

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期

Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力 李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培(5563)

汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策 王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平(5574)

西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单 高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益(5585)

新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析 陈军辉, 冯小球, 李媛, 王书肖(5594)

基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM_{2.5} 浓度估算 吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪(5602)

《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思(5616)

洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析 孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹(5624)

北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素 曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭(5633)

天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂(5644)

沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性 杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜(5656)

典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析 葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正(5663)

南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估 张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟(5673)

基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征:以郑州市高新区为例 任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄(5687)

我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响 高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小拴(5698)

VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析 王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿(5713)

山东省 O₃ 时空分布及影响因素分析 张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨(5723)

2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政(5736)

基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建 郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇(5747)

三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析 张凯, 吴凤平, 成长春(5757)

长江流域总氮排放量预测 丁肇慰, 郑华(5768)

1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征 姚梦雅, 胡敏娟, 陈丁江(5777)

黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布 韩语, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明(5786)

基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源 邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅(5796)

水源水库真核微生物种群结构季相演替特征 张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容(5804)

达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异 李文宝, 郭鑫, 张博亮, 杜蕾, 田雅楠(5814)

尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制 王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞(5826)

武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估 张坤锋, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军(5836)

上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系 徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮(5848)

曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素 李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇(5857)

水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除 赵伟, 范增增, 杨新萍(5865)

木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响 孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报(5876)

黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮 魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英(5884)

玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒(5896)

饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径 周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉(5905)

污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势 曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高(5912)

阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应 高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕(5921)

典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析 李强, 曹莹, 何连生, 王耀锋, 龚成, 何书涵(5930)

我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价 王耀锋, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健(5938)

浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险 王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜霓雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军(5949)

北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探 管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华(5958)

典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价 强瑛, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫(5967)

雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应 周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌(5977)

铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划 朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波(5988)

干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响 黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧(5997)

铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除 王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郜红建, 叶新新(6006)

稻田灌溉河流 CH₄ 和 N₂O 排放特征及影响因素 吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文(6014)

节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房(6025)

有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N₂O 的排放特征及微生物特性 王楷, 史雷, 马龙, 王书停, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年(6038)

不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响 孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖(6047)

氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响 杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧(6058)

化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响 向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明(6067)

浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量 王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛(6078)

《环境科学》第42卷(2021年)总目录 (6091)

《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)

典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析

葛祥¹, 吴健¹, 高松^{2*}, 冯加良¹, 陈俊伟¹, 张舒惟¹, 焦正^{1*}

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 上海市环境监测中心, 上海 200235)

摘要: 于冬春两季在华东 3 个典型石化化工集中区设置环境空气观测点, 利用 PUF 大气被动采样技术 (PUF-PAS) 采集大气中半挥发性有机化合物 (SVOCs), 使用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行分析. 获得 59 种 SVOCs 的浓度, 包括 25 种多环芳烃 (PAHs)、24 种正构烷烃及 10 种藿烷, 并结合主成分分析和特征比值法解析 PAHs 来源. 结果表明: ①各观测点正构烷烃贡献率最高, 其次是 PAHs, 分别超过 60% 和 30%; ②根据各化合物冬春季浓度变化并结合风向进行分析, 推测正构烷烃 C₁₈、C₂₉ αβ-藿烷和 C₃₀ αβ-藿烷与石油化工排放有关; ③PAHs 单体以菲 (Phe)、荧蒹 (Fla)、萘 (Nap)、芴 (Flu) 和芘 (Pyr) 为主, 合计占比高达 90.0%; ④主成分分析显示观测点 PAHs 主要来自化石燃料燃烧、机动车尾气和石化工艺排放等, 3 类来源对 PAHs 的贡献率分别为 56.0%、19.2% 和 8.6%, 基于特征比值法的 PAHs 来源解析予以了验证.

关键词: 石化化工集中区; 半挥发有机物 (SVOCs); 主成分分析 (PCA); 特征比值; 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5663-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202102060

Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones

GE Xiang¹, WU Jian¹, GAO Song^{2*}, FENG Jia-liang¹, CHEN Jun-wei¹, ZHANG Shu-wei¹, JIAO Zheng^{1*}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: In this study, sampling points were set up around three typical petrochemical and chemical industry zones in East China during winter and spring. Atmospheric samples were collected using a PUF passive sampler, and the atmospheric semi-volatile organic compounds (SVOCs) were analyzed and measured using a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The concentrations of 59 types of SVOCs were obtained, including 25 types of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 24 types of n-alkanes, and 10 types of hopanes. Principal component analysis (PCA) and diagnostic ratios were used to analyze the sources of PAHs. The results showed that the contribution rate of n-alkanes was the highest at each sampling point, followed by PAHs, which exceeded 60% and 30%, respectively. According to the variation in the concentration of each organic compound in winter and spring and the analysis of wind direction, it is assumed that n-alkanes C₁₈, C₂₉ αβ-hopane, and C₃₀ αβ-hopane are related to the petrochemical emissions. PAH monomers were composed of phenanthrene (Phe), fluoranthene (Fla), naphthalene (Nap), fluorene (Flu), and pyrene (Pyr) as the main components, accounting for up to 90.0% in total. The PCA showed that the PAHs at the sampling points were mainly from fossil fuel combustion, motor vehicle exhaust, and petrochemical process emissions, and the contribution rates of the three sources to PAHs were 56.0%, 19.2%, and 8.6%, respectively. The above results were verified by the analysis of PAH sources based on diagnostic ratios.

Key words: petrochemical and chemical industry zone; semi-volatile organic compounds (SVOCs); principal component analysis (PCA); diagnostic ratios; source analysis

半挥发性有机化合物 (semi-volatile organic compounds, SVOCs) 是指沸点在 170 ~ 350℃、蒸气压在 13.3 ~ 10⁻⁵ Pa 的有机物. 主要包括多环芳烃类和正构烷烃等化合物, 多数具有致癌、致畸和致突变的特性^[1,2]. 其中正构烷烃虽然毒性相对较弱, 但仍会对人体健康产生损害, 并且是 OAs 的重要组分^[3]. 石化化工近年来已成为上海支柱性产业, 2015 年总产值占上海全市 10%, 年均增长率保持约 5%. 但是其对环境的污染却不容乐观, 排放废气中不乏大量 SVOCs^[4], 是气溶胶前体物的潜在源, 石化化工集中区周边环境的 SVOCs 研究迫在眉睫.

SVOCs 具有浓度低、极易吸附的特点, 监测难度高, 导致我国对 SVOCs 的研究较国外起步晚^[5]. 早在 90 年代, 根据 SVOCs 气/固相间分配原理发展起来的采样器、前处理方法、定性定量分析方法以及分配的数学模型已初步成型^[6]. 国内外多数学者的

研究集中于室内空气中 SVOCs 的种类、污染源、危害和暴露机制, 对于室外大气、水体和土壤中的 SVOCs 的浓度、分布及来源分析研究较少, 在全球范围内也未见大型石油化工区环境空气中 SVOCs 的相关研究.

大气被动采样技术近些年在表征、监测和应用方面都趋于完善, 已成为重要的大气采样手段. 由于成本和运输等因素的限制, 主动采样法不能同时开展大量点位的样品采集. 而基于 PUF 材料的被动采样法制作与安装简便、无需电力供应、造价低廉并且其长时间监测能减少数据的瞬时波动, 已被广泛应用于 SVOCs 的研究中. Tong 等^[7]的研究于 2014 ~

收稿日期: 2021-02-06; 修订日期: 2021-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21671130, 21671128); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0209903)

作者简介: 葛祥 (1997 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 VOCs 监测分析, E-mail: 18516594008@163.com

* 通信作者, E-mail: njulegao@163.com; zjiao@shu.edu.cn

2015 年间利用相同的 PUF-PAS 研究了宁波市多个功能区域大气中 PAHs 的污染特征. 大气中 15 种 PAHs 的总浓度为 $(45 \pm 21) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季高夏季低, 其中工业区 PAHs 平均浓度较高, 而在农村或偏远地区较低. Anh 等^[8]的研究于 2015 年利用 PUF-PAS 研究了越南北部城市大气中 167 种有机污染物的浓度水平和来源. 其中, 20 种正构烷烃 ($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{32}$, 不包括 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{13}) 浓度范围为 $17 \sim 410 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 13 种 PAHs 浓度范围为 $7.3 \sim 69 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 以 3 环和 4 环单体为主. 目前为止, 利用 PUF 大气被动采样技术在我国经济快速发展的长三角地区布点监测, 研究化工集中区环境空气中 SVOCs 污染特征及来源的报道鲜见.

本研究运用多种经典方法探索了上海典型石化集中区环境空气中 SVOCs 的浓度、组成及季节性变化, 通过主成分分析法、特征比值法对 SVOCs 的主要来源进行判断, 奠定了 SVOCs 研究基础, 以期为石化集中区污染排放管理提供有力的科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究以石化集中区 A、石化集中区 B 和石化集中区 C 周边为研究区域, 布设被动采样点 4 个(图 1), 每个采样点平行安装 2 个以国际标准设计的 PUF 被动采样器(图 2), 高于地面 3 m 以上, 悬挂于屋顶、阳台等空旷处. 殷行观测点 ($31^{\circ}18'01''\text{N}$, $121^{\circ}31'29''\text{E}$)、金山观测点 ($30^{\circ}43'48''\text{N}$, $121^{\circ}19'05''\text{E}$)、东海观测点 ($30^{\circ}47'13''\text{N}$, $121^{\circ}25'19''\text{E}$) 和张桥观测点 ($30^{\circ}45'19''\text{N}$, $121^{\circ}15'11''\text{E}$). 张桥观测点远离 3 个石化集中区, 周边的人为排放源也较少, 其数据可作为长三角地区的本底值. PUF 样品采集于冬季(2016 年 12 月 28 日至 2017 年 2 月 15 日)和春季(2017 年 2 月 15 日至 2017 年 4 月 1 日), 每次周期约为 50 d. 本次所布设的观测点皆处于各石化集中区的下风向, 而且整个观测周期与每种污染物在 PUF 中饱和时间相匹配, 所测得数据可用于污染评估.

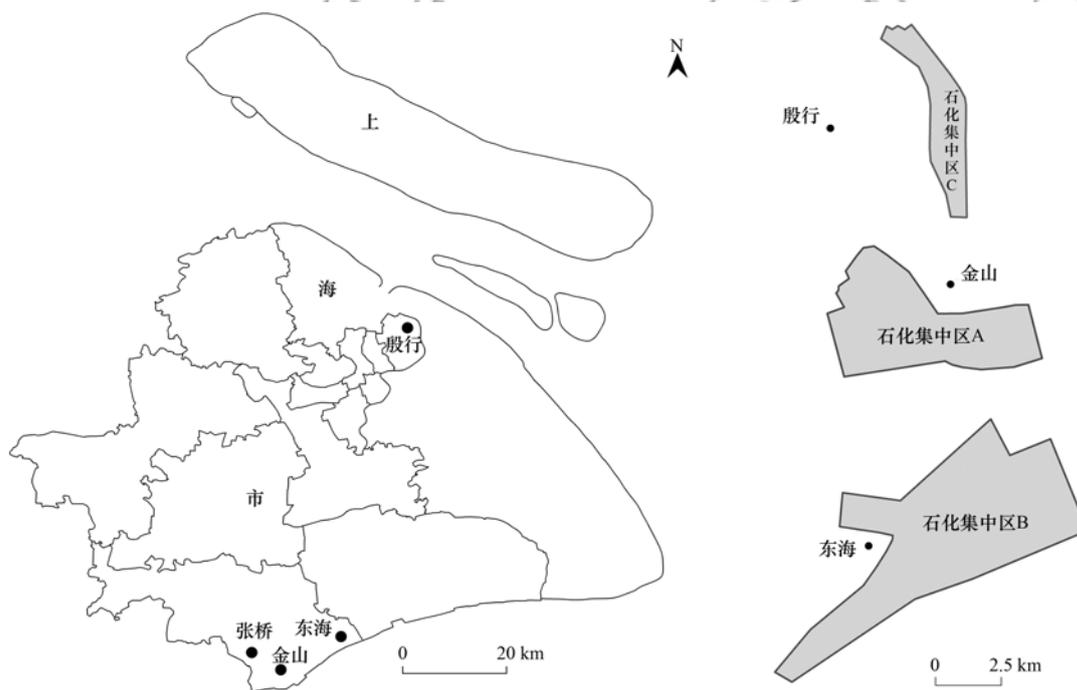


图 1 PUF 采样点位置

Fig. 1 Locations of PUF sampling points

1.2 样品分析

采样后的 PUF 海绵连同包装用的铝箔纸在二氯甲烷溶剂中索氏抽提 48 h. 提取液浓缩后, 改用正己烷为溶剂并浓缩至 5 mL, 然后通过硅胶-氧化铝层析柱分离净化(7 mm 内径玻璃柱, 依次加入 10 g 的 3% 去活化硅胶、10 g 的 3% 去活化氧化铝和 1 g 无水硫酸钠), 用 50 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)混合液冲洗, 冲洗液浓缩后转移到 2 mL 细胞

瓶中并定容至 200 μL , 最后以 GC-MSD(HP5972) 进行分析. 详细实验步骤、仪器条件以及质量控制参考文献[9], 最终结果均经回收率校正.

本研究共定量了 59 种有机化合物, 包括 24 种 $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{36}$ 正构烷烃、10 种 $\text{C}_{29} \sim \text{C}_{32}$ 藿烷和 25 种 PAHs 等共 3 大类化合物. 其中, 藿烷包括: $18\alpha(\text{H})-22, 29, 30$ -三降新藿烷(Ts)、 $17\alpha(\text{H})-22, 29, 30$ -三降藿烷(Tm)、 $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ -降藿烷($\alpha\beta$ -

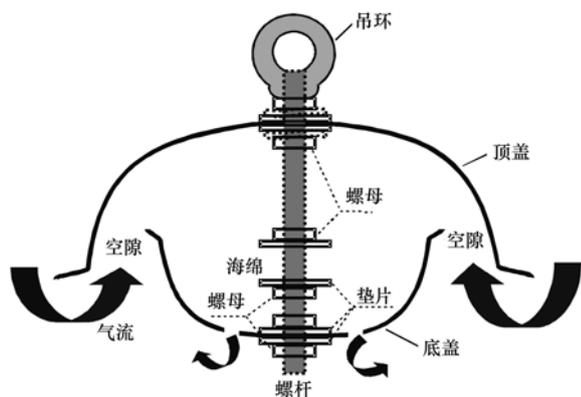


图2 PUF 大气被动采样器结构

Fig. 2 Construction of PUF atmospheric passive sampler

$C_{29}H$)、 $17\beta(H)$ 、 $21\alpha(H)$ -降藿烷($\beta\alpha-C_{29}H$)、 $17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -藿烷($\alpha\beta-C_{30}H$)、 $17\beta(H)$ 、 $21\alpha(H)$ -藿烷($\beta\alpha-C_{30}H$)、 $22S-17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -升藿烷($C_{31}H-S$)、 $22R-17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -升藿烷($C_{31}H-R$)、 $22S-17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -双高藿烷($C_{32}H-S$)和 $22R-17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -双高藿烷($C_{32}H-R$)。PAH 包括: 2 环的萘(Nap), 3 环的芴(Flu)、蒾(Ace)、蒾烯(Acy)、菲(Phe)、蒽(Ant)和蒽烯(Ret), 4 环的芘(Pyr)、荧蒽(Fla)、醋菲(Acep)、1,3,5-三苯基苯 TrB(TrB)、蒽(Chry)和苯并[a]蒽(BaA), 5 环的苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DaA)、苯并[a]荧蒽(BaF)、苯并[ghi]荧蒽(BgF)、芘(Per)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[b+k]荧蒽(BbkF)和环戊二烯并[CD]芘(CyP), 6 环的苯并[ghi]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)和蒽嵌蒽(Anth), 7 环的晕苯(Cor)。

1.3 质量控制

在样品采集之前根据目标 SVOCs 的成分估算合适的采样时间, 根据以往研究: 利用 PUF 采集 PAHs 和正构烷烃最合适的周期是在 3 个月内^[10]。观测期间温度的变化对于污染物的 PUF-大气分配系数 K_{PUF-A} 的测定会存在一定影响, 但是对于挥发性并不高的 SVOCs 来说, K_{PUF-A} 的精确度并不是关键, 因为 PUF 碟片能保证几个月甚至更长的有效线性观测周期^[10,11]。本研究涉及的区域范围相对较小, 观测周期内的其它环境参数差异性并不明显。此外, 为减小各个采样点数据的波动, 每个采样点都布设平行双 PUF 被动采样器。采样器经过处理, 就地安装和收集, 以避免在运输过程中受到污染。样品采集后, PUF 均用铝箔包裹置于双层聚乙烯密封袋中, 转移至实验室后保存于 $-20^{\circ}C$ 的冰箱中, 在一个月内进行提取和清理。

由于有机物在大气中的含量很低, 测量会存在

较大误差, 因此采用回收率的方法来确定测定的准确度。采取与实际样品相同的方法处理分析野外空白和实验室空白样品, 均未检测到目标化合物。各类有机物标准曲线的相关系数达到 99.9% 以上, 氘代内标的回收率为 70%~110%。平行样的分析结果显示本方法具有良好的重现性, 检测偏差小于 15%, 也表明仪器具有良好的精密度。

2 结果与讨论

2.1 SVOCs 浓度水平和组分特征

PUF 被动采样器主要采集气相 SVOCs, 但是不可避免地会受到颗粒态 SVOCs 的干扰。本研究最初也考虑到了这种情况, 所以在分析污染特征时, 气相和颗粒相 SVOCs 都有所涉及, 在此基础上重点关注主要存在于气相中的 SVOCs。

图 3 为 4 个观测点正构烷烃、PAHs 和藿烷这 3 种 SVOCs (总 SVOCs) 在冬春观测期间的浓度占比和组分分布。金山、东海、张桥和殷行冬季总 SVOCs 浓度分别为 151.4 、 158.8 、 139.9 和 $244.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 春季分别为 112.3 、 135.5 、 137.1 和 $209.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中殷行总 SVOCs 浓度明显高于其它 3 个观测点, 可能与其所处位置有关。金山观测点和东海观测点周边除了石化集中区 A 和 B 外, 仅有少量的居民区和机动车道。而殷行观测点除了靠近石化集中区 C 外, 其所处地区的人口密度与周边车流量都要高于其它 3 个观测点, 受城区餐饮行业和机动车尾气的排放影响较大。因为 SVOCs 主要来自化石燃料和生物质的燃烧^[12], 所以导致其各组分浓度较高。从组分上来看, 4 个观测点春冬观测结果相近, 由于本研究检测正构烷烃种类较前人相比更多, 而且低分子量 PAHs 主要以气态为主, 大分子量 PAHs 主要

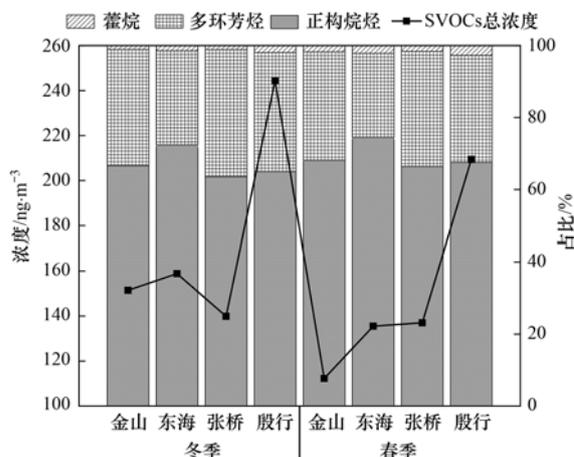


图3 SVOCs 冬春季观测浓度及组分特征

Fig. 3 Concentration and component characteristics of SVOCs in winter and spring

以颗粒态为主^[13],导致正构烷烃贡献超过 60%,多环芳烃贡献超过 30%.

2.2 正构烷烃

金山、东海、张桥和殷行这 4 个观测点冬季正构烷烃($C_{13} \sim C_{36}$)总浓度分别为 100.9、115.0、88.9 和 158.8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,春季总浓度分别为 76.5、101.0、91.0 和 141.4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.除张桥外,其它 3 个观测点正构烷烃浓度均为冬季高于春季.冬季温度低,大气边界层高度降低,不利于污染物扩散^[14].张桥相较于其它观测点,受人为排放的影响更小,离石化集中

区距离更远,正构烷烃主要源于环境本底,季节变化并不明显.

C_{\max} 指正构烷烃同系物中浓度最高的烷烃.以往的研究表明:化石燃料燃烧和高等植物排放是大气中正构烷烃的重要来源,前者主要以小分子量(含碳数 <25)为主,且奇数碳烷烃浓度与偶数碳相当,而后者则主要以大分子量(含碳数 ≥ 25)为主,且奇数碳烷烃的含量远高于偶数碳^[15].从图 4 可以看出,本研究中各时期的 C_{\max} 均为 C_{18} 和 C_{29} ,分别体现了化石燃料源和植物源的特征.

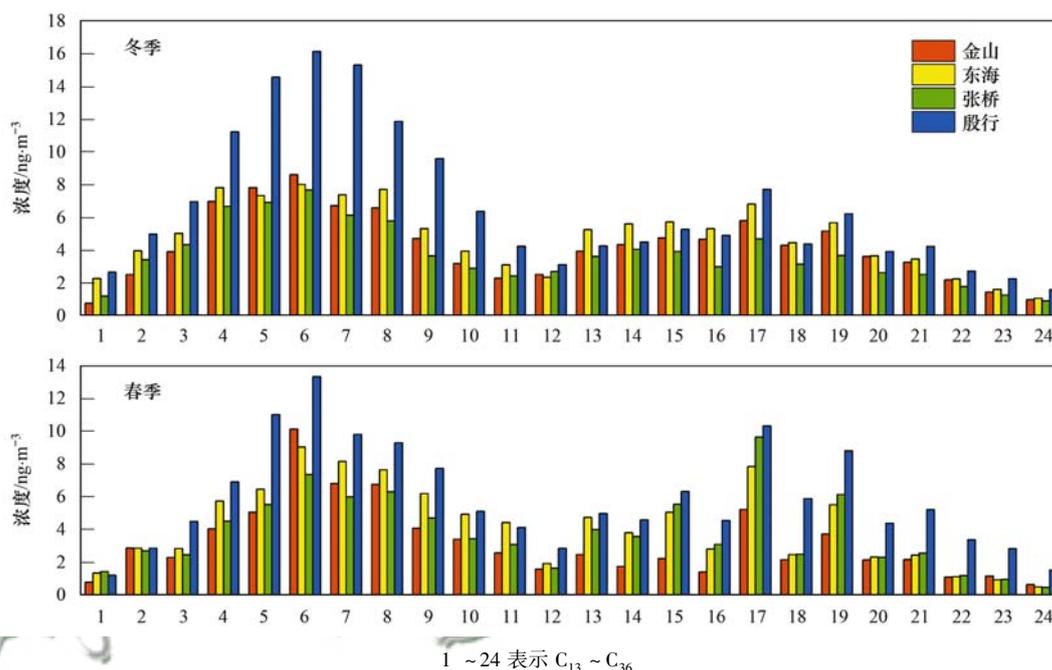


图 4 正构烷烃浓度及组分特征

Fig. 4 Concentration and component characteristics of *n*-alkanes

碳优势指数(CPI),即奇数碳与偶数碳正构烷烃的浓度之比,可用其定性估算人为源和自然源正构烷烃的相对贡献:植物蜡源正构烷烃的 CPI 值通

常较高($\text{CPI} > 5$),而化石燃料源正构烷烃的 CPI 值则较低,普遍接近 1 ($\text{CPI} \approx 1$)^[16],具体计算方式如下:

$$\text{总正构烷烃: } \text{CPI}_1 = \frac{C_{13} + C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36}}$$

$$\text{低分子量正构烷烃: } \text{CPI}_2 = \frac{C_{13} + C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23}}{C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24}}$$

$$\text{高分子量正构烷烃: } \text{CPI}_3 = \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36}}$$

表 1 所示,观测期间 CPI_1 均值为 1.04 和 1.20,略高于 1 但远低于 5,表明植物源贡献低于化石燃料源贡献; CPI_2 均值为 0.92 和 0.89,接近于 1,说明化石燃料燃烧源是低分子量正构烷烃的主要排放源;而 CPI_3 均值为 1.28 和 1.86,虽高于 1 但远低于 5,化石燃料燃烧源依旧为主导.先前研究报道上海城区的 CPI_1 值为 1.5 左右^[3],高于本研究的 1.04 和 1.20,表明观测点化石燃料源贡献率高于上海城区.

表 1 冬春季正构烷烃的 CPI 值

Table 1 CPI of <i>n</i> -alkanes in winter and spring		
项目	冬季	春季
C_{\max}	C_{18} 和 C_{29}	C_{18} 和 C_{29}
CPI_1	1.04	1.20
CPI_2	0.92	0.89
CPI_3	1.28	1.86

图 5 为 3 个观测点的风玫瑰图,金山和东海冬季以北风和东北风为主,春季则以东南风为主导.根

据金山和东海所处位置可知,春季主导的东南风势必会增大石化集中区对其的污染影响. 而殷行冬季以北风为主导,春季北风频率减少,南风频率明显增

加,这种风向的变化并不会引起石化集中区污染输送的差异,所以殷行春季受石化集中区污染程度相较于冬季应无明显变化.

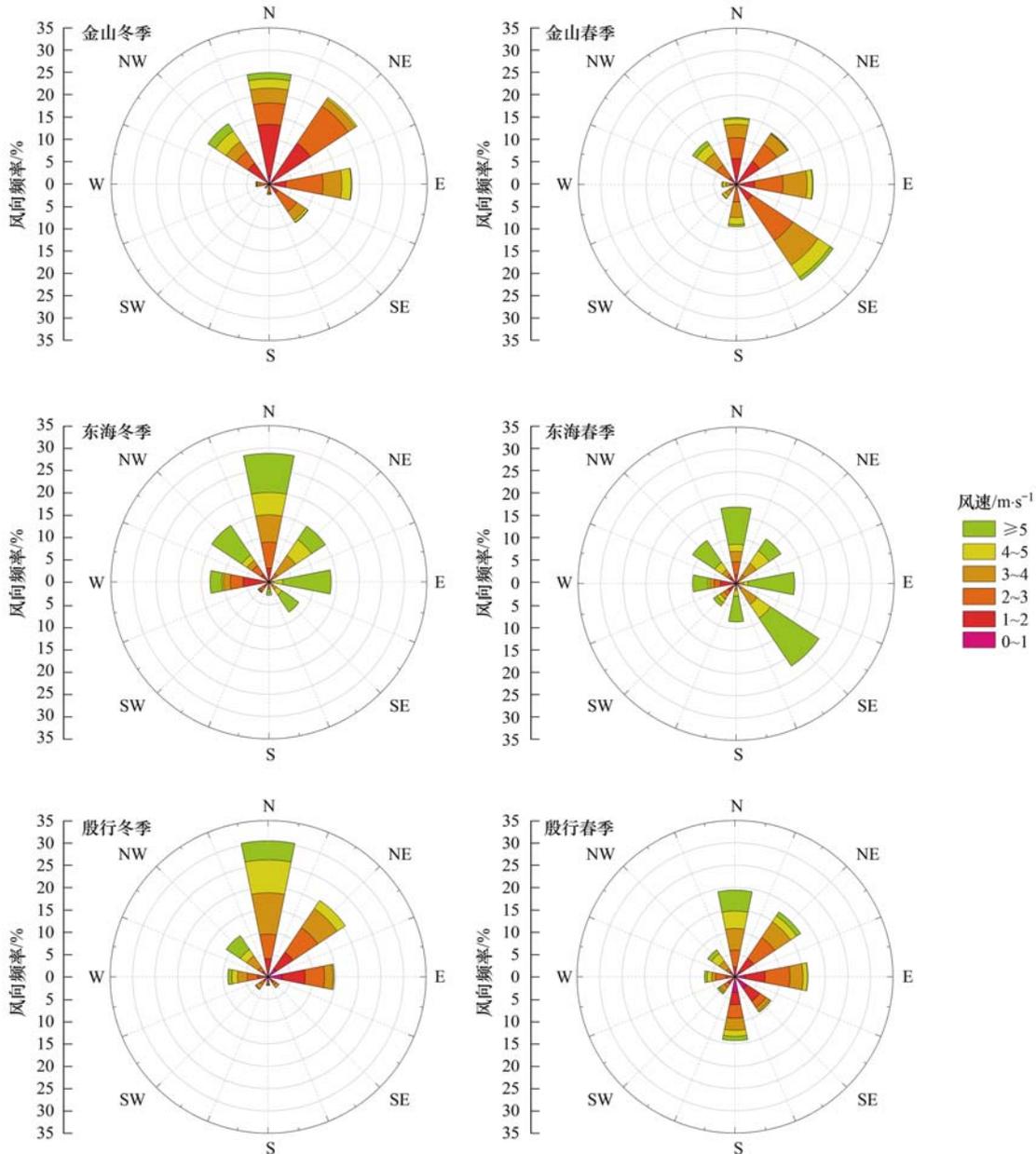


图5 金山、东海和殷行风向玫瑰图

Fig. 5 Wind direction rose map of Jinshan, Donghai, and Yinhang

为了进一步分析石化集中区可能存在的污染特征,本研究将每个观测点 $C_{13} \sim C_{36}$ 春季浓度相比于冬季浓度的增长幅度计算出,以此探究正构烷烃的季节性变化,所得增幅如图6所示. 重点分析可能来源于石化集中区排放的 C_{25} 以下小分子量正构烷烃,其中金山和东海的 C_{18} 和 C_{23} 的春冬增幅都超过了0.1,说明这两种正构烷烃春季浓度明显高于冬季. 而作为长三角本底值的张桥, C_{23} 增幅也超过0.1, C_{18} 的春冬季浓度差异却并不明显. 殷行 C_{25} 以下的正构烷烃皆是冬季浓度高于春季,而 C_{25} 以上大多在

春季浓度升高. 这可能是由于风向的季节性变化,导致殷行冬春两季受石化集中区污染程度差异不大,冬季不利于污染物扩散,而春季加剧了殷行受东面共青森林公园中植物排放的影响. 根据上述分析, C_{18} 可能是石化工艺排放的特征物种.

2.3 藿烷

藿烷是一类五环三萜烷化合物,可作为化石燃料燃烧的指示物^[17]. 金山、东海、张桥和殷行4观测点冬季藿烷总浓度分别为1.6、2.3、1.5和4.7 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,春季分别为2.0、2.9、2.2和5.7 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,

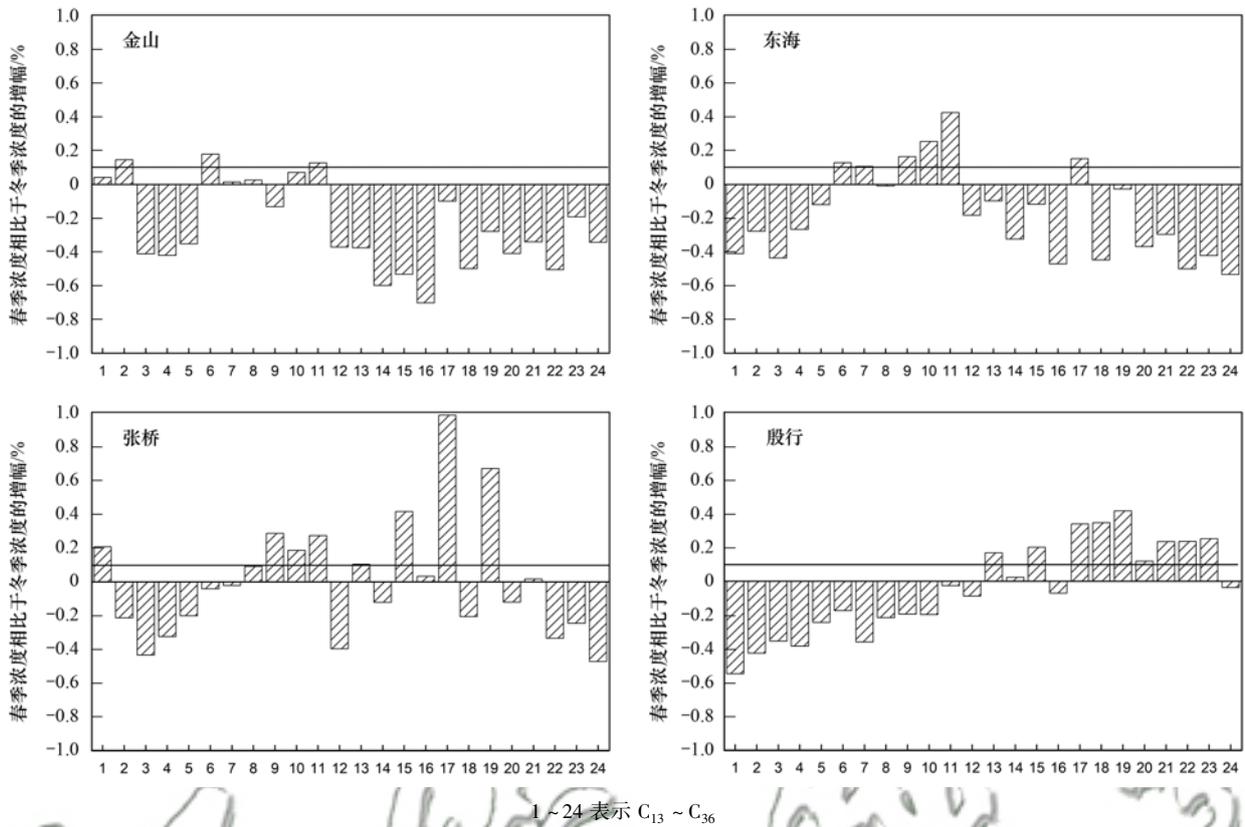
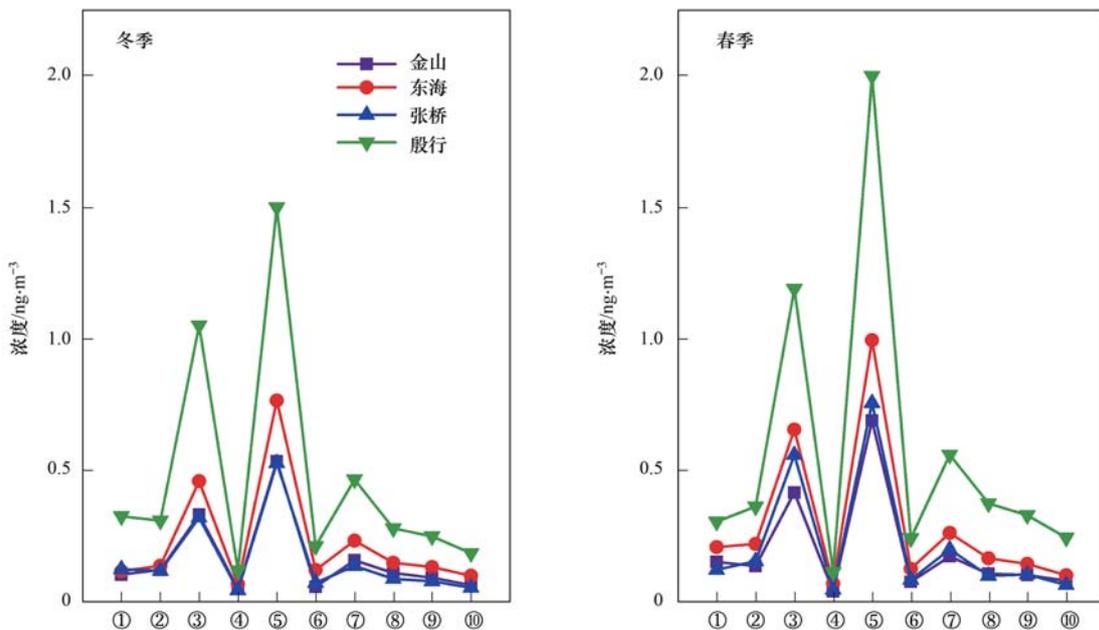


图6 正构烷烃的春冬浓度增幅

Fig. 6 Concentration increase in *n*-alkanes in spring compared with those in winter

各污染物浓度分布见图7。殷行藿烷总浓度远高于其它3个观测点,其次为东海、张桥和金山。在藿烷

组成方面,4个观测点基本一致,C₃₀αβ-藿烷浓度最高,其次为C₂₉αβ-藿烷,这两种藿烷的总和占总藿烷



①18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(Ts), ②17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm), ③17α(H), 21β(H)-降藿烷(αβ-C₂₉H), ④17β(H), 21α(H)-降藿烷(βα-C₂₉H), ⑤17α(H), 21β(H)-藿烷(αβ-C₃₀H), ⑥17β(H), 21α(H)-藿烷(βα-C₃₀H), ⑦22S-17α(H), 21β(H)-升藿烷(C₃₁H-S), ⑧22R-17α(H), 21β(H)-升藿烷(C₃₁H-R), ⑨22S-17α(H), 21β(H)-双高藿烷(C₃₂H-S), ⑩22R-17α(H), 21β(H)-双高藿烷(C₃₂H-R)

图7 藿烷浓度及组分特征

Fig. 7 Concentration and component characteristics of hopanes

浓度的 50% 以上. 藿烷的季节性变化与正构烷烃和 PAHs 正好相反, 即冬季较低、春季较高. 结合观测时的主导风向, 重点分析藿烷中几种主要组分, 初步判断 $C_{29}\alpha\beta$ -藿烷和 $C_{30}\alpha\beta$ -藿烷可能来源于石化工艺的排放.

根据已有藿烷分布特征的研究结果, $C_{31}\alpha\beta$ -升藿烷中 S 构型和 R 构型化合物的 $S/[S+R]$ 比值、 $C_{29}\alpha\beta$ -降藿烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值可用于区分燃煤源和石油源藿烷^[18]. 通常, 燃煤源藿烷的 $S/[S+R]$ 比值处于 0.05 ~ 0.35 之间, 石油源中藿烷的 $S/[S+R]$ 比值处于 0.5 ~ 0.6 之间^[19]; 燃煤源藿烷的 $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ 比值通常大于 1.0, 而石油源藿烷的 $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ 比值通常处于 0.4 ~ 0.7 之间^[19]. 从表 2 可以看出, 4 个观测点各季节 $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ 比值处于 0.59 ~ 0.75 之间, 应属于石油源. $C_{31}\alpha\beta$ 藿烷的 $S/[S+R]$ 比值均为 0.6, 也体现石油源排放特征. $\beta\alpha$ 构型藿烷单体的热稳定性不如 $\alpha\beta$ 构型, 因此在热成熟度较低的化石燃料中含量相对较高^[20]. 本研究中 $\beta\alpha/\alpha\beta$ 比值皆小于 0.2, 说明燃煤对藿烷的贡献要明显小于石油. 根据藿烷分布特征, 可知石油源排放是藿烷的主要来源.

表 2 冬春季藿烷的特征比值

Table 2 Diagnostic ratios of hopanes in winter and spring

观测点	季节	$C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$	$C_{30}H-\beta\alpha/\alpha\beta$	$C_{31}H-S/[S+R]$
金山	冬	0.62	0.11	0.62
	春	0.59	0.10	0.61
东海	冬	0.61	0.16	0.61
	春	0.66	0.12	0.62
张桥	冬	0.60	0.13	0.59
	春	0.75	0.11	0.69
殷行	冬	0.70	0.14	0.62
	春	0.60	0.12	0.60

2.4 多环芳烃

金山、东海、张桥和殷行冬季 PAHs 总浓度分别为 48.9、41.6、49.5 和 80.8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 春季总浓度分别为 33.8、31.6、43.9 和 62.3 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 如图 8 所示, 各观测点 PAHs 组分占比不同, 但是均以 Phe、Fla、Nap、Flu 和 Pyr 等中低环化合物为主要成分, 合计占比高达 90%, 这与 PUF 被动采样器主要采集大气中气相 PAHs 有关^[21]. 在 PAHs 组成方面, 除殷行外其它观测点 Phe 和 Fla 贡献最高, 分别占 PAHs 浓度的 39.98% 和 17.15%. 有研究表明长三角地区 Phe 和 Fla 年贡献分别为 30.84% 和 13.13%^[3], 本研究 Phe 和 Fla 贡献率较高可能是燃烧源差异所导致的. 殷行 Phe 和 Pyr 贡献最高, 分别为 35.38% 和 21.75%.

冬季大气中 PAHs 浓度高于春季, 其原因可能是天气寒冷需燃烧煤炭和生物质供暖以及机动车燃料燃烧效率降低从而产生更多 PAHs, 且冬季大气扩散能力弱, 由此加重 PAHs 污染^[22].

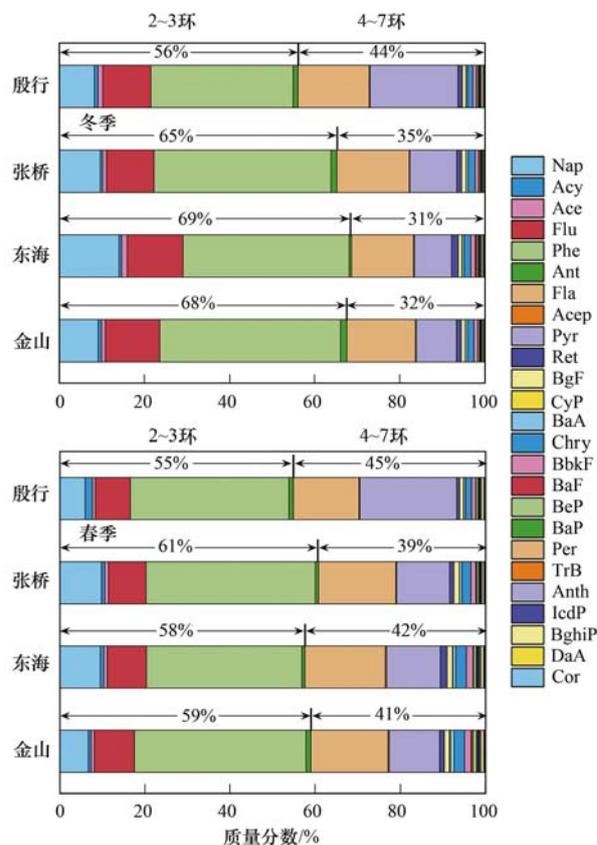


图 8 PAHs 组分特征

Fig. 8 Component characteristics of PAHs

如图 8 所示, 最高组分为 3 环 PAHs, 其次是 4、2、5 和 6 环. 先前研究表明: 3 ~ 4 环的 PAHs 主要来自化石燃料和生物质的低温燃烧过程, 而机动车排放等高温燃烧过程会产生大量 5 环和 6 环的 PAHs^[23]. 由此可知, 化石燃料和生物质的燃烧是观测点气相 PAHs 的重要来源.

将观测结果与其它具有石化企业污染的地区和一些无典型污染的地区进行比较可清楚直观地反映本研究中 PAHs 的污染水平. 见表 3, 其中贵州地处云贵高原边缘, 自然环境相对较好, 可作为 PAHs 的背景点. 与之相比, 本研究中 PAHs 的浓度是贵州郊区的 2 ~ 5 倍, 说明大气中 PAHs 的污染水平很高. 虽然与长三角地区 PAHs 浓度较为接近, 但是与其它石化区相比, 仍属于较高污染水平.

2.5 PCA 来源解析

利用 SPSS 软件对 PAHs 的来源进行主成分分析 (principal component analysis, PCA). 从中提取出 3 个主成分, 总贡献率为 83.9%, 结果如表 4 所示. 主成分 1 的方差贡献率较多为 56.0%, 其中 Pyr、

表 3 与其它地区环境空气中 PAHs 浓度的比较

Table 3 Comparison of PAHs concentrations in ambient air with those in other regions

日期(年-月)	地点	浓度范围/ng·m ⁻³	文献
2004-08	土耳其阿里亚加某石化区	7.3 ~ 44.8	[24]
1995 ~ 1996	美国德州某石化区	4 ~ 16.1	[25]
2008 ~ 2009	中国厦门某石化区	5.78 ~ 18.18	[26]
1994 ~ 1995	中国台湾岛南某石化区	116.8	[27]
2005	中国贵州郊区	6.0 ~ 29.1	[28]
2017 ~ 2018	中国长三角地区	13.0 ~ 88.7	[29]
2016 ~ 2017	中国上海石化区周边区域	31.6 ~ 80.8	本研究

Fla、Phe 和 BghiP 以及 BbkF、Chry 有较高载荷, Pyr、Fla 和 Phe 为煤炭燃烧的特征产物,而 BghiP 是煤的气液化过程和石油裂解过程的产物, BbkF 和 Chry 则为机动车尾气的特征产物^[30],由此可知主成分 1 为化石燃料来源. 主成分 2 方差贡献率为 19.2%, BaA 和 BaP 载荷较高, BaA 为汽油车特征指示物, BaP 为汽油燃烧代表产物^[31],因此主成分 2 代表机动车尾气排放源. 主成分 3 解释了总方差的 8.6%,其中 BaF 和 TrB 具有较高载荷,二者可能来源于石化集中区,主成分 3 可定义为石化工艺排放源.

2.6 特征比值法来源解析

本研究根据前人总结的比值判据规律以及本研究的数据,对污染源进行初步判别. 因为每种 PAHs 的大气寿命不尽相同,所以在使用特征比值法时,应遴选寿命相当的 PAHs 单体进行比值分析.

有研究表明,在燃烧过程中,Phe 和 Ant 同时产生,二者为同分异构体,Phe 的含量通常低于 Ant,因此 $Ant/(Ant + Phe)$ 被广泛应用^[32]. 如果样品中 $Ant/(Ant + Phe) < 0.1$,则 PAHs 主要来自石油源; $Ant/(Ant + Phe) > 0.1$,则 PAHs 源于煤燃烧源^[33]. 而本次研究中所测得的 $Ant/(Ant + Phe)$ 均小于 0.1, Phe 的浓度远大于 Ant 的浓度,由于 Phe 是石油类产品中常常出现的组分,说明本研究中 PAHs 源于石油类产品,这也验证了 PCA 分析结果.

Tobiszewski 等^[34]的研究显示 $BaA/(BaA + Chry)$ 在 0.2 ~ 0.35 范围内为煤燃烧源特征. 4 个观测点 $BaA/(BaA + Chry)$ 皆处于此范围内,说明受到燃烧源影响较为显著.

$Flu/(Flu + Pyr) > 0.5$ 是石油源的典型特征; $Flu/(Flu + Pyr) < 0.4$ 表明 PAHs 主要来源于木柴

表 4 PAHs 的主成分分析结果

Table 4 Principal component analysis results of PAHs

项目	主成分		
	1	2	3
Nap(萘)	0.459	-0.778	0.072
Acy(蒽烯)	0.791	0.239	-0.549
Cor(晕苯)	0.909	0.171	-0.142
Pyr(苊)	0.985	0.029	-0.144
Phe(菲)	0.829	-0.390	-0.255
Fla(荧蒹)	0.943	-0.269	0.022
Ant(蒽)	0.727	-0.394	-0.123
Acep(醋菲)	0.897	0.322	0.047
BaP(苯并[a]苊)	0.871	0.359	-0.086
DaA(二苯并[a,h]蒽)	0.339	0.663	0.162
BaF(苯并[a]荧蒹)	-0.340	0.290	0.543
BghiP(苯并[ghi]苊)	0.932	0.314	-0.006
BgF(苯并[ghi]荧蒹)	0.859	-0.175	-0.012
IcdP(苊并[1,2,3-cd]苊)	0.867	0.361	0.150
Anth(蒽嵌蒽)	0.926	-0.061	0.311
TrB(1,3,5-三苯基苯)	0.659	-0.426	0.389
Ace(蒽)	0.751	-0.564	0.177
Per(苊)	0.314	0.135	-0.849
BeP(苯并[e]苊)	0.819	0.552	-0.003
Chry(蒽)	0.840	0.280	0.184
BaA(苯并[a]蒽)	0.517	0.442	0.049
BbkF(苯并[b+k]荧蒹)	0.873	0.354	0.255
CyP(环戊二烯并[CD]苊)	-0.029	0.735	0.392
Ret(葱烯)	0.486	-0.734	0.328
Flu(芴)	0.721	-0.643	0.060
方差/%	56.030	19.234	8.594
累计方差/%	56.030	75.264	83.858

和煤的不完全燃烧;在 0.4 与 0.5 之间则说明 PAHs 源于机动车尾气排放^[34]. 金山、东海和张桥观测点的 $Flu/(Flu + Pyr)$ 比值皆大于 0.5,而殷行的比值为 0.43,显示其受中心城区的交通污染影响.

金山、东海、张桥和殷行 $IcdP/(IcdP + BghiP)$ 比值分别为 0.43、0.46、0.45 和 0.38(表 5),与王婷

表 5 PAHs 的特征比值

Table 5 Diagnostic ratios of PAHs

地点	$Ant/(Ant + Phe)$	$BaA/(BaA + Chry)$	$Flu/(Flu + Pyr)$	$IcdP/(IcdP + BghiP)$
金山	0.004	0.27	0.62	0.43
东海	0.004	0.23	0.61	0.46
张桥	0.003	0.24	0.60	0.45
殷行	0.004	0.23	0.43	0.38

测得北京夏季和冬季 IcdP/(IcdP + BghiP) 均值 0.532 和 0.515 相比较略低^[35]。根据 Katsoyiannis 等^[36]的研究, IcdP/(IcdP + BghiP) 在 0.2 ~ 0.5 之间属于液体燃料(车辆和原油)燃烧源, 大于 0.5 则是生物质燃烧源。由此可得 4 个观测点在一定程度上, 都受到石化集中区的污染。

3 结论

(1) 本研究在典型石化化工集中区环境空气中普遍检出 59 种 SVOCs, 包括 25 种 PAHs、24 种正构烷烃及 10 种藿烷。冬春季总 SVOCs 浓度范围分别为 139.9 ~ 244.3 ng·m⁻³ 和 112.3 ~ 209.4 ng·m⁻³, 平均浓度分别为 173.6 ng·m⁻³ 和 148.6 ng·m⁻³, 其中正构烷烃和 PAHs 贡献率超过 90%。

(2) 与冬季浓度相比, 春季正构烷烃和 PAHs 浓度均有所下降, 人为源排放减少和气象因素(如气温升高)是主要原因。结合风向以及各物种浓度的季节性变化, 推测正构烷烃 C₁₈、C₂₉ αβ-藿烷和 C₃₀ αβ-藿烷是石化集中区的特征污染物。

(3) 所测 25 种 PAHs 单体中, Phe、Fla、Nap、Flu 和 Pyr 为主, 合计占比高达 90%。除殷行外, Phe 和 Fla 贡献最高, 分别占 PAHs 浓度的 39.98% 和 17.15%, 皆高于长三角地区平均贡献率。而殷行由于 PAHs 排放源与其它观测点存在差异, Phe 和 Pyr 贡献最高, 分别为 35.38% 和 21.75%。3 环 PAHs 为最高组分, 其次是 4、2、5 和 6 环。与具有石化企业污染的地区和一些无典型污染的地区进行比较, PAHs 污染处于较高水平。

(4) PCA 结果表明, PAHs 主要来自于化石燃料燃烧、机动车尾气以及石化工艺排放。基于特征比值法进行 PAHs 来源解析, 结果表明机动车排放, 石化集中区污染和燃煤源为主要来源, 也验证了 PCA 结果。

参考文献:

- [1] Bonvallot N, Mandin C, Mercier F, *et al.* Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France[J]. *Indoor Air*, 2010, **20**(6): 458-472.
- [2] Shi S S, Zhao B. Modeled exposure assessment via inhalation and dermal pathways to airborne semivolatile organic compounds (SVOCs) in residences [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(10): 5691-5699.
- [3] 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 长三角背景点夏季大气 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 554-563.
Xue G Y, Wang G H, Wu C, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of n-alkanes and PAHs in summertime PM_{2.5} at background site of Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 554-563.
- [4] 刘新宇, 张萍, 修光利, 等. 上海市石油化学和化工行业环境污染新问题及监控对策[J]. *化学世界*, 2013, **54**(9): 565-569, 576.
Liu X Y, Zhang P, Xiu G L, *et al.* New environmental pollution problems and monitoring/control suggestion of Shanghai petroleum and chemical industry[J]. *Chemical World*, 2013, **54**(9): 565-569, 576.
- [5] 徐海霞, 陶文铨. 我国室内空气中半挥发性有机化合物的来源和污染现状[J]. *环境与健康杂志*, 2013, **30**(11): 1030-1033.
Xu H X, Tao W Q. Source and pollution status of semi-volatile organic compounds in indoor air in China: a review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2013, **30**(11): 1030-1033.
- [6] Lee D S, Nicholson K W. The measurement of atmospheric concentrations and deposition of semi-volatile organic compounds [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1994, **32**(1): 59-91.
- [7] Tong L, Peng C H, Huang Z W, *et al.* Identifying the pollution characteristics of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons associated with functional districts in Ningbo, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, **103**(1): 34-40.
- [8] Anh H Q, Tomioka K, Tue N M, *et al.* A preliminary investigation of 942 organic micro-pollutants in the atmosphere in waste processing and urban areas, northern Vietnam: levels, potential sources, and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **167**: 354-364.
- [9] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季 PM_{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
Gao Y Q, Wang H L, Jing S A, *et al.* Chemical characterization, spatial distribution, and source identification of organic matter in PM_{2.5} in summertime Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- [10] Bohlin P, Audy O, Škrdlíková L, *et al.* Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(3): 433-444.
- [11] Francisco A P, Harner T, Eng A. Measurement of polyurethane foam-air partition coefficients for semivolatile organic compounds as a function of temperature: application to passive air sampler monitoring[J]. *Chemosphere*, 2017, **174**: 638-642.
- [12] 唐荣志, 王辉, 刘莹, 等. 大气半/中等挥发性有机物的组成及其对有机气溶胶贡献[J]. *化学进展*, 2019, **31**(1): 180-190.
Tang R Z, Wang H, Liu Y, *et al.* Constituents of atmospheric semi-volatile and intermediate volatility organic compounds and their contribution to organic aerosol [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, **31**(1): 180-190.
- [13] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(1): 101-106.
Bi X H, Sheng G Y, Tan J H, *et al.* Phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(1): 101-106.
- [14] 宋挺, 龚绍琦, 石浚哲, 等. 无锡市区大气污染物状况及变化趋势分析[J]. *中国环境监测*, 2018, **34**(3): 30-38.
Song T, Gong S Q, Shi J Z, *et al.* Analysis on the status and change trends of air pollutants in Wuxi City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, **34**(3): 30-38.
- [15] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 聊城市冬季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**

- (2): 548-557.
- Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of *n*-alkanes and saccharides in PM_{2.5} during the winter in Liaocheng city[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 548-557.
- [16] 陈焕兵, 常毅, 张胜华, 等. 义乌市 PM_{2.5} 中烷烃的污染水平和来源分析[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2019, **25**(4): 566-575.
- Chen H P, Chang Y, Zhang S H, *et al.* Characteristics and sources of alkanes in PM_{2.5} in Yiwu City[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2019, **25**(4): 566-575.
- [17] 周志刚, 胡芳伟, 鲍宗炜, 等. 兰溪市 PM_{2.5} 中有机物的组成特征、季节变化及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(6): 2253-2261.
- Zhou Z G, Hu F W, Bao Z W, *et al.* Study on the composition characteristics, seasonal variation and sources of organic matter in PM_{2.5} in Lanxi[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(6): 2253-2261.
- [18] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter[J]. *Fuel*, 2000, **79**(5): 515-536.
- [19] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(4): 636-651.
- [20] Feng J L, Chan C K, Fang M, *et al.* Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(5): 623-632.
- [21] 朱秀华, 王鹏远, 施泰安, 等. 持久性有机污染物的环境大气被动采样技术[J]. *环境化学*, 2013, **32**(10): 1956-1969.
- Zhu X H, Wang P Y, Shi T A, *et al.* Ambient air passive sampling technology for persistent organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(10): 1956-1969.
- [22] 金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 等. 神农架大九湖大气中的多环芳烃[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 1760-1768.
- Jin M Y, Xing X L, Ke Y P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Dajiuhe, Shennongjia, China[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 1760-1768.
- [23] Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, *et al.* A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(21): 3799-3811.
- [24] Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1093-1102.
- [25] Park J S, Wade T L, Sweet S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(19): 3241-3249.
- [26] Zhao J P, Zhang F W, Chen J S, *et al.* Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons and gas/particle partitioning in a coastal city, Xiamen, Southeast China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(7): 1014-1022.
- [27] Sheu H L, Lee W J. Particle size distributions of PAH content on the dry deposition materials[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997, **28**(S1): S587-S588.
- [28] Hu J, Liu C Q, Zhang G P, *et al.* Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **118**: 271-279.
- [29] Li B J, Zhou S L, Wang T, *et al.* Spatio-temporal distribution and influencing factors of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Delta[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122049.
- [30] 刘炎坤, 汪青, 刘敏, 等. 上海市大气沉降物中多环芳烃赋存特征及其来源[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(9): 2605-2614.
- Liu Y K, Wang Q, Liu M, *et al.* Concentration characteristics and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric deposition in Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(9): 2605-2614.
- [31] 于英鹏, 刘敏. 上海市多环芳烃潜在污染源成分谱特征初探[J]. *科学技术与工程*, 2017, **17**(11): 131-136.
- Yu Y P, Liu M. Preliminary study of the component spectrum of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, **17**(11): 131-136.
- [32] 邵海洋. 上海市水体和沉积物中半挥发性有机物污染水平、来源分析和风险评估[D]. 上海: 上海大学, 2018.
- Shao H Y. Distribution, sources and risk assessment of semi-volatile organic compounds in water and sediment of Shanghai[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018.
- [33] Pies C, Hoffmann B, Petrowsky J, *et al.* Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(10): 1594-1601.
- [34] Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 110-119.
- [35] 王婷. 不同天气和地域大气中半挥发性有机物的污染研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2018.
- Wang T. Semi-volatile or organic compounds (SOCs) in atmosphere under different weather conditions and in different regions[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [36] Katsoyiannis A, Terzi E, Cai Q Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(8): 1337-1339.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China; Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sizozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)