOCs 浓度也没有高值;而点位东侧是杭州经济技术开发区和大江东产业集聚区,东南侧是萧山区,相关园区内制造业企业较多,家具制造、包装印刷和金属表面处理等溶剂使用类的中小型企业众多,当风速较大时可能会对下风向的城区受体点位造成影响,林旭等<sup>[30]</sup>在朝晖和下沙的研究结果可

与本研究互相印证,能较好解释在 11 月和 12 月出现的 T/B 高值和 E/X 低值.

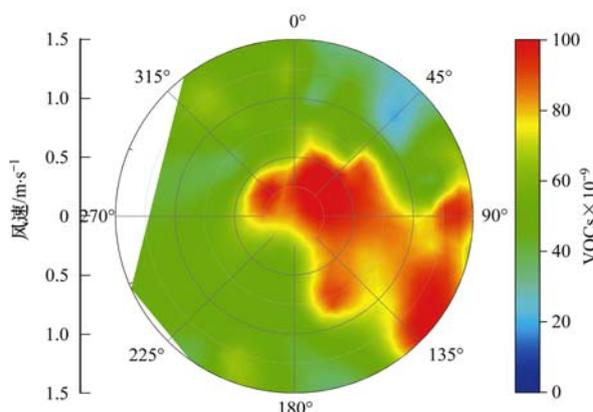


图 12 VOCs 体积分数与风速和风向的关系

Fig. 12 Relationship among the mixing ratio of VOCs, wind speed, and wind direction

## 2.7 VOCs 来源解析

本研究使用正定矩阵因子分析法 (positive matrix factorization, PMF) 对获得的 VOCs 数据进行来源解析,主要基于 3 点考虑来确定输入的化合物,首先化合物应有较明确的来源示踪性;其次化合物定量准确性高,检测限较低;最后化合物浓度较高,具备较好地分析覆盖度. 最终在所有 122 种化合物中选择 40 种化合物输入模型,拟合解析后识别出 6 个较合理的解析因子<sup>[31]</sup>,各因子化学组成和相对贡献如图 13 所示.

因子 1 的特点是醛酮类化合物解释度较高. 结合前文的讨论可知醛酮类化合物与烷烃、烯烃和芳烃都有较明显的转化生成关系,有明显的二次生成特征,因此将因子 1 定义为二次生成源.

因子 2 中乙炔和乙烯的质量分数和解释度较高,乙烷和丙烷等小分子量的烷烃质量分数和解释度也较高,判断是不完全燃烧或者液化石油气的燃烧,因此因子 2 定义为燃烧源.

因子 3 的特点是 1,2-二氯乙烷和 1,2-二氯丙烷等卤代烃的质量分数和解释度较高,此类卤代烃主要来自人为排放,在化工工艺、电子电路、五金电镀等行业使用较多,因此因子 3 定义为工艺过程源.

因子 4 中以苯、甲苯、乙苯和二甲苯为代表的苯系物都有较高的质量分数和解释度,苯系物是常见的溶剂,据此将因子 4 定义为溶剂使用源.

因子 5 中植物直接排放的异戊二烯、 $\alpha$ -蒎烯解释度高,而异戊二烯氧化产物异丁烯醛和甲基乙烯基酮的解释率基本都在这个因子中,所以将因子 5 定义为天然源.

因子 6 中正/异丁烷、正/异戊烷、高分子的烷烃及苯系物的质量分数和解释度较高,主要为汽油挥

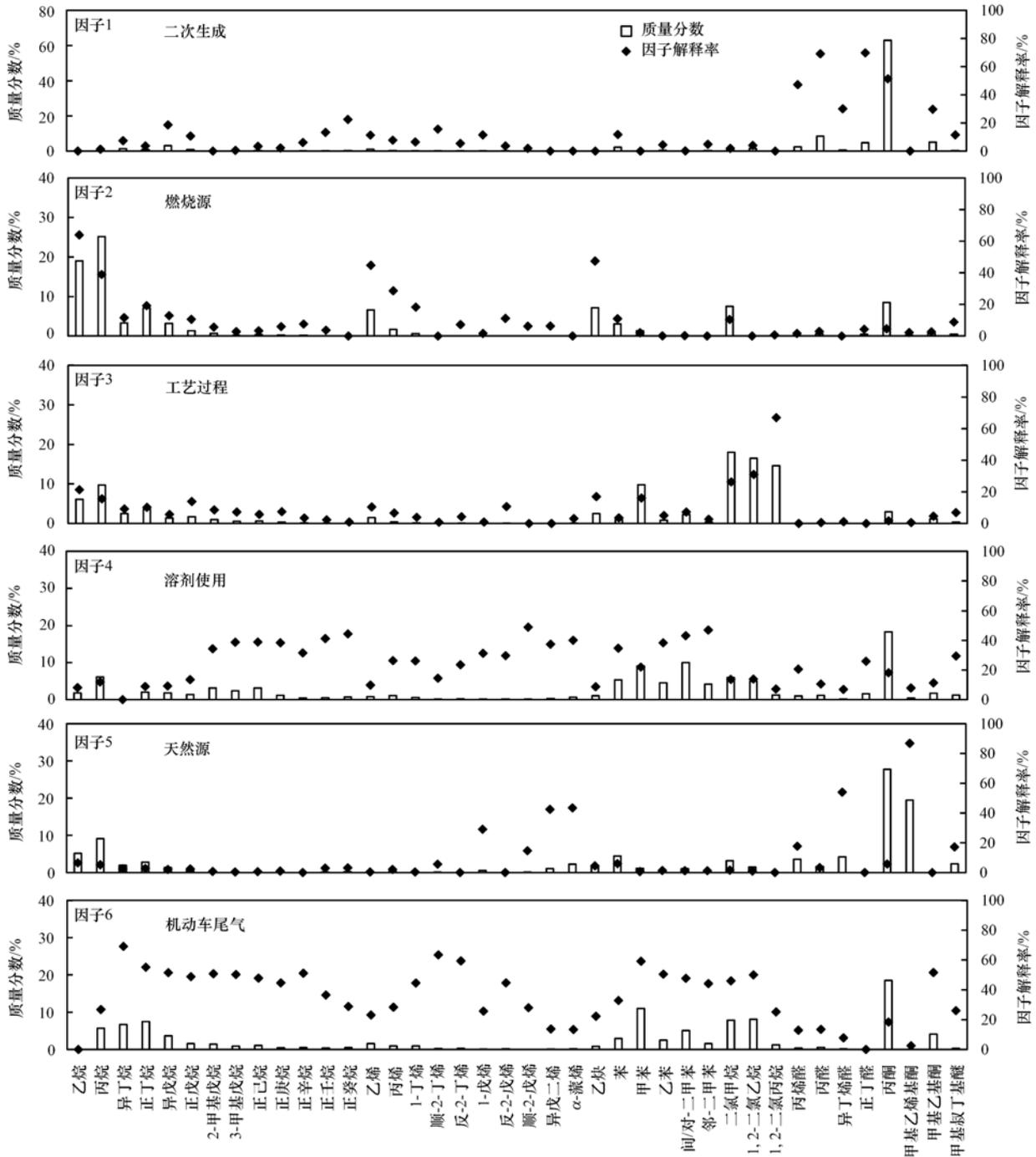


图 13 PMF 解析出的各因子 VOCs 化学组成特征

Fig. 13 VOCs profiles of the resolved factors from the PMF

发和机动车燃烧产物,因此将因子 6 定义为机动车尾气。

图 14 是本次观测解析出的 6 个因子的平均贡献率,其中二次生成、燃烧源、工艺过程、溶剂使用、天然源和机动车尾气分别贡献 17.6%、11.8%、12.3%、18.1%、4.5% 和 35.7%。

### 3 结论

(1) 杭州 VOCs 体积分数年均值为  $(59.4 \pm 23.6) \times 10^{-9}$ , 其中非甲烷烃的体积分数均值为

$(25.7 \pm 11.7) \times 10^{-9}$ , 各组分贡献依次为烷烃 25.0%、醛酮类化合物 24.7%、其它 OVOC 17.2%、卤代烃 14.8%、芳烃 11.0%、烯烃 4.4% 和炔烃 2.9%, VOCs 体积分数前十物种依次为:丙酮、丙烷、乙烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲苯、乙酸甲酯、正丁烷、1,2-二氯乙烷和乙炔。

(2) VOCs 浓度在秋冬之交和春夏之交测得高值,而最低值出现在 2 月。夏季醛酮类化合物对 VOCs 贡献最大。杭州市城区 VOCs 浓度没有明显的周末效应,但节假日 VOCs 浓度明显下降。大气

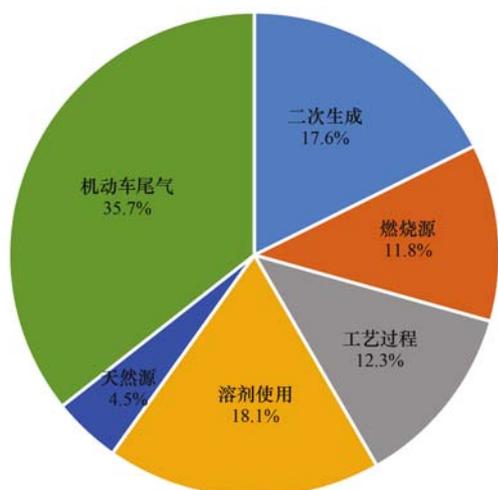


图 14 各因子对 VOCs 的平均贡献率

Fig. 14 Average contribution rate of each factor to VOCs

VOCs 浓度随着 AQI 污染级别的上升而上升,呈正相关性,首要污染物为  $PM_{2.5}$  时测得的 VOCs 浓度最高。

(3) 活性分析结果表明,观测期间  $L^{OH}$  均值为  $7.5 s^{-1}$ , OFP 均值为  $152.1 \times 10^{-9}$ , 该站点整体活性水平与 2-甲基戊烷相当,主要活性组分为醛酮类化合物,芳烃和烯烃,应予以优先控制。

(4) 观测期间 T/B 均值为 1.95,说明杭州市受到机动车排放与溶剂使用源的影响,高值出现在 11 月和 12 月。E/X 均值为 0.52,高值出现在春夏季,低值出现在 11 月和 12 月。结合风向风速信息判断,在夏季风速较大时,朝晖站点容易受到东侧和东南侧的工业园区排放的影响。

(5) PMF 模型解析出杭州全年 VOCs 污染的 6 个因子,分别为二次生成 (17.6%)、燃烧源 (11.8%)、工艺过程 (12.3%)、溶剂使用 (18.1%)、天然源 (4.5%) 和机动车尾气 (35.7%)。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 杭州市统计局,国家统计局杭州调查队. 2019 年杭州市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. [http://www.hangzhou.gov.cn/art/2020/3/20/art\\_805865\\_42336875.html](http://www.hangzhou.gov.cn/art/2020/3/20/art_805865_42336875.html), 2020-04-01.
- [ 2 ] 深圳市生态环境局. 2018 年度深圳市环境状况公报[EB/OL]. [http://sso.sz.gov.cn/zfgh/2019/gb1098/201904/t20190429\\_17146765.htm](http://sso.sz.gov.cn/zfgh/2019/gb1098/201904/t20190429_17146765.htm), 2020-04-01.
- [ 3 ] 广东省广州市统计局. 2019 广州统计年鉴[EB/OL]. <https://www.yearbookchina.com/downsoft.aspx?bianhao=n3019121604>, 2020-04-01.
- [ 4 ] 上海市统计局. 2019 年上海市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. <http://tjj.sh.gov.cn/tjgb/20200329/05f0f4abb2d448a69e4517f6a6448819.html>, 2020-04-01.
- [ 5 ] 北京市统计局,国家统计局北京调查总队. 北京市 2019 年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. [http://tjj.beijing.gov.cn/tjsj\\_31433/tjgb\\_31445/ndgb\\_31446/202003/t20200302\\_1673343.html](http://tjj.beijing.gov.cn/tjsj_31433/tjgb_31445/ndgb_31446/202003/t20200302_1673343.html), 2020-04-01.
- [ 6 ] 南京市统计局,国家统计局南京调查队. 南京市 2018 年国

民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. [http://tjj.nanjing.gov.cn/tjxx/201904/t20190402\\_1495115.html](http://tjj.nanjing.gov.cn/tjxx/201904/t20190402_1495115.html), 2020-04-01.

- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] 洪盛茂,焦荔,何曦,等. 杭州典型区域 C2-12 质量浓度变化及臭氧潜势量分析[J]. 环境科学研究, 2009, 22(8): 938-943.
- Hong S M, Jiao L, He X, *et al.* Variations in mass concentrations and ozone formation potentials of C2-12 hydrocarbons in typical areas of Hangzhou, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(8): 938-943.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] 景盛翱,王红丽,朱海林,等. 典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3090-3095.
- Jing S A, Wang H L, Zhu H L, *et al.* Treatment status and emission characteristics of volatile organic compounds from typical industrial sources[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3090-3095.
- [ 11 ] 杨笑笑,汤莉莉,胡丙鑫,等. 南京城区夏季大气 VOCs 的来源及对 SOA 的生成研究——以亚青和青奥期间为例[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 2896-2902.
- Yang X X, Tang L L, Hu B X, *et al.* Sources apportionment of volatile organic compounds VOCs in summertime Nanjing and their potential contribution to secondary organic aerosols (SOA) [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 2896-2902.
- [ 12 ] 王倩,陈长虹,王红丽,等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al.* Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 424-433.
- [ 13 ] 环境保护部办公厅. 关于印发《环境空气臭氧前体有机物手工监测技术要求(试行)》的通知[EB/OL]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201802/t20180228\\_431887.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201802/t20180228_431887.htm), 2020-04-01.
- [ 14 ] 陆思华,邵敏,王鸣. 城市大气挥发性有机物(VOCs)测量技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [ 15 ] 陈超,林旭,叶辉,等. 杭州市臭氧污染特征及过程分析[J]. 中国环境监测, 2019, 35(3): 73-81.
- Chen C, Lin X, Ye H, *et al.* Characteristics and process analysis of ozone pollution in Hangzhou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(3): 73-81.
- [ 16 ] 李康为,应方,陈玲红,等. 杭州市主城区 VOCs 污染特征及影响因素[J]. 浙江大学学报(工学版), 2019, 53(4): 671-683.
- Li K W, Ying F, Chen L H, *et al.* Ambient VOCs characteristics and associated effects in urban Hangzhou [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2019, 53(4): 671-683.
- [ 17 ] 陈长虹,苏雷燕,王红丽,等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 367-376.
- Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive

- species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [18] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, *et al.* Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- [19] 王鸣, 项萍, 牛其恺, 等. 南阳市冬春交替期大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(6): 2233-2241.
- Wang M, Xiang P, Niu Q K, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs during alternating period between winter and spring in Nanyang City, Henan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(6): 2233-2241.
- [20] 王占山, 李云婷, 董欣, 等. 北京城区大气污染物“周末效应”分析[J]. *中国科学院大学学报*, 2015, **32**(6): 843-850.
- Wang Z S, Li Y T, Dong X, *et al.* Analysis on weekend effect of air pollutants in urban atmosphere of Beijing [J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2015, **32**(6): 843-850.
- [21] Carter W P L. SAPRC chemical mechanisms, test simulations, and environmental chamber simulation files[EB/OL]. <https://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/SAPRCfiles.htm>, 2020-04-01.
- [22] 段玉森. 基于 SOA 和 O<sub>3</sub> 生成潜势的上海市 VOCs 优控物种研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 138-147.
- Duan Y S. Study on the priority species of VOCs based on SOA and O<sub>3</sub> formation potential [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 138-147.
- [23] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(SI): 123-130.
- Shao M, Fu L L, Liu Y, *et al.* Major reactive species of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their sources in Beijing [J]. *Science in China Series D Earth Sciences*, 2005, **48**(SII): 147-154.
- [24] 郑伟巍, 毕晓辉, 吴建会, 等. 宁波市大气挥发性有机物污染特征及关键活性组分[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(12): 1411-1419.
- Zheng W W, Bi X H, Wu J H, *et al.* Pollution characteristics and key reactive species of ambient VOCs in Ningbo City[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(12): 1411-1419.
- [25] 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.
- [26] Nelson P F, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(1): 79-87.
- [27] 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 等. 我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值[J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- Wang M, Chen W T, Lu S H, *et al.* Ratios of volatile organic compounds in ambient air of various cities of China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- [28] 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.
- [29] Nelson P F, Quigley S M. The m,p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1983, **17**(3): 659-662.
- [30] 林旭, 陈超, 叶辉, 等. 杭州秋季大气 VOCs 变化特征及化学反应活性研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 196-204.
- Lin X, Chen C, Ye H, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of VOCs in different functional zones of Hangzhou in autumn [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 196-204.
- [31] Liu Y H, Wang H L, Jing S A, *et al.* Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: implications of regional transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **215**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116902.

## CONTENTS

|   |  |
|---|--|
| Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China .....   | YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)                     |
| Dynamic Assessment of PM <sub>2.5</sub> Health Damage Value in China from 2015 to 2018 .....  | LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)                        |
| Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in China from 2011 to 2017 .....   | YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)         |
| Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM <sub>2.5</sub> in the Guanzhong Area .....   | HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)         |
| Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City .....   | JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)                 |
| Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM <sub>2.5</sub> in a Northwest Industrial City .....   | YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)          |
| Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM <sub>2.5</sub> and Its Sources Based on the PMF Model .....  | DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)       |
| Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing .....   | ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)                |
| Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019 .....   | KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295) |
| Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China .....   | JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)      |
| Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu .....  | XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)            |
| Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O <sub>3</sub> in Shijiazhuang .....   | WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)       |
| Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen .....  | WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)      |
| Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives .....   | LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)         |
| Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China .....   | MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)        |
| Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower .....   | HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)          |
| Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions .....   | ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)          |
| Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area .....   | QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)               |
| Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments .....   | ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)                |
| Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City .....   | CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)      |
| Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin .....   | JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)           |
| Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin .....   | ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)              |
| Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province .....   | WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)                                   |
| Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake .....  | LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)           |
| Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater .....   | YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)               |
| Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers .....   | SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)        |
| Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake .....   | SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)                 |
| Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar .....   | WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)   |
| Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Heterojunction .....  | HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)           |
| Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @UiO-66 .....   | YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)              |
| Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons .....  | LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)         |
| Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW .....   | GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)             |
| Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems .....   | SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)       |
| Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria .....  | YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)             |
| Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide .....  | BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)       |
| Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China .....   | ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)          |
| Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China .....  | DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)                   |
| Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils .....   | WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)              |
| Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong .....  | YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)             |
| DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils .....  | WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)        |
| Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils ..... | ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)           |
| Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota .....   | YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)                     |
| Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium .....   | HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)                         |
| Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings .....   | JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)                          |
| Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach ( <i>Ipomoea aquatica</i> Forss.) Irrigated with Reclaimed Water .....                   | CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)            |
| Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake .....  | HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)        |
| Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model .....  | XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)          |
| Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N <sub>2</sub> O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils .....  | XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)            |