

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

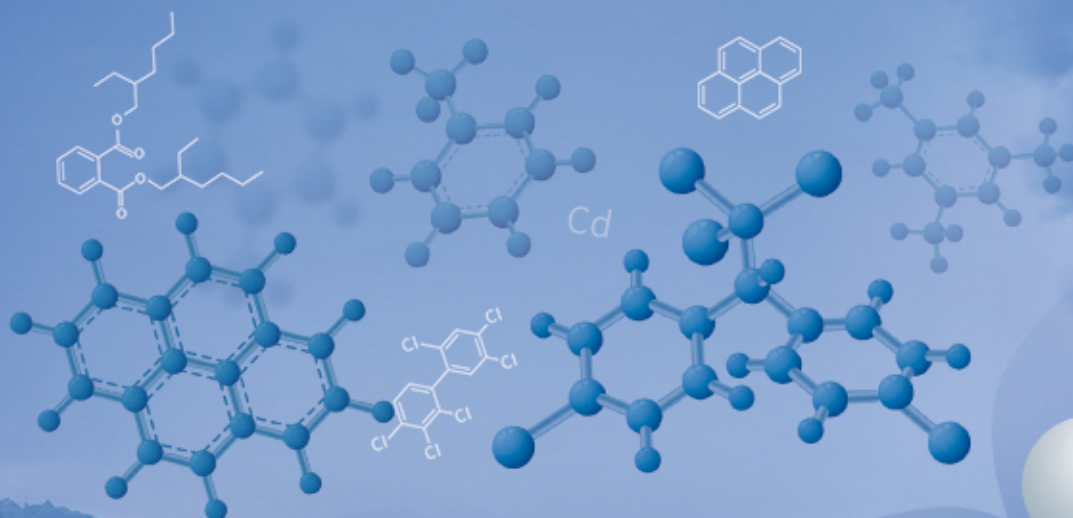
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
华中地区冬季灰霾天气下 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入湖河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田土壤地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

廊坊开发区8~9月O₃污染过程VOCs污染特征及来源分析

张敬巧¹, 王宏亮¹, 方小云², 刘锐泽¹, 丁文文¹, 凌德印³, 王淑兰^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 奥来国信(北京)检测技术有限责任公司, 北京 101399; 3. 廊坊经济技术开发区环境保护局, 廊坊 065001)

摘要: 使用ZF-PKU-1007大气挥发性有机物(VOCs)在线连续监测系统,于2018年8月25日至9月30日在廊坊开发区对99种VOCs进行监测,并开展不同O₃污染情况下 ω (VOCs)特征、大气反应活性及来源研究。结果表明,监测期间廊坊开发区 ω (VOCs)平均为 $(75.17 \pm 38.67) \times 10^{-9}$,O₃污染日和清洁日 ω (VOCs)平均分别为 $(112.33 \pm 30.96) \times 10^{-9}$ 和 $(66.25 \pm 34.84) \times 10^{-9}$,污染日 ω (VOCs)较清洁日偏高69.6%;对于大气反应活性,污染日和清洁日VOCs对臭氧生成潜势(OFP)的贡献均以醛酮类、芳香烃、烯烃和烷烃为主,对于羟基消耗速率(L_{OH}),污染日以芳香烃(30.0%)和烯烃(25.8%)为主,而清洁日烯烃贡献(29.8%)略高于芳香烃(28.0%);PMF源解析结果显示,机动车排放(34.4%)、溶剂使用及挥发源(31.7%)、石化工业源(15.7%)、燃烧源(11.1%)和植物排放源(7.9%)为监测期间VOCs的主要来源,另外污染日溶剂使用及挥发源、植物源排放较清洁日升高13.1%和1.2%,可能与污染日温度较高有关。因此,机动车排放和溶剂使用及挥发为廊坊开发区8~9月VOCs的控制重点。

关键词: 臭氧(O₃); 污染过程; 大气挥发性有机物(VOCs); 污染特征; 来源解析

中图分类号: X511; X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4632-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103142

Characteristics and Source of VOCs During O₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones

ZHANG Jing-qiao¹, WANG Hong-liang¹, FANG Xiao-yun², LIU Rui-ze¹, DING Wen-wen¹, LING De-yin³, WANG Shu-lan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Ao Lai Guo Xin (Beijing) Testing & Detection Technology Co., Ltd., Beijing 101399, China; 3. Langfang Development Zones Environmental Protection Agency, Langfang 065001, China)

Abstract: A total of 99 volatile organic compound (VOC) species were detected the Langfang development zones based on continuous monitoring using a ZF-PKU-1007 between August 25 and September 30, 2018. The concentrations, reactivity, and sources of VOCs were studied under different O₃ concentrations using compositional analysis. The results showed that the average VOCs concentration during the research period was $(75.17 \pm 38.67) \times 10^{-9}$, and was $(112.33 \pm 30.96) \times 10^{-9}$, $(66.25 \pm 34.84) \times 10^{-9}$ on pollution days and cleaning days, respectively (VOCs concentrations were 69.6% higher on pollution days). The contribution of VOCs species to the ozone formation potential (OFP) were ranked in the order aldehydes > aromatics > alkenes > alkanes. In the case of L_{OH} , the main contributions were from aromatics (30.0%) and alkenes (25.8%) on pollution days, while the contribution from aromatic alkenes (29.8%) was a slightly higher than aromatics (28.0%) on cleaning days. By applying the positive matrix factorization (PMF) model, five major VOCs sources were extracted, namely vehicle emissions (34.4%), solvent usage and evaporation (31.7%), the petrochemical industry (15.7%), combustion (11.1%), and plant emissions (7.9%). The contributions of solvent usage and evaporation and plant emission sources on pollution days were 13.1% and 1.2% higher than on cleaning days, respectively, which was likely due to relatively higher temperatures on these days. Therefore, vehicle emissions and solvent usage and evaporation should be priorities in VOCs control strategies for the Langfang development zones between August to September.

Key words: ozone (O₃); pollution; volatile organic compounds (VOCs); characteristics; source apportionment

近年来,随着我国大气污染控制工作的有序推进,全国范围尤其是北方地区的PM_{2.5}污染程度明显改善,但臭氧污染逐渐开始凸显,以O₃为首要污染物的天数明显增加^[1]。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气中存在的一类有机化合物,是形成臭氧和颗粒物中二次有机组分的重要前体物^[2],直接或间接地影响着环境空气质量和人体健康^[3,4]。大气中VOCs成分复杂,按照化学结构的不同,可以分为烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类、酯类、醛类和酮类等,其来源亦较为复杂,有固定燃烧、机动车、工业排放、溶剂使用及植物排放等多种来源^[5~7]。

廊坊市是北京及周边传输通道“2+4”重要城市之一,因其紧邻北京的重要地理位置使其空气质量状况备受关注。监测数据表明,廊坊市2017~2019年,其O₃日最大8h滑动平均值90%分位数^[8]分别为207、192和196 μg·m⁻³,均超过环境空气质量二级标准浓度限值,O₃已经成为影响廊坊市大气环境质量的主要污染物之一。廊坊开发区位于廊坊市东北部,工业企业较多,分布着涂料生产和医

收稿日期: 2021-03-16; 修订日期: 2021-04-01

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0304)

作者简介: 张敬巧(1985~),女,硕士,工程师,主要研究方向为大气颗粒物污染特征及来源解析,E-mail: zhangjq@craes.org.cn

* 通信作者, E-mail: wangsl@craes.org.cn

药制造等多个涉 VOCs 排放企业. VOCs 作为 O₃ 和 SOA 生成的共同前体物,在国内多个城市包括北京^[9]、上海^[10]、石家庄^[11]和郑州^[12]等多个城市包括其浓度、组成和来源等方面开展了大量研究.在廊坊市,相关学者对 VOCs 夏季及秋季的污染特征、来源、敏感性和区域传输等做过相关研究^[13~15],但在 O₃ 不同污染情况下 VOCs 的相关研究较少.本研究于 2018 年 8 月 25 日至 9 月 30 日,通过连续监测,分析在 O₃ 不同污染情况下 VOCs 的浓度、组分特征、大气反应活性及来源情况,探讨其对 O₃ 生成的影响,以期对廊坊市开发区 VOCs 排放控制及环境空气质量改善提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 监测地点及时间

采样点位置如图 1 所示,点位设置在廊坊会议展览中心综合楼楼顶,采样点距地面高度约 15 m,整体看站点东部和西部为居住区和学校,南部为商业区,北部分布着商业楼和部分工业企业,站点周围无明显局地排放源,能够代表周边一定区域内的大气污染状况.监测时间为 8 月 25 日至 9 月 30 日,为期 37 d,监测周期较长.监测期间,去除仪器校准和机器故障的时间段,共获得样品数据为 801 组,有效数据占比达到 90.31%.



图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sample sites

1.2 样品采集及数据质量控制

VOCs 监测使用北京鹏宇昌亚生产的 ZF-PKU-VOC1007 大气 VOCs 在线监测系统,共定量分析了 99 种 VOCs,包括 28 种烷烃、12 种烯/炔烃、16 种芳香烃、28 种卤代烃和 15 种含氧挥发性有机物.该系统包括载气系统、电子制冷超低温预浓缩采样系统、GC-FID(Agilent7820)/MSD(Agilent 5977)检测系统、记录系统等,可进行实时监控,采样时间分辨率为 1 h.大气样品经带过滤膜的进样口分别到达

两路除水阱, FID 路温度设置在 -100℃、MS 路 -15℃,以去除水对监测结果的干扰, FID 路配备 CO₂ 去除管,除去 CO₂ 对监测结果的影响,之后在 -150℃的捕集柱浓缩. VOCs 预浓缩后通过快速升温到 100℃进行解析,其中 C2~C5 的挥发性有机物通过 FID 检测器检测,其余的通过 MSD 检测.

为保证数据的有效性及可靠性,监测过程中严格执行质量保证和质量控制措施,监测开始前使用 EPA 认可的 O₃ 前体物标准光化学气体(PAMS)和含氧定制标准气体,采用 5 点标准法做标准曲线,相关系数均在 0.998 以上,内标校准物质为溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-D5 和 4-溴苯;同时,每天 00:00 通入 2×10^{-9} 的 PAMS 标准气体,通过单点校准外标数据对每天的数据进行浓度及峰窗漂移校准,90% 以上目标化合物的浓度偏差小于 15%,同时目标化合物保留时间漂移与最后一次曲线检查的保留时间相比小于 0.5 min.

另外, O₃、NO₂ 和 CO 浓度数据来源于廊坊市环境保护监测中心,其中 O₃ 分析仪为 Thermo Fisher 49C 紫外光度法分析仪, NO_x 分析仪采用 Thermo Fisher 42C 化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪,各仪器定期校准,采样管路每月至少清洗一次,保证监测数据的准确性和有效性.

1.3 分析方法

1.3.1 VOCs 化学反应活性

大气有机物反应活性(VOCs reactivity)是指某一有机物通过反应生成产物或生成 O₃ 的潜势^[16].大气中 VOCs 对 O₃ 的生成贡献除与本身浓度有关外,亦与自身反应活性有关.本研究中采用最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)^[17]和等效丙烯浓度^[18]两种方法对大气中 VOCs 的化学反应活性进行计算,公式如下所示.

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

式中, OFP_i 为某种 VOC 生成臭氧的潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为物质 i 的最大臭氧增量反应活性,以 O₃/VOCs 计, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

$$L_{i \cdot \text{OH}} = \text{VOC}_i \times K_i^{\cdot \text{OH}} \quad (2)$$

式中, L_{i·OH} 为 VOCs 中物质 i 的·OH 消耗速率, s⁻¹; VOC_i 为物质 i 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; K_i^{·OH} 为物种 i 与·OH 的反应速率^[19], $\text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

1.3.2 正定因子矩阵(PMF)分析

正定因子矩阵(PMF)是一种受体模型^[20],在 VOCs 的源解析研究中被广泛利用,其基本原理是将受体矩阵(X)分解为源成分谱矩阵(F)与贡献率矩阵(G)以及残差矩阵(E):

$$X_{ij} = \sum_{j=1}^p g_{ik} \times f_{kj} + e_{ij} \tag{3}$$

式中, X_{ij} 为第 i 个受体样品中第 j 物种的浓度, g_{ik} 为第 i 个样品中第 k 个源的贡献率; f_{kj} 为第 k 个源中第 j 个污染物的源成分; e_{ij} 为残差. PMF 模型的主要目标是计算目标函数 Q 的最小值, 由 Q 值与 $Q_{\text{theoretical}}$ 的比值确定因子个数 (p). 其中目标函数 Q 与 $Q_{\text{theoretical}}$ 计算公式分别如下所示.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (e_{ij}/u_{ij})^2 \tag{4}$$

$$Q_{\text{theoretical}} = i \times j - p \times (i + j) \tag{5}$$

式中, u_{ij} 为样品的不确定度, 可以由误差比例和方法检出限确定.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 及 ω(VOCs) 特征

图 2 为监测期间 O₃、VOCs、NO₂ 和 SO₂ 的时间序列, 可以看出 VOCs、NO₂、SO₂ 和浓度相对较高的烷烃、卤代烃变化趋势基本一致, 而 O₃ 变化趋势与之相反. 监测期间, ω(VOCs) 在 (13.39 ~ 220.86) × 10⁻⁹ 之间, 平均值为 (75.17 ± 38.67) × 10⁻⁹. 从日变化特征看 (图 3), ω(VOCs) 和 NO₂ 浓度呈现夜间高日间低的特征, ω(VOCs) 和 NO₂ 浓度分别在 07:00 和 20:00 出现一峰值, 谷值分别出现在 16:00

和 14:00 左右, 早晚交通和工业等人类活动频繁, 夜间气象条件整体相对稳定, 导致 ω(VOCs) 和 NO₂ 浓度较高. 日间受紫外辐射和温度的影响, O₃ 前体物的化学反应活性增强并逐渐反应, O₃ 浓度升高, 而前体物浓度随着消耗逐渐降低, 傍晚随着光化学反应减弱、夜间扩散条件不利且较为稳定, 前体物浓度逐渐累积且维持在较高水平.

监测期间廊坊开发区 O₃ 小时浓度均值为 (63.19 ± 51.39) μg·m⁻³, O_{3-8h-Max} 浓度范围在 59 ~ 222 μg·m⁻³ 之间. 环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 中规定 O_{3-8h-Max} 二级浓度限值为 160 μg·m⁻³, 超过该值即为 O₃ 污染. 监测期间 8 月 25 ~ 28 日、9 月的 10 日、13 日和 14 日, O_{3-8h-Max} 均超过了 160 μg·m⁻³, 共计 7 d, 为污染日, 最大值 222 μg·m⁻³ 出现在 8 月 27 日, 其他日 O_{3-8h-Max} 值均未超过二级标准浓度限值. 据此将监测期间划分为臭氧污染日和臭氧清洁日 (污染日和清洁日), 以分析不同 O₃ 污染状况下廊坊开发区 VOCs 的浓度、组成特征、大气反应活性及来源情况.

监测期间, 廊坊开发区整体主导风向为东南风, 气温在 14 ~ 36℃ 之间, 平均为 24.2℃, 相对湿度在 8% ~ 82% 之间. 表 1 为污染日和清洁日气象参数的统计结果, 结果显示污染日气温明显偏高, 太阳辐射

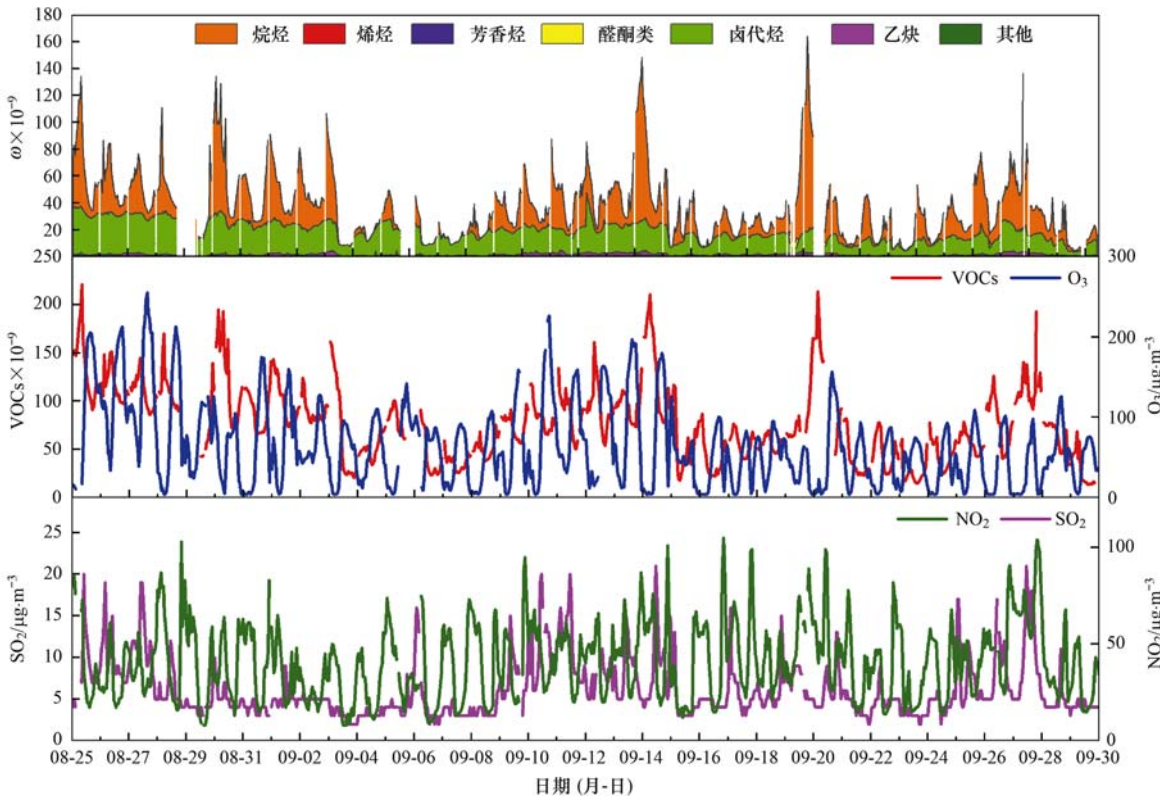


图 2 监测期间 ω(VOCs)、O₃、NO₂ 及 SO₂ 浓度时间序列

Fig. 2 Time series of ω(VOCs), O₃, NO₂, and SO₂ concentrations during the research period

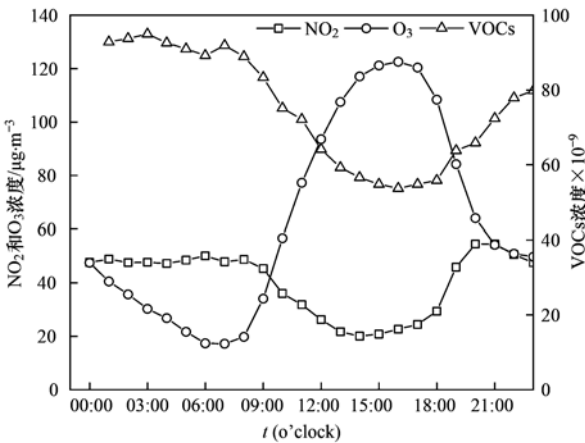


图3 监测期间 $\omega(\text{VOCs})$ 、 O_3 和 NO_2 的日变化特征
Fig. 3 Diurnal variations of $\omega(\text{VOCs})$, O_3 , and NO_2 during the research period

可能较强,导致光化学反应强烈造成 O_3 浓度较高,研究表明 O_3 浓度与温度基本呈正相关关系,而与相对湿度相关性较低^[21]. 另外,污染日风速较低,气压亦略微偏低,这也有利于污染物的累积,与郑州、北京和天津相关研究结论一致^[12,22,23].

2.2 VOCs 组成特征

监测期间污染日与清洁日廊坊开发区VOCs各

表1 污染日和清洁日的气象参数

气象条件	污染日	清洁日
温度/℃	27.9 ± 3.9	23.6 ± 4.1
相对湿度/%	56.3 ± 16.5	46.7 ± 20.0
风速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.24 ± 0.15	0.95 ± 1.2
气压/hPa	1012.7 ± 2.5	1012.9 ± 4.0

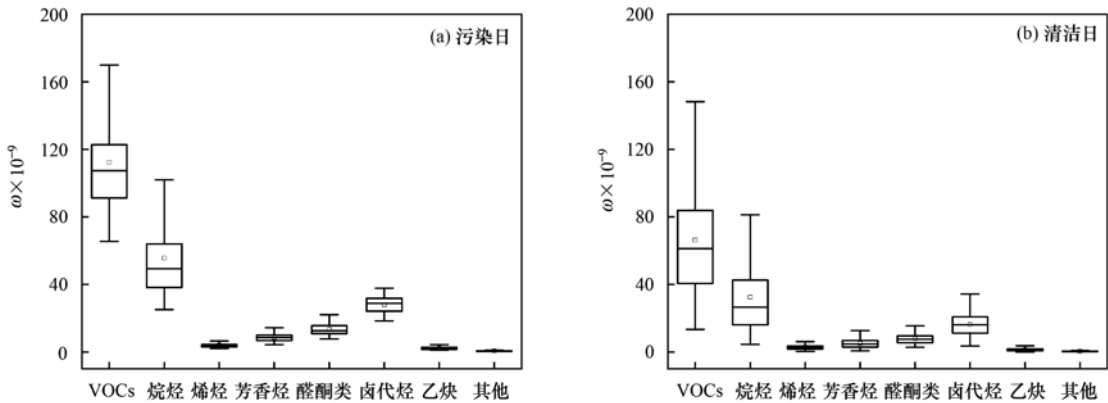


图4 污染日和清洁日 $\omega(\text{VOCs})$ 各组分特征

Fig. 4 Concentrations of VOCs components on pollution days and cleaning days

2.3 VOCs 大气反应活性及关键组分识别

VOCs 是大气中的重要污染物,对臭氧和二次有机气溶胶的生成都有着很大影响,且 VOCs 各组分体积分数、化学反应活性差异较大,大气反应活性也参差不齐^[25],本研究中选取具有反应活性的共计 69 种 VOCs 物种进行臭氧生成潜势 OFP 和羟

基消耗速率情况如图 4 所示. 结果显示,污染日 $\omega(\text{VOCs})$ 平均为 $(112.33 \pm 30.96) \times 10^{-9}$,各组分依次为: 烷烃 $[(55.62 \pm 24.95) \times 10^{-9}] >$ 卤代烃 $[(27.99 \pm 4.70) \times 10^{-9}] >$ 醛酮类 $[(13.25 \pm 3.19) \times 10^{-9}] >$ 芳香烃 $[(8.63 \pm 2.19) \times 10^{-9}] >$ 烯烃 $[(3.95 \pm 1.40) \times 10^{-9}] >$ 乙炔 $[(2.26 \pm 0.76) \times 10^{-9}] >$ 其他 $[(0.63 \pm 0.35) \times 10^{-9}]$; 清洁日 $\omega(\text{VOCs})$ 平均为 $(66.25 \pm 34.84) \times 10^{-9}$,明显低于污染日,各组分 ω 依次为: 烷烃 $[(32.47 \pm 23.46) \times 10^{-9}] >$ 卤代烃 $[(16.35 \pm 6.81) \times 10^{-9}] >$ 醛酮类 $[(7.69 \pm 2.70) \times 10^{-9}] >$ 芳香烃 $[(5.06 \pm 2.77) \times 10^{-9}] >$ 烯烃 $[(2.85 \pm 1.67) \times 10^{-9}] >$ 乙炔 $[(1.43 \pm 0.92) \times 10^{-9}] >$ 其他 $[(0.38 \pm 0.18) \times 10^{-9}]$, ω 排序与污染日保持一致. 污染日与清洁日 VOCs 组分均以烷烃和卤代烃为主,但污染日烷烃、芳香烃、醛酮类和卤代烃 ω 偏高幅度在 70.3%~72.2% 之间,乙炔和其他 ω 分别偏高 58.3% 和 65.3%,而烯烃 ω 仅增加 38.6%. 从优势物种看,污染日和清洁日 ω 排名前 10 的 VOCs 物种如表 2 所示. 污染日排名前 10 的物种为:异戊烷、二氯甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、1,2-二氯乙烷、丙酮、氟利昂 11、异丁烷和乙醛,清洁日排名前 10 的优势物种与污染日基本一致,但部分物种排序略有改变. 排名靠前的异戊烷是汽油挥发的示踪剂,而低链烷烃主要来自于未燃烧的燃料排放^[24],表明 8~9 月廊坊开发区大气 VOCs 可能与移动源及汽油挥发等排放有关.

基消耗速率 L_{OH} 的计算. 图 5 为污染日和清洁日 VOCs 各组分占比以及 OFP 和 L_{OH} 情况. 结果显示,从具有臭氧生成潜势及羟基消耗速率的 $\omega(\text{VOCs})$ 组分看,污染日与清洁日廊坊开发区 $\omega(\text{VOCs})$ 各组分排序均依次为:烷烃、醛酮类、芳香烃、烯烃、乙炔和其他,从占比看,污染日烷烃

类、醛酮类和芳香烃占比略微偏高,分别为49.5%、11.8%和7.7%,烯烃类和乙炔占比略微偏低,分别为3.5%和2.0%,清洁日各组分占比

别为烷烃(49.0%)、烯烃(4.3%)、芳香烃(7.6%)、醛酮类(11.6%)和乙炔(2.2%),各类VOCs组成占比相差不大。

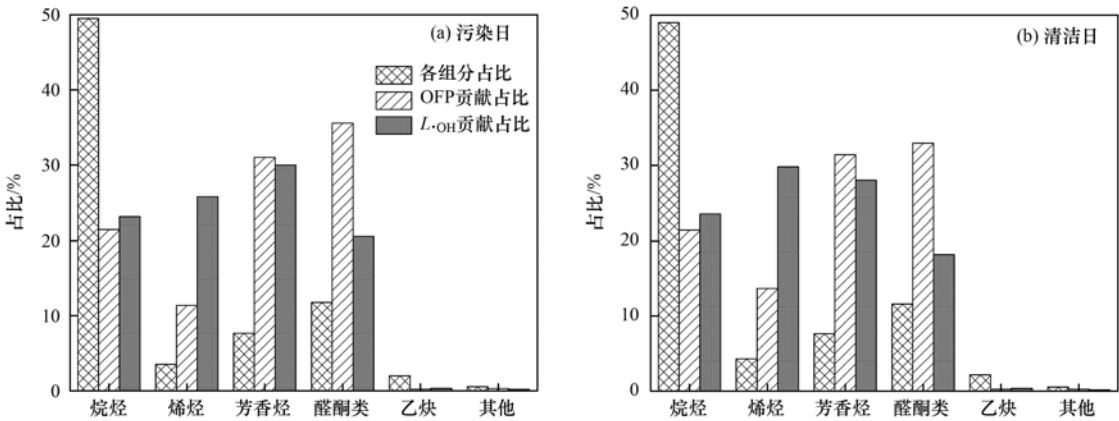


图5 污染日和清洁日 VOCs 各组分占比及对 OFP 和 L_{OH} 贡献情况
Fig. 5 Percentages of VOCs groups and OFP, L_{OH} on pollution days and cleaning days

表2 污染日和清洁日排名前10的ω(VOCs)物种

Table 2 Top ten ω(VOCs) components with the highest concentrations on pollutions days and cleaning days					
物种	污染日		物种	清洁日	
	平均值 × 10 ⁻⁹	浓度贡献/%		平均值 × 10 ⁻⁹	浓度贡献/%
异戊烷	20.11	17.9	异戊烷	10.20	15.4
二氯甲烷	12.62	11.2	二氯甲烷	7.20	10.9
乙烷	10.36	9.2	丙烷	6.05	9.1
丙烷	9.46	8.4	乙烷	5.67	8.6
正丁烷	6.02	5.4	正丁烷	4.90	7.4
1,2-二氯乙烷	5.97	5.3	丙酮	3.98	6.0
丙酮	5.93	5.3	1,2-二氯乙烷	3.63	5.5
氟利昂 11	3.53	3.1	氟利昂 11	1.98	3.0
异丁烷	2.99	2.7	异丁烷	1.84	2.8
乙醛	2.47	2.2	乙烯	1.48	2.2

从各组分对 OFP 的贡献看,污染日和清洁日各组分贡献占比较为一致,虽然醛酮类和芳香烃占比较低,但对 OFP 贡献较高,污染日其贡献比例分别为35.6%和31.0%,清洁日分别为32.9%和31.4%,其次为烷烃类,贡献比例均为21.5%,烯烃类、乙炔和其他对 OFP 贡献相对较低。就具体物种而言,如

表3所示,乙醛、异戊烷、苯乙烯和间/对-二甲苯等为对 OFP 贡献较高的物种,整体看醛类在污染日的贡献有所升高,同时异戊烷和苯乙烯的贡献亦明显升高. 因此,监测期间影响 O₃ 生成的主要为醛酮类和芳香烃类,控制二者的源排放能够有效减弱 VOCs 对 O₃ 生成的影响,尤其在 O₃ 污染较重时。

表3 污染日和清洁日对 OFP 及 L_{OH} 贡献排名前10的VOCs物种
Table 3 Top ten OFP and L_{OH} species on pollution days and cleaning days

物种	污染日		物种	清洁日	
	OFP	贡献占比/%		L _{OH}	贡献占比/%
乙醛	59.07	19.1	乙醛	33.16	19.0
异戊烷	36.79	11.9	间/对-二甲苯	19.13	10.9
苯乙烯	32.97	10.7	异戊烷	18.67	10.7
间/对-二甲苯	31.70	10.2	苯乙烯	15.18	8.7
己醛	17.27	5.6	己醛	9.14	5.2
异戊二烯	14.59	4.7	异戊二烯	9.13	5.2
甲苯	12.30	4.0	甲苯	8.90	5.1
乙烯	8.93	2.9	乙烯	7.68	4.4
戊醛	8.48	2.7	正丁烷	4.75	2.7
丙醛	7.15	2.3	丙醛	3.52	2.0

另外,监测期间对 L_{OH} 贡献最大的为芳香烃和烯烃,其次为烷烃和醛酮类。污染日, VOCs 各组分对 L_{OH} 的贡献依次为: 芳香烃 (30.0%) > 烯烃 (25.8%) > 烷烃 (23.1%) > 醛酮类 (20.6%), 清洁日依次为: 烯烃 (29.8%) > 芳香烃类 (28.0%) > 烷烃 (23.5%) > 醛酮类 (18.2%), 在污染日醛酮类和芳香烃贡献占比明显提升, 而烯烃和烷烃贡献占比略有降低。对 L_{OH} 贡献最大的 10 个物种中, 如表 3 所示, 污染日和清洁日基本一致, 对 L_{OH} 的贡献均在 70% 以上, 其中排名前 5 的均为异戊二烯、苯乙烯、异戊烷、乙醛和间/对-二甲苯, 污染日苯乙烯、异戊烷和丙烯贡献占比有所升高, 分别提升 3.2%、0.9% 和 0.3%, 而异戊二烯和间/对-二甲苯等占比略有降低。

2.4 VOCs 来源分析

2.4.1 特征比值分析

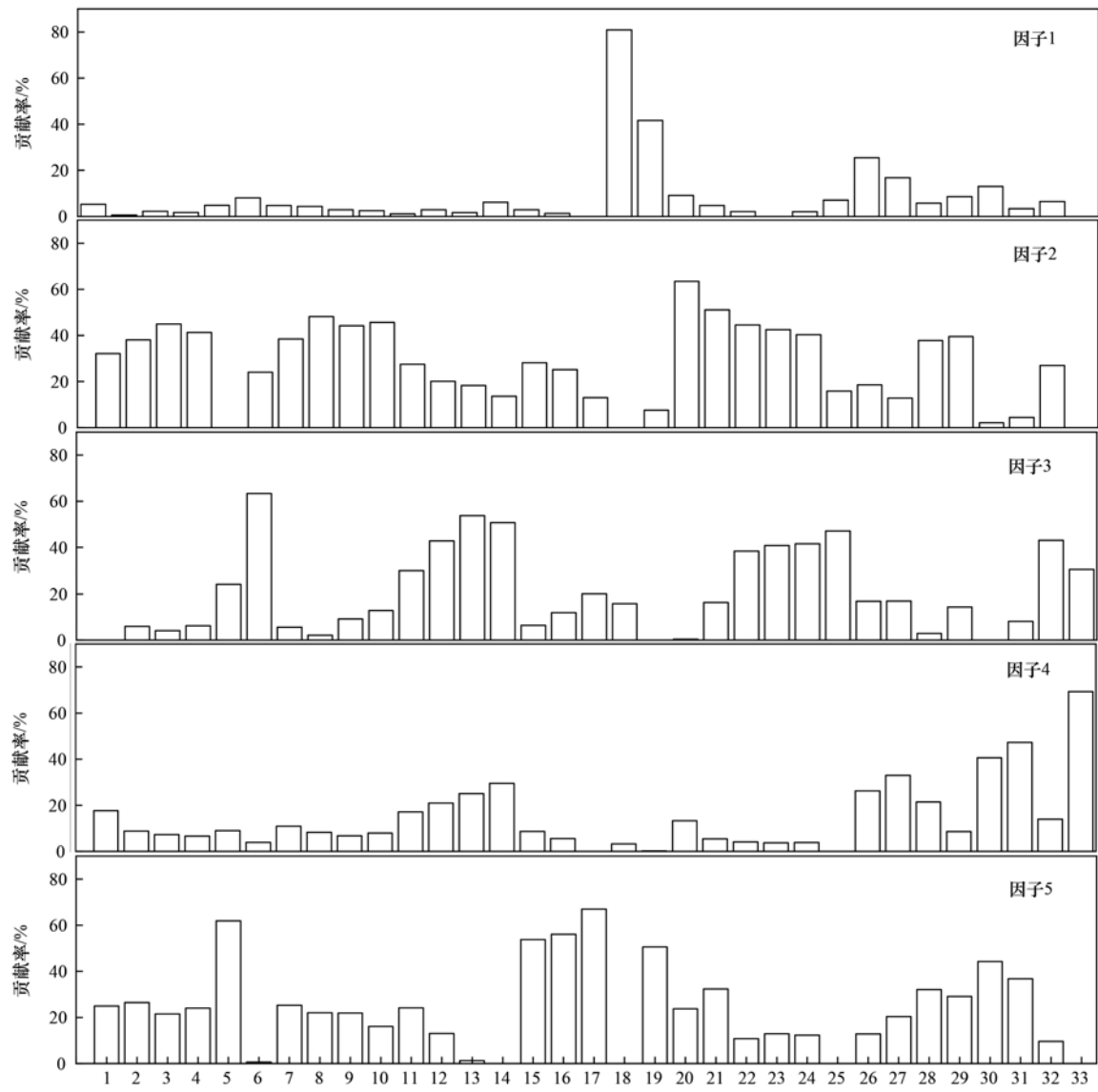
苯与甲苯比值 (B/T) 常用来判别环境空气中 VOCs 的污染来源特征^[26]。有研究表明, B/T 接近 0.5 时, 可判断 VOCs 主要来自交通源^[27], 若 B/T 值大于 0.5, VOCs 主要受溶剂挥发和燃烧源排放影响^[28,29], 尤其当 B/T 值大于 1 时, 大气中 VOCs 受煤燃烧影响比较大^[30]。本研究中, B/T 值在 0.10~1.18 之间, 均值为 0.54 ± 0.17 , 表明监测期间廊坊开发区 VOCs 整体受交通源影响较大。另外, 在污染日和清洁日, B/T 值分别为 0.63 和 0.46, 清洁日 B/T 值更接近 0.5, 机动车贡献略微偏高。

2.4.2 PMF 来源解析

本研究采用正定矩阵因子分析模型 (PMF) 对监测期间 VOCs 进行定量解析。并非所监测的 99 种 VOCs 物种均输入到 PMF 模型中, 物种选取通常遵循以下 3 个原则^[31]: ①选取相关性较高的物种, 例如丙烷和丁烷; ②排除具有较高光化学反应活性的单体化合物 (植物排放源指示物异戊二烯除外, 用于辨别自然来源); ③选取典型的污染源的指示物, 如燃烧排放的标志物乙炔。本研究选取较为稳定的和特征 VOCs 物种共 32 种参与 PMF 运算, 并加入燃烧源的特征污染物 CO, 因子个数的选取方法参考文献^[32]。经过模型多次拟合, 计算结果趋于稳定, 模型运算参数 $Q(\text{robust})/Q(\text{true})$ 值为 0.996, 拟合结果收敛高; 各物种残差主要分布在 $-3 \sim +3$ 范围内, 符合正态分布; 各物种拟合值与实测值之间相关系数主要分布在 0.83~0.99 之间, 相关性较高。PMF 模型运算参数最终确定了 5 个合理的因子, 各因子中 VOCs 组分贡献占比如图 6 所示。

因子 1 中贡献最大的物种为异戊二烯, 一般异戊二烯主要来源于植物源排放, 8~9 月气温较高, 植物可挥发出数量可观的 VOCs^[33], 因此因子 1 识别为植物排放源; 因子 2 中贡献较大的物种包括苯类如: 苯、甲苯、乙苯和间/对-二甲苯等, 同时正己烷贡献亦相对较高, 一般认为 BTEX (苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯和对-二甲苯) 是有机溶剂的主要成分^[34], 在喷涂和印刷等使用过程中排放比例较大, 有研究证明正己烷是溶剂使用源排放的特征物种^[35], 故因子 2 识别为溶剂使用源。因子 3 的特点是异戊烷、正十一烷和正十二烷等高链烷烃、乙苯和二甲苯等苯系物贡献亦较高, 异戊烷是典型的汽油挥发示踪剂^[36], 用于提高汽油的辛烷值和质量, 苯系物物种比例高也是我国油品的一个主要特点^[37], 而十一烷和十二烷是重型柴油车排放的重要物质, 因此因子 3 识别为机动车排放; 因子 4 中乙腈、氯甲烷、CO 及高链烷烃贡献比例较高, CO 是典型的燃烧源示踪物^[38], 氯甲烷也是生物质燃烧的示踪物^[39], 故因子 4 识别为燃烧源。因子 5 中乙烯、丙烯和 1,3-丁二烯等烯烃类及环戊烷贡献率较高, 同时含有乙腈和甲苯等, 这些物种均为工业源排放的 VOCs 特征组分, 常来自一些家具、家居、印刷、制鞋和其它一些工业生产过程^[40~42], 故因子 5 识别为石化工业源。整体看, 监测期间 PMF 模型解析出来的各因子对 VOCs 的贡献依次为: 机动车排放 (34.4%) > 溶剂使用及挥发源 (31.7%) > 燃烧源 (11.1%) > 石化工业源 (15.7%) = 植物排放源 (7.9%); 机动车排放和溶剂使用为监测时段对 VOCs 贡献较大的源类, 为控制重点。

图 7 为 5 个因子在 O_3 污染日和清洁日时 VOCs 各来源的贡献占比情况。整体看溶剂使用及挥发源和机动车排放为污染日和清洁日廊坊开发区 VOCs 的主要排放源, 在污染日, 各污染源贡献情况为: 溶剂使用及挥发源 (41.0%) > 机动车排放 (33.9%) > 燃烧源 (9.2%) > 石化工业源 (7.9%) = 植物排放源 (7.9%), 在清洁日为: 机动车排放 (34.6%) > 溶剂使用及挥发源 (27.9%) > 石化工业源 (18.9%) > 燃烧源 (11.9%) > 植物排放源 (6.7%)。与清洁日相比, 溶剂使用及挥发源和植物排放源的贡献有所上升, 分别上升 13.1% 和 1.2%, 可能与污染日温度较高、光照充足有一定关系, 温度较高导致植物排放增加, 有机溶剂等容易挥发, 而机动车排放贡献相差不大, 略有降低, 石化工业源和燃烧源贡献降低明显。



1. 乙烷, 2. 丙烷, 3. 异丁烷, 4. 正丁烷, 5. 环戊烷, 6. 异戊烷, 7. 2-甲基戊烷, 8. 正己烷, 9. 环己烷, 10. 甲基环己烷, 11. 正壬烷, 12. 正癸烷, 13. 正十一烷, 14. 正十二烷, 15. 乙烯, 16. 丙烯, 17. 1,3-丁二烯, 18. 异戊二烯, 19. 顺式-2-戊烯, 20. 苯, 21. 甲苯, 22. 乙苯, 23. 间/对-二甲苯, 24. 邻-二甲苯, 25. 苯乙烯 26. 乙醛, 27. 丙酮, 28. 乙炔, 29. 甲基叔丁基醚, 30. 乙腈, 31. 氯甲烷, 32. 氯仿, 33. CO

图 6 PMF 模型中各排放源对 VOCs 的贡献

Fig. 6 Factor profiles of each sources estimated by PMF

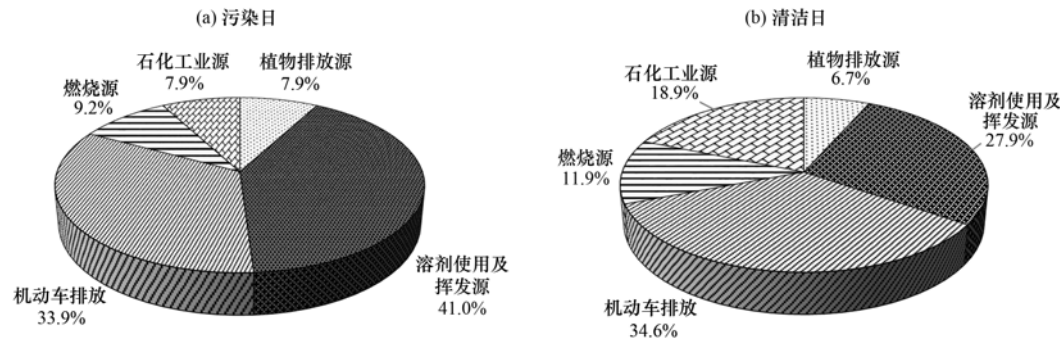


图 7 污染日和清洁日各排放源对 VOCs 的贡献率

Fig. 7 Percentages of each source on pollution days and cleaning days

3 结论

(1)连续在线监测了 37 d 共 99 种 VOCs 污染

物,监测期间廊坊开发区 $\omega(\text{VOCs})$ 小时变化范围为 $(13.39 \sim 220.86) \times 10^{-9}$, 平均值为 $(75.17 \pm 38.67) \times 10^{-9}$; 监测期间 O_3 小时浓度均值为

(63.19 ± 51.39) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, O_{3-8h-Max} 浓度范围在 59 ~ 222 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 期间共 7 d O_{3-8h-Max} 值超过了国家环境空气质量标准二级浓度限值 160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其余天数未超标。

(2) 监测期间, 廊坊开发区 O₃ 污染日和清洁日 $\omega(\text{VOCs})$ 平均值分别为 (112.33 ± 30.96) $\times 10^{-9}$ 和 (66.25 ± 34.84) $\times 10^{-9}$, 污染日 $\omega(\text{VOCs})$ 较清洁日偏高 69.6%。

(3) 对于 VOCs 大气反应活性, 污染日和清洁日对 OFP 的贡献均以醛酮类、芳香烃、烯烃和烷烃为主, 对于 L_{OH}, 污染日以芳香烃 (30.0%) 和烯烃 (25.8%) 为主, 在清洁日烯烃类贡献 (29.8%) 与芳香烃 (28.0%) 相当。

(4) PMF 源解析结果显示, 机动车排放 (34.4%)、溶剂使用及挥发源 (31.7%)、石化工业源 (15.7%)、燃烧源 (11.1%) 和植物排放源 (7.9%) 为监测期间廊坊开发区 VOCs 的主要来源, 另外污染日溶剂使用及挥发源和植物源排放较清洁日升高 13.1% 和 1.2%, 可能与污染日温度较高有关。

参考文献:

- [1] 中国环境监测总站. 中国生态环境状况公报[EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/zghjzkgb/>, 2021-03-10.
- [2] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3693-3701.
Liu D, Xie Q, Zhang X, et al. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [3] 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. 172-175.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. 172-175.
- [4] Bari A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 627-640.
- [5] Wu R R, Li J, Hao Y F, et al. Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **560-561**: 62-72.
- [6] Shao P, An J L, Xin J Y, et al. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Research, 2016, **176-177**: 64-74.
- [7] 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.
- [8] Huang Y S, Hsieh C C. Ambient volatile organic compound presence in the highly urbanized city: source apportionment and emission position[J]. Atmospheric Environment, 2019, **206**: 45-59.
- [9] 全国城市空气质量实时发布平台[EB/OL]. <http://106.37.208.233:20035/>, 2021-03-10.
- [10] Zhang L H, Li H, Wu Z H, et al. Characteristics of atmospheric volatile organic compounds in urban area of Beijing: variations, photochemical reactivity and source apportionment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, **95**: 190-200.
- [11] 高爽, 张坤, 高松, 等. 上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 855-866.
Gao S, Zhang K, Gao S, et al. Characteristics of reactive VOCs species during high haze-pollution events in suburban area of Shanghai in winter[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 855-866.
- [12] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5325-5335.
Wang S, Cui J S, Feng Y P, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs and O₃ in Shijiazhuang [J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- [13] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2577-2585.
Ren Y J, Ma S L, Wang S W, et al. Ambient VOCs characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of air pollution in spring in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2577-2585.
- [14] 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 等. 廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4100-4107.
Li L, Zhao Y M, Wang X G, et al. Influence factors and sensitivity of ozone formation in Langfang in the summer[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4100-4107.
- [15] 张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(8): 3186-3192.
Zhang J Q, Wu Y J, Li H, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in autumn in Langfang development zones [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- [16] 李磊. 廊坊市 VOCs 区域传输影响研究[J]. 环境与发展, 2017, **29**(5): 201-202, 204.
Li L. Study on the influence of regional transmission of VOCs in Langfang City [J]. Environment and Development, 2017, **29**(5): 201-202, 204.
- [17] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(12): 1821-1845.
- [18] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [19] Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions[J]. Chemical Reviews, 1986, **86**(1): 69-201.
- [20] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China [J]. Sensors, 2010, **10**(8): 7843-7862.
- [21] US EPA. PMF 5.0 user guide [EB/OL]. <https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-guide>, 2021-03-10.
- [22] Jia M W, Zhao T L, Cheng X H, et al. Inverse relations of PM_{2.5} and O₃ in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of east China [J]. Atmosphere, 2017, **8**(3): 59.
- [23] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素

- 研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017.
- Qi Y X. Pollution characteristics and influence factors of ozone and its precursors in northern rural area of Beijing[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2017.
- [24] Han M, Lu X Q, Zhao C S, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds in urban and suburban Tianjin, China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2015, **32**(3): 439-444.
- [25] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 502-510.
- Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 502-510.
- [26] Guo H, Ling Z H, Cheng H R, *et al.* Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1021-1043.
- [27] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [28] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(4): 617-625.
- [29] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(18): 4393-4408.
- [30] Niu Z C, Zhang H, Xu Y, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(4): 1144-1151.
- [31] Liu Y, Shao M, Zhang J, *et al.* Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing city, China[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2005, **40**(10): 1843-1860.
- [32] Yakovleva E, Hopke P K, Wallace L. Receptor modeling assessment of particle total exposure assessment methodology Data [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(20): 3645-3652.
- [33] 王志辉, 张树宇, 陆思华, 等. 北京地区植物 VOCs 排放速率的测定[J]. *环境科学*, 2003, **24**(2): 7-12.
- Wang Z H, Zhang S Y, Lu S H, *et al.* Screenings of 23 plant species in Beijing for volatile organic compound emissions[J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(2): 7-12.
- [34] Guenther A, Geron C, Pierce T, *et al.* Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2205-2230.
- [35] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测[J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- Wei W, Wang S X, Hao J M. Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from paint uses in China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- [36] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [37] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al.* Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014 [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 863-872.
- [38] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(25): 4243-4263.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111**(D11): D11304.
- [42] 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.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)