

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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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)

我国西北工业区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, 姜保锋, 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)

Bi₂MoO₆/Bi₂S₃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@Fe₃O₄@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NH₄⁺和限NO₂⁻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, 陈吴傲啸, 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, 余姍, 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轮作土壤N₂O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)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析

王帅¹, 崔建升^{1*}, 冯亚平¹, 刘大喜¹, 陈静², 田亮¹, 冯超¹, 王梦璇¹, 王学臣¹, 王婷婷³

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 石家庄市气象局, 石家庄 050081; 3. 河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

摘要: 为研究石家庄市挥发性有机物(VOCs)的化学特征和污染来源,于2017年3月至2018年1月取3个国控点进行环境VOCs的罐采样及分析,并结合臭氧(O₃)及气象数据进行相关性分析,采用正交矩阵因子模型(PMF)开展溯源解析;为确定夏季O₃的污染周期,利用小波分析研究其时序特征.结果表明,石家庄市采样期间VOCs浓度为(137.23 ± 64.62) μg·m⁻³,以卤代烷烃(31.77%)、芳香烃(30.97%)和含氧VOCs(OVOCs, 23.76%)为主.采样期间VOCs的季节变化为:冬季(187.7 μg·m⁻³) > 秋季(146.8 μg·m⁻³) > 春季(133.24 μg·m⁻³) > 夏季(107.1 μg·m⁻³),空间特征呈自西向东逐渐增加的格局.监测期内O₃与VOCs、NO₂呈显著负相关,与温度、日照时数、风速和能见度呈正相关.在夏季O₃ ≤ 160 μg·m⁻³时,6月应关注气温开始上升后4~5 d的气象条件变化,而7~8月需关注7~8 d后的气象变动.PMF溯源解析了6个VOCs的来源,依次为:汽油车排放源(24.78%)、柴油车排放源(24.69%)、溶剂使用源(18.64%)、化工生产排放源(11.87%)、区域背景(10.84%)及制药工业生产排放源(9.17%);其中汽油车和柴油车排放源的O₃生成潜势(OFP)贡献(54.98%)超过一半.因此,石家庄市夏季O₃削减的关键是控制交通及工艺过程源的排放.

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 臭氧; 臭氧生成潜势(OFP); 小波分析; 正交矩阵因子模型(PMF); 石家庄

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5325-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005302

Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O₃ in Shijiazhuang

WANG Shuai¹, CUI Jian-sheng^{1*}, FENG Ya-ping¹, LIU Da-xi¹, CHEN Jing², TIAN Liang¹, FENG Chao¹, WANG Meng-xuan¹, WANG Xue-chen¹, WANG Ting-ting³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Shijiazhuang Meteorological Bureau, Shijiazhuang 050081, China; 3. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: To study the composition characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shijiazhuang City, three national control points were selected to conduct VOCs sampling and analysis from March 2017 to January 2018. The correlation of VOCs through combination with meteorological and ground-level O₃ data, and the sources of VOCs were analyzed by positive matrix factorization (PMF). To quantify the pollution period of O₃ in summer, its temporal sequence characteristics were studied by wavelet analysis. During the sampling period, the average concentration of ambient total VOCs (TVOCs) was (137.23 ± 64.62) μg·m⁻³. Haloalkanes were the most dominant VOC compounds, accounting for 31.77% of total VOCs mass, followed by aromatic (30.97%) and oxygenated VOCs (OVOCs, 23.76%). The seasonal variation in VOC concentration followed the trend in winter (187.7 μg·m⁻³) > autumn (146.8 μg·m⁻³) > spring (133.24 μg·m⁻³) > summer (107.1 μg·m⁻³); the concentration of VOCs shows a trend of increasing gradient from west to east. The O₃ concentration correlated negatively with VOCs and NO₂, and positively with temperature, sunshine duration, wind speed, and visibility. Changes in meteorological elements were concerned before the occurrence of ozone pollution in summer, especially in 4-5 days in June and 7-8 days during July to August after the occurrence of increasing temperature. Finally six potential sources of VOCs were quantified by the PMF model, including from gasoline emissions (24.78%), diesel vehicle emissions (24.69%), solvent usage (18.64%), the chemical industry (11.87%), regional background (10.84%), and the pharmaceutical industry (9.17%). Ozone formation potential (OFP) contribution of emission sources of gasoline and diesel vehicles (54.98%) was over half of the total contribution. Meanwhile, these findings illustrated that control of vehicle emissions and industrial sources would be an important way to reduce VOCs concentrations and improve air quality in Shijiazhuang.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); ozone; ozone formation potential (OFP); wavelet analysis; positive matrix factorization (PMF); Shijiazhuang

大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是近地面光化学烟雾特征物质臭氧(O₃)的前体物^[1],及城市城区O₃污染的驱动因素^[2,3],其多数物种对人体健康存在威胁^[4,5].此外,随着城市化的快速推进和大气氧化性的增强^[6],高浓度O₃污染日益成为京津冀、长三角和珠三角等城市群区域的主要污染问题^[7-9],而城市O₃削减的关键是控

制人为源VOCs(AVOCs)的排放^[10],故不同区域VOCs的研究受到广泛关注.

收稿日期: 2020-05-28; 修订日期: 2020-06-17

基金项目: 河北省重点研发计划项目(18273705D)

作者简介: 王帅(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染物的环境行为与防治, E-mail: wshuai0812@outlook.com

* 通信作者, E-mail: cui1603@163.com

目前,关于环境 VOCs 的研究主要集中于时空分布、成分谱特征、溯源解析及环境影响 4 个方面. VOCs 的长时序研究表明,其与 O_3 、温度和风速呈显著负相关,而与 NO_x 、湿度为正相关^[10]; 总 VOCs (TVOCs) 和 O_3 生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 的空间分布受到土地利用结构的制约,一般来说,工业区 > 城市商住区 > 乡村,但制约区域的关键 VOCs 物种有所不同^[11]. 污染源 VOCs 成分谱的建立是对其进行溯源解析和环境风险评估的重要基础. 在移动源^[12]、工业源^[13] 和溶剂使用源^[14] 等成分谱方面已开展了很多有意义的研究,并进一步提高了采用受体模型溯源的准确度; 正交矩阵因子法 (positive matrix factorization, PMF) 是学者们主要用于解析城市污染来源的模型之一, Xiong 等^[10] 对温哥华城区进行溯源解析, 得出了燃油燃烧、汽油挥发、汽车排放、溶剂使用、化工和其他工业共 6 个污染源; 曹梦瑶等^[15] 在南京工业区开展的来源解析表明, 工业区存在交通、工业、液化石油气 (LPG)、生物质燃烧和燃煤排放源、涂料及有机溶剂挥发源共 5 个主要污染源. 此外, 在环境风险评估方面, Li 等^[5] 对郑州工业区的风险评估指出工业源是人体致癌风险最大的贡献因素.

河北省是京津冀协同发展的重要一极, 其省会石家庄市在 2019 年全国 169 个重点城市空气质量排名中排倒数第三, O_3 浓度高达 $206 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 同比

上升 6.7% (<https://sthjj.sjz.gov.cn>), O_3 污染问题严重, 亟待治理. 本研究选取 3 个国控点进行为期 1 a 的 VOCs 离线监测, 对石家庄市 VOCs 长期的组分特征、与气象因素的关系、OFP 和源解析进行了深入分析, 并结合 O_3 数据利用小波分析方法探讨了污染周期, 以期控制石家庄市 O_3 污染提供科学依据, 同时也有助于深入了解区域内 O_3 及 VOCs 的污染特征与气象因素的关系.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

采样点位分布在石家庄市区南部区域 (图 1), 分别为西南高教 ($114^{\circ}28'E$, $38^{\circ}01'N$, 海拔: 60 m)、世纪公园 ($114^{\circ}32'E$, $38^{\circ}01'N$, 海拔: 62 m) 及高新区 ($114^{\circ}36'E$, $38^{\circ}02'N$, 海拔: 63 m). 西南高教 (XN) 为城市边界区, 是农用地和建设用地的交界区域; 世纪公园 (SJ) 为城市商住区, 是商业区、居住区密集分布的区域, 交通网密度高; 高新区 (GX) 为工业聚集区, 区内有工业园区, 企业较为集中. VOCs 采样时间 (表 1) 为春季 (2017 年 3 月)、夏季 (2017 年 6~8 月)、秋季 (2017 年 9~10 月) 和冬季 (2017 年 12 月和 2018 年 1 月); 其中, 非污染天: 3 月 12~14 日、6 月 6 日、7 月的 4 日和 6 日、8 月的 2 日和 5 日、9 月 15 日, 10 月 23 日以及 12 月的 20 日和 24 日, 其余为污染天, 污染天占采样总天数达 70%.

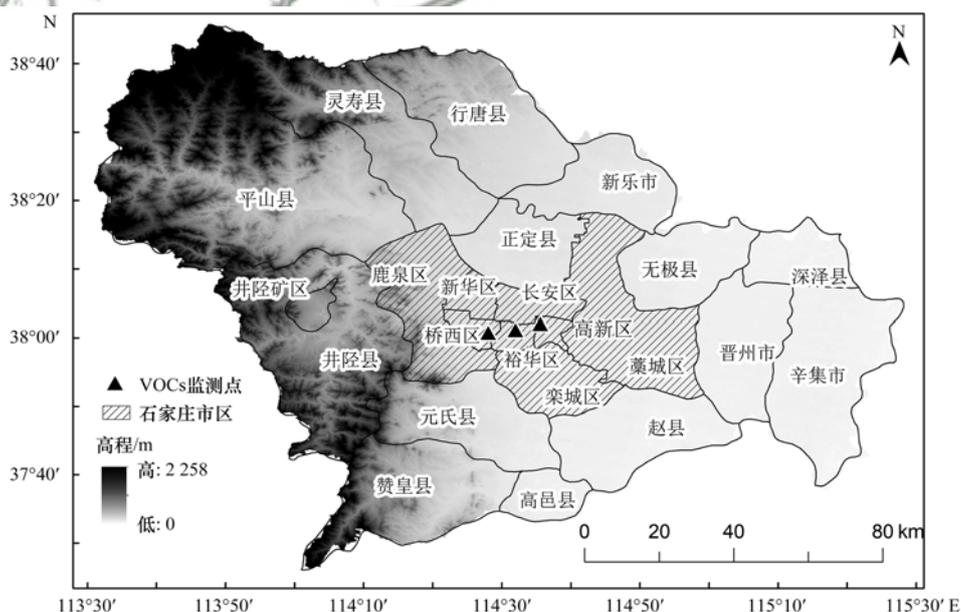


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the sampling sites

1.2 样品采集和分析方法

苏玛罐 (SUMMA canister, Entech, USA) 经清罐仪 (ENTECH3100, USA) 升温至 80°C 循环清洗 3 次后, 在接口加装流量控制器 (CS1200E, ENTECH,

USA) 使其以恒定流量采集大气样品, 直至采集满 (3.2 L) 后在 1~2 d 内完成分析. 采样过程符合 HJ 759-2015 规定^[16]. 采样期间 (表 1), 3 个点位每季度选择 1~3 个月, 每月选择 5 d, 每天于 09:00~

11:00 和 15:00 ~ 17:00 两个时期内采样 2 h; 共采集 40 d, 240 个大气样品。

表 1 采样时间统计

年份(年)	季度	采样日期(月-日)				
2017	春	03-11	03-12	03-13	03-14	03-15
		06-05	06-06	06-07	06-08	06-09
	夏	07-03	07-04	07-05	07-06	07-7
		08-01	08-02	08-03	08-04	08-05
	秋	09-15	09-16	09-20	09-21	09-22
10-19		10-20	10-23	10-24	10-25	
2018	冬	12-20	12-21	12-22	12-23	12-24
		01-15	01-16	01-18	01-19	01-20

取样品 400 mL 及内标物 50 mL 抽入三级冷阱预浓缩仪 (ENTECH7200, USA), 经加热脱水, 富集浓缩后; 再接入气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS QP-2010 PLUS, Shimadzu, Japan) 的色谱柱进行分离, 用

四极杆质谱检测。色谱柱 (VF-624ms, 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm, Agilent, USA) 程序升温: 保持初始温度 (50℃) 5 min 后以 5℃·min⁻¹ 升至 150℃; 再保持 7 min 后以 10℃·min⁻¹ 升至 200℃, 保持 10 min。载气 (He) 流速为 1 mL·min⁻¹。质谱接口温度为 230℃, 离子源温度为 250℃, 扫描方式为 SIM, 其范围为 35 ~ 300 u^[17]。

使用标准气 (EPA TO15, Linde, Germany) 对 64 种目标 VOCs (表 2) 和 4 种内标物进行校准分析, 目标物的校准曲线及检出限见文献 [17]。最终, 测定出了 61 种 VOCs, 3 个点位数据总量为 14 640 个, 有效率为 81.47%。O₃、NO₂、PM_{2.5} 和 CO 数据来自于中国环境监测总站公布的数据 (<http://www.cnemc.cn/>), 气象数据来源于石家庄国家气象观测站的气象资料。

表 2 研究观测的 VOCs 物种

种类	物种
烷烃 (4)	正己烷、环己烷、2,2,4-三甲基戊烷和正庚烷
烯烃 (2)	丙烯和 1,3-丁二烯
芳香烃 (10)	苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、苯乙烯、4-乙基甲苯、1,3,5-三甲苯和 1,2,4-三甲苯
含氧挥发性有机物 (OVOCs) (10)	丙酮、异丙醇、甲基叔丁醚、乙酸乙烯、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲基异丁基甲酮、2-己酮、1,4-二氧环烷和 2-丁酮
卤代烷烃 (21)	二氟二氯甲烷、四氟二氯乙烷、氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷、一氟三氯甲烷、三氟三氯乙烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、二溴氯甲烷、1,2-二溴乙烷、溴仿、四氯乙烷和 1,1-二氯乙烯
卤代烃 (37)	氯乙烯、溴乙烯、烯丙基氯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、四氯乙烯和六氯丁二烯
卤代芳烃 (6)	氯苯、邻-二氯苯、间-二氯苯、对-二氯苯、1,2,4-三氯苯和氯苄
含硫化合物 (1)	二硫化碳

1.3 质量控制与保证

VOCs 采集前, 对清罐仪、冷阱预浓缩仪及气质联用仪进行气密性检测。将 SUMMA 罐接在清罐仪上, 系统抽至真空状态后, 关闭分子涡轮泵, 压力保持稳定无明显上升, 则系统密闭。冷阱预浓缩仪抽 50 mL 的 4-溴氟苯标准使用气进入气质联用仪后, 按照 4-溴氟苯的关键离子丰度标准检查其丰度。清洗完一批次苏玛罐后对其气密性及清洗效果进行检查, 即使用真空压力表测定罐内真空度及罐内注入高纯氮气进行气质联用仪分析。

VOCs 采样过程中, 进行实验室空白、运输空白及平行样品的检测, 保证精确度。样品分析前, 若罐压 < 83 kPa, 需用高纯氮气加压至 101 kPa, 稀释倍数公式如下^[17,18]:

$$F = \frac{X_a}{Y_a} \quad (1)$$

式中, F 为稀释倍数, 无量纲; X_a 和 Y_a 分别为稀释前和稀释后的苏玛罐压力 (kPa)。

每批次样品分析, 绘制 6 个浓度点的校准曲线, 目标物对相应因子的相对标准偏差 (RSD) 不高于 30%; 分析过程中每 2 d 进行一次校准曲线中间点的分析, 保证批次测定结果与初始浓度值相对偏差不得超过 30%。

1.4 臭氧生成潜势与小波分析

OFP 可反映 O₃ 二次生成中 VOCs 的相对贡献程度, 及确定其关键污染源及首要物种, 一般通过最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 及 VOCs 中物种浓度来评估^[19], 具体公式如下^[10]:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \cdot [\text{VOCs}_i] \cdot \frac{M_i}{M_{\text{O}_3}} \quad (2)$$

式中, OFP_i 为第 i 个物种的 O₃ 生成潜势 (μg·m⁻³); MIR_i 为第 i 个物种最大增量 O₃ 反应中的生成系数 (以 O₃/VOCs 计, g·g⁻¹), 采用文献 [20] 的 MIR 数值; VOCs_i 为环境空气中第 i 个物种的浓度 (μg·m⁻³); M_i 和 M_{O_3} 分别为物种 (i) 和 O₃ 的相对分

子质量.

小波分析(wavelet analysis)是具有时域-频域多尺度分辨功能的非平稳时间序列(具有趋势性、周期性、随机性及突变型的序列,即多层次演变规律)分析方法^[21];其可以揭示污染物时间序列的多种周期及变化趋势,反映污染物未来的趋势.连续小波变换(continuous wavelet transform, CWT)和小波方差的公式如下^[22,23],其中小波方差是小波系数平方值在 b 域上的积分,可用来确定 O_3 时间尺度的周期.

$$W_f(a, b) = |a|^{-\frac{1}{2}} \int_R f(t) \bar{\psi}\left(\frac{t-b}{a}\right) dt \quad (3)$$

$$(a, b \in R, a \neq 0)$$

$$\text{Var}(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} |W_f(a, b)|^2 db \quad (4)$$

式中, $W_f(a, b)$ 为小波变换系数; $f(t)$ 为一个给定的能量有限信号或平方可积函数; $\bar{\psi}\left(\frac{t-b}{a}\right)$ 为 $\psi\left(\frac{t-b}{a}\right)$ 的复共轭函数; $\text{Var}(a)$ 为小波方差; a 和 b 分别为伸缩尺度和平移参数.

1.5 VOCs 来源解析方法

使用 PMF 5.0 model (U. S. EPA) 解析夏季 VOCs 中不同物种的污染源及贡献水平. PMF 模型一般表征为样品中污染源总数(p)对 VOCs 物种的贡献,公式如下^[24]:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (5)$$

式中, X_{ij} 为第 i 个 VOCs 样品中 j 物种的浓度; g_{ik} 为第 i 个样品中第 k 个污染源的贡献; f_{kj} 为第 k 个污染源中 j 物种的分数; e_{ij} 为第 i 个样品中 j 物种的误差.

PMF 运行过程中需要输入物种浓度及其对应的不确定度数据^[15]. 物种浓度分为低于和高于物种(i)方法检出限进行不确定度计算,其中低于检出限的物种浓度取 1/2 倍检出限替代,其对应不确定度取 5/6 倍检出限替代;高于方法检出限物种的不确定度(Unc)使用 Unc 公式计算^[25]. 初始污染源因子取 5~7 个逐一运行模型,最终选择 Q 值收敛趋向最小 [$Q(\text{Ture})/Q(\text{Robust}) < 1.5$] 的运行结果^[26,27],多次运行并移除模拟较差的物种后,最终选定了 6 个污染因子运行,并通过了模型稳健性评估(BS、DISP 及 BS-DISP).

2 结果与讨论

2.1 VOCs 的浓度水平及其组分特征

对 61 种 VOCs,包括烷烃 4 种、烯烃 2 种、芳香烃 10 种、卤代烷烃 20 种、卤代烯烃 10 种、卤代芳烃 6 种、8 种 OVOCs 及 1 种含硫化物进行组分特征和 OFP 分析. 对 3 个监测点位 VOCs 浓度数据进行均值处理,以说明石家庄市 VOCs 的总体情况(表 3). 石家庄市 TVOCs 平均质量浓度为 $(137.23 \pm 64.62) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,浓度范围在 $28.99 \sim 316.87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间. VOCs 各组分质量浓度从高到低依次为卤代烷烃 [$(42.59 \pm 19.79) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],芳香烃 [$(41.52 \pm 28.21) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],OVOCs [$(31.86 \pm 17.34) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],烷烃 [$(7.38 \pm 3.83) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],卤代烯烃 [$(4.99 \pm 8.69) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],烯烃 [$(4.06 \pm 3.32) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],含硫化合物 [$(3.16 \pm 3.51) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 及卤代芳烃 [$(1.67 \pm 1.88) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$],其中卤代烷烃(31.77%)、芳香烃(30.97%)和 OVOCs(23.76%)占石家庄 TVOCs 比例较高,共达 86.5%(表 3).

表 3 石家庄市 VOCs 种类特征及其 OFP 贡献

Table 3 Characteristics of VOCs and OFP contribution in Shijiazhuang City

种类	VOCs/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		占比/%	OFPs/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		占比/%
	均值 \pm 标准差	最小值 ~ 最大值		均值 \pm 标准差	最小值 ~ 最大值	
烷烃	7.38 ± 3.83	0.96 ~ 18.9	5.5	11.36 ± 5.92	1.44 ~ 29.05	3.91
烯烃	4.06 ± 3.32	0.5 ~ 14.24	3.03	43.95 ± 35.94	5.42 ~ 154.38	15.14
芳香烃	41.52 ± 28.21	7.64 ~ 131.71	30.97	174.5 ± 133.24	28.84 ~ 696.85	60.12
OVOCs	31.86 ± 17.34	1.59 ~ 92.62	23.76	20.25 ± 11.89	1.38 ~ 62.07	6.98
卤代烷烃	42.59 ± 19.79	12.47 ~ 97.19	31.77	3.03 ± 1.84	0.51 ~ 8.34	1.04
卤代烯烃	4.99 ± 8.69	0.3 ~ 56.04	3.72	36.91 ± 82.2	1.58 ~ 522.18	12.72
卤代芳烃	1.67 ± 1.88	0.46 ~ 12.24	1.25	0.27 ± 0.24	0.09 ~ 1.51	0.09
含硫化合物	3.16 ± 3.51	0.18 ~ 14.5	—	—	—	—
TVOCs	137.23 ± 64.62	28.99 ~ 316.87	100	290.27 ± 230.18	39.29 ~ 1368.53	100

石家庄市 TVOCs 的 OFPs 日变化幅度为 $39.29 \sim 1368.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $(290.27 \pm 230.18) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 3). VOCs 组分对 OFPs 的贡献中,芳香烃贡献最大,为 60.12%,其次为,烯烃(15.14%)、卤代烯烃(12.72)、OVOCs(6.98%)、烷烃

(3.91%)、卤代烷烃(1.04%)及卤代芳烃(0.09%). 从 VOCs 组分占比及 OFPs 组分贡献可以看出,芳香烃、烯烃和卤代烯烃在 VOCs 组分中占比约为 37.72%,但在 OFPs 组分贡献中高达 87.97%,这是由于芳香烃、烯烃和卤代烯烃 MIR 值

较高^[20],即同等条件下其更易于发生光化学反应生成高浓度 O₃;而烷烃、OVOCs 和卤代烷烃虽然浓度较高,但由于光化学反应活性低,与 OH 自由基反应生成 O₃ 的能力较弱,故对于 OFPs 的贡献也较低.此外,卤代烷烃物种中有 MIR 值的物种较少,仅为卤代烷烃总数的一半,也是造成卤代烷烃 OFPs 骤降的重要原因.因此,控制一次排放的芳香烃和烯烃是石家庄市 O₃ 削减的关键,这与南京^[15](芳香烃和烯烃)、阳泉^[26](烯烃)、郑州^[27](芳香烃)和上海^[28](芳香烃)较一致.

石家庄市 VOCs 的质量浓度及其组分具有显著的季节性差异(图 2),TVOCs 质量浓度依次为:冬季(187.7 μg·m⁻³)、秋季(146.8 μg·m⁻³)、春季(133.24 μg·m⁻³)和夏季(107.1 μg·m⁻³).在不同功能区的 VOCs 各组分中,冬季除 OVOCs 和含硫化物显著低于夏季外,其它 VOCs 的组分均高于夏季,这可能是由于冬季人为源产生较多的 VOCs,且又受到静稳天气条件影响不易向外扩散,造成在本地积累所致.值得关注的是,冬季芳香烃占比较大,这与芳香烃的二次有机气溶胶(SOA)生成潜势较大^[29],其存在易造成大气污染所对应(表 1).而夏季 OVOCs 贡献较高,原因是在夏季高温低湿强辐射的条件下^[30],存在较强的大气光化学反应,致使一

次源的挥发和二次转化贡献较大^[31].从空间特征可以看出,石家庄市呈西-中-东 VOCs 浓度逐渐递增的格局,即 XN < SJ < GX,这与各功能区内土地利用结构和强度有关,存在工业源污染的工业区(GX)各季节 TVOCs 均较高(图 2).

2.2 VOCs、O₃ 及气象因素的变化和关系

监测期间 VOCs 各组分的 OFP、O₃ 及其它大气污染物(PM₁₀、PM_{2.5}、NO₂ 和 CO)在不同气象条件下的变动如图 3 所示.2017 年 3 月的采样期内 O₃ 呈缓慢上升的趋势,变化范围为 83 ~ 116 μg·m⁻³,在此过程中,烯烃和卤代烯烃 OFP 贡献有所提高,芳香烃基本保持稳定,TVOCs、NO₂ 和 CO 总体变化与 O₃ 趋于一致;此外,温度、湿度和日照时数变化平稳,但日平均风速有所波动,即 3 月 13 日风速下降后,O₃ 也随之出现略微下降,这表明 3 月 O₃ 除本地芳香烃和烯烃源高 OFP 造成的二次生成外,外源传输也是造成 O₃ 抬升的重要原因.

石家庄市夏季(6~8 月)的 O₃ 浓度水平较其他季节显著抬升(图 3),芳香烃、烯烃和 OVOCs 的 OFP 贡献占较大优势并处于较高水平,TVOCs 低于其他季节但与 O₃ 变动较一致,而 NO₂ 和 CO 变化平稳,温度和日照时数总体也与 O₃ 抬升一致高于其他季节,湿度随降水量变动而波动,风向多为东南-南

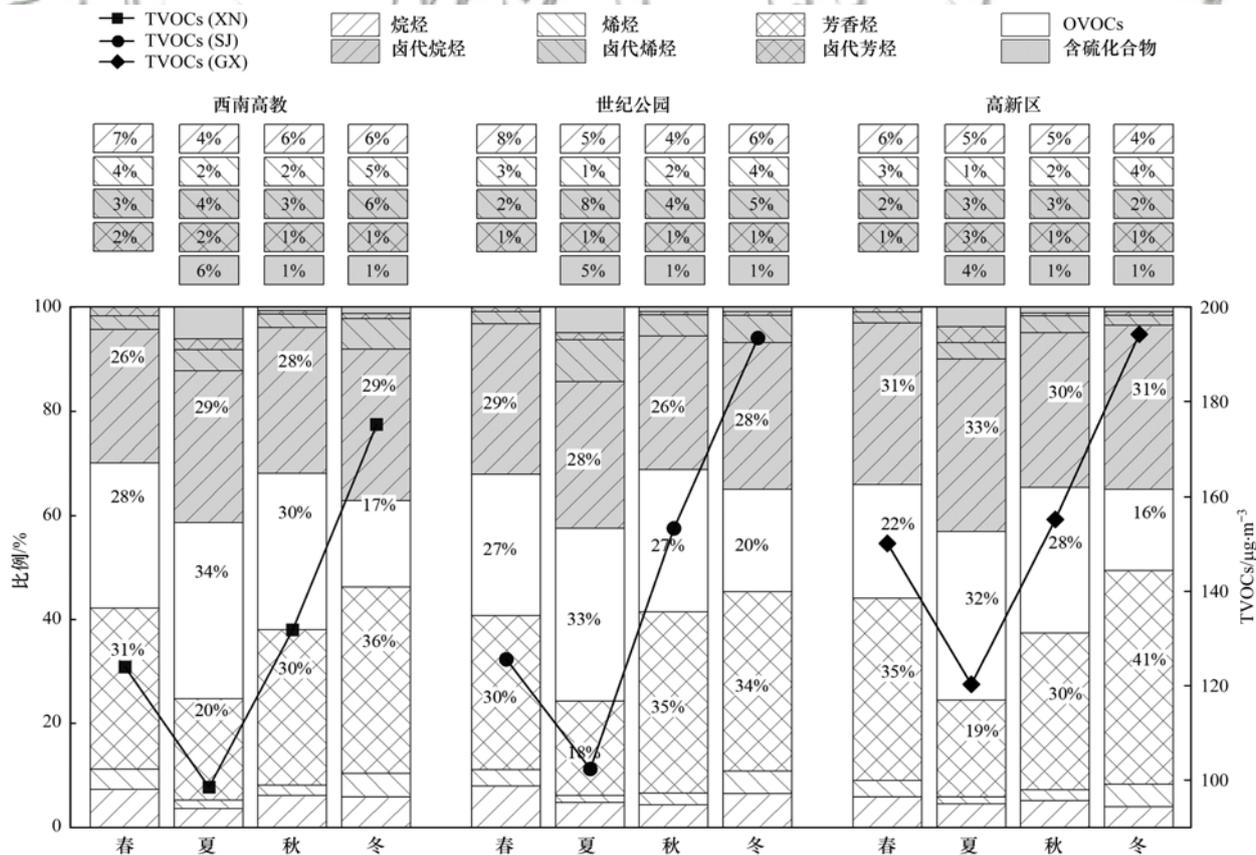


图 2 石家庄市 VOCs 不同功能区季节变化和占比

Fig. 2 Seasonal change and proportion of different functional areas of VOCs in Shijiazhuang City

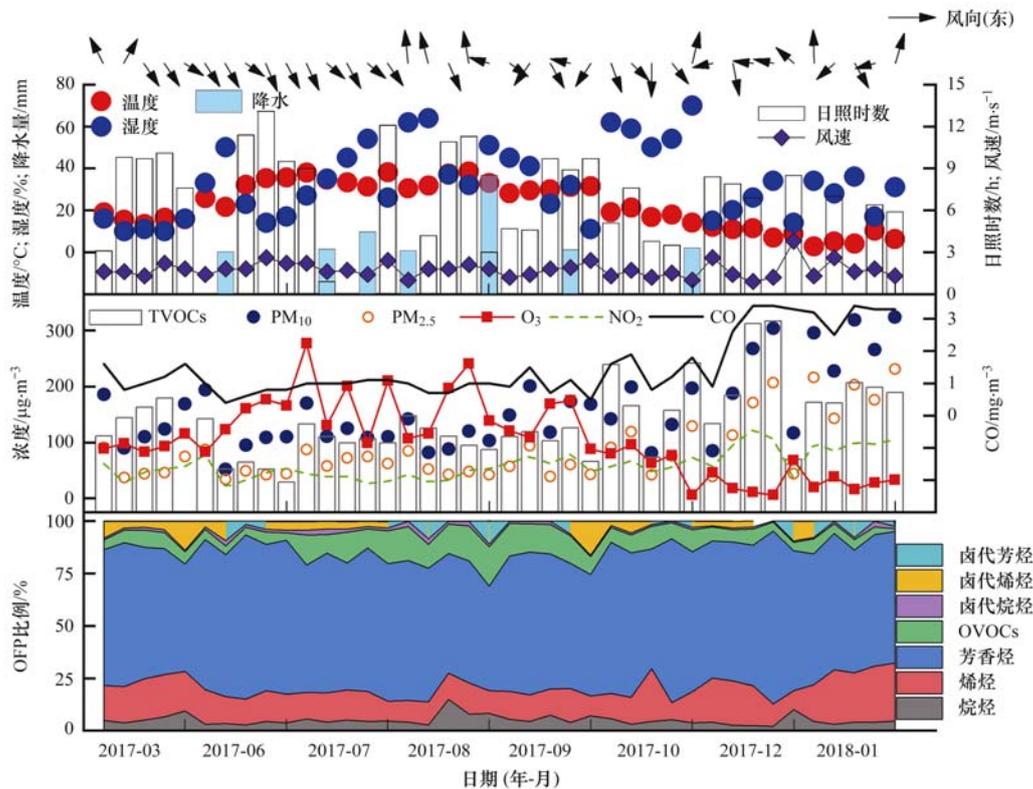


图3 石家庄市 VOCs、O₃ 及环境、气象要素的日变动

Fig. 3 Diurnal changes in VOCs, O₃, and environmental and meteorological elements in Shijiazhuang City

向。以 2017 年 7 月 3 日为例, O₃ 浓度为 277 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (重度污染^[30]), 较前日(7 月 2 日) TVOCs 和 OVOCs 的 OFP 显著提高, 说明 O₃ 前体物 VOCs 中的二次源生成对 O₃ 的产生有重要影响; 7 月 3 日的温度和湿度分别为 37.9℃ 和 27%, 日照时数高达 9 h, 表明高温低湿和长日照的有利气象条件促进了 O₃ 的生成; 此外, 东南向日平均风速达 2.2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 东南向是石家庄市 O₃ 传输的重要方向^[30], 这可能致使 O₃ 和前体物的远距离输送。而 7 月 4 日由于风速降低和降水的影响, 湿度增加, 温度下降不利光化学反应条件, 及 OVOCs 贡献率下降, O₃ 浓度迅速降低。秋季 9 月由于温度和湿度的影响, O₃ 浓度显著高于 10 月; 冬季 O₃ 均处于较低水平, 颗粒物浓度 (PM_{2.5} 和 PM₁₀) 抬升明显。

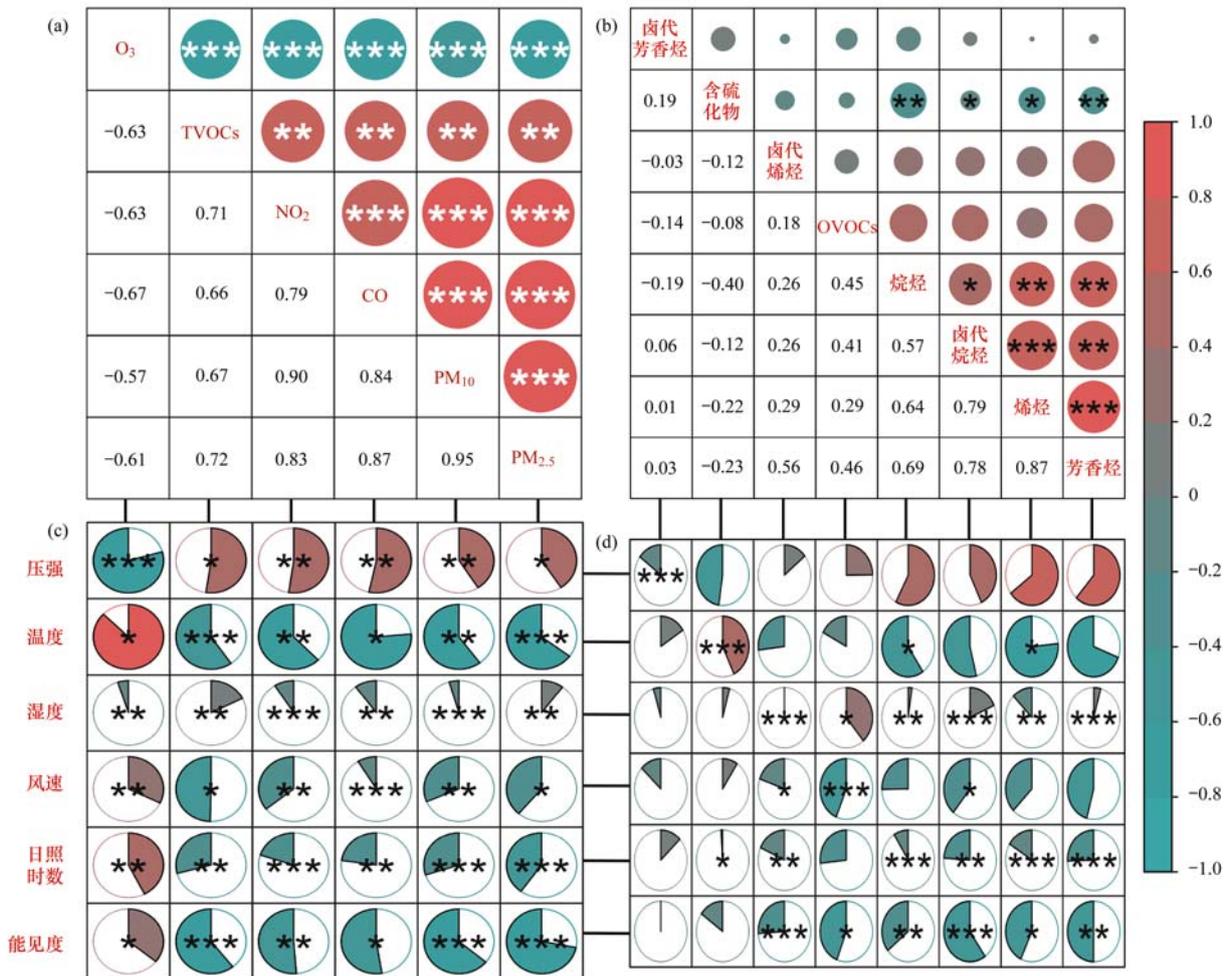
为探讨 O₃ 及其相关污染物、VOCs 各组分与气象因素的关系, 对污染物和 VOCs 各组分进行 Pearson 相关和层次聚类分析[图 4(a) 和 4(b)], 对 O₃ 和 VOCs 组分与气象要素进行相关分析[图 4(c) 和 4(d)], 研究基于 R-GUI 的 Corrplot-Package 0.84。在采样期间 O₃ 与 TVOCs、NO₂ 和 CO 呈显著负相关[图 4(a)], 显著性水平分别为 -0.63、-0.63 和 -0.67; O₃ 除与压强和湿度呈负相关外, 与温度、风速、日照时数和能见度均呈正相关[图 4(c)]。VOCs 各组分中芳香烃和烯烃(0.87)、烯烃

和卤代烷烃(0.79)呈显著正相关[图 4(b)]; 芳香烃和烯烃与湿度、日照时数和能见度呈显著负相关[图 4(d)], 但均与湿度相关性较弱, 这与 TVOCs 和气象因素的关系较一致, 说明芳香烃和烯烃是影响石家庄市 O₃ 浓度水平的重要 VOCs 组分。

2.3 夏季 O₃ 的污染周期分析

夏季是 O₃ 污染的多发季节, 为揭示长时序 O₃ 的动态特征, 采用小波分析方法对 2017 年夏季进行处理, 得到小波分析各参数(图 5), 并结合日变动特征进行探讨。小波系数(实部)等值线图能反映夏季 O₃ 可能存在多种周期及其在时间域中的分布, 进而判断 O₃ 在不同时间尺度上的未来变化趋势。小波方差的变化情况能说明 O₃ 时序波动在预测周期上的分布, 从而判断 O₃ 污染变动的主周期。此外, 小波系数(模方)等值线图反映了 O₃ 各预测周期的强度分布, 而污染主周期的小波系数(实部)变动更能反映 O₃ 各时间尺度的平均变化周期^[23]。

石家庄夏季 O₃ 小波系数(实部)等值线图显示了 3 个可能的时间尺度: 5~9、13~19 及 20~30 d [图 5(a)], 其中 20~30 d 的时间尺度在整个夏季均有较强周期性变化, 即稳定的全局性, 中心尺度 25 d 存在显著的“低-高-低-高-低-高”变动特征, 而时间尺度 13~19 d 和 5~9 d 的全局性较弱。从小波方差的变动中可以看出存在 3 个较大的峰值[图



(a) O_3 、VOCs 与相关污染物的相关性；(b) VOCs 中 8 个组分的相关性；(c) O_3 、VOCs 及相关污染物与气象要素的相关性；

(d) VOCs 各组分与气象要素的相关性；* 表示 $P < 0.05$ ；** 表示 $P < 0.01$ ；*** 表示 $P < 0.001$

图 4 石家庄市 VOCs 及环境、气象要素的相关性特征

Fig. 4 Correlation of VOCs and environmental and meteorological elements in Shijiazhuang City

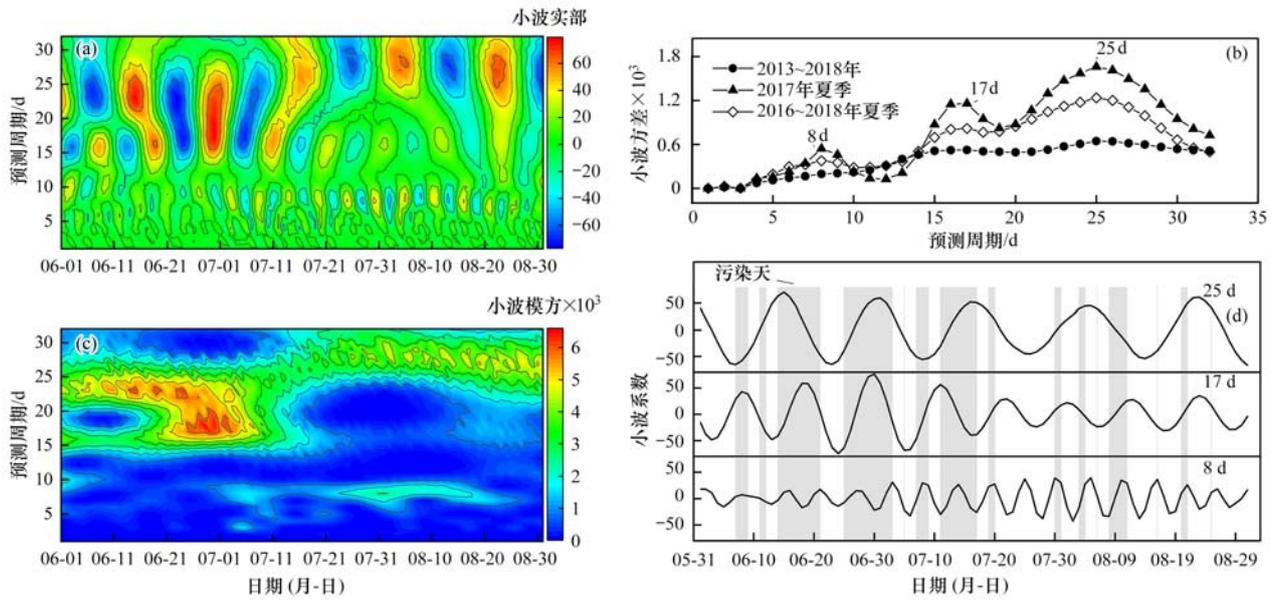
5(b)], 分别对应于 25 d (第一主周期)、17 d (第二主周期) 和 8 d (第三主周期), 且峰值不仅出现在 2017 年夏季, 同样在 2016 ~ 2018 年的夏季也较显著, 但在 2013 ~ 2018 年的变化中不明显, 这是由于 O_3 在冬季浓度较低污染小, 周期性不显著, 而当周期中包含冬季后周期性显著下降有关. 从图 5(c) 可以看出, 13 ~ 19 d 具有的能量最强, 周期性最显著, 但其分布具有区域性(6 月 1 日至 7 月 21 日); 而 20 ~ 30 d 虽然能量较弱, 但其周期性分布明显, 几乎占据了整个夏季, 具有全域性; 5 ~ 9 d 能量较弱且为局域性分布, 即周期性不显著. 依据各主周期的小波实部变动趋势可以看出[图 5(d)], 在 25 d 主周期尺度上 O_3 平均污染周期为 8 ~ 9 d, 大约经历了 5 个“非污染-污染”周期; 17 d 特征尺度上平均污染周期为 4 ~ 6 d, 经历了 8 个周期; 8 d 的特征尺度周期性不显著.

O_3 污染时域中能量较强的区域为 6 月 6 ~ 22 日、6 月 22 日至 7 月 8 日及 7 月 8 日至 8 月 31 日

[图 5(c)], 结合气象要素的变动(图 3), 可以得出高能量时刻(6 月 9 日、7 月 3 日和 8 月 4 日)对应了较高的温度, 而处于边界的时刻(6 月 6 日和 7 月 6 日)多由于降雨而导致温度较低. 因此, 在 O_3 造成污染前($O_3 \leq 160 \mu g \cdot m^{-3}$), 温度开始上升(多为降水日前后)后, 6 月需关注之后 4 ~ 5 d 的气温、湿度和风速变化情况, 而在 7 月 8 日 ~ 8 月 31 日, 需注意之后 7 ~ 8 d 的气象条件.

2.4 夏季 VOCs 的溯源解析

为探讨石家庄市 O_3 污染的主要来源, 采用 PMF 5.0 对 NO_2 及 31 种特征 VOCs 进行溯源解析, 当模型选定 6 个因子时 $Q(Ture)/Q(Robust)$ 趋于最小(1.006), Q 值收敛于 408.438, 结果稳健性较好, 故认为石家庄市存在 6 个主要的污染源. 石家庄市的 6 类 VOCs 污染源(图 6)为, 柴油车排放源、汽油车排放源、溶剂使用源、区域背景、制药工业生产排放源和化工生产排放源. 柴油车排放源和汽油车排放源中 NO_2 贡献率显著高于其他污染源^[12,31], 分别



(a)小波系数(实部)等值线;(b)小波系数方差变化;(c)小波系数(模方)等值线;
(d)污染主周期(25、17和8 d)的小波系数(实部)变动(阴影表示污染天)

图5 石家庄市2017年夏季O₃小波分析

Fig. 5 Wavelet analysis of O₃ in the summer of 2017 in Shijiazhuang City

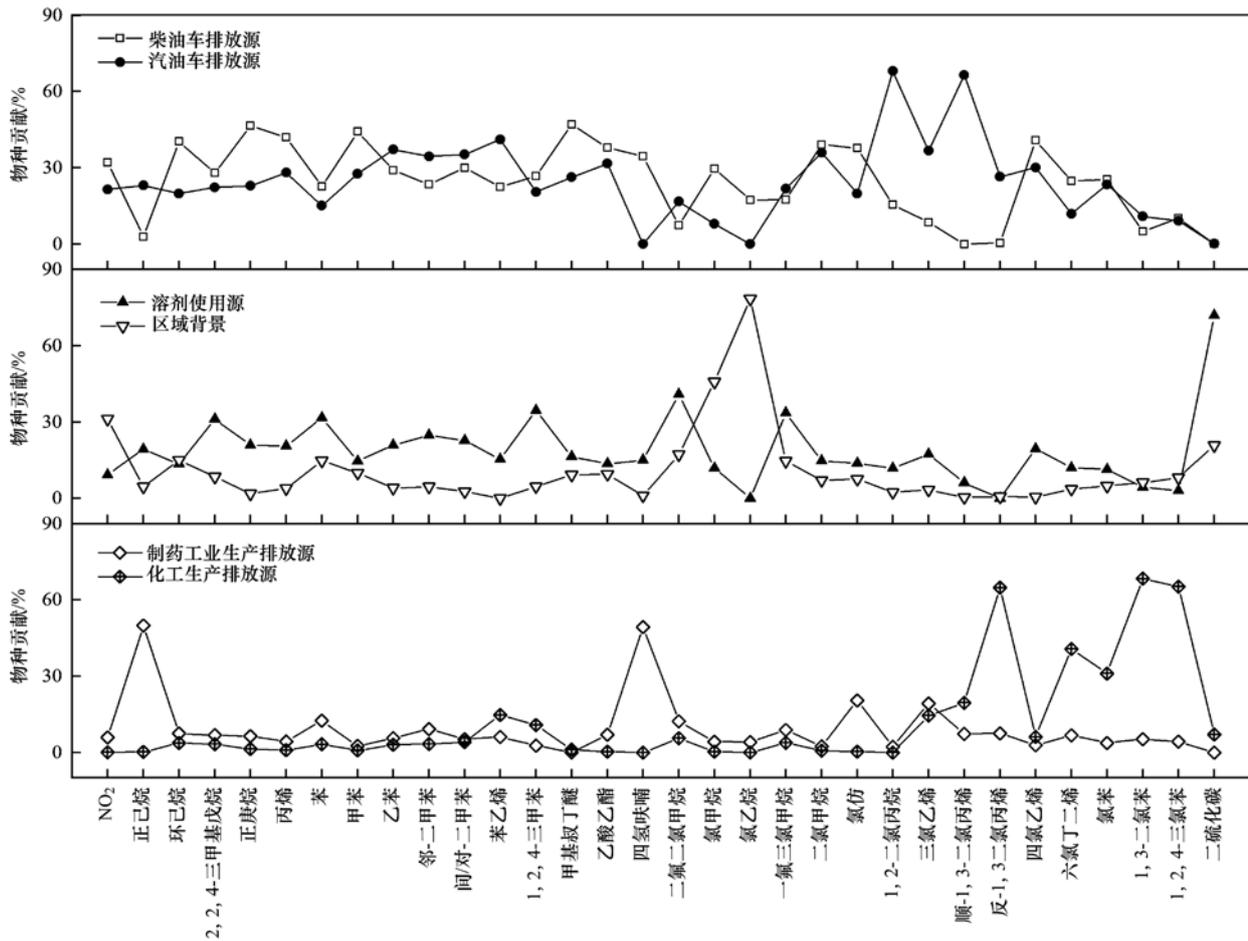


图6 VOCs源谱

Fig. 6 Source profile of VOCs

为32.05%和21.55%,但柴油车排放源中C₂~C₄ 烯烃(丙烯)和苯的占比^[32]以及环己烷贡献^[15]均较

高于汽油车排放,且作为油气挥发示踪物的甲基叔丁基醚的贡献达到47.03%。溶剂使用源VOCs组

分谱中芳香烃类化合物贡献最大^[14,33],如苯、甲苯、乙苯、邻(间)-二甲苯和苯乙烯等浓度范围在 14.6%~34.56% 间,且卤代烷烃占比较低,结合石家庄市工业园区产业结构,故可能为表面涂层、农药使用等溶剂使用源. 区域背景源主要由移动源和工业源组成,其贡献较大的物种存在化学寿命较强的 VOCs 物种^[31],如一氟三氯甲烷(氟利昂-11)和二氟二氯甲烷(氟利昂-12),此外,也存在较高浓度的工业排放物种,如氯甲烷和氯乙烷. 制药工业生产排放源的确定,考虑到监测点位中存在距工业区较近的点位(GX),而工业区的主导产业为生物制药行业,且根据文献^[18]对石家庄市制药厂区的研究,其正己烷、苯的浓度较高,这与 VOCs 源谱所对应. 化工生产排放源^[34,35]存在高占比的 1,3-二氯苯、1,2,4-三氯苯和反-1,3-二氯乙烯,贡献均超过 60%,也

存在一定比例的苯乙烯和 1,2,4-三甲苯,化工生产源中仅存在较少的制药工业生产源优势物种,这是由于生产企业距离较近所致.

石家庄市 6 类污染源中(图 7),移动源(49.47%)是 VOCs 最主要的来源,汽油车和柴油车排放分别贡献了 24.78% 和 24.69%;其次是工艺过程源(21.04%),主要包括化工生产排放源(11.87%)和制药工业生产排放源(9.17%);溶剂使用源(18.64%)和区域背景(10.84%)的贡献较低. 石家庄市 6 类源的 OFP 贡献变化为,汽油车、柴油车和制药工业排放源 OFP 贡献有所增加,而区域背景、溶剂使用和化工生产排放源的 OFP 有所下降. 因此,石家庄市控制 O₃ 污染的关键是削减移动源的排放,在工艺过程源的防控中应重视制药工业 VOCs 的排放;同时,也要关注化工生产和溶剂使用源的排放.

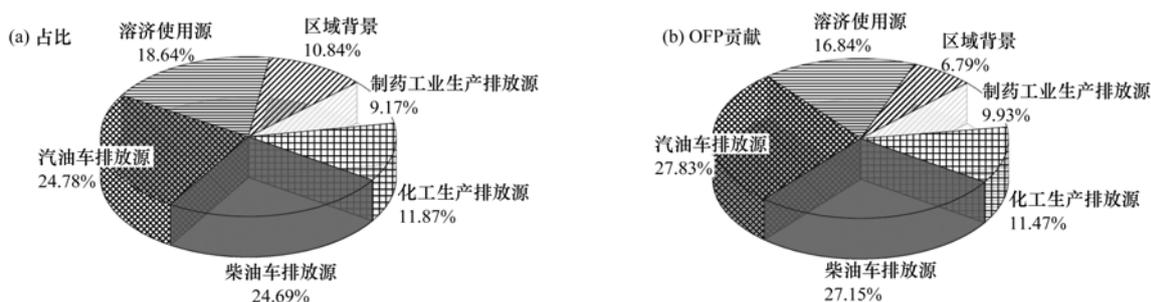


图 7 石家庄市 VOCs 的 6 个污染源占比及 OFP 贡献

Fig. 7 Proportion and OFP contribution of six pollution sources of VOCs in Shijiazhuang City

3 结论

(1) 监测期间石家庄市 VOCs 的质量浓度变化幅度为 28.99 ~ 316.87 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $(137.23 \pm 64.62) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 卤代烷烃、芳香烃和 OVOCs 是其优势物种,总贡献为 86.5%. 采样期 OFP 的变化范围为 39.29 ~ 1368.53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度达 $(290.27 \pm 230.18) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 此外,夏季 OFP 贡献较大的物种是芳香烃、烯烃和 OVOCs.

(2) 监测期间 VOCs 的季节变动依次为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,但夏季 OVOCs 的贡献显著高于其他季节. 石家庄市 VOCs 的浓度呈自西向东逐级递增的空间格局,不同功能区的 VOCs 浓度为:工业区 > 城市商住区 > 城市边界区. O₃ 浓度与 VOCs、NO₂ 和 CO, 及压强、湿度呈显著负相关,与温度、日照时数、风速和能见度呈正相关. 芳香烃和烯烃呈显著正相关,其与温度、日照时数和能见度呈较强负相关.

(3) 石家庄市夏季 O₃ 污染的时序变动,主要受 25 d(第一主周期)、17 d(第二主周期)和 8 d(第三主周期)这 3 个特征时间尺度的控制;在 O₃ 造成污

染前(O₃ ≤ 160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),气温开始上升时,6月6日至7月8日及7月8日至8月31日需分别关注此后 4~5 d 及 7~8 d 的气温、湿度、风速等气象条件变化.

(4) 石家庄市 VOCs 溯源解析出 6 个污染源,贡献依次为,汽油车排放源(24.78%)、柴油车排放源(24.69%)、溶剂使用源(18.64%)、化工生产排放源(11.87%)、区域背景(10.84%)及制药工业生产排放源(9.17%). 此外,污染源的 OFP 表明,汽油车和柴油车排放源的贡献超过一半(54.98%);其他依次为,溶剂使用源(16.84%)、化工生产排放源(11.47%)、制药工业生产排放源(9.93%)和区域背景(6.79%).

参考文献:

- [1] 唐孝炎,李金龙,粟欣,等. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990. 60-67.
- [2] Kleinman L I, Daum P H, Lee Y N, et al. Ozone production efficiency in an urban area[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, 107(D23), doi: 10.1029/2002jd002529.
- [3] Jin X M, Fiore A, Boersma K F, et al. Inferring changes in summertime surface ozone-NO_x-VOC chemistry over U. S. urban areas from two decades of satellite and ground-based observations [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(11):

- 6518-6529.
- [4] Ji Y Y, Gao F H, Wu Z H, *et al.* A review of atmospheric benzene homologues in China: Characterization, health risk assessment, source identification and countermeasures [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **95**: 225-239.
- [5] Li Y D, Yin S S, Yu S J, *et al.* Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126283.
- [6] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [7] Tie X, Geng F, Guenther A, *et al.* Megacity impacts on regional ozone formation: Observations and WRF-Chem modeling for the MIRAGE-Shanghai field campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5655-5669.
- [8] Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, *et al.* Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (prideprd2004): overview [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6157-6173.
- [9] Liu Y F, Song M D, Liu X G, *et al.* Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113599.
- [10] Xiong, Du K. Source-resolved attribution of ground-level ozone formation potential from VOC emissions in Metropolitan Vancouver, BC [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **721**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137698.
- [11] Luo H, Li G Y, Chen J Y, *et al.* Spatial and temporal distribution characteristics and ozone formation potentials of volatile organic compounds from three typical functional areas in China [J]. *Environmental Research*, 2020, **183**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109141.
- [12] Wang M L, Li S Y, Zhu R C, *et al.* On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117294.
- [13] 王红丽, 杨肇勋, 景盛翔. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
Wang H L, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- [14] 崔金梦, 王体健, 李秋潼, 等. 连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
Cui J M, Wang T J, Li Q T, *et al.* Component characteristics and source appointment of volatile organic compounds in Lianyungang city [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- [15] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in Autumn [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [16] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 [S].
HJ 759-2015, Ambient air-Determination of volatile organic compounds- Collected by specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [17] 冯超. 石家庄市典型国控点环境空气挥发性有机物污染特征 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
Feng C. Characteristics of volatile organic compounds pollution in ambient at typical national control points in Shijiazhuang [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2018.
- [18] 王梦璇. 石家庄市大气环境 VOCs 污染特性分析与控制对策研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
Wang M X. Study on pollution characteristics and control countermeasures of VOCs in atmospheric environment in Shijiazhuang city [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2019.
- [19] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5336-5345.
- [20] Venecek M A, Carter W P L, Kleeman M J. Updating the SAPRC maximum incremental reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010 [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018, **68**(12): 1301-1316.
- [21] Su X Q, An J L, Zhang Y X, *et al.* Prediction of ozone hourly concentrations by support vector machine and kernel extreme learning machine using wavelet transformation and partial least squares methods [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020, **11**(6): 51-60.
- [22] 王文圣, 丁晶, 李跃清. 水文小波分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 9-15.
Wang W S, Ding J, Li Y Q. Hydrology wavelet analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 9-15.
- [23] Yao Y R, He C, Li S Y, *et al.* Properties of particulate matter and gaseous pollutants in Shandong, China: Daily fluctuation, influencing factors, and spatiotemporal distribution [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **660**: 384-394.
- [24] 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 等. 郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3500-3510.
Li Y D, Yin S S, Zhang R Q, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs at different pollution levels in winter in an urban area, Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3500-3510.
- [25] Brown S G, Eberly S, Paatero P, *et al.* Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 626-635.
- [26] 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 等. 阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
Niu Y Y, Liu Z C, Li R M, *et al.* Characteristics, source apportionment, and environmental impact of volatile organic compounds in summer in Yangquan [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
- [27] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4372-4381.

- [28] Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al.* Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: a case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [29] 徐虹, 唐邈, 肖致美, 等. 天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3492-3499.
Xu H, Tang M, Xiao Z M, *et al.* Characteristics of secondary organic particles and the potential formation of VOCs to SOA during the heavy pollution episodes in winter in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3492-3499.
- [30] 王帅, 冯亚平, 崔建升, 等. 石家庄市臭氧污染的时空演变格局和潜在源区[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(9): 3081-3092.
Wang S, Feng Y P, Cui J S, *et al.* Spatio-temporal evolution patterns and potential source areas of ozone pollution in Shijiazhuang [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(9): 3081-3092.
- [31] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
Wang C H, Chen J H, Han L, *et al.* Seasonal pollution characteristics and analysis on the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [32] Chang C C, Lo S J, Lo J G, *et al.* Analysis of methyl *tert*-butyl ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(34): 4747-4755.
- [33] Simayi M, Shi Y Q, Xi Z Y, *et al.* Understanding the sources and spatiotemporal characteristics of VOCs in the Chengdu Plain, China, through measurement and emission inventory [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136692.
- [34] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **192**: 55-71.
- [35] Zheng H, Kong S F, Yan Y Y, *et al.* Compositions, sources and health risks of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a petrochemical industrial park along the Yangtze River [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **703**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135505.



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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 _{2.5} 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 ₃ 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-pai, 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 ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 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 ₃ O ₄ @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 α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /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 ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i>	(5668)