

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期

Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM_{2.5}时空特征与驱动因素分析 葛岂序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)

郑州市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据 曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)

宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析 杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)

上海城区PM_{2.5}中有机组分及硝基芳香化合物分布特征 庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)

南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源 陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新锋, 盖鑫磊 (1738)

春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化 江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)

重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势 李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)

珠三角某石化园区VOCs排放特征及影响评价 张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)

基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析 刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)

基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源 韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)

基于SOA和O₃生成潜势的杭州市PM_{2.5}和O₃协同控制 林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)

超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响 王鹏程, 袁勃, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)

西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应 王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性 涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)

基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征 高宗源, 徐祀, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)

西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征 杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)

“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析 廖雅, 侯晓姝, 任晓红 (1853)

中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重 秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)

新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系 雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)

珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)

河套灌区浅层地下水NO₃⁻-N时空变化及驱动因素 袁宏颖, 杨树青, 张万锋, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)

盐城地区地下水溶质来源及其成因分析 王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)

白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义 王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)

东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素 陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)

松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性 程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)

区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响 高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)

南水北调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素 朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)

千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价 弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)

蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险 靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)

基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价 李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)

小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响 张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)

不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响 王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)

南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析 岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)

老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)

碳化泡沫负载Co₃O₄活化过硫酸盐降解罗丹明B 王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)

低总氮浓度下Fe²⁺促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮 郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)

污水管道增强通风作用下氧气的传质特性 杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)

长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价 张义, 周心劝, 曾晓辉, 冯娇, 刘玉荣 (2062)

中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义 王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)

贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素 张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)

地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征 王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)

矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价 王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)

农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价 朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)

安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析 陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)

方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果 任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)

伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响 张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)

我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性 刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)

地膜覆盖和生物炭添加对菜地N₂O排放的影响 胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)

化肥运筹对稻田CH₄和N₂O排放的影响 郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)

松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性 王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)

棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响 周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)

pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响 马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)

生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响 张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)

有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)

九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征 黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)

碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望 刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)

《环境科学》征订启事(1929) 《环境科学》征稿简则(1975) 信息(1996, 2029, 2080)

基于多通道分布式 VOCs 在线监测质谱系统精准识别企业污染源

韦啸¹, 张永杰², 王沛涛², 洪燕³, 夏瑞¹, 高伟^{1,4*}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530; 3. 台州市椒江生态区建设事务中心, 台州 318001; 4. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632)

摘要: 建立一套适用于工业园区 VOCs 无组织排放的监管溯源系统, 该系统通过多通道分布式质谱在企业内部和厂界进行多个在线监测点位连续监测, 实现对 VOCs 的无组织排放污染源的初步识别. 监测数据结合正交矩阵因子分解 (PMF) 模型和二元条件概率函数 (CBPF) 方法精准识别园区内不同范围尺度的污染源. 该系统成功应用于台州市化工园区内某医药化工厂, 并对于该厂区 10 个监测点位进行了为期 3 个多月 VOCs 在线监测, 运用 PMF 模型解析厂区环境大气 VOCs 的污染源因子, 再结合 CBPF 方法识别各个污染源因子的地理位置信息. 结果表明, 在监测期间氯苯排放的贡献率和预警次数远大于其他物种, 相对于其他物种, 丁烯的异常排放频率更高, 甲苯的异常排放频率较低; 在浓度排名前 10 的物种中, 只有氯苯在不同监测点位中有明显的浓度变化; 园区环境空气中 VOCs 来自于丁烯排放、甲苯排放、氯苯排放、溶剂使用、涉硫工艺和工业生产; 基于各污染源因子相对于 10 个监测点位的 CBPF 结果区分了厂区的本地污染源和外部污染源, 并识别出了本地污染源的具体位置和外部污染源的传输方向.

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 工业园区; 来源解析; PMF 受体模型; 二元条件概率函数 (CBPF); 污染源

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-1788-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106131

Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System

WEI Xiao¹, ZHANG Yong-jie², WANG Pei-tao², HONG Yan³, XIA Rui¹, GAO Wei^{1,4*}

(1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd., Guangzhou 510530, China; 3. Taizhou Jiaojiang Ecological District Construction Affairs Center, Taizhou 318001, China; 4. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A monitoring and traceability management system for unorganized emissions of volatile organic compounds (VOCs) in industrial parks has been established. This system uses distributed multi-channel mass spectrometry to continuously monitor multiple online monitoring points within the enterprise and the factory boundary to initially identify the source of unorganized emissions of VOCs. Based on online monitoring data, the system combined a positive matrix factorization (PMF) model and conditional bivariate probability function (CBPF) methods to accurately identify pollution sources of different scales in the park. The system was successfully applied to a pharmaceutical chemical factory in Taizhou Chemical Industry Park, and VOCs online monitoring was carried out for more than three months at 10 monitoring sites in the factory area. The sources of VOCs were analyzed using the PMF model, and the geographical location information of each pollution source factor was identified by the CBPF method. During the monitoring period, the contribution of chlorobenzene emissions and the number of early warnings were much higher than those of other species. Compared with that of other species, the frequency of abnormal emissions of butene was higher, and the frequency of abnormal emissions of toluene was lower. Among the top ten species, only chlorobenzene had significant concentration changes in different monitoring sites. Ambient VOCs in the plant mainly came from six sources: butene emission, toluene emission, chlorobenzene emission, solvent use, sulfur-related processes, and industrial production. Based on the CBPF results of each pollution source factor relative to the ten monitoring stations, the local pollution source and external pollution source in the plant were distinguished, and the specific location of the local pollution source and the transmission direction of the external pollution source were identified.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); industrial parks; sources apportionment; PMF receptor model; conditional bivariate probability function (CBPF); pollution sources

近年来, 各类化工企业趋于集中在工业园区, 工业园区在拉动经济增长的同时, 其污染问题也日益凸显. 工业园区环境空气中挥发性有机污染物 (volatile organic compounds, VOCs) 多为无组织排放, 具有排放不规则、排放量大和物质种类多等特点^[1,2], 其影响主要表现在以下方面: 一是恶臭异味气体排放, 成为周围民生投诉热点; 二是污染异常排放易发, 存在潜在环境安全; 三是 VOCs 为 PM_{2.5}、光化学烟雾和臭氧等重要前体物, 且其中部分物

种为有毒有害物, 会直接或间接地危害人体健康^[3,4]. 目前对于工业园区 VOCs 无组织排放的监管手段主要分为离线监测和在线监测. 离线监测主要指利用苏玛罐、气袋和吸附管等工具采样后送往实验室用气相色谱-质谱联用仪分析, 这种监测方法常

收稿日期: 2021-06-17; 修订日期: 2021-09-07

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2020B1111360002)

作者简介: 韦啸 (1998 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为质谱仪器研发与应用, E-mail: 2446632343@qq.com

* 通信作者, E-mail: w.gao@hxmass.com

规简便,且仪器的定性定量性能优异。然而,该监测方法仅检测某一采样时段的环境样品,在接收异味投诉后无法第一时间监测到企业的偷排漏排或突发事故,且无法监控区域 VOCs 浓度的长时间变化^[1],对于工业园区 VOCs 的无组织排放监管具有较大局限性^[5]。在线监测方法一般是把在线监测仪器直接放置于监测站房,这种方法能够长期自动采样监测,数据具有时效性,可以有效监管 VOCs 的无组织排放^[6],但工业园区中的企业相对集中,且企业间的污染因子交叠,单一监测点位(以下简称点位)的在线监测难以识别排放源的所在区域。因此,为了有效监管工业园区的 VOCs 无组织排放,以及精准溯源各个污染因子以实现对企业精细化管理,在园区内布置多个在线监测点位十分关键^[1]。同时,应考虑多点位方案采用多台仪器布设的方式对经济投入的要求。

园区内距离点位较近的污染源通常可以通过多点位的浓度差异来识别,其次没有部署点位的区域也能使用便携式监测设备或移动式走航车等移动监测技术识别 VOCs 浓度高值区域^[7],但点位的监测浓度来自于多种范围尺度的污染源贡献^[8],因此需要深入分析。对环境空气 VOCs 的来源解析研究多采用受体模型,常用的受体模型方法主要有化学质量平衡模型(chemical mass balance, CMB)^[9,10]、正交矩阵因子分析法(positive matrix factorization, PMF)^[11-13]和主成分分析法(principal component analysis, PCA)^[14]等。相比于其它受体模型,PMF 模型通过误差估计,可以更合理地处理数据中的缺失值和异常值,且不需要输入源谱数据,目前已有大量研究将其应用于大气 VOCs 的定量源解析方面^[15],且多以受体模型的源解析结果为基础,研究污染源的光化学特性^[16-19]或评估这些污染源对人体的健康风险^[20,21],但上述研究大多针对于城市和区域尺度上的 VOCs 来源解析,在小尺度工业园区的研究较少。针对于工业园区环境空气 VOCs 源解析的研究,通常也仅使用一个点位的 VOCs 监测数据,且解析结果多为一类源^[5],难以识别排放源的地理信息。

目前已经开发了一些工具,利用气象数据和 PMF 源解析结果来识别污染源的地理信息,例如潜在源贡献函数(potential source contribution function, PSCF)^[22]、浓度加权轨迹(concentration weighted trajectory, CWT)^[23]和条件概率函数(conditional probability function, CPF)^[24]等。另外,将多个点位的监测数据同时用于 PMF 的源解析,已经被证明可以得到更加稳定的结果,这种方法被广泛应用于

PMF 的应用中^[25]。为了识别工业园区内污染源的地理信息,孙佳宁等^[26]的研究使用 PMF 模型同时解析了某工业园区 5 个点位的污染源,再使用条件概率函数(conditional probability function, CPF)方法识别出了污染源相对于各个点位的方向信息,最终结合源方向信息和企业排放信息识别出了污染源可能的所在区域。CPF 结合污染源贡献和风向因素,计算特定风向区间中物种浓度大于某一特定值的概率,用于提供有关主要污染来源的定向信息,以判断污染源方向。CPF 方法主要集中于识别和量化影响受体的主要来源,大多数受体受到大量来源的影响,其中距离受体太远而无法清楚检测到的主要点源或难以检测到的局部次要来源很难被识别。文献[27]提出了一种二元条件概率函数(conditional bivariate probability function, CBPF),将条件概率函数与二元极坐标图相结合,通过考虑风速的完全分布,而不是超过某一特定阈值的风速区间,有助于通过风速相关性来识别更多的污染源,被广泛地应用于排放源识别中^[28-30]。另外,Althwaynee 等^[31]的研究分析了区域内 4 个点位的 CBPF 结果,发现高密度工业区周围的点位更容易检测污染物的来源。文献[27]将 CBPF 方法应用于污染源复杂的地区,并成功识别了数百米和数千米范围内的污染源。上述研究表明 CBPF 方法适用于复杂污染源工业园区,以识别远距离外部源和近距离本地源。

为精准识别工业园区环境空气 VOCs 污染源,本研究建立了一套用一台质谱主机通过多通道分布采样的方式进行多点位监测的系统,可实现大范围内上百种 VOCs 同时监测,灵敏度达到体积分数为 10^{-9} 量级,质谱主机可实现秒级响应。该系统结合 PMF 模型和 CBPF 方法,可精准识别园区内不同范围尺度的本地源和外部源,以台州市医药化工园区的某医药企业作为研究对象,通过精准识别该企业以及园区 VOCs 无组织排放的污染来源,以期为该方案在大范围工业园区中的应用做准备与验证。

1 材料与方法

1.1 采样布点与观测时间

本研究选取台州市医药化工园区的某医药企业作为研究对象,按照该企业用地布局及主要构筑物分布情况,在主要工业构筑物或污染源周边共布设 10 个监测探头进行监测,点位位置如图 1 所示,各监测点探头编号及对应的厂区的位置见表 1。观测企业的北面靠椒江,北面椒江对岸和其他方向均分布着医药、石化和印染等化工企业。

10 个点位的氣象数据来自于点位 8 附近布置

的气象五参数仪. 固定点的风观测数据只能代表局部区域的风场, 区域的大小取决于风速、地形和大气稳定度等因素, 当风速增加时, 固定点的风观测代表更大区域的风场, 但即使在低风速条件下, 固定点的风观测数据在适当范围内仍具有显著代表性^[32]. Hanna 等^[33]的研究分析了平坦地形下固定点风观测数据可代表的最佳范围, 发现在小尺度范围内的最佳范围约 300 m. 气象五参数仪所在区域周围空旷, 距离最远的点位约 300 m, 观测的气象数据可以代表 10 个点位的风场. 本研究在 2020 年 3 月 10 日至 6 月 30 日开展 24 h 连续在线监测, 采取 10 个点位交替进样检测的方式, 可以在 1 h 内完成 10 个不同点位的采样与检测.



图 1 工业园区监测点位分布

Fig. 1 Distribution of monitoring points in chemical industry park

表 1 监测点位位置对照

Table 1 Comparison table of monitoring points and locations

点位方位	点位	方位
1 消防水池泵房(厂区东南)	6	23号厂房(厂区西北)
2 公司办公楼(厂区南侧)	7	12号厂房(厂区北侧)
3 8号成品仓库(厂区西南)	8	三废处理中心(废水池上)
4 7号仓库(厂内西侧)	9	2号厂房(厂区中间)
5 2号原材料仓(厂区西侧)	10	旧设备堆场(厂区东侧)

1.2 监测仪器与分析方法

目前我国大气 VOCs 在线监测方法主要是两大类: 直接进样-软电离-质谱法和富集-热脱附-气相色谱法^[34], 两种方法均具有灵敏度高和检测多物种等特点, 适合监测工业园区成分复杂的 VOCs. 相比前者, 气相色谱法需要对样品进行预处理, 样品分析时间较长, 数据实时性偏低, 只适合于单点位的监测. 直接进样-软电离-质谱法的主要原理是: 气体样品通过膜处理直接进入电离源, 通过软电离的方式将 VOCs 分子离子化, 进入质量分析器检测. 软电离质谱法生成的质谱图主要由分子离子峰组成, 分析速度快, 单个样品分析时间为秒级; 另外在软电离过

程中, 大气中占据大部分的氮气、氧气和水等分子均不能被离子化, 检测结果不会受到大气常规组分的影响. 该方法适合与多通道采样系统结合, 实现快速切换式地监测分析. 这类单质谱法依据质荷比 m/z 对物质进行区分, 不能直接区分同分异构体, 如果对检测物质进行精准定性, 需要结合实验室方法和现场工艺情况进行标定. 工业园区 VOCs 无组织排放无规则, 具有突发性, 企业可能出现偷排漏排现象, 为更加真实地反映园区内 VOCs 无组织排放情况, 本研究选用高时间分辨率的在线质谱仪作为监测仪器.

实现园区内部的多点在线监测的传统方法通常是在每个点位布置一台监测设备, 但在工业园区内同时配置多台高时间分辨率在线质谱仪的成本十分高昂, 通常难以实现, 本研究采用广州禾信仪器股份有限公司研发的 DMTS-1000 分布式多通道 VOCs 在线监测质谱系统进行实时监测, 监测系统主要由远距离多通道 VOCs 连续采样装置与单光子电离源飞行时间质谱仪 (single photon ionization mass spectrometry, SPI-MS)^[35] 组成, 监测系统的采样距离可达 500 m, 并可在 1 h 内完成 10 个不同点位的采样与检测, 对于范围较大的工业园区可以使用单台质谱仪在较短时间内完成多个点位的连续在线监测, 监测系统的结构与原理见文献[1]. 有研究表明, 该系统可实现对 C4 ~ C10 烃类、有机硫化物和苯系物等定性定量分析, 检测限较优, 通过定量计算能够使远距离采样监测时的定量误差控制在较小范围内^[1], 可以满足 VOCs 成分复杂多变的工业园区监测要求.

1.3 质量保证与质量控制

为了保障系统长期连续监测的稳定性和准确性, 减少长距离采样和仪器衰减对检测结果造成的影响, 对 SPI-MS 信号与多点位采样装置气压按时验证与校正. 监测系统中的 SPI-MS 每周进行日常维护并使用苯标准气体进行单点校正, 偏差大于 $\pm 10\%$ 时, 通过调整 MCP 电压使检测结果满足偏差 $< \pm 2\%$. 每月使用 TO-15 标气、PAMS 标气和有机硫标气进行仪器多点校正, 并重新校正各物质正标准曲线. 另外, 在进行浓度校正的同时, SPI-MS 所测定的离子质荷比会同步进行质量校正, 实现仪器长期运行过程中质荷比的准确性. 图 2 展示了监测期间内苯的质荷比漂移随时间的变化, 4 个月时间的偏移最大时在 0.1 u 内.

每个采样探头内的过滤器每个月拆卸出来用氮气进行反吹清洗, 防止过滤器被堵塞影响采样. 每周对所有采样管路抽气时储气罐最低气压值进行检

测,判断采样管是否出现漏气或者折损,允许偏差 ± 2 kPa. 如果偏差大于 2 kPa 则可能是采样管路或者采样装置连接阀处出现漏气,如果偏差小于 -2 kPa 则可能是采样管路出现折损,出现这两种现象时人为现场检查并解决问题.

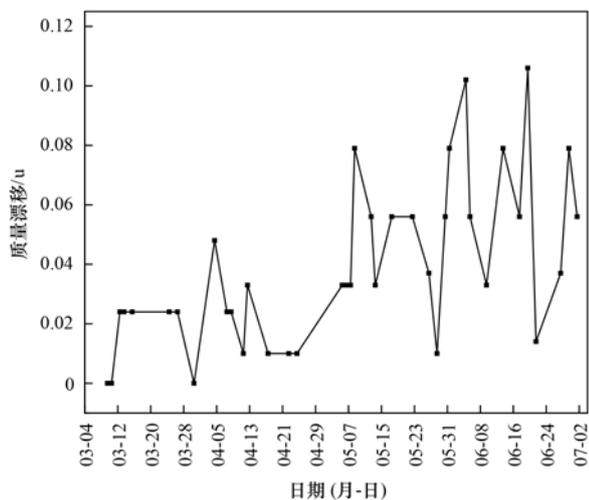


图2 监测期间苯离子荷质比的质量漂移的时间变化

Fig. 2 Time variation of mass drift of benzene ion mass-to-charge ratio during the monitoring period

1.4 源解析方法

PMF 模型利用输入物种变量的协方差来分离大气中的污染源,得到广泛的应用. PMF 5.0 模型支持多点位数据的输入,本研究将 10 个点位的在线监测数据汇集成一个总数据集,在线监测系统质谱仪对 10 个点位的样品交替检测,总数据集里没有重复的时间序列. 模型的输出结果为源成分谱矩阵和源贡献矩阵,其中源贡献矩阵为各个污染源在各个时间点对环境空气 VOCs 的归一化贡献浓度值. CBPF 方法可以结合 PMF 输出的源贡献矩阵和实时风向风速数据,计算出各个风向风速区间污染源贡献超过某一阈值的概率,该方法可以识别出污染源相对于各个点位的地理信息,结合 10 个点位的 CBPF 结果即可精准识别出研究区域 VOCs 无组织排放的污染来源. 下文分别介绍 PMF 模型和 CBPF 方法的原理和计算公式.

1.4.1 正交矩阵因子分析法

PMF 是由 Paatero 等^[36]提出的多元统计分析方法. 其基本思路是首先利用权重计算出各化学组分的误差,然后通过最小二乘法来确定出主要污染源及其贡献率.

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (1)$$

式中, \mathbf{x}_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个化学组分的浓度, \mathbf{g} 为源贡献矩阵, \mathbf{f} 为源成分谱矩阵, \mathbf{e} 为残差矩阵. PMF 约束每个样品的源贡献为非负值,然后依据样

品的残差 \mathbf{e} 和不确定性 \mathbf{u} 使目标函数 Q 最小化,解析得到使目标函数 Q 值最小的 \mathbf{g} 矩阵和 \mathbf{f} 矩阵. 函数 Q 的定义如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{\mathbf{e}_{ij}}{\mathbf{u}_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

式中, n 为样品数量, m 为组分数, \mathbf{u}_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个组分的浓度 \mathbf{x}_{ij} 的不确定性估值, \mathbf{e}_{ij} 为残差.

1.4.2 二元条件概率函数分析法

条件概率函数 (CPF) 通常基于 PMF 等模型的源解析结果,通过计算各风向上某一污染源贡献超过阈值浓度的占比来确定源贡献的方向,其计算公式为^[26]:

$$\text{CPF}_{\Delta\theta} = (n_{\Delta\theta})^{-1} \cdot m_{\Delta\theta} |_{c \geq x} \quad (3)$$

式中, $m_{\Delta\theta}$ 为风向区间 $\Delta\theta$ 中浓度 c 大于或等于阈值 x 的样本数,为 $n_{\Delta\theta}$ 风向区间 $\Delta\theta$ 中的样本总数. 因此, CPF 显示了源区对高浓度空气污染的潜在贡献. 由于弱风速下风向较难判断,该方法仅采用的气象数据为风速 $> 1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的风向数据,只能识别和量化影响受体的主要来源.

二元条件概率函数 (CBPF) 将风速作为第 3 个变量与 CPF 耦合,将观测到的污染物浓度分配给由风向和风速范围定义的区域,而不是只分配给风向区间,可定义为^[27]:

$$\text{CBPF}_{\Delta\theta, \Delta u} = (n_{\Delta\theta, \Delta u})^{-1} \cdot m_{\Delta\theta, \Delta u} |_{c \geq x} \quad (4)$$

式中, $m_{\Delta\theta, \Delta u} |_{c \geq x}$ 为风向区间 $\Delta\theta$ 中风速区间 Δu 的浓度 c 大于或等于阈值 x 的样本数,本研究选用浓度的第 95 百分位数作为阈值 x , $n_{\Delta\theta, \Delta u}$ 为该风向-风速区间中的样本总数. 由于不同的源类型可能具有不同的风速相关性,在较大风速区间出现 CBPF 极大值表明该点位受到远距离污染源的影响,该方法将风速作为第 3 个变量,相比传统的 CPF 可以提供所讨论污染源更多的信息.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 组成及浓度水平

本次监测共检测到 25 个质谱信号浓度,具体的 VOCs 种类及特征统计如表 2 所示,由于单质谱无法区分同分子量的物质^[7, 37],为精准定性所监测物种,本研究将监测结果与离线气相色谱-质谱联用仪的检测结果对比,并结合企业的原辅料产品和排放源清单等信息,共识别出 32 种 VOCs. 为探究各类 VOCs 的异常排放情况,本研究设置体积分数为 30×10^{-9} 作为各物种的预警阈值,表 2 展示了转化为浓度的预警阈值和监测期间总的预警次数. 监测期间,日平均 ρ (TVOCs) 的变化幅度在 $14.4 \sim 568.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,其中氯苯对 TVOCs 的贡献率 (35%)

和预警次数(1712)远大于其他物种.除丁烯和甲苯外,各类 VOCs 的预警次数排名与贡献率排名基本一致,相比于其他物种,丁烯的高预警次数和低贡献

率说明丁烯可能存在更高的异常排放频率,另外,甲苯的贡献率接近于丁烯,但预警次数远小于其他物种,说明甲苯的异常排放频率较低.

表 2 监测期间园区内各类 VOCs 的特征统计

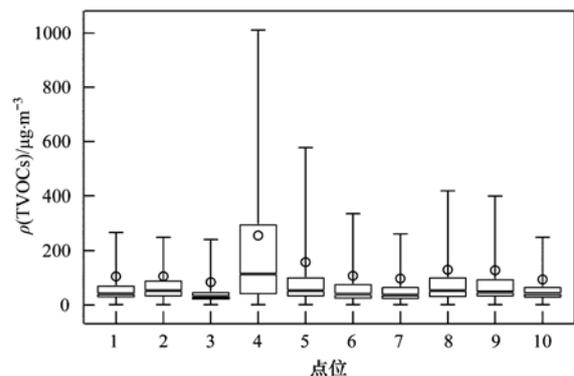
Table 2 Descriptive statistics for the different types of VOCs in the park during the monitoring period

序号	质荷比	物种	平均值 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	第 95 百分位数 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率/%	预警阈值 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	预警次数
1	112	氯苯	44.8	186.7	35.5	138	1712
2	120	三甲苯-乙基甲苯-丙苯	13.8	46.3	10.9	147	689
3	70	戊烯	8.6	39.8	6.8	86	660
4	84	己烯-甲基环戊烷	8.4	30.7	6.7	103	477
5	106	乙苯-二甲苯	8.0	29.5	6.3	130	472
6	56	丁烯	6.8	26.6	5.4	69	703
7	92	甲苯	6.5	24.2	5.1	113	19
8	134	二乙基苯	4.8	10.8	3.8	164	112
9	104	苯乙烯	2.9	9.9	2.3	128	67
10	73	二甲基甲酰胺	2.7	7.4	2.1	89	43
11	58	丙酮-丁烷	2.6	7.4	2.1	71	38
12	100	正庚烷	2.6	7.4	2.1	123	94
13	62	甲硫醚-乙硫醇	2.1	6.8	1.7	76	37
14	78	苯	2.0	9.8	1.6	96	3
15	156	十一烷	1.9	5.6	1.5	191	0
16	76	二硫化碳	1.9	18.0	1.5	93	4
17	142	正癸烷	1.7	3.9	1.4	174	20
18	98	甲基环己烷	1.3	3.3	1.0	120	0
19	68	异戊二烯	0.9	2.7	0.7	83	0
20	128	壬烷	0.7	1.7	0.5	157	0
21	88	乙酸乙酯	0.4	1.0	0.3	108	1
22	90	乙硫醚-丁硫醇	0.3	0.7	0.3	110	3
23	94	二甲基二硫醚	0.3	0.5	0.2	115	0
24	72	四氢呋喃	0.2	0.5	0.2	88	1
25	48	甲硫醇	0.2	0.5	0.2	59	3

本研究共选择的 10 个采样点位分布在厂区的主要构筑物周围,其中,日平均 $\rho(\text{TVOCs})$ 在点位 4 最高,为 $257.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在点位 3 最低,为 $160.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.在线监测系统的时间分辨率小于 6 min,在监测过程中可能会出现无组织排放异常高值,本研究使用箱线图来剔除异常高值以观察 VOCs 的变化趋势. $\rho(\text{TVOCs})$ 随各个点位变化的箱线图如图 3 所示.发现点位 4 的浓度较高,其余点位的浓度基本持平.另外各点位的上限值远大于其 75% 分位数,说明厂区无组织异常排放频率较高.为深入研究各个物种的空间变化特征,图 4 将 10 个点位的排名前 10 的污染物浓度进行了对比,发现除氯苯外,其余 9 种物质浓度各个点位无明显变化. $\rho(\text{氯苯})$ 在点位 4、5、8 和 9 较高,其中在点位 4 高达 $174.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.2 VOCs 来源解析

本研究使用 EPA PMF5.0 版本的模型对研究期间的 VOCs 做源解析,由于本文中物质浓度为相同质荷比的同分异构体浓度之和,因此输入模型的物质类别代表同一分子式的所有同分异构体,剔除信



箱线图的上限和下限分别是数据的 95% 分位数和 5% 分位数,圆圈表示数据的平均值

图 3 监测期间园区内 TVOCs 在各点位的箱线图

Fig. 3 Box-plot of TVOCs at each site in the park during the monitoring period

噪比较低的物种,选取了 11 种具有代表性的物质类别,通过对因子数的多次试验,确定 6 个因子的解析结果为最终结果,解析结果的大部分残差值在 $-3.0 \sim 3.0$ 之间.图 5 呈现 PMF 解析得到的各 VOCs 组分在 6 个因子中的浓度和组成贡献率,从各个排放源对 VOCs 的贡献率可以看出,因子 1、2 和 3 的来

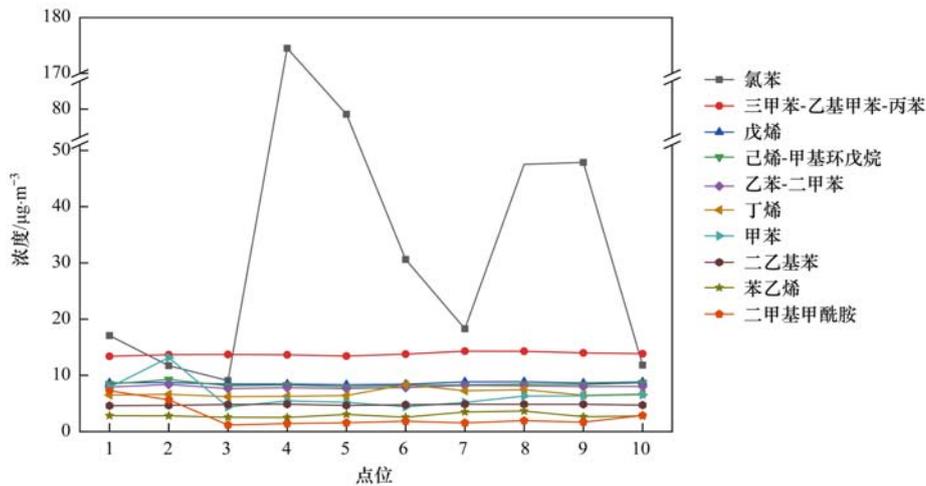
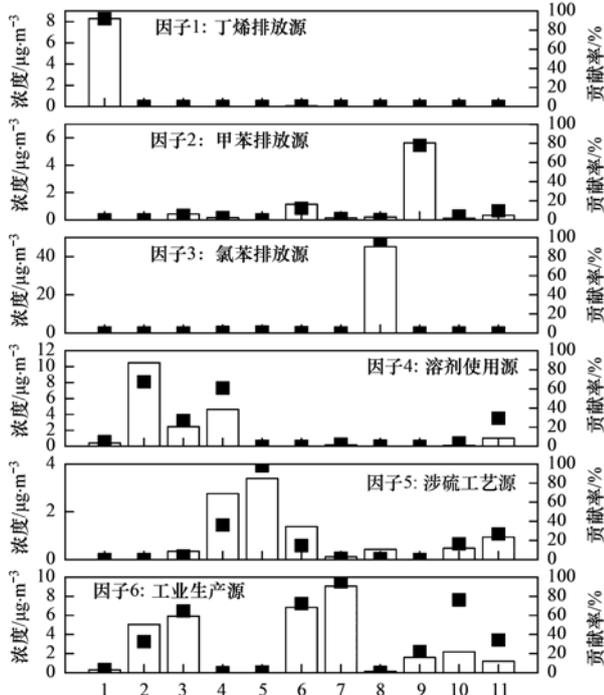


图4 监测期间园区内浓度排名前10的物种在各点位的浓度变化

Fig. 4 Concentration changes in the top ten species in the park during the monitoring period at each site



1. 丁烯, 2. 三甲苯-乙基甲苯-丙苯, 3. 乙苯-二甲苯, 4. 二乙基苯, 5. 二硫化碳, 6. 己烯-甲基环戊烷, 7. 戊烯, 8. 氯苯, 9. 甲苯, 10. 苯, 11. 苯乙烯

图5 监测期间园区内 VOCs 来源解析

Fig. 5 Source profiles of VOCs in the park during the monitoring period

源单一,分别为贡献率90%的丁烯、贡献率80%的甲苯和贡献率98%的氯苯,因此分别将这3个因子定义为丁烯排放、甲苯排放和氯苯排放.因子4中的苯系物比重大,三甲苯-乙基甲苯-丙苯、二乙基苯、苯乙烯和乙苯-二甲苯的贡献率分别为67%、61%、29%和27%,以上苯系物被广泛作为溶剂使用^[5],因此将因子4定义为溶剂使用.因子5中苯乙烯和二乙基苯占有一定比例,此外二硫化碳的贡献率为98%,工业园区内的有机硫化物排放可能来自涉硫

工艺^[5],因此将因子5定义为涉硫工艺.因子6中戊烯等低碳烯烃和苯系物的比重较大,戊烯主要由使用或者制造材料的工业和商业流程排放,且苯系物为化工厂排放的特征组分^[38],将因子6定义为工业生产.甲苯主要来自涂料、油漆、合成香料、粘合剂和清洗剂等的使用^[39],氯苯也是工业排放的典型排放物^[40,41],两者在医化园区主要被用作溶剂使用,因子2、3和4均属于溶剂使用源,但PMF模型基于物种间的相关性分离污染源,溶剂使用源被分解为3个因子,表明该园区内多个区域存在溶剂使用排放.

根据PMF源解析结果,可得到整个监测时段各污染源对该化工厂环境空气VOCs的贡献率,如图6所示,氯苯排放源对TVOCs的贡献率最高(37%),其次是工业生产源(26%)和溶剂使用源(16%).园区内总的溶剂使用排放包括氯苯排放源、甲苯排放源和因子3代表的溶剂使用源,总的贡献率为59%,是该化工厂环境大气中VOCs的主要来源,因此控制园区大气VOCs污染应着重于控制溶剂使用过程

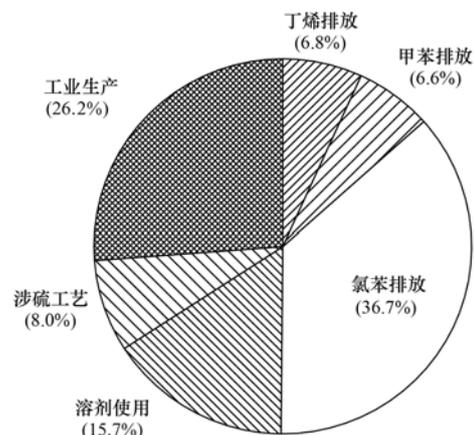


图6 监测期间园区内大气VOCs各来源贡献率

Fig. 6 Source contributions of atmospheric VOCs in the park during the monitoring period



颜色表示 CBPF 概率值

图7 氯苯排放源在各点位的 CBPF 结果展示

Fig. 7 CBPF results display of chlorobenzene emission sources at each site

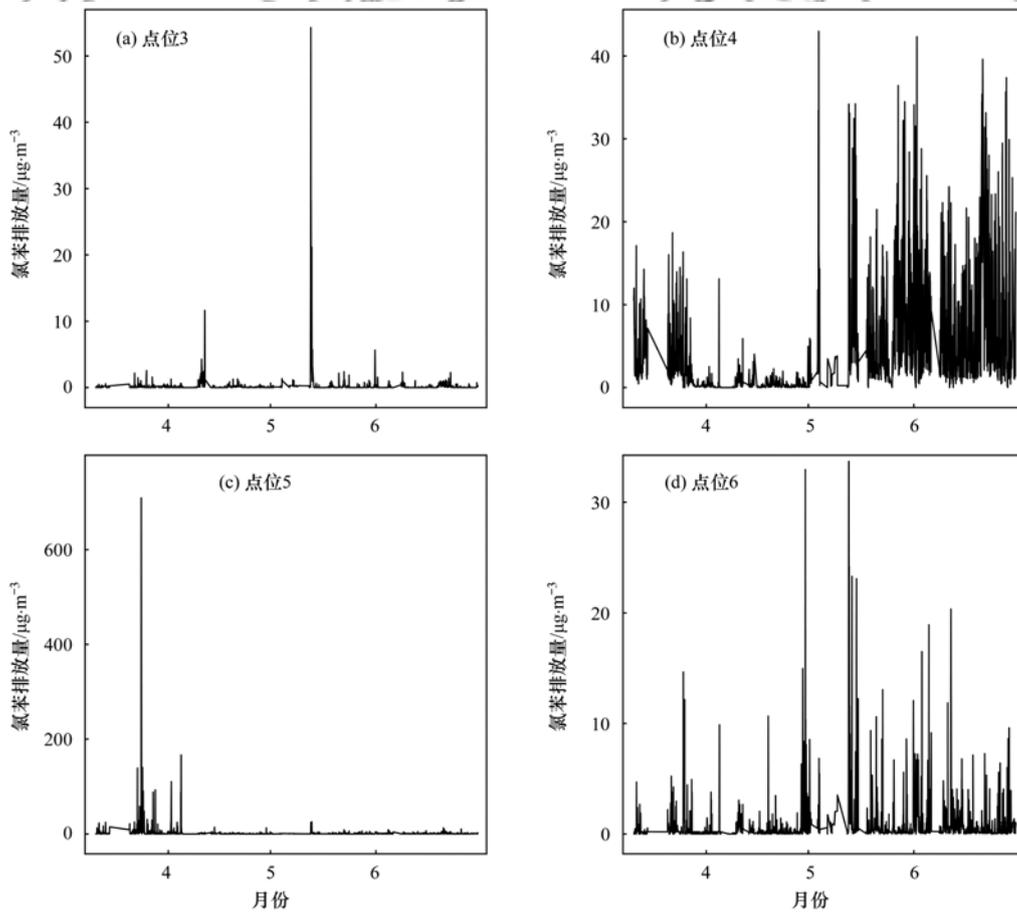
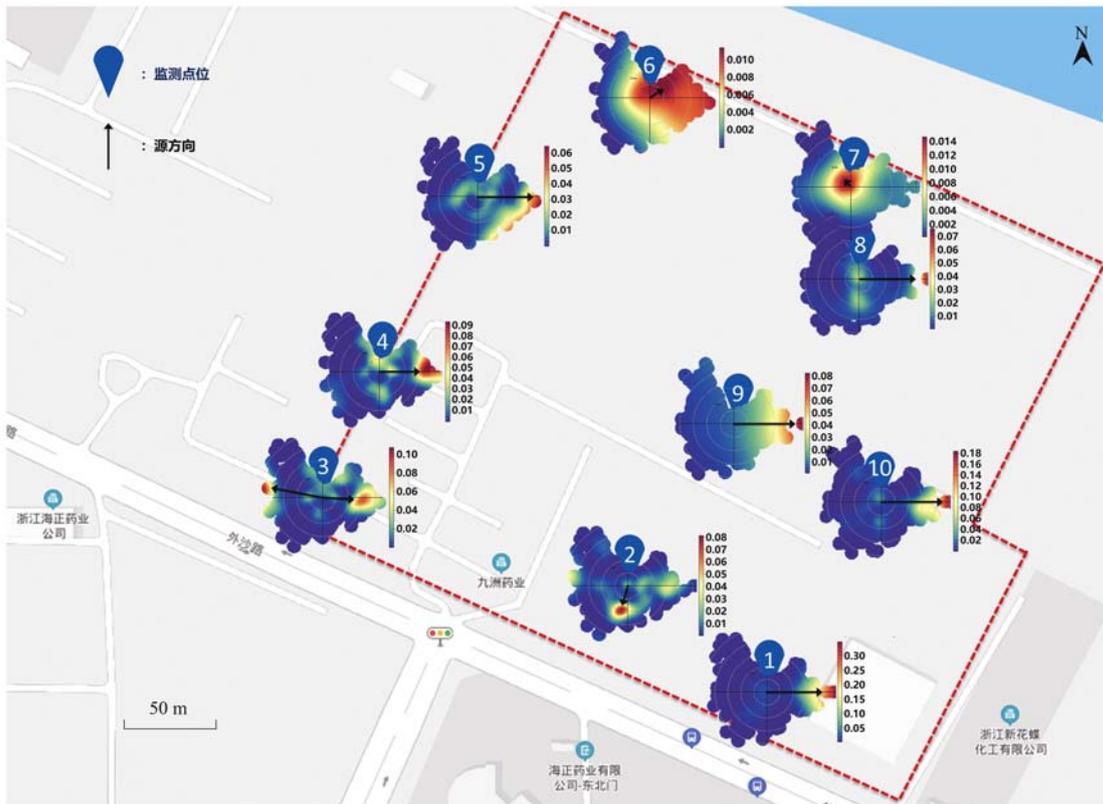


图8 氯苯排放量在各点位的时间序列

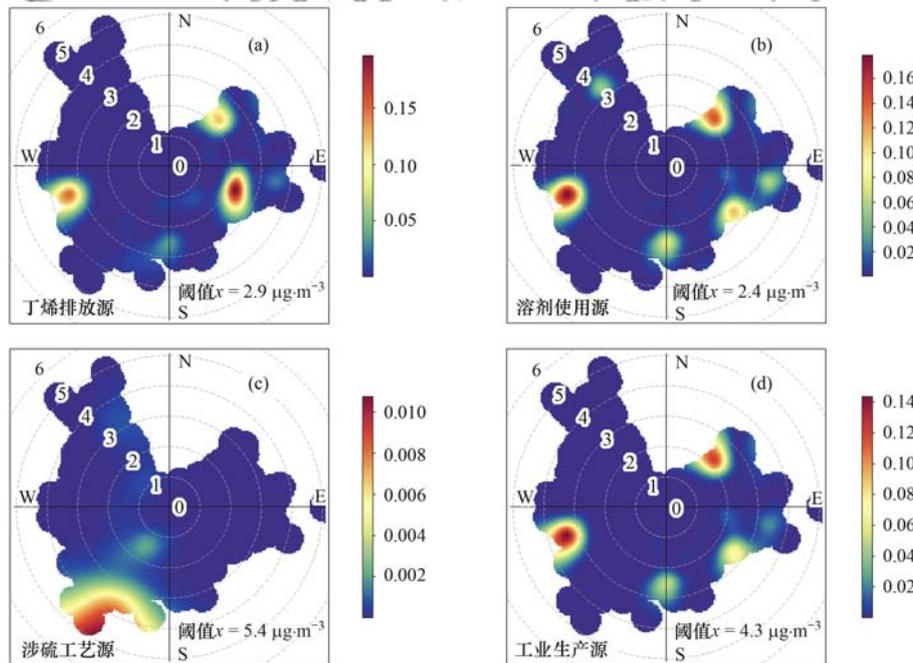
Fig. 8 Time series of chlorobenzene emission sources at each site



颜色表示 CBPF 概率值

图 9 甲苯排放源在各点位的 CBPF 结果展示

Fig. 9 CBPF results display of toluene emission sources at each site



颜色表示 CBPF 概率值; 虚线上数值表示风速, 单位为 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

图 10 各个污染源因子在点 9 的 CBPF 概率值

Fig. 10 CBPF results of each pollution source factor at site 9

中的排放。

2.3 污染源的具体位置分析

由于该医药企业所在的工业园区还有其他化工企业, 企业间的污染源交叠, 使用 PMF 模型解析出

园区的污染源后, 还需要进一步确定各个污染源的地理信息. 本研究基于 PMF 模型输出的源贡献数据, 并结合风向风速数据, 绘制了各个污染源相对于 10 个点位的 CBPF 概率值 (图 7), 其中出现较大

CBPF 值的风向风速区间表明源方向信息和污染源距离点位的距离信息。

在主要排放物种中只有氯苯在 10 个点位的浓度差异较大,同时氯苯被 PMF 单独划分为一个污染源因子,因此先分析氯苯排放源的具体位置。图 7 将氯苯排放源在 10 个点位的 CBPF 概率值加在厂区地图上,可以看出在点位 3 和 4 的北方、点位 5 西北方、点位 6 的东北方和点位 8 的正东方存在着污染源,但仅从污染源的方位并不能判断点位 3~6 是否受同一个污染源的影响。图 8 绘制了点位 3~6 的氯苯排放时间序列,可以看出:点位 3 的氯苯排放量相对较小,点位 4 的氯苯排放主要集中在 3、5 和 6 月,点位 5 的氯苯排放主要集中在 4 月,而点位 6 的氯苯排放则无明显时间变化规律,氯苯排放在各个点位之间的时间相关性很差,因此可以推测点位 4~6 受不同的污染源影响,点位 4 低风速区间出现 CBPF 极大值可推测该点位的附近存在氯苯排放源,且影响着点位 3,这一结论与前面氯苯在各个点位的空间变化趋势结果一致,而点位 5 和 6 的氯苯主要来自于各个点位的 CBPF 概率值所指的污染源方向的远距离传输,点位 8 东侧附近也存在着氯苯排放。另外,点位 1、2、7、9 和 10 的 CBPF 概率值均显示厂区的西北方向存在着少量的氯苯远距离传输。因此对于该企业氯苯排放的控制应集中在点位 4 北侧和点位 8 东侧区域。

图 9 将甲苯排放源在 10 个点位的 CBPF 概率值叠加在厂区地图上,可以看出在点位 7 西南方附近和点位 6 东侧存在着污染源,识别出在这 2 个点位中心靠近点位 7 的位置可能存在着甲苯排放源。另外除点位 2 和点位 7 外,其余 8 个点位的 CBPF 概率值均指示在厂区正东方向存在着甲苯的远距离传输,表明园区环境大气中的甲苯主要来源于厂区正东方的传输,以及点位 7 附近的排放。

分析了其他 4 个因子在 10 个点位的 CBPF 概率值,发现各个因子在 10 个点位间的 CBPF 概率值所指示的污染源方位接近一致,且图 10 中 CBPF 极大值均出现在较高风速区间,表明该化工厂大气的这 4 个因子主要来自于周边其他企业的远距离传输。点位 9 位于该化工厂的中心,下文仅展示这 4 个因子在点位 9 的 CBPF 概率值,如图 10 所示,因子 1 代表的丁烯排放源主要来自于该化工厂的东南方向,其次是厂区的西南方向和东北方向;因子 5 代表的涉硫工艺源主要来自于厂区的西南方向;因子 4 代表的溶剂使用源和因子 6 代表的工业生产源均主要来自于厂区的东北方向和西南方向。

通过分析各个污染源因子在多点位的 CBPF 概

率值,区分了该化工厂的本地源和外部源,其中氯苯排放和甲苯排放受本地源和外部源的共同影响,而丁烯排放源、溶剂使用源、涉硫工业源和工业生产源则主要来自于厂区周边外部源的远距离传输。基于各个污染源在多点位的 CBPF 结果基本可以锁定污染源的具体位置或方向。

3 结论

(1)在台州市某医药化工厂布置了 10 个点位,并从 2020 年 3 月 10 日至 6 月 30 日期间进行了为期 3 个多月 VOCs 在线监测,一共识别测量了 25 个质谱信号浓度,共 32 种 VOCs,其中氯苯对 TVOCs 的贡献率(35%)和预警次数(1712)远大于其他物种。对比了各物种的贡献率排名和预警次数排名,发现相对于其他物种,丁烯的异常排放频率更高,甲苯的异常排放频率较低。对比浓度排名前 10 的物种在 10 个点位的空间变化趋势,只有氯苯在不同点位中有明显的浓度变化。氯苯浓度在点位 4、5、8 和 9 较高,其中在点位 4 浓度高达 $174.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(2)使用 PMF 模型对化工厂环境大气 VOCs 进行源解析,一共识别出 6 个污染源因子,分别为丁烯排放源、甲苯排放源、氯苯排放源、溶剂使用源、涉硫工艺源和工业生产源。氯苯排放源对 TVOCs 的贡献率最高(37%),其次是工业生产源(26%)和溶剂使用源(16%)。园区内总的溶剂使用排放包括氯苯排放源、甲苯排放源和因子 3 代表的溶剂使用源,总的贡献率为 59%,是该化工厂环境大气中 VOCs 的主要来源。

(3)使用 CBPF 方法分析 6 个污染源因子的地理信息,发现厂区的本地污染源主要为点位 4 北侧和点位 8 东侧区域的氯苯排放源、点位 7 附近的甲苯源排放,此外厂区的西北方向和正东方向分别存在着少量的氯苯远距离传输和甲苯远距离传输。丁烯排放源、溶剂使用源、涉硫工艺源和工业生产源主要来自厂区的外部污染源传输,其中丁烯排放源主要来自于该化工厂的东南方向,其次是厂区的西南方向和东北方向;涉硫工艺源主要来自于厂区的西南方向;溶剂使用源和工业生产源主要来自于厂区的东北方向和西南方向。

(4)本研究基于分布式多通道高分辨率 VOCs 在线监测质谱系统,将 PMF 模型应用于多点位的场景中,并结合 CBPF 方法和企业排放特征,成功识别出了厂区内 VOCs 来源的地理信息,进而为园区内 VOCs 无组织排放监管提供科学依据,以及为该方案在大范围工业园区中的应用做准备与验证。

参考文献:

- [1] 曹迅, 陈伟章, 杜华忠, 等. 远距离多通道的无组织排放 VOCs 连续在线监测系统[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 737-745.
Cao X, Chen W Z, Du H Z, *et al.* Remote multi-channel continuous online monitoring system for fugitive emissions of VOCs[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 737-745.
- [2] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1078-1084.
Wang Y Y, Wang X Y, Du M, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds from typical industries in Zibo[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1078-1084.
- [3] Lu X A, He J Q, Xie J, *et al.* Preparation of hydrophobic hierarchical pore carbon-silica composite and its adsorption performance toward volatile organic compounds[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 87: 39-48.
- [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] 高松, 崔虎雄, 伏晴艳, 等. 某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4094-4102.
Gao S, Cui H X, Fu Q Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs of high pollution process at chemical industrial area in winter of China[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4094-4102.
- [6] 吴晓凤, 杨嘉伟, 米方卓, 等. 中国环境空气苯系物类挥发性有机物监测能力现状分析[J]. 中国环境监测, 2021, 37(3): 28-34.
Wu X F, Yang J W, Mi F Z, *et al.* Analysis on the status of volatile organic compounds monitoring capability for benzene in ambient air in China[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(3): 28-34.
- [7] 王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 等. 基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1298-1305.
Wang H L, Gao Y Q, Jing S A, *et al.* Characterization of volatile organic compounds (VOCs) using mobile monitoring around the industrial parks in the Yangtze river delta region of China[J]. Environmental Science, 2021, 42(3): 1298-1305.
- [8] Javed W, Iakovides M, Garaga R, *et al.* Source apportionment of organic pollutants in fine and coarse atmospheric particles in Doha, Qatar [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2019, 69(11): 1277-1292.
- [9] Cheng N N, Zhang C, Jing D J, *et al.* An integrated chemical mass balance and source emission inventory model for the source apportionment of PM_{2.5} in typical coastal areas[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 92: 118-128.
- [10] 周敏. 上海大气 PM_{2.5} 来源解析对比: 基于在线数据运用 3 种受体模型[J]. 环境科学, 2020, 41(5): 1997-2005.
Zhou M. Comparison of three receptor models for source apportionment of PM_{2.5} in Shanghai: using hourly resolved PM_{2.5} chemical composition data[J]. Environmental Science, 2020, 41(5): 1997-2005.
- [11] Ling Z H, He Z R, Wang Z, *et al.* Sources of methacrolein and methyl vinyl ketone and their contributions to methylglyoxal and formaldehyde at a receptor site in Pearl River Delta[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 79: 1-10.
- [12] Wang M, Chen W T, Zhang L, *et al.* Ozone pollution characteristics and sensitivity analysis using an observation-based model in Nanjing, Yangtze River Delta Region of China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 93: 13-22.
- [13] 胡崑, 王鸣, 王红丽, 等. 基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 45-54.
Hu K, Wang M, Wang H L, *et al.* Source apportionment of ambient carbonyl compounds based on a PMF and source tracer ratio method: a case based on observations in Nanjing [J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 45-54.
- [14] 刘营营, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸大气 VOCs 污染特征及其在 O₃ 生成中的作用[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3101-3110.
Liu Y Y, Wang L T, Qi M Y, *et al.* Characteristics of atmospheric VOCs and their role in O₃ generation in Handan[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3101-3110.
- [15] 陈乃华, 杨育姗, 邓以勤, 等. 海峡西岸清静岛屿秋季 VOCs 特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2020, 40(12): 4400-4409.
Chen N H, Yang Y S, Deng Y Q, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs on a clean island city along the West Coast of the Taiwan Straits [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(12): 4400-4409.
- [16] Xiong Y, 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.
- [17] 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.
- [18] 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 等. 天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 75-87.
Luo R X, Liu B S, Liang D N, *et al.* Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin Suburbs in summer[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 75-87.
- [19] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏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(12): 5316-5324.
Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu[J]. Environmental Science, 2020, 41(12): 5316-5324.
- [20] 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.
- [21] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 1-12.
Zhang Y X, An J L, Lin X, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds and health assessment of benzene series in Northern Suburb of Nanjing in winter [J]. Environmental Science, 2017, 38(1): 1-12.
- [22] 谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 等. 南京北郊黑碳气溶胶分布特征

- 及来源[J]. 环境科学, 2020, **41**(10): 4392-4401.
- Xie F, Lin Y Q, Song W H, *et al.* Distribution characteristics and source of black carbon aerosols in the northern suburbs of Nanjing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4392-4401.
- [23] 李颜君, 安兴琴, 范广洲. 北京地区大气颗粒物输送路径及潜在源分析[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(3): 915-927.
- Li Y J, An X Q, Fan G Z. Transport pathway and potential source area of atmospheric particulates in Beijing[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(3): 915-927.
- [24] 闫磊, 黄银芝, 高松, 等. 杭州湾北岸 36 种挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(3): 536-546.
- Yan L, Huang Y Z, Gao S, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of 36 volatile organic compounds on the North Coast of Hangzhou Bay [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, **33**(3): 536-546.
- [25] Cesari D, Donato A, Conte M, *et al.* Inter-comparison of source apportionment of PM₁₀ using PMF and CMB in three sites nearby an industrial area in central Italy[J]. Atmospheric Research, 2016, **182**, doi: 10.1016/j.atmosres.2016.08.003.
- [26] 孙佳宁, 谢绍东. 基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4874-4884.
- Sun J N, Xie S D. Accurate identification of ambient VOCs emission sources in an industrial park using on-line monitoring data[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4874-4884.
- [27] Uria-Tellaetxe I, Carslaw D C. Conditional bivariate probability function for source identification[J]. Environmental Modelling & Software, 2014, **59**: 1-9.
- [28] Hui L R, Ma T, Gao Z J, *et al.* Characteristics and sources of volatile organic compounds during high ozone episodes: a case study at a site in the eastern Guanzhong Plain, China [J]. Chemosphere, 2021, **265**, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129072.
- [29] Stojić A, Stojić S S, Mijić Z, *et al.* Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modeling[J]. Atmospheric Environment, 2015, **106**: 71-79.
- [30] Song M D, Li X, Yang S D, *et al.* Spatiotemporal variation, sources, and secondary transformation potential of volatile organic compounds in Xi'an, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, **21**(6): 4939-4958.
- [31] Althwaynee O F, Pokharel B, Aydda A, *et al.* Spatial identification and temporal prediction of air pollution sources using conditional bivariate probability function and time series signature [J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2021, **31**(4): 709-726.
- [32] Mahrt L, Belušić D, Acevedo O. Small-scale spatial variation of the nocturnal wind field [J]. Boundary-Layer Meteorology, 2021, **180**(2): 225-245.
- [33] Hanna S R, Chang J C. Representativeness of wind measurements on a mesoscale grid with station separations of 312 m to 10 km [J]. Boundary-Layer Meteorology, 1992, **60**(4): 309-324.
- [34] 戈燕红, 喻继超. 大气 VOCs 自动在线监测技术研究[J]. 广东化工, 2021, **48**(5): 211-216.
- Ge Y H, Yu J C. Research on automatic online monitoring technology of atmospheric volatile organic compounds [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, **48**(5): 211-216.
- [35] 谭国斌, 高伟, 黄正旭, 等. 真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2011, **39**(10): 1470-1475.
- Tan G B, Gao W, Huang Z X, *et al.* Vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, **39**(10): 1470-1475.
- [36] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [37] Gao W, Tan G B, Hong Y, *et al.* Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, **334**: 8-12.
- [38] 高蒙, 安俊琳, 杭一纤, 等. PMF 和 PCA/APCS 模型对南京北郊大气 VOCs 源解析对比研究[J]. 气象与环境学报, 2014, **30**(1): 43-50.
- Gao M, An J L, Hang Y X, *et al.* Comparison of PMF and PCA/APCS for VOCs source apportionment in north suburb of Nanjing[J]. Journal of Meteorology and Environment, 2014, **30**(1): 43-50.
- [39] 张利慧, 毋振海, 李斌, 等. 北京市城区春季大气挥发性有机物污染特征[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(3): 526-535.
- Zhang L H, Wu Z H, Li B, *et al.* Pollution characterizations of atmospheric volatile organic compounds in spring of Beijing urban area[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, **33**(3): 526-535.
- [40] 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.
- [41] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China [J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 2624-2639.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaoqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-ni, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xiao-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Julong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)