

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)

不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)

不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧婧, 胡建林 (635)

2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大环流背景分析郑庆锋, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)

基于大气成分观测网的山西省近地面O₃体积分数分布特征李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)

伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)

运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种阴世杰, 刘新罡, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)

郑州市冬夏季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晓, 张瑞芹 (689)

郑州市PM_{2.5}中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成李子涵, 董喆, 尚璐琪, 孔梓涵, 李晓, 张瑞芹 (700)

中国三大城市群PM_{2.5}浓度非线性变化分析吴舒祺, 顾杨阳, 张天岳, 赵文吉 (709)

基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)

碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)

考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)

我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)

不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)

深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)

河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)

北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)

店埠河流域地表水-地下水化学特征及其成因分析郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)

张家口地区枯水期地下水化学特征及其成因机制分析金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)

黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)

制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法彭安萍, 高虎, 张新波 (844)

水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)

富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)

壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd²⁺的吸附机制姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)

硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)

磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)

广东省高分辨率温室气体排放清单及特征卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志烟, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)

辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO₂交换及其环境调控刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)

生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N₂O和CH₄排放的影响胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)

生物炭改良盐碱地研究与应用进展魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董辰辰, 孙红文 (940)

免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析徐芝萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)

黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例李月, 罗红芬 (961)

不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)

Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制张超, 翟付杰, 单保庆 (983)

秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)

我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)

广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)

基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析潘泳兴, 陈盟, 王楠楠 (1026)

基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)

基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)

基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)

PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)

氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓琦, 蒋建东 (1080)

昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)

钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)

氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙淇, 田欣, 赵科理 (1107)

关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜峰峰, 廖柏寒 (1118)

外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)

稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)

根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)

高密度聚乙烯微塑料与氯嘧磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)

微塑料的人体富集及毒性机制研究进展包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)

机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)

微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)

水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)

基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

《环境科学》征订启事(825) 《环境科学》征稿简则(836) 信息(897, 1106, 1149)

郑州市冬夏季污染过程中大气 VOCs 污染特征、来源解析及活性分析

赖梦洁¹, 张栋², 于世杰², 宋鑫帅¹, 李晓¹, 张瑞芹^{1,2*}

(1. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学化学学院, 郑州 450001)

摘要: 为了研究挥发性有机物(VOCs)的污染特征,于2021年6月和12月在郑州市对两个污染过程中的VOCs进行了连续监测.结合气象条件,对比分析了VOCs冬夏季污染过程的污染特征、来源贡献和活性差异.结果显示,两个污染过程 $\varphi(\text{VOCs})$ 分别为 $(27.92 \pm 12.68) \times 10^{-9}$ 和 $(24.30 \pm 5.93) \times 10^{-9}$.冬季雾-霾污染过程相较于夏季O₃污染过程,VOCs体积分数变化范围更大.冬季污染过程源解析结果:工业源(27.0%)、机动车源(22.5%)、燃烧源(20.1%)、溶剂使用源(16.3%)和油气挥发源(14.1%);夏季污染过程源解析结果:机动车源(24.8%)、工业源(24.1%)、溶剂使用源(17.4%)、油气挥发源(14.2%)、燃烧源(11.2%)和植物源(8.4%).光化学烟雾产量模型结果显示,两个污染过程中夏季臭氧生成处于VOCs控制区的天数占比(66.7%)小于冬季(100.0%).二次反应活性结果显示,冬季和夏季污染过程·OH自由基反应活性(L_{OH})均值分别为 4.12 s^{-1} 和 4.76 s^{-1} .夏季污染过程臭氧生成潜势(OFP)均值 $108.36 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, L_{OH} 和OFP贡献率排名前10名物种夏季污染过程以烯烃为主.郑州市冬季污染过程的总二次有机气溶胶生成潜势(SOAFP)为 $54.38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,冬季污染过程SOAFP贡献率前10名物种中芳香烃占9个.

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 源解析; 光化学烟雾产量模型; 二次反应活性; 郑州

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0689-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202301125

Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou

LAI Meng-jie¹, ZHANG Dong², YU Shi-jie², SONG Xin-shuai¹, LI Xiao¹, ZHANG Rui-qin^{1,2*}

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to study the pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs), continuous monitoring of VOCs in two pollution processes was conducted in June and December 2021 in Zhengzhou. Combined with meteorological conditions, the pollution characteristics, source contributions, and reactivity of VOCs in winter and summer were compared and analyzed. The results showed that the volume fraction of atmospheric VOCs in two episodes were $(27.92 \pm 12.68) \times 10^{-9}$ and $(24.30 \pm 5.93) \times 10^{-9}$, respectively. The volume fraction of atmospheric VOCs in the haze pollution process in winter was larger than that in the ozone pollution process in summer. The analysis results of winter sources were as follows: industrial source (27.0%), motor vehicle source (22.5%), combustion source (20.1%), solvent use source (16.3%), and oil and gas volatilization source (14.1%). The analysis results of summer sources were as follows: motor vehicle source (24.8%), industrial source (24.1%), solvent source (17.4%), oil and gas volatilization source (14.2%), combustion source (11.2%), and plant source (8.4%). The results of the smog production model showed that the proportion of days in the synergistic control zone of VOCs during the two pollution processes in summer (66.7%) was smaller than that in winter (100.0%). The secondary reaction activity results showed that the average ·OH loss rate (L_{OH}) values in winter and summer were 4.12 s^{-1} and 4.75 s^{-1} , respectively. The average ozone formation potential (OFP) values in summer were $108.36 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The olefins were dominant in the top ten species due to L_{OH} and OFP contributions in summer. The total SOAFP values in winter in Zhengzhou were $54.38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Among the top ten species contributing to SOAFP in winter, nine were aromatic hydrocarbons.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); source resolution; smog production model; secondary reaction activity; Zhengzhou

大气环境中的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 在光照条件下,可与·OH等氧化剂发生光化学反应^[1],是二次有机气溶胶(SOA)与臭氧(O₃)重要前体物^[2,3]. SOA是大气颗粒物(PM)的重要组成部分,有研究表明,PM会对人类健康造成危害^[4,5];O₃会通过一系列的机制来影响植被,可能造成粮食作物减产^[6],且暴露于高浓度O₃环境可能会诱发哮喘^[7,8].因此,了解VOCs的污染特征、来源等,可以有效协助O₃及SOA防控治理,对保护人类健康有重大意义.

VOCs是自然过程和人类活动共同作用的结果,其污染现状有明显的地区性差异^[9,10].我国VOCs污

染与人为活动密切相关^[11],目前国内有大量对于VOCs污染情况的研究,多围绕VOCs污染特征、来源和活性分析.Zhou等^[12]在西北地区对VOCs的污染特征研究发现,大气含氧VOCs(OVOCs)含量较高,芳香烃含量较低.Zhang等^[13]在新乡的研究指出,苯和甲苯对SOA生成潜势(SOAFP)的贡献率最大,甲醛对自由基贡献最大.Cao等^[14]研究发现,南方大部分地区的O₃和SOA对BVOCs表现出较高的敏感性.Feng

收稿日期: 2023-01-19; 修订日期: 2023-04-21

基金项目: 郑州市PM_{2.5}与O₃协同控制监测项目(20220347A);国家重点研发计划项目(2017YFC0212403)

作者简介: 赖梦洁(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气VOCs特征分析, E-mail: laimengjie1998@163.com

* 通信作者, E-mail: rqzhang@zhu.edu.cn

等^[15]以及连世泽等^[16]的研究中对 VOCs 进行了来源解析,结果均显示,VOCs 的主要来源有汽车尾气排放、燃料挥发和居民日常生活排放。Xu 等^[17]对长三角的 VOCs 来源研究显示,夏季 VOCs 生物排放的来源贡献大大增强;而冬季季节,大气 VOCs 污染程度受锅炉取暖来源的影响很大。而周毕安等^[18]在北京研究了 VOCs 的二次反应活性,结果显示 OFP 主要贡献组分是 OVOCs、烯烃和芳香烃,SOAFP 主要贡献组分是芳香烃。

郑州是河南省省会,占地面积 7 507 km²(<http://www.stats.gov.cn/>),地处中原城市群,是中国中部雾霾污染最严重的城市之一^[19]。近些年郑州政府针对大气污染出台一系列法律法规,PM_{2.5} 的年平均浓度继续下降,而 O₃ 污染却呈现上升趋势。为了对比郑州市冬季与夏季重污染过程的 VOCs 污染特征,本研究于 2021 年夏季(6 月 4~18 日)和冬季(12 月 4~18 日)进行了 VOCs 连续在线监测,并分析了 VOCs 的来源及氧化性,以期对郑州市 PM_{2.5} 与 O₃ 的协同管控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验地点及采样方案

郑州市属于典型的北温带大陆性季风气候,冬冷夏热,冬夏季气象条件对比明显。监测地点位于郑州市环境保护中心站(113.61°E,34.75°N),地处河南省郑州市中原区。采样点周边分布有学校、医院、居民住宅以及商业中心,交通情况相对复杂,人员流动量大,市区工业企业较少,因此该监测地点能够反映郑州市主城区的大气污染情况。

本研究使用中国武汉天虹公司的 TH-PKU 300b 在线气相色谱仪,监测 111 种 VOCs,其中 29 种烷烃、11 种烯烃、17 种芳香烃、35 种卤代烃、17 种 OVOCs、1 种炔烃(乙炔)和 1 种硫化物(CS₂) (冬季 CS₂ 数据因完整率不足已剔除),采样时间分辨率为 1h。该仪器包含超低温预浓缩、气相色谱和质谱联用三部分。主要分析过程为:样品先泵入预浓缩系统,在过滤器的作用下去除样品中的颗粒物,再利用收集管去除样品中的水和 CO₂,得到的 VOCs 样品再进入 GC 系统进行分析,主要仪器原理见文献^[20]。为了使监测数据的有效性和可靠性得到保证,每周对仪器进行维护。对仪器监测的数据,根据方法检出限进行质量控制。使用外部和内部标准方法分别量化 C2~C5 和 C5~C12。使用 PAMs 标准气体、TO-15 校准标准和 4 种内部标准(包括溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5 和溴氟苯)绘制了 5 种浓度[(0.4~8)×10⁻⁹]的标准曲线。此外,每日 00:00 仪器输入 4×10⁻⁹ 的 PAMs+TO-15 标

准气体以校准数据并检查稳定性。校准曲线的测定系数(R²)大部分高于 0.99,每个物种的方法检出限(MDL)范围为 0.004~0.36 μg·m⁻³。

在监测点同时观测气象参数(温度、相对湿度、大气压力、风向和风速)和痕量气体(CO、O₃、NO、NO_x和 SO₂)以及颗粒物(PM_{2.5}和 PM₁₀)。

1.2 VOCs 源解析

本研究使用正定矩阵因子分解模型(PMF)对 VOCs 进行来源解析,该模型是芬兰赫尔辛基大学的 Paatero 教授提出并开发的 5.0 版^[21],它将特定的环境样本数据矩阵分解为两个矩阵,并通过最小化函数 Q 得出因子贡献(g)和因子分布(f),计算公式如下:

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

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

式中, X_{ij} 表示 i 个样品中第 j 组分的浓度; g_{ik} 表示第 k 个源对 i 样品的贡献; f_{kj} 表示第 k 个排放源中 j 组分的含量; e_{ij} 表示 i 个样品中第 j 组分的残差。 p 表示污染源的数量, Q 表示实际值与解析结果之间的差值。解析过程得到的目标函数 Q 值需要趋于最小。

在源解析前,对平均浓度低于最低检出限的 VOCs 物种进行剔除,浓度在检出限之下的物种替换为方法检出限的一半,不确定度通过以下等式计算:

$$\text{Unc} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (3)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{EF} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (4)$$

式中,MDL 表示单个 VOC 物种的方法检出限。由测量精度可得单个 VOC 物种的 EF(误差因子)。

选取物种参与模型计算方法如下:信噪比(S/N)小于 0.5 则剔除;信噪比(S/N)介于 0.5 和 1 之间,模型设置为“week”;信噪比(S/N)大于 1 则直接放入模型进行计算^[22]。同时残差较大的物种也进行剔除。本研究冬季选取 34 个物种,夏季选取 30 个物种参与模型运算。

1.3 光化学烟雾产量模型(SPM)

光化学烟雾产量模型(SPM)是一种基于观测的计算光化学反应活性的模型,可用于确定 O₃ 形成是受 VOCs 或 NO_x 控制。本研究采用 Blanchard 等^[23]优化的对预测 O₃ 敏感性更准确的 SPM 模型及其对应系数进行计算,公式如下:

$$\text{SP}(t) = \text{O}_3(t) + \text{DO}_3(t) - \text{O}_3(0) + \text{NO}(i) - \text{NO}(t) \quad (5)$$

$$\text{SP}_{\max} = \beta [\text{NO}_x(i)]^\alpha \quad (6)$$

$$E(t) = \frac{SP(t)}{SP_{\max}} = \frac{O_3(t) + DO_3(t) - O_3(0) + NO(i) - NO(t)}{\beta [NO_x(i)]^\alpha} \quad (7)$$

式中, $SP(t)$ 表示 t 时刻光化学烟雾产量, $O_3(t)$ 表示 t 时刻 O_3 浓度, $DO_3(t)$ 表示累计的 O_3 沉积损失, $O_3(0)$ 表示环境 O_3 背景浓度, $NO(i)$ 和 $NO(t)$ 分别表示 NO 的累计浓度和 t 时刻浓度, $NO_x(i)$ 为 NO_x 的累计浓度, 以上单位均为 10^{-9} . 经验参数 α 和 β 取 2/3 和 $19^{[24]}$. $E(t)$ 表示光化学反应程度参数.

基于以上公式计算 $E(t)$ 时: O_3 生成处于 VOCs 控制区时 $E(t)$ 值小于 0.6, 处于 NO_x 控制区时 $E(t)$ 值大于 0.9, 处于 VOCs 与 NO_x 协同过渡区则 $E(t)$ 值介于 0.6~0.9 之间.

1.4 VOCs 活性分析

1.4.1 $\cdot OH$ 消耗速率 ($L_{\cdot OH}$)

VOCs 通常与 $\cdot OH$ 发生初始反应, $\cdot OH$ 损失率 ($L_{\cdot OH}$) 估算了初始 RO_2 自由基的形成速率, 并应用于 VOCs 物种的化学活性的计算, 公式如下:

$$L_{\cdot OH} = [VOC]_i \times K_i^{\cdot OH} \quad (8)$$

式中, $[VOC]_i$ 表示 VOC 物种 i 的浓度, K 表示反应常数^[25,26].

1.4.2 臭氧生成潜势 (OFP)

OFP 可明确在 O_3 生成过程中某地 VOCs 的贡献. OFP 的计算是通过 VOCs 物种的浓度乘以最大增量反应性 (MIR) 得到的, 公式如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOCs]_i \quad (9)$$

式中采用 Zhang 等^[27] 研究的 MIR 系数.

1.4.3 二次有机气溶胶生成潜势 (SOAFP)

SOAFP 可以评估 VOCs 物种对 SOA 生成的贡献, 计算公式如下:

$$VOC_{st} = VOC_{so} \times [1 - F_{VOCr}] \quad (10)$$

$$SOAFP = VOC_{st} \times FAC \quad (11)$$

式中, VOC_{so} 和 VOC_{st} 分别表示 VOCs 物种氧化前后的浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$); FAC 表示气溶胶生成系数 (%); F_{VOCr} 表示 VOCs 物种参与反应的百分数 (%). F_{VOCr} 及 FAC 值来自 Grosjean^[28] 的研究.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染特征与气象条件

图 1 显示了监测过程中 VOCs 种类、痕量气体 (O_3 、 NO_x 、 SO_2 、 CO)、颗粒物 ($PM_{2.5}$ 、 PM_{10}) 和气象参数 (温度、相对湿度) 的时间序列, 其中阴影部分代表污染日. 对冬夏季监测期间空气污染程度的评估依照《环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (试行)》(HJ

633-2012).

冬季 12 月 9~11 日为污染日, 其中 2 d 为中度污染, 1 d 为重度污染, 期间平均风速为 $1.13 m \cdot s^{-1}$, 平均温度为 $9.0^\circ C$, 平均相对湿度为 42.4%, $\rho(PM_{2.5})$ 均值为 $69.48 \mu g \cdot m^{-3}$; 夏季 6 月 5~12 日为污染日, 其中 3 d 为轻度污染, 2 d 中度污染, 1 d 为重度污染, 期间平均风速为 $1.90 m \cdot s^{-1}$, 平均温度为 $28.1^\circ C$, 平均相对湿度为 65.7%, $\rho(O_3)$ 均值为 $113.29 \mu g \cdot m^{-3}$. 夏季污染过程比冬季污染过程平均温度高 $19.9^\circ C$, 更高的温度更有利于光化学反应的发生, 因此夏季光化学污染较为严重. 夏季污染段风速较冬季更高, 污染物的扩散条件比冬季更好, 冬季主要为颗粒物污染, 不利的扩散条件导致冬季污染时段内污染物更容易积累.

进一步分析两个污染过程中 VOCs 的浓度特征, 如表 1 所示. 冬季污染过程总挥发性有机物 (total VOCs, TVOCs) 中, 烷烃 (14.89×10^{-9}) 贡献率最大, 为 53.3%, 其次是卤代烃 (4.95×10^{-9}), 贡献率为 17.7%, 芳香烃 (3.44×10^{-9})、烯烃 (2.49×10^{-9}) 和 OVOCs (2.07×10^{-9}) 的贡献率略低, 炔烃 (0.08×10^{-9}) 贡献率最低. 夏季污染过程 TVOCs 中, 烷烃 (10.31×10^{-9}) 贡献率最大, 贡献率为 42.4%, 其次是卤代烃 (5.07×10^{-9}), 贡献率为 20.9%, OVOCs (3.83×10^{-9})、烯烃 (1.95×10^{-9})、炔烃 (1.48×10^{-9}) 和芳香烃 (1.45×10^{-9}) 的贡献率略低, 硫化物 (0.21×10^{-9}) 贡献率最低.

冬季污染过程中, VOCs 体积分数污染日较污染前上升约 50%, 污染后回落至与污染前相当的水平; 夏季 VOCs 体积分数污染日较污染前上升 10% 左右. 夏季污染过程 VOCs 与冬季相比变化幅度较小. 冬夏烷烃贡献率都最高, 说明烷烃是郑州市 VOCs 的重要组成部分. 冬季芳香烃贡献率显著高于夏季, 炔烃却显著低于夏季.

2.2 VOC 来源解析

用 PMF 受体模型对 VOCs 进行来源解析, 如图 2 所示, 冬季污染过程确定 6 个因子, 夏季污染过程确定 7 个因子.

冬季污染过程解析结果如下: 因子 1 中, 主要贡献物种为苯系物, 其次 C3~C5 烷烃和乙炔的贡献也较高, 乙炔是燃烧的标志性物种^[29], 在机动车的尾气中, 乙烷、乙烯等物种的排放较为显著^[30,31], 汽油车排放中会大量释放丙烯和乙炔^[32]. 因此, 因子 1 定义为机动车排放.

因子 2 中, 卤代烃贡献率最大, 1,2-二氯乙烷和 1,2-二氯丙烷常用于树脂、橡胶行业的溶剂, 二氯甲烷常用作实验室气相色谱萃取液, 是溶剂使用示踪物^[33]. 因此, 因子 2 定义为溶剂使用.

因子 3 中, 主要贡献物质为 C2~C4 低碳烷烃、乙

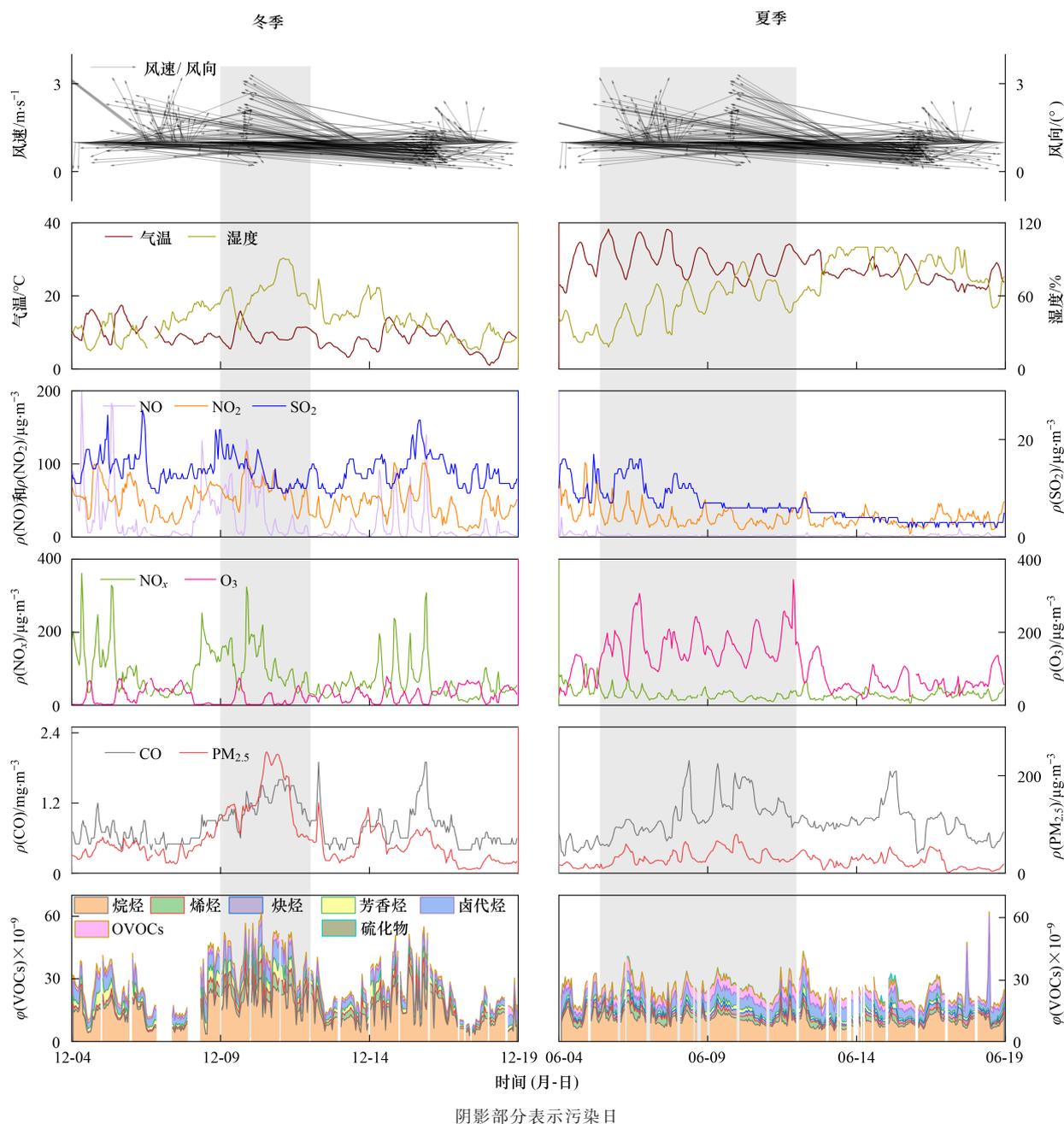


图1 VOCs与痕量气体(O_3 、 NO_x 、 SO_2 、CO)、颗粒物($PM_{2.5}$ 、 PM_{10})和气象参数(风向、风速、温度、相对湿度)时间序列
 Fig. 1 Time series of VOCs and trace gases (O_3 , NO_x , SO_2 , and CO), particulate matter ($PM_{2.5}$, and PM_{10}), and meteorological parameters (wind direction, wind speed, temperature, and relative humidity)

烯、丙烯和苯,乙炔和丙烯是不完全燃烧的产物,煤炭燃烧会产生苯和甲苯等芳香烃和低碳烷烃^[29].因此,因子3定义为燃烧源.

因子4中,苯系物和卤代烃贡献率较大,其次还有C4~C5烷烃以及乙烯和丙烯,因子6中,苯系物贡献率最大,其次还有乙炔和C6烷烃贡献较大.苯和甲苯是重要的工业排放源^[34,35],1,2-二氯乙烷常用于黏合剂^[36].二氯甲烷常用作冷冻剂,3-甲基戊烷、正己烷等常用于有机合成^[37].因此,因子4和因子6被定义为工业排放.

因子5中主要贡献物种为C3~C6烷烃和甲基叔

丁基醚(MTBE),戊烷是汽油挥发的示踪物,丁烷和丙烷是天然气的主要成分^[38],丁烷与燃料挥发有关,正己烷是柴油挥发的示踪物^[39],MTBE是汽油的添加剂^[40].因此,因子5定义为油气挥发.

夏季污染过程解析结果如下:因子1中,主要贡献物种为C2~C5烷烃、乙炔、芳香烃和卤代烃,与冬季源解析得到的因子4(工业排放一)结果相似.因此,因子1定义为工业排放.

因子2中,贡献率较大的物种有氯甲烷、1,2-二氯乙烷、丙酮和丙烯;因子3中,主要贡献物种有芳香烃、正辛烷和1,2-二氯乙烷.油墨稀释过程会排

表 1 冬夏季污染过程 VOCs 体积分数和变化范围 $\times 10^{-9}$ Table 1 Volume fraction and variation range of VOCs in pollution processes in winter and summer $\times 10^{-9}$

物种	冬季污染过程							
	污染前		污染中		污染后		全过程	
	范围	平均值 \pm 标准差						
烷烃	3.51~25.28	13.01 \pm 6.22	7.92~31.02	20.59 \pm 5.78	2.60~35.89	13.51 \pm 7.26	2.60~35.89	14.89 \pm 7.29
烯烃	0.12~5.43	1.58 \pm 1.38	0.35~9.00	4.22 \pm 2.52	0.06~7.95	2.28 \pm 1.70	0.06~9.00	2.49 \pm 2.06
炔烃	0.02~0.84	0.09 \pm 0.10	0.02~0.25	0.10 \pm 0.05	0.02~0.23	0.06 \pm 0.05	0.02~0.84	0.08 \pm 0.07
芳香烃	1.19~13.19	3.63 \pm 2.02	2.02~8.71	5.34 \pm 1.78	0.68~8.48	2.49 \pm 1.51	0.68~13.19	3.44 \pm 2.05
卤代烃	2.23~22.95	5.65 \pm 2.79	2.86~11.79	6.86 \pm 2.27	1.25~11.58	3.67 \pm 1.64	1.25~22.95	4.95 \pm 2.54
OVOCs	0.69~8.31	2.05 \pm 0.99	1.96~4.55	3.16 \pm 0.60	0.31~5.77	1.61 \pm 0.87	0.31~8.31	2.07 \pm 1.05
硫化物	—	—	—	—	—	—	—	—
TVOC	10.05~61.73	26.01 \pm 11.33	17.33~62.05	40.27 \pm 10.64	5.94~54.99	23.62 \pm 10.71	5.94~62.05	27.92 \pm 12.68
物种	夏季污染过程							
	污染前		污染中		污染后		全过程	
	范围	平均值 \pm 标准差						
烷烃	6.19~16.98	11.05 \pm 3.87	5.51~19.55	10.98 \pm 3.00	5.09~16.50	9.25 \pm 2.38	5.09~19.55	10.31 \pm 2.96
烯烃	1.03~3.05	2.02 \pm 0.58	0.65~6.00	2.17 \pm 1.03	0.51~3.77	1.63 \pm 0.62	0.51~6.00	1.95 \pm 0.90
炔烃	0.54~1.58	1.01 \pm 0.31	0.54~2.78	1.45 \pm 0.51	0.61~4.06	1.62 \pm 0.68	0.54~4.06	1.48 \pm 0.59
芳香烃	0.72~1.81	1.24 \pm 0.39	0.68~4.90	1.55 \pm 0.73	0.64~2.94	1.36 \pm 0.53	0.64~4.90	1.45 \pm 0.65
卤代烃	2.30~11.22	4.29 \pm 2.68	1.93~12.06	5.00 \pm 1.51	2.12~44.76	5.30 \pm 4.92	1.93~44.76	5.07 \pm 3.34
OVOCs	2.50~3.75	3.06 \pm 0.32	2.77~7.16	4.50 \pm 0.95	1.71~6.69	3.03 \pm 0.96	1.71~7.16	3.83 \pm 1.18
硫化物	0.02~0.16	0.05 \pm 0.05	0.02~0.98	0.15 \pm 0.16	0.02~4.71	0.32 \pm 0.79	0.02~4.71	0.21 \pm 0.51
TVOC	14.50~30.94	22.72 \pm 5.93	15.52~43.32	25.79 \pm 5.41	14.29~62.11	22.52 \pm 6.10	14.29~62.11	24.30 \pm 5.93

放甲苯^[41], 氯甲烷在异丁橡胶生产中做溶剂, 1, 2-二氯乙烷与涂料、粘合剂等溶剂使用有关^[42], 丙烯和丙酮也是工业中常用的溶剂. 因此, 因子 2 和因子 3 定义为溶剂使用.

因子 4 中, 贡献最大的是植物排放的标志性物种异戊二烯^[43], 占比达到 85.74%. 因此, 因子 4 定义为植物排放.

因子 5 中, C2~C5 低碳烷烃、丙烯、甲基环己烷和正庚烷的贡献率较高. C2~C5 烷烃是车辆排放的典型示踪物, 丙烯是汽油车的标志性物种^[31]. 因此, 因子 5 定义为机动车排放.

因子 6 中, 乙烯、丙烯、乙炔、苯和甲苯贡献率高, 煤炭燃烧会产生乙炔、丙烯、苯和甲苯等芳香烃^[29, 44], 生物质燃烧的代表物有氯甲烷, 同时也会释放产生大量乙烯和乙烷^[45]. 因此, 因子 6 定义为燃烧排放.

因子 7 中, C5~C7 和 MTBE 贡献率较高, 戊烷是汽油挥发的示踪物^[29, 38]. 3-甲基戊烷是汽油挥发的示踪物^[41], MTBE 是汽油的添加剂^[40]. 因此, 因子 7 定义为油气挥发.

冬季污染过程解析出的因子合并为 5 个来源, 分别是工业源 (27.0%)、机动车源 (22.5%)、燃烧源 (20.1%)、溶剂使用源 (16.3%) 和油气挥发源 (14.1%). 夏季污染过程解析出的因子合并为 6 个来源, 分别是机动车源 (24.8%)、工业源 (24.1%)、溶

剂使用源 (17.4%)、油气挥发源 (14.2%)、燃烧源 (11.2%) 和植物源 (8.4%). 由图 3 可知, 冬夏季污染过程的工业源和机动车源占比都较高, 与监测点位周边复杂的交通情况有关. 其中冬季燃烧源较夏季占比有所增加, 可能是冬季供暖导致的煤炭燃烧增加; 冬季较夏季机动车排放源略有降低, 可能与车辆限行有关.

2.3 基于 SPM 模型的臭氧生成敏感性分析

通过 SPM 模型计算得出的结果对光化学烟雾产量 $SP(t)$ 进行分析, 结果如图 4 所示. 郑州市冬季和夏季污染过程白天期间, O_3 与光化学烟雾 SP 均呈现明显的正相关关系, 光化学烟雾产量 $SP(t)$ 与 O_3 一同增长, 由此可知, 光化学产生的 O_3 在白天趋向于累积. 与此同时夏季污染过程光化学烟雾 $SP(t)$ 峰值与 O_3 浓度都显著大于冬季污染过程, 究其原因夏季光更强, 强光催化下光化学反应要明显比冬季更为活跃. 郑州市冬夏季污染过程 NO_2 浓度与光化学烟雾产量 $SP(t)$ 的关系显示, 郑州市冬季和夏季污染过程白天时段的光化学烟雾产量 SP 都随 NO_x 浓度的降低而升高, 呈现出明显的负相关关系. 这说明郑州市的 NO_x 浓度与光化学烟雾产量 $SP(t)$ 也直接相关.

基于冬夏季污染过程每天的光化学反应程度 $E(t)$, 进一步分析郑州市冬夏季 O_3 生成敏感性差异. 如图 5 所示, 冬季 $E(t)$ 值分布均在 0.6 以下, 夏季污染过程 $E(t)$ 值大部分分布在 0.6 以下. 冬季污染过程

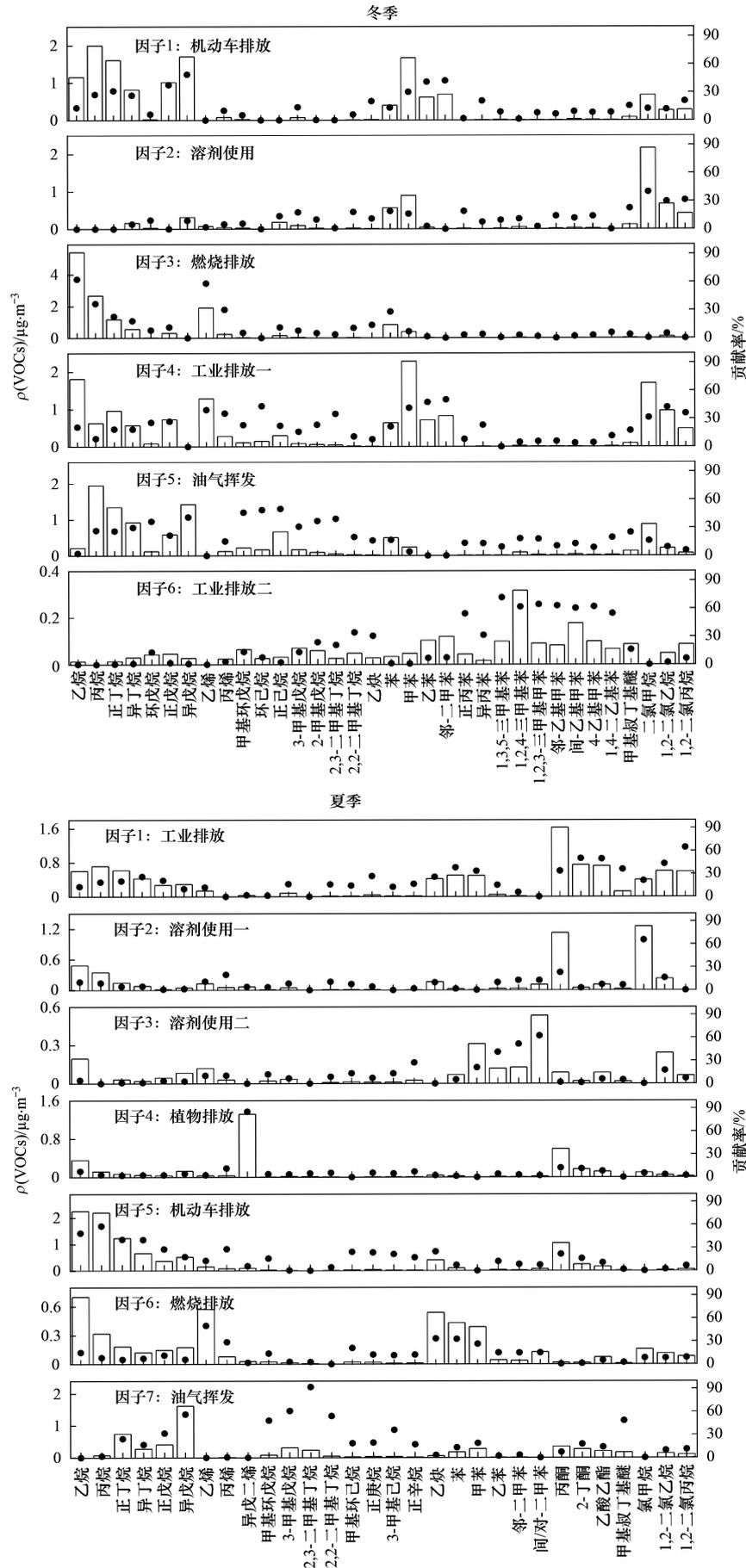


图2 冬夏季污染过程各因子VOCs浓度及各因子的贡献率

Fig. 2 VOCs concentration of each factor in winter and summer pollution processes and its contribution rate

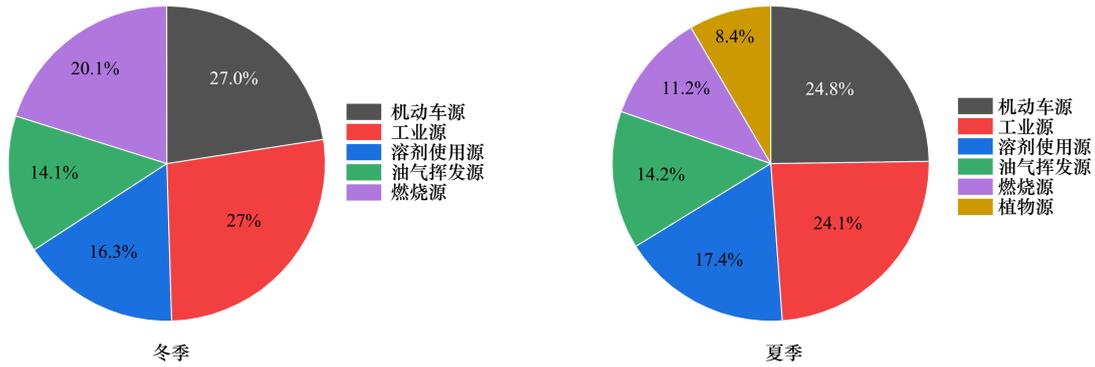


图3 冬夏季污染过程各类污染源 VOCs 贡献率

Fig. 3 Contribution rate of VOCs from various pollution sources in winter and summer pollution processes

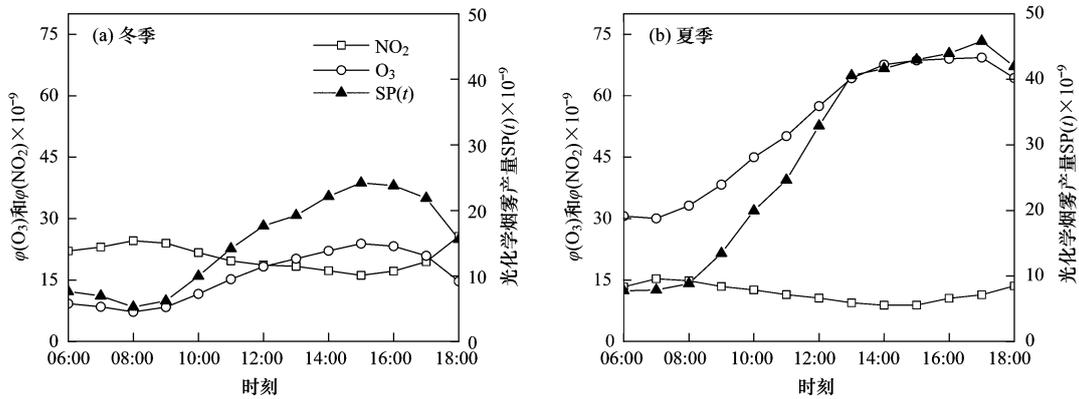


图4 郑州市 O₃/NO₂ 体积分数与光化学烟雾产量 SP 相关关系拟合

Fig. 4 Fitting correlation between O₃/NO₂ volume fraction and photochemical smog production in Zhengzhou

有 15 d 处于 VOCs 控制区, 夏季污染过程有 10 d 处于 VOCs 控制区, 有 5d 属于 VOCs 与 NO_x 协同控制区. 两个污染过程 VOCs 控制的比例冬季 (100%) > 夏季 (66.7%). 由结果可知, 冬季污染过程全部处于 VOCs 控制区, 夏季污染过程协同控制区的比例略有增高. 对郑州市 O₃ 污染防控采取的措施, 冬季应主要围绕 VOCs 的减排, 夏季应在对 VOCs 减排控制的同时辅以 NO_x 协同控制.

2.4 VOCs 活性分析

表 2 总结了采样点体积分数排名前 10 的 VOCs 物种和 L_{OH}、OFP 和 SOAFP 贡献率排名前 10 的 VOCs 物种. 从图 1 的时间序列可知, 夏季污染过程 PM_{2.5} 浓度较低, O₃ 浓度较高, 污染段属于 O₃ 污染; 冬季污染过程 PM_{2.5} 浓度高, 污染段属于雾-霾污染. 因此, 针对不同的污染, 对夏季污染过程的 OFP 及冬季污染过程的 SOAFP 进行主要分析.

2.4.1 ·OH 消耗速率 (L_{OH})

如表 3 所示, 夏季和冬季污染过程的 L_{OH} 均值分别 4.76 s⁻¹ 和 4.12 s⁻¹. 夏季污染过程 L_{OH} 烯炔 (3.02 s⁻¹) 起主导作用, 贡献率为 63.49%, 其次是芳香烃 (0.72 s⁻¹) 和烷炔 (0.59 s⁻¹), 贡献率分别为 15.16% 和 12.57%; 冬季污染过程 L_{OH} 的贡献率中芳香烃 (1.52 s⁻¹) 和烯炔 (1.34 s⁻¹) 起主导作用, 贡献率分别为 36.92% 和 32.49%, 其次是烷炔 (0.95 s⁻¹), 贡献率为 23.07%.

2.4.2 夏季污染过程 O₃ 生成潜势 (OFP)

如图 6 所示, 郑州市夏季 VOCs 污染过程的总 SOAFP 为 108.36 μg·m⁻³, 烯炔 (40.43 μg·m⁻³) 起主导作用, 贡献率为 37.31%, 其次是芳香烃 (29.92 μg·m⁻³) 和烷炔 (23.19 μg·m⁻³), 贡献率分别为

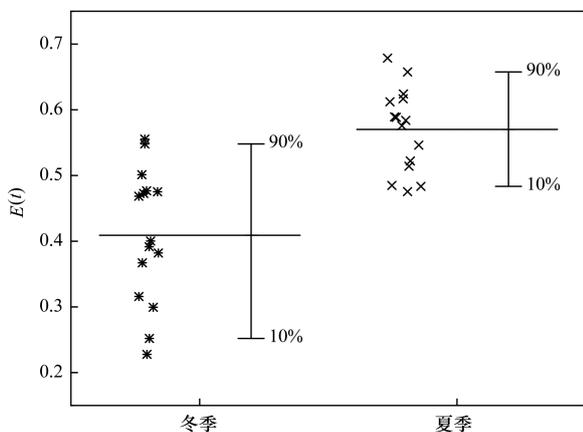


图5 郑州市污染过程冬夏季 E(t) 分布

Fig. 5 Distribution of E(t) in winter and summer in pollution processes in Zhengzhou

表2 冬夏季污染过程 VOCs 体积分数前 10 物种及 L_{OH} 、OFP 和 SOAFP 贡献率排名前 10 物种
Table 2 Top ten species in VOCs volume fraction and the top ten species in L_{OH} , OFP, and SOAFP contribution in winter and summer pollution processes

季节	排名	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	物种	L_{OH}/s^{-1}	物种	SOAFP/ $\mu g \cdot m^{-3}$
冬季	1	乙烷	6.20 \pm 3.22	丙烯	0.53	甲苯	25.66
	2	丙烷	3.81 \pm 1.75	甲苯	0.35	乙苯	7.12
	3	乙烯	2.65 \pm 1.70	反-2-戊烯	0.35	邻-二甲苯	6.22
	4	正丁烷	2.01 \pm 0.98	苯乙烯	0.28	苯	5.61
	5	二氯甲烷	1.52 \pm 1.04	异戊二烯	0.22	间乙基甲苯	1.71
	6	甲苯	1.41 \pm 1.03	邻-二甲苯	0.22	邻乙基甲苯	1.30
	7	异丁烷	1.20 \pm 0.58	正丁烷	0.21	异丙苯	1.01
	8	异戊烷	1.12 \pm 0.66	丙烷	0.19	甲基环己烷	0.91
	9	丙酮	0.94 \pm 0.53	正戊烷	0.15	1,4-二乙基苯	0.86
	10	三氯甲烷	0.92 \pm 0.73	1,2,4-三甲基苯	0.15	1,3-二乙基苯	0.79
季节	排名	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	物种	L_{OH}/s^{-1}	物种	OFP/ $\mu g \cdot m^{-3}$
夏季	1	乙烷	3.60 \pm 1.05	异戊二烯	2.46	异戊二烯	17.85
	2	丙烷	2.07 \pm 0.99	间/对-二甲苯	0.21	乙烯	10.68
	3	丙酮	1.95 \pm 0.58	丙烯	0.19	间/对-二甲苯	9.20
	4	二氯甲烷	1.74 \pm 3.11	反-2-戊烯	0.14	甲苯	6.74
	5	乙炔	1.48 \pm 0.59	正丁烷	0.13	异戊烷	4.71
	6	正丁烷	1.26 \pm 0.49	丙烷	0.10	正丁烷	3.76
	7	异戊烷	1.01 \pm 0.61	甲苯	0.10	丙烯	3.46
	8	乙烯	0.95 \pm 0.49	丙烯醛	0.10	2-丁酮	2.31
	9	氯甲烷	0.88 \pm 0.61	1-己烯	0.09	异丁烷	2.23
	10	异丁烷	0.70 \pm 0.36	1,3,5-三甲基苯	0.09	1,3,5-三甲基苯	2.20

表3 冬夏季污染过程 VOCs 各组分的 L_{OH}

Table 3 The L_{OH} of VOCs in winter and summer pollution processes

物种	L_{OH}/s^{-1}	
	夏季	冬季
烷烃	0.60	0.95
烯烃	3.02	1.34
芳香烃	0.72	1.52
卤代烃	0.05	0.13
OVOCs	0.29	0.17
硫化物	0.03	—
炔烃	0.05	0.01
总计	4.76	4.12

27.61% 和 21.41%。结合贡献率排名前 10 物种可知 (表 2), 夏季污染过程排名前 10 的物种中, 烷烃占大多数; L_{OH} 贡献率排名前 10 物种中大多数为烯烃, 其中异戊二烯对 L_{OH} 的贡献率高达 51.79%。烷烃虽然在夏季污染过程中浓度最高, 但从 L_{OH} 和 OFP 结果来看, 其化学反应活性却较小。烯烃在夏季污染过程中对 L_{OH} 和 OFP 的贡献都最大。因此, 减少郑州夏季大气污染的关键是控制烯烃排放的浓度。

2.4.3 二次有机气溶胶生成潜势 (SOAFP)

在线监测得到的 VOCs 物种中, 具有 SOAFP 的烷烃类、烯烃类和芳香烃类分别有 11 种、1 种和 16 种, 共 28 种。郑州市冬季污染过程 VOCs 污染的总 SOAFP 为 $54.38 \mu g \cdot m^{-3}$, SOAFP 贡献率排名前 10 物种

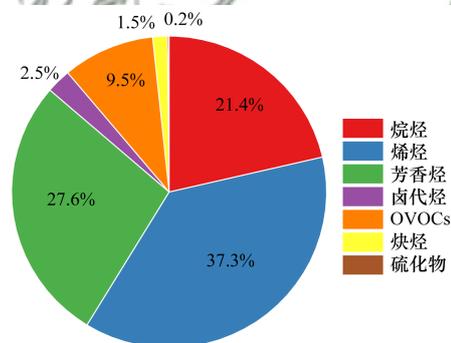


图6 夏季污染过程各 VOCs 物种 OFP 贡献率

Fig. 6 Contribution rate of OFP of VOCs in summer pollution process

中芳香烃占 9 个, 其中前 4 种芳香烃贡献率为 82.03%, 甲苯单个物质贡献率为 47.2%。

如表 4 所示, 冬季污染过程中, SOAFP 在污染前为 $52.71 \mu g \cdot m^{-3}$, 在雾-霾污染过程中为 $94.57 \mu g \cdot m^{-3}$, 在污染后为 $35.99 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别占对应时段测得 $PM_{2.5}$ 的 97.2%、62.7% 和 74.3%, 表明研究时段的雾-霾污染主要由 SOA 形成驱动。

进一步分析冬季污染过程 SOAFP 贡献率排名前 4 的物种, 苯、甲苯、乙苯和邻-二甲苯的 SOAFP 结果如图 7 所示, 甲苯对 SOAFP 的贡献最大, 在污染前、污染中和污染后的 SOAFP 分别为 25.4、41.16 和 $17.78 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别占总量的 48.4%、43.5% 和 49.4%。污染后的 SOAFP 对比污染中期下降了一半。

表 4 冬季污染过程 VOCs 各组分 SOAFP 值和 PM_{2.5} 浓度
Table 4 SOAFP values and PM_{2.5} concentration of VOCs species in winter pollution process

物种	SOAFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		
	污染前	污染中	污染后
烷烃	2.30	5.73	2.08
烯烃	0.24	0.53	0.16
芳香烃	48.66	88.31	33.75
总计	51.20	94.57	35.99
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	52.71	150.79	48.45

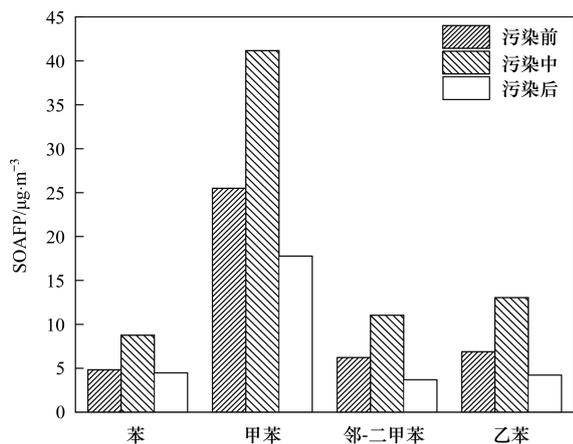


图 7 郑州市冬季重点贡献物种污染前、中、后的 SOAFP

Fig. 7 SOAFP of key contributing species before, during, and after pollution in winter in Zhengzhou

可以得出结论,芳烃是郑州市 SOA 的主要贡献者,冬季排放的芳香烃应得到最大的控制,以应对冬季的雾-霾污染。

3 结论

(1) 监测期间,冬季污染前、污染中和污染后 $\varphi(\text{VOCs})$ 均值分别为 $(26.01 \pm 11.33) \times 10^{-9}$ 、 $(40.27 \pm 10.64) \times 10^{-9}$ 和 $(23.62 \pm 10.71) \times 10^{-9}$; 夏季污染前、污染中和污染后的 $\varphi(\text{VOCs})$ 均值分别为 $(22.72 \pm 5.93) \times 10^{-9}$ 、 $(25.79 \pm 5.41) \times 10^{-9}$ 和 $(22.52 \pm 10.71) \times 10^{-9}$ 。夏季污染过程的气象条件更有利于光化学反应的发生,而冬季污染过程的气象条件更不利于污染物的扩散。

(2) 源解析模型结果显示,冬季污染过程 VOCs 有 5 个来源,分别是工业源(27.0%)、机动车源(22.5%)、燃烧源(20.1%)、溶剂使用源(16.3%)和油气挥发源(14.1%)。夏季污染过程 VOCs 有 6 个来源,分别是机动车源(24.8%)、工业源(24.1%)、溶剂使用源(17.4%)、油气挥发源(14.2%)、燃烧源(11.2%)和植物源(8.4%)。

(3) O_3 生成敏感性分析显示, O_3 与光化学烟雾产量 SP 呈正相关关系, NO_2 光化学烟雾产量 SP 呈负相

关关系。VOCs 控制的比例夏季污染过程(100.0%) > 冬季污染过程(66.7%)。对郑州市 O_3 污染防控,冬季主要控制 VOCs 排放,夏季在 VOCs 减排控制的同时辅以 NO_x 协同控制。

(4) 冬季和夏季污染过程的 L_{OH} 均值分别为 4.12 s^{-1} 和 4.76 s^{-1} 。夏季污染过程 OFP 均值为 $108.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, L_{OH} 和 OFP 贡献率前 10 名物种以烯烃为主。冬季污染过程 SOAFP 贡献率前 10 名物种以芳香烃为主。郑州夏季 O_3 污染防控需要优先控制烯烃的浓度,冬季雾-霾污染防控需要优先控制芳香烃的浓度。

参考文献:

- [1] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, **326** (5959): 1525-1529.
- [2] Campbell S J, Stevanovic S, Miljevic B, *et al.* Quantification of particle-bound organic radicals in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (12): 6729-6737.
- [3] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [4] Hart J E, Liao X M, Hong B L, *et al.* The association of long-term exposure to $\text{PM}_{2.5}$ on all-cause mortality in the Nurses' Health Study and the impact of measurement-error correction [J]. *Environmental Health*, 2015, **14**(1), doi: 10.1186/s12940-015-0027-6.
- [5] Paul S, Bari M A. Elucidating sources of VOCs in the Capital Region of New York State: implications to secondary transformation and public health exposure [J]. *Chemosphere*, 2022, 299, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134407.
- [6] Feng Z Z, Hu E Z, Wang X K, *et al.* Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **199**: 42-48.
- [7] Brauer M, Freedman G, Frostad J, *et al.* Ambient air pollution exposure estimation for the global burden of disease 2013 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 79-88.
- [8] Alexis N E, Carlsten C. Interplay of air pollution and asthma immunopathogenesis: a focused review of diesel exhaust and ozone [J]. *International Immunopharmacology*, 2014, **23**(1): 347-355.
- [9] 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.
- [10] Chen Y J, Su W J, Xing C Z, *et al.* Kilometer-level glyoxal retrieval via satellite for anthropogenic volatile organic compound emission source and secondary organic aerosol formation identification [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2022, **270**, doi: 10.1016/j.rse.2021.112852.
- [11] Wang S Y, Zhao Y L, Han Y, *et al.* Spatiotemporal variation, source and secondary transformation potential of volatile organic compounds (VOCs) during the winter days in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119203.
- [12] Zhou X, Li Z Q, Zhang T J, *et al.* Multisize particulate matter and volatile organic compounds in arid and semiarid areas of Northwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **300**, doi: 10.1016/j.

- envpol. 2022. 118875.
- [13] Zhang H X, Chen C R, Yan W J, *et al.* Characteristics and sources of non-methane VOCs and their roles in SOA formation during autumn in a central Chinese city [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **782**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2021. 146802.
- [14] Cao J, Situ S, Hao Y F, *et al.* Enhanced summertime ozone and SOA from biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions due to vegetation biomass variability during 1981 - 2018 in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, **22**(4): 2351-2364.
- [15] Feng Y Z, An J L, Tang G Q, *et al.* Characteristics and sources of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area [J]. *Atmosphere*, 2022, **13**(7), doi: 10.3390/ATMOS13071136.
- [16] 连世泽, 邓萌杰, 陈楠, 等. 黄冈市大气挥发性有机物污染特征、来源及对臭氧生成的影响[J]. *环境科学*, 2023, **44**(10): 5410-5417.
- Lian S Z, Deng M J, Chen N, *et al.* Characteristics, sources and effects of volatile organic compounds on ozone generation in Huanggang city [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(10): 5410-5417.
- [17] Xu Z N, Zou Q L, Jin L L, *et al.* Characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a regional background site, YRD region, China: significant influence of solvent evaporation during hot months [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **857**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2022. 159674.
- [18] 周毕安, 胡君, 奇奕轩, 等. 北京怀柔夏季大气中的 VOCs 及其对 O₃ 和 SOA 的生成贡献[J]. *中国科学院大学学报*, 2023, **40**(1): 39-49.
- Zhou B A, Hu J, Qi Y X, *et al.* Atmospheric VOCs and their contribution to O₃ and SOA formation in summer of Huairou District, Beijing City [J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2023, **40**(1): 39-49.
- [19] Zhang D, He B, Yuan M H, *et al.* Characteristics, sources and health risks assessment of VOCs in Zhengzhou, China during haze pollution season [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **108**: 44-57.
- [20] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [21] 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.
- [22] 阮兆元, 燕鸥, 王体健, 等. 南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(11): 5933-5945.
- Ruan Z Y, Yan O, Wang T J, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in Lishui District, Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(11): 5933-5945.
- [23] Blanchard C L, Lurmann F W, Roth P M, *et al.* The use of ambient data to corroborate analyses of ozone control strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(3): 369-381.
- [24] 李亚松. 郑州市臭氧污染特征识别及其与前体物的敏感性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- Li Y S. Study of the characteristics of ozone pollution and the sensitivity to precursors in Zhengzhou [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [25] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [26] Li Y F, Gao R, Xue L K, *et al.* Ambient volatile organic compounds at Wudang Mountain in Central China: characteristics, sources and implications to ozone formation [J]. *Atmospheric Research*, 2021, **250**, doi: 10.1016/j.atmosres. 2020. 105359.
- [27] Zhang Y N, Xue L K, Carter W P L, *et al.* Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(14): 11053-11068.
- [28] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [29] 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.
- [30] 齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 等. 郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5429-5441.
- Qi Y J, Wang L L, Ni J W, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient summer volatile organic compounds in Zhengzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5429-5441.
- [31] Yao D, Tang G Q, Wang Y H, *et al.* Significant contribution of spring northwest transport to volatile organic compounds in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **104**: 169-181.
- [32] Bari A, Kindziarski 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.
- [33] 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 等. 北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(9): 4484-4496.
- Meng X L, Sun Y, Liao T T, *et al.* Characteristic analysis and source apportionment of VOCs in urban areas of Beijing in Summer [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(9): 4484-4496.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Zhang H, Ji Y Y, Wu Z H, *et al.* Atmospheric volatile halogenated hydrocarbons in air pollution episodes in an urban area of Beijing: characterization, health risk assessment and sources apportionment [J]. *Science of the total environment*, 2022, **806**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2021. 150283.
- [37] Li J, Wu R R, Li Y Q, *et al.* Effects of rigorous emission controls on reducing ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **557-558**: 531-541.
- [38] 杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 等. 兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5442-5452.
- Yang Y P, Chen Q, Meng X H, *et al.* Summer pollution characteristics and sources of volatile organic compounds in Lanzhou [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5442-5452.
- [39] 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.

- [40] Liu H, Man H Y, Cui H Y, *et al.* An updated emission inventory of vehicular VOCs and IVOCs in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(20): 12709-12724.
- [41] 胡玲, 宋兴伟, 吴祺, 等. 基于 PMF 模型的南京市 VOCs 污染特征与来源解析研究[J]. *环境与发展*, 2022, **34**(4): 131-138, 143.
Hu L, Song X W, Wu Q, *et al.* Research on the characteristics and source analysis of VOCs pollution in Nanjing City based on PMF model [J]. *Environment and Development*, 2022, **34**(4): 131-138, 143.
- [42] 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.
- [43] Shen L J, Wang Z W, Cheng H R, *et al.* A spatial-temporal resolved validation of source apportionment by measurements of ambient VOCs in Central China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(3), doi: 10.3390/ijerph17030791.
- [44] 曹梦瑶. 南京工业区大气挥发性有机物污染特征、来源解析及环境效应[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
- [45] 庞晓蝶, 高博, 陈来国, 等. 湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(5): 2461-2471.
Pang X D, Gao B, Chen L G, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in Zhanjiang in Summer [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(5): 2461-2471.



CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province: Taking Puding County as an Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)