

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析

张翼翔¹, 尹沙沙^{1*}, 袁明浩², 张瑞芹¹, 张猛³, 于世杰¹, 李一丹¹

(1. 郑州大学化学与分子工程学院, 环境科学研究院, 郑州 450001; 2. 郑州市环境保护监测中心站, 郑州 450000; 3. 平顶山市环境监测中心站, 平顶山 467000)

摘要: 对 2018 年春季郑州市 5 点位进行环境大气挥发性有机物 (VOCs) 罐采样及组分分析, 开展其污染特征、臭氧生成潜势 (OFP)、气溶胶生成潜势 (AFP) 和来源解析研究. 结果表明, 郑州市春季 VOCs 体积分数为 $(30.66 \pm 13.60) \times 10^{-9}$, 烷烃占比最高 (35.3%), 其次为 OVOCs (25.3%)、卤代烃 (24.1%)、芳香烃 (10.0%) 和烯烃 (5.2%); 总 OFP 为 $195.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和 OVOCs 贡献率分别为 25.6%、17.8%、38.9%、5.8% 和 11.9%; 总 AFP 为 $0.95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃贡献率最高 (87.6%), 其次为烷烃 (12.4%); 秦岭路 and 经开区点位正戊烷、异戊烷、苯和甲苯受机动车影响较大, 郑州大学点位主要受燃烧源影响; 源解析显示机动车尾气及 LPG 挥发、溶剂使用源、工业过程源、区域老化气团和植物源对采样期间 VOCs 浓度贡献依次是 30.5%、27.3%、22.1%、14.4% 和 5.7%.

关键词: 臭氧; 挥发性有机物 (VOCs); 臭氧生成潜势 (OFP); 气溶胶生成潜势 (AFP); 正交矩阵因子模型 (PMF)

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4372-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201902075

Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou

ZHANG Yi-xiang¹, YIN Sha-sha^{1*}, YUAN Ming-hao², ZHANG Rui-qin¹, ZHANG Meng³, YU Shi-jie¹, LI Yi-dan¹

(1. Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Environmental Protection Monitoring Center Station of Zhengzhou, Zhengzhou 450000, China; 3. Environmental Monitoring Center Station of Pingdingshan, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Ambient volatile organic compounds (VOCs) samples were collected at five sites in Zhengzhou during the spring of 2018. VOCs concentrations, the ozone formation potential (OFP), the aerosol formation potential (AFP), and source apportionment using a positive matrix factorization (PMF) model were studied based on chemical composition analysis. The results showed that the averaged concentration of VOCs in Zhengzhou during spring was $(30.66 \pm 13.60) \times 10^{-9}$, of which the proportion of alkanes was the highest (35.3%) followed by oxygenated VOCs (OVOCs, 25.3%), halocarbons (24.1%), aromatics (10.0%), and alkenes (5.2%). The total OFP was $195.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and the contributions of alkanes, alkenes, aromatics, halocarbons, and OVOCs were 25.6%, 17.8%, 38.9%, 5.8%, and 11.9%, respectively. The total AFP was $0.95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ with an 87.6% contribution from aromatics and 12.4% from alkanes. The correlation between major species showed that pentane, isopentane, benzene, and toluene in Qinlinglu (QLL) site and Jingkaiqu (JKQ) site were greatly influenced by motor vehicles, but these were mainly influenced by combustion sources in Zhengzhou University (ZZU) site. The five factors that were identified by the PMF model were vehicle and liquefied petroleum gas (LPG) volatilization source (30.5%), solvent coating source (27.3%), industrial process source (22.1%), aging air mass (14.4%), and biogenic source (5.7%).

Key words: ozone; volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); aerosol formation potential (AFP); positive matrix factorization (PMF)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指由多种高蒸气压和低沸点有机物组成的有机化合物^[1], 与氮氧化物 (NO_x) 在光照条件下经过一系列化学反应可形成臭氧 (O_3)。已有研究表明, 多数城市城区环境 O_3 的形成, VOCs 起主控作用^[2,3], 此外, VOCs 参与大气二次有机气溶胶 (SOAs) 的形成, 对大气颗粒物污染有着重要影响^[4-6], 危害人体健康^[7-9]。因此, 对 VOCs 的研究得到研究学者和环境管理人员的广泛关注^[10]。

VOCs 排放来源广泛, 组分复杂, 主要来自于溶剂使用、油气挥发、汽车尾气和植物排放等。不

同组分的化学反应活性对 O_3 形成有不同影响^[11,12], 这与其前体物排放源、浓度水平、光化学反应常数及自由基浓度有关^[11-13]。因此, 明确 VOCs 的组分构成、污染特征、活性评估和来源解析, 对识别 O_3 污染和开展大气污染防治非常关键。目前, 国内关于大气环境 VOCs 的监测与研究集中在长江三角洲^[14,15]、珠江三角洲^[16,17] 和京津

收稿日期: 2019-02-21; 修订日期: 2019-04-19

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212403)

作者简介: 张翼翔 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染与防治, E-mail: zhangyixiangzzu@126.com

* 通信作者, E-mail: shashayin@zzu.edu.cn

冀^[18,19]等地区. Li 等^[18]发现烯烃和芳香烃是北京 VOCs 臭氧生成潜势的最大贡献者, 丙烷是珠江三角洲地区 VOCs 的主要物种^[20], Liu 等^[21]利用 PMF 受体模型进行源解析, 认为北京市 VOCs 最大排放源为车辆排放源.

我国中部地区人口密集, 经济总量大, 以资源消耗为主的粗放型经济增长方式带来高强度的污染物排放, 近些年大气污染形势不容乐观. 根据 Ozone Monitoring Instrument 卫星资料显示, 中部以河南省为代表的地区, 近几年 O₃ 污染问题严重且在春季开始凸显. 2016 年夏季 O₃ 8 h 浓度高达 190 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 省会郑州市 2014~2017 年臭氧污染超标天数逐年上升, O₃ 污染已成为继 PM_{2.5} 之后需要加以关注的另一种大气污染问题.

因此, 本研究选取郑州市 5 个站点, 在 2018 年春季开展环境大气 VOCs 罐采样和组分分析, 开展污染特征研究, 同时评估其臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 和气溶胶生成潜势 (aerosol formation potential, AFP), 分析特殊组分之间的相关性, 利用正交矩阵因子模型 (positive matrix factorization, PMF) 对 VOCs 进行来源解析, 以期为郑州市大气环境 VOCs 和 O₃ 污染管控提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 采样地点及时间

本研究选取的 5 个点位如图 1 所示, 分别是郑州大学、岗李水库、市监测站、秦岭路和经开区管委会. 郑州大学点位位于郑州市高新区, 设在郑州大学环境科学研究院 4 楼平台, 离地高度约 12 m, 毗邻西四环和科学大道两条主干道, 周围主要是住宅区和学校. 市监测站点位位于中原区, 设在市监测站楼顶, 离地高度约 15 m, 是典型城市站点. 经开区管委点位位于郑州市经开区, 在郑州东南方向城区. 秦岭路点位紧邻城市高架与主干道, 位于主干道交叉路口, 属于典型路边站点. 岗李水库点位位于惠济区, 属于郊区, 周围无住宅及工业, 是区域背景站.

采样时间为 2018 年 4 月 14~22 日, 为期 9 d. 背景点位岗李水库每天采集一个样品 (12:00~13:00), 其余点位每天采集 4 个时间段样品 (08:00~09:00、12:00~13:00、15:00~16:00 和 18:00~19:00).

1.2 VOCs 罐采样及离线分析

本次采样按照文献^[22]规定方法进行离线样品采集, 采样前, 使用 Nutech2101DS 清罐系统将采

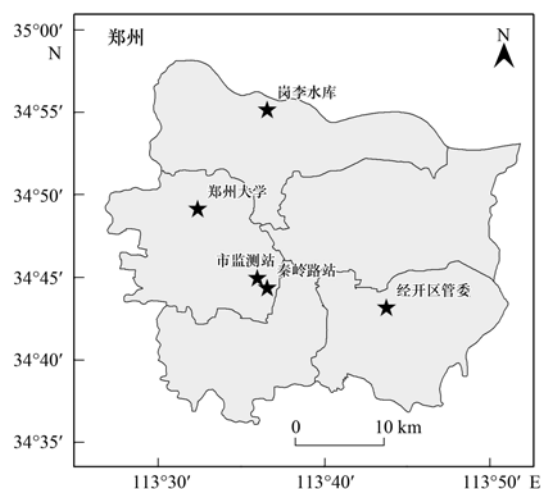


图 1 郑州 VOCs 采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites of VOCs in Zhengzhou

样罐清洗 3 次, 然后抽成真空. 每清洗 10 只至少取一只注入高纯氮气进行分析, 检测是否清洗干净, 且化合物浓度不能高于方法检出限. 采样时苏玛罐加积分流量计, 结束后关紧阀门, 使用 Nutech2201A 稀释系统对样品进行加压稀释, 使罐压达到标准大气压 80% 以上, 并记录稀释比. 苏玛罐避光室温保存, 确保 20 d 内完成分析.

样品分析通过 Nutech8900 预浓缩仪以及气相色谱质谱联用仪 (GC/MSD) 完成. 首先通过自动进样系统抽取苏玛罐中 400 mL 气体至预浓缩仪, 经三级冷阱, 第一级冷阱采用传统玻璃珠式深冷冷阱, 将空气中可冷凝物质, 包括全部 VOCs、水和二氧化碳全部冷凝捕获. 第二级冷阱采用 Tenax 吸附剂, 此吸附剂特点是不吸收水分但对 VOCs 有很强吸附力, 不需在深冷环境下工作, 只需冷却到 -10℃ 即可, 在此温度下二氧化碳 (CO₂) 不被冷凝, VOCs 在一级冷阱向二级冷阱转移浓缩过程中脱除水分和 CO₂. 第三级冷阱采用传统毛细管柱前冷聚焦方式, 经过浓缩脱水、脱 CO₂ 的 VOC 进一步浓缩聚焦于毛细管色谱柱头, 快速升温进入色谱柱完成色谱分析, 聚焦冷阱利用加热的氮气快速升温使冷冻在毛细柱头的 VOCs 迅速气化, 在氮气载气推动下, 解析进入 GC 毛细柱分离, 随后进入检测器检测.

质量保证与质量控制按照以下原则.

(1) 实验室空白以及运输空白目标组分浓度应在检出限以下.

(2) 根据 US EPA^[23] 规定, 浓度低于检出限的物种浓度替换为检出限的一半.

(3) 每测 10 个样品均分析一个平行样, 确保平行样中目标物组分偏差在 30% 以内.

(4) 样品中内标的保留时间与最近绘制的标准

曲线中内标保留时间偏差不超过 20 s.

(5) 绘制标准曲线至少需要 5 个点, 每个点响应因子的相对标准偏差应控制在 30% 以内.

(6) 每 24 h 分析一次标准曲线中高浓度点, 以确保浓度与初始浓度相对标准偏差在 30% 以内.

本次分析共测出 103 种 VOCs (PAMs + TO-15), 包括: 28 种烷烃、17 种芳香烃、35 种卤代烃、12 种 OVOCs、10 种烯烃以及二硫化碳. C2 ~ C3 的乙烷、乙烯、乙炔以及氟氯甲烷由于 GC-MS 局限性未能测出.

1.3 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势用来估计某一地区 VOCs 物种在臭氧生成中作用^[24], 是衡量 VOCs 物种反应活性的一种重要参数, 其数值为某一物种的浓度与该物种最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 乘积, 公式如下:

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

式中, $[\text{VOC}]_i$ 表示某一 VOC 大气环境浓度, $\times 10^{-9}$, MIR_i 为某一 VOC 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, 本文采用 Carter^[25] 研究的 MIR 系数.

1.4 气溶胶生成潜势

气溶胶生成潜势是判断有机气溶胶生成的一种方法, 根据 Grosjean 烟雾箱实验^[26], 通过 FAC 系数法来估算大气中 VOCs 对其贡献, 公式如下:

$$\text{AFP} = \text{VOC}_{\text{so}} \times \text{FAC} \quad (2)$$

式中, VOC_{so} 是大气中排放的 VOC 初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; FAC 是气溶胶生成系数. 直接测得的 VOCs 是经过光化学反应后的浓度 VOC_{st} , 需与 VOC_{so} 进行换算, 公式如下:

$$\text{VOC}_{\text{st}} = \text{VOC}_{\text{so}} \times (1 - \text{FVOC}_r) \quad (3)$$

式中, FVOC_r 是假定原始排放的 VOCs 反应体积分数, % . Grosjean 假设上述反应只在白天进行, 即有机气溶胶生成只发生在 08:00 ~ 17:00, 并且假设 VOCs 只同 $\cdot\text{OH}$ 进行反应而生成的有机气溶胶.

1.5 PMF 受体模型

PMF 模型是一种基于目标源的化学成分来定量样品来源的数学模型, 把样品数据分解成因子贡献矩阵和因子源谱矩阵乘积, 依赖目标函数 (Q) 值来缩小残差和不确定性.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (5)$$

式中, x_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个组分浓度, $\times 10^{-9}$;

g_{ik} 表示第 k 个来源对第 i 个样本的贡献, %; f_{kj} 表示第 k 个来源中第 j 个组分占比, %; e_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个组分的残差. n 和 m 分别表示样本数量和物种数量; u_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个物种的不确定性; Q 值越小越好^[27].

在进行源解析前, 根据 PMF 5.0 指导手册对原数据做出以下处理: 首先, 剔除掉平均值在检出限以下物质, 把低于检出限的物质浓度替换为检出限一半, 缺失数据用中位浓度替换, 低于检出限物质不确定度替换为 5/6 倍检出限, 浓度高于检出限的物质其不确定度计算方法见公式 (6).

$$\text{unc.} = \sqrt{(c \times \text{RSD})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (6)$$

式中, unc. 表示物种不确定度; c 表示物种浓度; RSD 表示相对标准偏差; MDL 表示物种检出限.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平及组成特征

采样期间 5 个点位各物种浓度水平如表 1 所示. 整体而言, TVOCs 浓度变化范围较大 ($6.74 \times 10^{-9} \sim 72.2 \times 10^{-9}$), 除背景点岗李水库外 (22.81×10^{-9}), 郑州市 TVOCs 平均浓度为 $(30.66 \pm 13.60) \times 10^{-9}$, 郑州大学最高, 为 35.90×10^{-9} , 之后是市监测站 (32.80×10^{-9})、秦岭路 (31.24×10^{-9}) 和经开区管委 (20.46×10^{-9}). 各站点中烷烃浓度水平最高, 浓度变化从 $5.94 \times 10^{-9} \sim 12.97 \times 10^{-9}$, 烯烃浓度最低, 变化范围从 $1.00 \times 10^{-9} \sim 1.96 \times 10^{-9}$. 从图 2 可以看出, 5 类挥发性有机物占比在上述采样点情况类似, 比重从高到低依次为烷烃 (35.3%)、OVOCs (25.3%)、卤代烃 (24.1%)、芳香烃 (10.0%) 和烯烃 (5.2%).

结合表 1, 烷烃中, 异戊烷 (1.57×10^{-9})、正丁烷 (1.16×10^{-9}) 和十二烷 (1.75×10^{-9}) 是含量

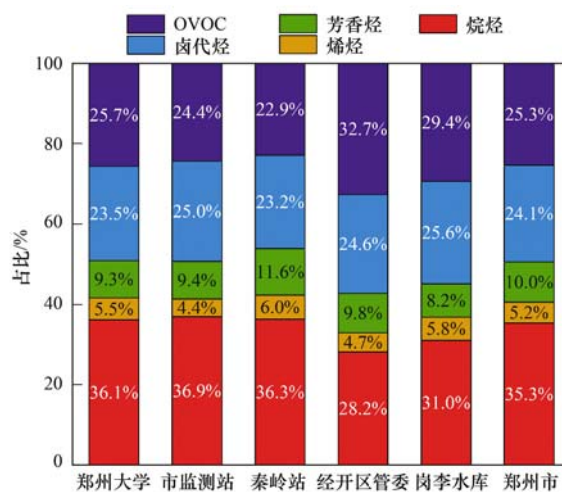


图 2 各点位 VOCs 物种浓度占比

Fig. 2 Specie ratios of VOCs concentrations at the sampling sites

较高的 3 个物种, 对烷烃贡献为 43.5%; 1-丁烯(0.53×10^{-9})、1-己烯(0.40×10^{-9})是烯烃中两个主要物种, 对烯烃贡献达到 49.2%; 一氯甲烷(1.13×10^{-9})、1,2-二氯乙烷(1.59×10^{-9})是氯代烃中含量较高两个物种, 占整个卤代烃的 37.2%; 芳香烃中浓度最高的物种为甲苯(0.75×10^{-9}), 其次为苯(0.43×10^{-9})、乙苯(0.21×10^{-9})、间, 对-二甲苯(0.25×10^{-9}), 占整个芳香烃的 53.6%; OVOCs 中丙酮(3.78×10^{-9})的占比为 49.1%; 异

戊二烯整体含量较低(0.14×10^{-9}), 仅占总 VOCs 的 0.5%, 但异戊二烯主要来自于植物排放^[28], 可以作为天然源的标识物种.

相对于其他研究(表 2), 本研究中 VOCs 浓度处于中等较低水平, 其中烷烃占比较高, 其次是芳香烃和烯烃, 与宝鸡、北京、广州这 3 个地方较为一致, 值得注意的是郑州市芳香烃占比较其他 3 个地方低, 可能是由于不同城市发展程度和产业结构不同造成的.

表 1 郑州市各站点 VOCs 物种浓度

Table 1 Species concentrations of VOCs at sampling sites in Zhengzhou									
物种名称	检出限 $\times 10^{-9}$	郑州大学 $\times 10^{-9}$	市监测站 $\times 10^{-9}$	秦岭路 $\times 10^{-9}$	经开区管委 $\times 10^{-9}$	岗李水库 $\times 10^{-9}$	平均 $\times 10^{-9}$	OFP $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	AFP $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
丙烷	0.011	0.35±0.22	0.43±0.25	0.53±0.24	0.34±0.17	0.31±0.13	0.41	0.40	
异丁烷	0.015	0.52±0.30	0.87±0.37	0.79±0.55	0.54±0.35	0.45±0.27	0.68	2.17	
正丁烷	0.024	0.80±0.50	1.33±0.62	1.52±1.47	1.00±0.62	0.71±0.42	1.16	3.46	
异戊烷	0.016	1.64±2.13	1.46±0.69	2.02±1.88	1.14±0.84	1.08±0.57	1.57	7.32	
正戊烷	0.017	0.55±0.96	0.40±0.22	0.53±0.38	0.32±0.30	0.24±0.11	0.46	1.93	
2,2-二甲基丁烷	0.012	0.03±0.02	0.03±0.02	0.02±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02	0.10	
2,3-二甲基丁烷	0.017	1.58±1.60	0.80±1.14	0.49±0.91	0.12±0.22	0.64±1.01	0.77	2.86	
2-甲基戊烷	0.015	1.70±1.33	0.98±0.94	0.76±0.93	0.30±0.21	0.73±0.87	0.96	6.42	
3-甲基戊烷	0.013	0.79±0.65	0.45±0.37	0.35±0.39	0.16±0.11	0.32±0.33	0.44	3.58	
正己烷	0.010	1.17±1.00	0.96±0.67	0.41±0.59	0.16±0.12	0.48±0.56	0.69	3.31	
环戊烷	0.013	0.16±0.13	0.15±0.10	0.30±0.96	0.05±0.04	0.09±0.11	0.17	1.25	
2,4-二甲基戊烷	0.022	0.08±0.06	0.05±0.03	0.05±0.03	0.03±0.02	0.06±0.03	0.05	0.36	
甲基环戊烷	0.016	0.46±0.37	0.78±0.70	0.26±0.32	0.09±0.06	0.22±0.25	0.40	3.31	0.002 9
2-甲基己烷	0.020	0.12±0.11	0.07±0.05	0.08±0.08	0.03±0.03	0.05±0.04	0.08	0.42	
环己烷	0.008	0.16±0.21	0.10±0.07	0.12±0.37	0.02±0.01	0.06±0.07	0.10	0.46	0.000 7
2,3-二甲基戊烷	0.012	0.04±0.03	0.03±0.02	0.04±0.04	0.02±0.02	0.02±0.02	0.03	0.18	
3-甲基己烷	0.018	0.13±0.09	0.08±0.05	0.11±0.10	0.04±0.03	0.06±0.04	0.09	0.66	
2,2,4-三甲基戊烷	0.015	0.02±0.01	0.03±0.02	0.07±0.07	0.02±0.02	0.01±0.01	0.03	0.21	
庚烷	0.012	0.03±0.02	0.03±0.02	0.04±0.04	0.02±0.01	0.02±0.01	0.03	0.14	
甲基环己烷	0.019	0.20±0.53	0.04±0.04	0.08±0.19	0.03±0.02	0.03±0.02	0.09	0.66	0.013 2
2,3,4-三甲基戊烷	0.018	0.01±0.01	0.01±0.01	0.03±0.03	0.01±0.01	0.00±0.00	0.01	0.06	
2-甲基庚烷	0.020	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.02	0.01±0.01	0.00±0.00	0.01	0.07	0.000 4
3-甲基庚烷	0.016	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.02	0.01±0.01	0.01±0.00	0.01	0.08	0.000 3
辛烷	0.017	0.05±0.03	0.05±0.03	0.07±0.03	0.03±0.02	0.04±0.02	0.05	0.23	0.000 2
正壬烷	0.010	0.09±0.07	0.07±0.05	0.08±0.04	0.05±0.03	0.06±0.01	0.07	0.32	0.007 7
正十烷	0.008	0.14±0.17	0.33±0.86	0.30±0.79	0.16±0.33	0.08±0.02	0.23	1.01	0.003 8
正十一烷	0.025	0.44±0.78	0.41±0.53	0.40±0.55	0.27±0.21	0.24±0.06	0.38	1.62	0.088 4
十二烷	0.042	1.70±2.14	2.16±3.24	1.88±2.64	0.98±1.01	0.88±0.46	1.75	7.39	
总烷烃		12.97	12.11	11.34	5.94	6.88	10.74	49.98	0.117 6
1-丁烯	0.062	0.36±0.29	0.66±0.39	0.65±0.87	0.46±0.36	0.34±0.23	0.53	12.93	
1,3-丁二烯	0.012	0.02±0.02	0.03±0.03	0.06±0.04	0.02±0.02	0.01±0.01	0.03	0.97	
反式-2-丁烯	0.044	0.05±0.07	0.11±0.05	0.17±0.37	0.06±0.05	0.02±0.01	0.10	3.66	
顺式-2-丁烯	0.048	0.02±0.02	0.07±0.05	0.09±0.18	0.03±0.03	0.02±0.02	0.05	1.94	
1-戊烯	0.028	0.02±0.03	0.02±0.01	0.02±0.03	0.03±0.03	0.01±0.00	0.02	0.50	
反式-2-戊烯	0.019	0.01±0.01	0.05±0.03	0.07±0.14	0.03±0.03	0.01±0.02	0.04	1.36	
异戊二烯	0.018	0.08±0.06	0.24±0.31	0.10±0.09	0.16±0.18	0.24±0.27	0.14	4.62	
顺式-2-戊烯	0.010	0.00±0.00	0.02±0.02	0.03±0.05	0.01±0.01	0.00±0.00	0.02	0.57	
1-己烯	0.025	1.09±1.44	0.07±0.22	0.31±0.98	0.09±0.15	0.43±0.75	0.40	8.31	
4-甲基-1,3-戊二烯	0.055	0.3±0.79	0.17±0.21	0.38±1.15	0.12±0.12	0.22±0.16	0.25	0.00	
总烯烃		1.96	1.44	1.88	1.00	1.29	1.58	34.86	
苯	0.012	0.38±0.20	0.43±0.16	0.54±0.33	0.35±0.19	0.31±0.10	0.43	1.07	0.033 1
甲苯	0.015	1.10±1.66	0.69±0.40	0.72±0.41	0.43±0.25	0.43±0.28	0.75	12.32	0.174 9
乙苯	0.013	0.25±0.18	0.21±0.14	0.21±0.10	0.15±0.08	0.13±0.08	0.21	2.99	0.062 5
间,对-二甲苯	0.012	0.28±0.21	0.27±0.21	0.26±0.14	0.17±0.11	0.12±0.09	0.25	11.42	0.083 4
邻-二甲苯	0.017	0.22±0.15	0.22±0.15	0.22±0.11	0.14±0.08	0.11±0.08	0.20	7.31	0.064 7
苯乙烯	0.141	0.06±0.08	0.04±0.05	0.06±0.06	0.04±0.04	0.04±0.03	0.05	0.39	
异丙苯	0.025	0.05±0.02	0.05±0.05	0.06±0.05	0.04±0.03	0.03±0.00	0.05	0.66	0.012 0

续表 1

物种名称	检出限 $\times 10^{-9}$	郑州大学 $\times 10^{-9}$	市监测站 $\times 10^{-9}$	秦岭路 $\times 10^{-9}$	经开区管委 $\times 10^{-9}$	岗李水库 $\times 10^{-9}$	平均 $\times 10^{-9}$	OFP $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	AFP $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
丙苯	0.020	0.08 ± 0.05	0.08 ± 0.03	0.10 ± 0.04	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.02	0.08	0.87	0.007 8
3-乙基甲苯	0.019	0.17 ± 0.13	0.20 ± 0.12	0.27 ± 0.16	0.13 ± 0.08	0.09 ± 0.04	0.19	7.66	0.094 7
4-乙基甲苯	0.011	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.03	0.83	0.005 9
1,3,5-三甲基苯	0.011	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.03	2.07	0.019 7
2-乙基甲苯	0.024	0.10 ± 0.06	0.10 ± 0.05	0.14 ± 0.07	0.07 ± 0.04	0.06 ± 0.02	0.10	3.13	0.040 7
1,2,4-三甲基苯	0.018	0.11 ± 0.07	0.15 ± 0.10	0.21 ± 0.13	0.09 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.14	6.69	0.035 9
1,2,3-三甲基苯	0.026	0.11 ± 0.07	0.14 ± 0.07	0.20 ± 0.11	0.09 ± 0.05	0.08 ± 0.02	0.14	8.75	0.053 7
1,3-二乙基苯	0.025	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.09 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.06	2.65	0.044 3
1,4-二乙基苯	0.023	0.11 ± 0.07	0.15 ± 0.09	0.19 ± 0.12	0.11 ± 0.06	0.07 ± 0.02	0.14	3.71	0.099 6
萘	0.038	0.19 ± 0.17	0.21 ± 0.16	0.25 ± 0.18	0.11 ± 0.07	0.13 ± 0.11	0.19	3.61	
总芳香烃		3.34	3.07	3.61	2.07	1.82	3.04	76.13	0.832 9
二氯二氟甲烷	0.008	0.55 ± 0.08	0.55 ± 0.07	0.54 ± 0.08	0.52 ± 0.04	0.54 ± 0.06	0.54		
1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷	0.009	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02		
氯甲烷	0.010	1.08 ± 0.43	1.18 ± 0.60	1.18 ± 0.64	1.06 ± 0.51	1.00 ± 0.37	1.13	0.10	
氯乙烯	0.008	0.10 ± 0.12	0.09 ± 0.12	0.10 ± 0.12	0.10 ± 0.25	0.08 ± 0.13	0.10	0.76	
溴甲烷	0.009	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02		
氯乙烷	0.013	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02	0.02	
三氯一氟甲烷	0.007	0.30 ± 0.18	0.28 ± 0.04	0.29 ± 0.04	0.27 ± 0.05	0.29 ± 0.05	0.29		
1,1-二氯乙烯	0.007	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.08	0.02	
1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.006	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.08		
二氯甲烷	0.017	1.58 ± 1.60	0.80 ± 1.14	0.49 ± 0.91	0.14 ± 0.23	0.64 ± 1.01	0.77	0.12	
顺式-1,2-二氯乙烯	0.018	0.06 ± 0.04	0.07 ± 0.04	0.08 ± 0.06	0.07 ± 0.09	0.05 ± 0.03	0.07		
1,1-二氯乙烷	0.012	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.06 ± 0.18	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.03	0.26	
反式-1,2-二氯乙烯	0.013	0.57 ± 0.54	0.20 ± 0.22	0.21 ± 0.29	0.14 ± 0.14	0.31 ± 0.37	0.29	2.11	
三氯甲烷	0.007	0.48 ± 0.35	2.09 ± 1.38	0.38 ± 0.31	0.29 ± 0.11	0.35 ± 0.34	0.82	0.09	
1,1,1-三氯乙烷	0.008	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00			
四氯化碳	0.006	0.15 ± 0.08	0.16 ± 0.06	0.12 ± 0.05	0.11 ± 0.03	0.15 ± 0.07	0.14		
1,2-二氯乙烷	0.007	1.41 ± 0.94	1.68 ± 0.99	1.93 ± 1.73	1.33 ± 0.57	1.21 ± 0.92	1.59	1.51	
三氯乙烯	0.014	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.01	0.03	
1,2-二氯丙烷	0.008	0.98 ± 2.86	0.26 ± 0.13	0.85 ± 3.06	0.30 ± 0.28	0.27 ± 0.16	0.61	0.90	
一溴二氯甲烷	0.010	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00			
顺式-1,3-二氯丙烯	0.019	0.22 ± 0.79	0.02 ± 0.02	0.18 ± 0.81	0.03 ± 0.05	0.03 ± 0.02	0.11	2.09	
反式-1,3-二氯丙烯	0.016	0.22 ± 0.82	0.02 ± 0.02	0.16 ± 0.71	0.03 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.11	2.74	
1,1,2-三氯乙烷	0.010	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02	0.01	
四氯乙烯	0.014	0.04 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.03	0.03 ± 0.04	0.03 ± 0.02	0.04	0.01	
一氯二溴甲烷	0.010	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00			
1,1-二溴乙烷	0.014	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00			
氯苯	0.010	0.31 ± 0.20	0.29 ± 0.17	0.23 ± 0.22	0.33 ± 0.16	0.37 ± 0.15	0.29	0.46	
溴仿	0.011	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00			
1,1,2,2-四氯乙烷	0.008	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01		
1,3-二氯苯	0.017	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.00			
1,4-二氯苯	0.018	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02	0.02	
苯基氯	0.016	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01		
1,2-二氯苯	0.014	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.01	0.01	
1,2,4-三氯苯	0.034	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.06	0.05 ± 0.05	0.06 ± 0.08	0.00 ± 0.00	0.04		
1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	0.019	0.06 ± 0.05	0.05 ± 0.02	0.07 ± 0.05	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.03	0.06		
总卤代烃		8.42	8.19	7.26	5.19	5.68	7.33	11.26	
2-丙烯醛	0.015	0.10 ± 0.04	0.12 ± 0.06	0.11 ± 0.06	0.07 ± 0.04	0.09 ± 0.03	0.10	1.89	
异丙醇	0.022	0.15 ± 0.14	0.14 ± 0.12	0.12 ± 0.18	0.08 ± 0.05	0.11 ± 0.05	0.13	0.21	
甲基叔丁基醚	0.013	0.80 ± 0.64	0.45 ± 0.37	0.35 ± 0.39	0.16 ± 0.11	0.32 ± 0.33	0.45	1.29	
乙酸乙烯酯	0.025	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.01	0.08	
2-丁酮	0.015	0.61 ± 0.26	1.11 ± 0.92	0.81 ± 0.72	0.70 ± 0.53	0.52 ± 0.24	0.81	3.85	
乙酸乙酯	0.032	3.54 ± 2.01	1.43 ± 0.97	1.40 ± 1.44	1.10 ± 0.63	1.89 ± 1.61	1.90	4.68	
四氢呋喃	0.012	0.14 ± 0.09	0.04 ± 0.05	0.03 ± 0.06	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.06	0.06	0.79	
甲基丙烯酸甲酯	0.022	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.01	0.51	
1,4-二噁烷	0.018	0.05 ± 0.06	0.05 ± 0.09	0.05 ± 0.07	0.06 ± 0.08	0.00 ± 0.00	0.05	0.54	
4-甲基-2-戊酮	0.021	0.08 ± 0.06	0.07 ± 0.05	0.09 ± 0.06	0.07 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.08	1.34	
丙酮	0.011	3.68 ± 1.63	4.16 ± 1.59	3.89 ± 1.55	4.02 ± 1.62	3.39 ± 1.19	3.78	3.53	
2-己酮	0.024	0.03 ± 0.04	0.40 ± 0.61	0.28 ± 0.23	0.62 ± 1.44	0.03 ± 0.02	0.32	4.64	
总 OVOCs		9.21	7.99	7.15	6.89	6.51	7.70	23.35	
二硫化碳	0.007	0.20 ± 0.22	0.28 ± 0.30	0.29 ± 0.33	0.38 ± 1.02	0.26 ± 0.36	0.28	0.24	
TVOCs		35.90	32.80	31.24	22.81	20.46	30.66	195.53	0.950 5

表 2 不同地区主要 VOCs 组分浓度水平和占比

Table 2 Concentrations and proportions of major species measured in different regions								
地区	烷烃浓度 × 10 ⁻⁹	占比/%	烯烃浓度 × 10 ⁻⁹	占比/%	芳香烃浓度 × 10 ⁻⁹	占比/%	TVOC × 10 ⁻⁹	文献
郑州	10.29	35.3	1.90	5.2	3.04	10	30.66	本研究
宝鸡	9.67	56.0	1.23	7.1	5.56	32.2	17.27	[29]
北京	15.50	42.6	4.40	12.1	8.60	23.6	36.40	[30]
广州	20.72	56.0	7.49	18.5	12.37	30.5	40.58	[31]

2.2 VOCs 臭氧生成潜势及关键组分识别

采样期间, 郑州市 VOCs 的 OFP 为 $195.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 如图 3 所示, 各 VOCs 组分中芳香烃对 OFP 贡献最大, 为 38.9%, 其次为烷烃、烯烃、OVOCs 和卤代烃, 分别为 25.6%、17.8%、11.9% 和 5.8%. 对 VOCs 贡献仅为 10.0% 的芳香烃对 OFP 贡献高达 38.9%, 需要指出的是异戊二烯在本次采样中对 VOCs 贡献比仅为 0.5%, 但对 OFP 贡献达到 2.4%. 有研究表明, 芳香烃和烯烃是大气环境中活性较强组分, 对 O_3 形成具有较大贡献. 图 4 展示了采样期间对 OFP 贡献排名前 10 的物种, 分别是 1-丁烯、甲苯、间, 对-二甲苯、1,2,3-三甲基苯、1-己烯、3-乙基甲苯、十二烷、异戊烷、邻-二甲苯和 1,2,4-三甲基苯, 总贡献达 46.1%, 除异戊烷和十二烷以外, 其他物种为芳香烃和烯烃.

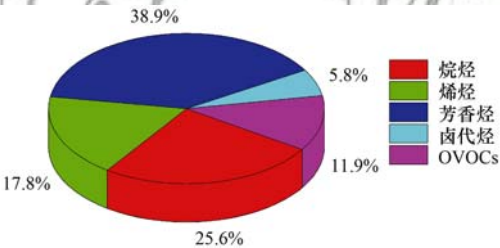


图 3 郑州市 VOCs 对 OFP 的贡献率

Fig. 3 Contributions of VOCs to OFP in Zhengzhou

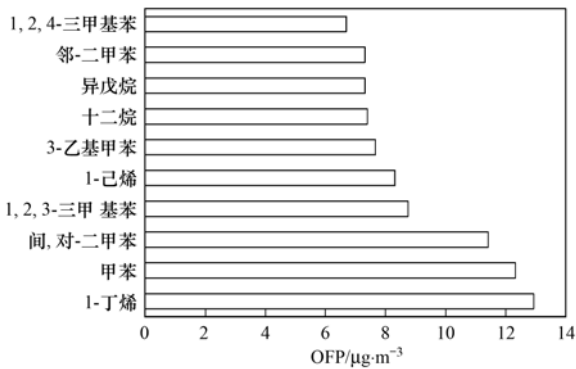


图 4 对 OFP 贡献排名前 10 物种

Fig. 4 Top ten VOC species contributions to OFP

2.3 VOCs 气溶胶生成潜势及关键组分识别

采样期间, 郑州市 VOCs 的 AFP 为 $0.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 各类 VOCs 中, 芳香烃和长链烷烃对 AFP 有贡献, 图 5 显示芳香烃和烷烃对 AFP 的贡献分别

为 87.6% 和 12.4%, 芳香烃的贡献占主导地位. 将芳香烃根据碳的数量分为 C6 ~ C10 这 5 类, 显示 5 类芳香烃中 C9 的 AFP 贡献最大, 为 28.4%, 贡献总芳香烃的三分之一. 郑州市工业结构中芳香烃的主要贡献源是溶剂使用、工业过程及机动车, 其中, 长链烷烃主要来自柴油车排放. 图 6 展示了 AFP 贡献排名前 10 物种, 10 种组分对 AFP 的贡献达到了 85.3%, 除正十一烷外, 其余物种全部为芳香烃, 其中占比最大的物种为甲苯, 贡献率为 18.4%.

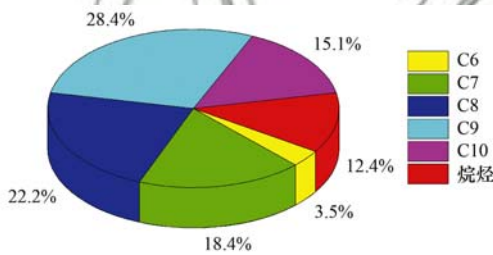


图 5 郑州市 VOCs 对 AFP 的贡献

Fig. 5 Contributions of VOCs to AFP in Zhengzhou

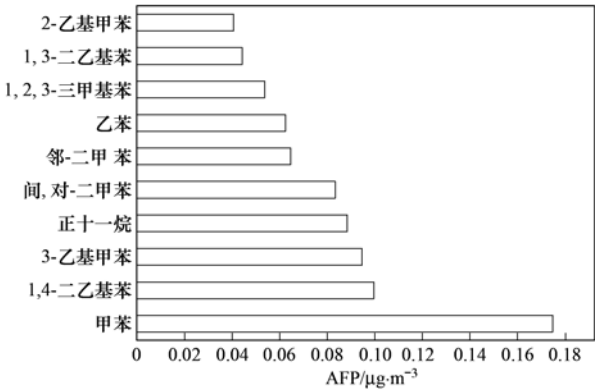


图 6 对 AFP 贡献排名前 10 的物种

Fig. 6 Top ten VOC species contributions to AFP

2.4 物种相关性分析

利用 VOCs 典型物种之间相关性可初步解释潜在排放源, 研究选择异戊烷、正戊烷、苯、甲苯、二甲苯和乙苯这 6 种组分进行分析.

结果显示不同点位间异戊烷和正戊烷相关性差异较大, 从图 7(a)可以看出, 经开区管委点位正戊烷和异戊烷相关性较强 ($R^2 = 0.75$), 而郑州大学点位正戊烷和异戊烷相关性最弱 ($R^2 = 0.05$), 说明该点位正戊烷和异戊烷来源复杂. 有研究表明, 戊烷

主要来自于天然气排放、机动车尾气、液体汽油和燃料挥发,异戊烷和正戊烷与自由基的化学反应速率相似,可用其比值来表示不同来源^[32].当比值约为2.93时,表现出机动车排放特征,煤燃烧比值为0.56~0.80,液体汽油和燃料蒸发也是戊烷潜在来源,比值分别在1.50~3.00和1.80~4.60之间^[33].本研究郑州大学点位的比值较低,为0.89,说明该点位主要受燃烧源影响.其他3个站点比值在2.14~3.83之间,表明排放主要受机动车尾气和燃料挥发影响.

苯和甲苯的排放主要来自溶剂使用、汽车尾气排放、煤炭燃烧和生物质燃烧等.苯与甲苯比值通常能够判断其主要排放源^[34].当比值小于0.20时,判断为溶剂使用,在0.50~0.60之间时判断为车辆排放,在1.50~2.20之间时判断为燃煤排放,比值为2.50时为生物质燃烧.图7(b)显示郑州大学和市监测站点的比值分别为0.19和0.27,符合溶剂使用排放特征;秦岭路点位和经开区管委点位的比值分别为0.48和0.63,接近0.50,符合车辆排放特征,受机动车影响较大.

此外,选择二甲苯和乙苯两种组分,分析两者之间相关性以及比值,研究本地气团老化程度.如图7(c)所示,4个点位二甲苯与乙苯相关性较好($R^2 > 0.9$).二甲苯与乙苯比值越高,意味着气团越新鲜^[29],4个站点的比值在1.97~2.57之间.郑州大学点位最低,表明郑州大学点位BTEX污染除受本地排放影响,还有一部分来自于污染物传输.其他3个点位气团较为新鲜,污染主要来自于本地排放.

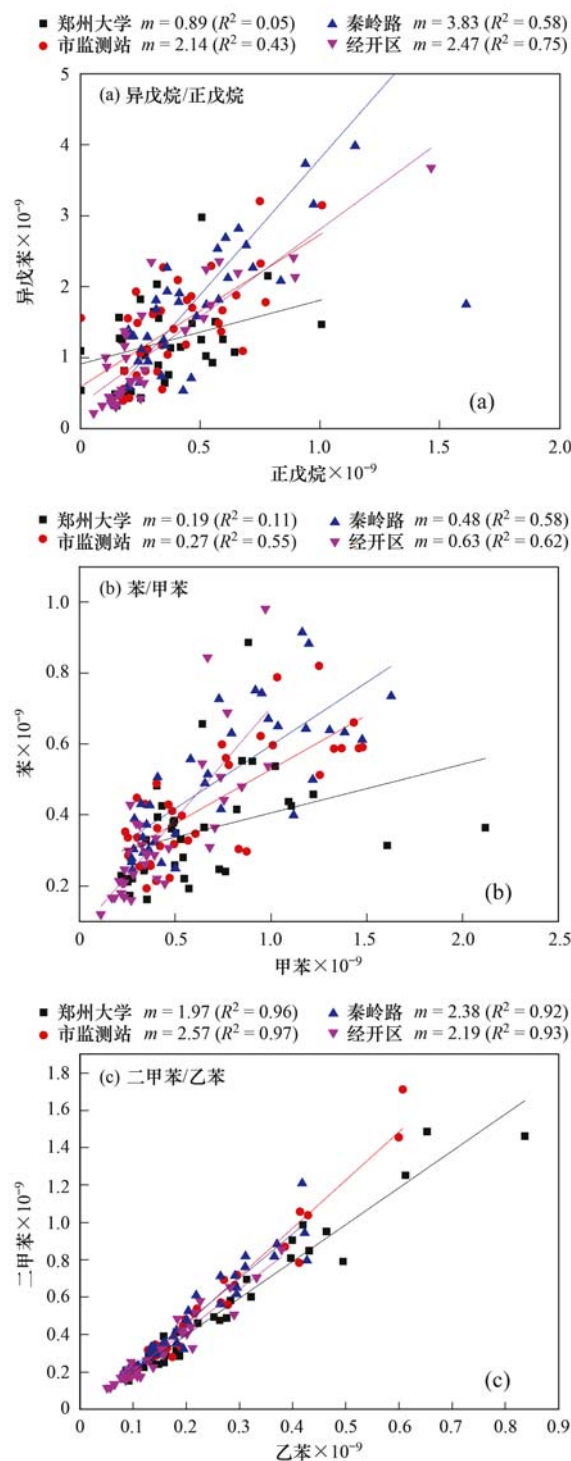
2.5 PMF 源解析

根据PMF模型解析结果,分析如下.

因子1贡献率较高的物种有1-己烯、正己烷、乙酸乙酯和三氯甲烷[图8(a)].结合采样点位具体情况,郑州大学点位四楼为有机实验室,市监测站点也是科研试剂使用点,乙酸乙酯和正己烷是典型实验溶剂,1-己烯、三氯甲烷是有机合成重要的原料.因此,因子1被识别为溶剂使用源.

因子2贡献率高的物种有丙酮、二氯二氟甲烷、氯甲烷、三氯一氟甲烷、1,1-二氯乙烯、1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷和2-丁酮[图8(b)],这些物种在大气中具有较低反应活性,但具有较长寿命^[35],通常来自传输^[15, 36].因此,因子2被识别为区域老化气团.

因子3的特点是短链烷烃、苯系物以及甲基叔丁基醚含量较高[图8(c)],异戊烷、正戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和2,3-二甲基丁烷是典型汽车



m 表示斜率

图7 物种之间的相关性

Fig. 7 Correlation analysis of some VOCs species

尾气排放示踪物质^[37, 38].苯系物中苯与甲苯比值为0.75,接近0.50,比较符合机动车排放特点.甲基叔丁基醚是常见汽油添加剂^[18].此外,丙烷、正丁烷和异丁烷贡献率也较高,是液化石油气挥发的典型示踪物^[33],考虑本地LPG车辆较少,液化石油挥发被认为来自于该地区民用液化气挥发.因此,因子3被识别为机动车尾气及LPG挥发源.

因子4 贡献率较高的物种有二硫化碳和1,2-二氯乙烷[图8(d)],同时,甲苯、乙苯、间,对-二甲苯、邻-二甲苯、丙酮和乙酸乙酯等卤代烃、苯系物以及含氧有机物贡献率也较高.二硫化碳是典型的工业排放物质,卤代烃和酯类物质经常被用作工业溶剂和粘合剂^[34].苯系物常用作涂料、溶剂和有机合成.因此,因子4 被识别为工业过程源.

因子5 主要是通过高贡献率的异戊二烯(74.5%)来确定的[图8(e)],城市中异戊二烯有

一部分来源于机动车排放,但第5个源中除异戊二烯外其他与机动车相关的物种贡献率都不高,可以确定第5个源中异戊二烯并非来自于机动车尾气排放,可以被作为植物排放的示踪物^[39].因此,因子5 被识别为植物排放源.

综上,研究解析出采样期间郑州市 VOCs 五类主要排放源,如图9所示,分别为溶剂使用(27.3%)、区域老化气团(14.4%)、机动车尾气及 LPG 挥发(30.5%)、工业过程(22.1%)、植物排放(5.7%).

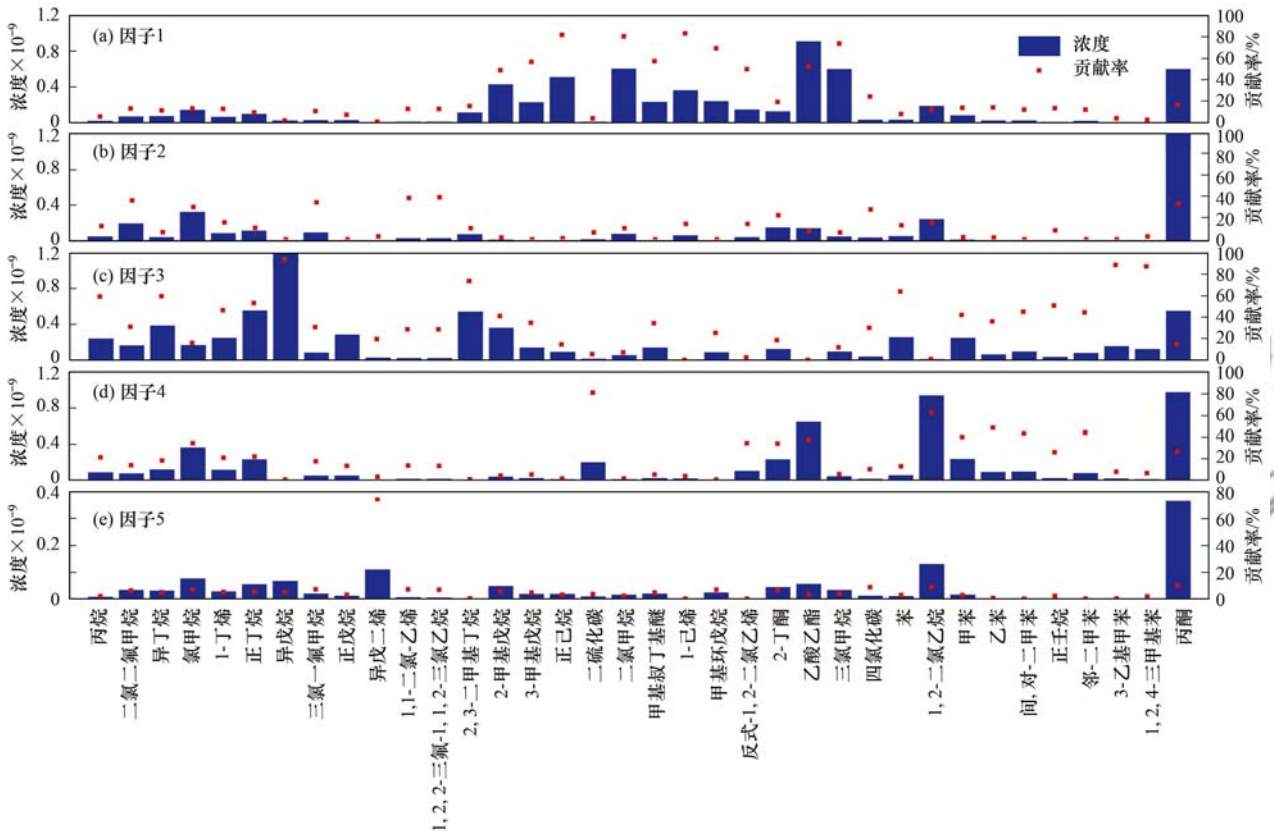


图8 各因子中 VOCs 物种浓度及对各因子的贡献

Fig. 8 Concentrations and contributions of VOCs species for each factor

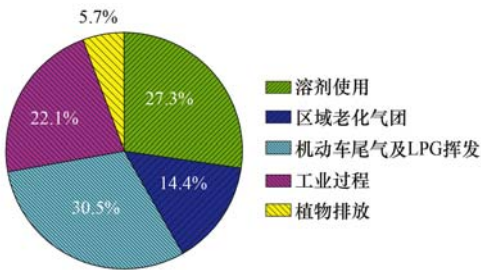


图9 五类源对 VOCs 贡献

Fig. 9 Contributions of five emission sources to VOCs

3 结论

(1)郑州市春季采样期间郑州大学站点 TVOCs 浓度最高,为 35.90×10^{-9} ,之后依次是市监测 (32.80×10^{-9})、秦岭路(31.24×10^{-9})以及经开区管委(20.46×10^{-9}),背景点岗李水库浓度为 22.81

$\times 10^{-9}$.郑州市各组分占比分别为烷烃 35.3%,烯烃 5.2%,芳香烃 10.0%,卤代烃 24.1%,OVOCs 25.3%.

(2)郑州市 VOCs 的总 OFP 为 $195.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.芳香烃对 OFP 的贡献最大,其次为烷烃、烯烃和 OVOCs.

(3)郑州市 VOCs 的总 AFP 为 $0.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.各类 VOC 中芳香烃和长链烷烃贡献分别为 87.6% 和 12.4%.

(4)特殊物种之间的相关性表明,郑州大学点位主要受燃烧源影响,市监测站、秦岭路以及经开区管委点位主要受机动车和燃料挥发影响,除郑州大学点位外,其他3个点位气团较为新鲜.

(5)PMF 受体模型解析采样期间郑州市 VOCs 主要来源,依次为溶剂使用(27.3%)、区域老化气

团(14.4%)、机动车尾气及LPG挥发(30.5%)、工业过程(22.1%)和植物排放(5.7%)。

参考文献:

- [1] Kountouriotis A, Aleiferis P G, Charalambides A G. Numerical investigation of VOC levels in the area of petrol stations[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 1205-1224.
- [2] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6873-6883.
- [3] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the pearl river delta and the roles of VOC and NO_x in its production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 512-518.
- [4] Zhu Y H, Yang L X, Chen J M, *et al.* Characteristics of ambient volatile organic compounds and the influence of biomass burning at a rural site in Northern China during summer 2013[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 156-165.
- [5] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [6] 崔虎雄. 上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4529-4534.
- Cui H X. Estimation of the formation potential of ozone and secondary organic aerosol in Shanghai in Spring[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4529-4534.
- [7] 赵辉, 郑有飞, 李硕, 等. 麦田 O_3 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5315-5325.
- Zhao H, Zheng Y F, Li S, *et al.* Long term variations of ozone concentration of in a winter wheat field and its loss estimate based on dry matter and yield[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5315-5325.
- [8] 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响[J]. *气候与环境研究*, 1999, **4**(1): 61-66.
- Kong Q X, Liu G R, Li G C. Surface ozone concentration variation and possible influences on human health[J]. *Climatic and Environmental Research*, 1999, **4**(1): 61-66.
- [9] 耿福海, 毛晓琴, 铁学熙, 等. 2006-2008 年上海地区臭氧污染特征与评价指标研究[J]. *热带气象学报*, 2010, **26**(5): 584-590.
- Geng F H, Mao X Q, Tie X X, *et al.* Analysis of ozone characteristics and toward establishing an ozone warning system in Shanghai[J]. *Journal of Tropical Meteorology*, 2010, **26**(5): 584-590.
- [10] Wang Q L, Li S J, Dong M L, *et al.* VOCs emission characteristics and priority control analysis based on VOCs emission inventories and ozone formation potentials in Zhoushan[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **182**: 234-241.
- [11] 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区夏秋季挥发性有机物(VOCs)浓度特征及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(4): 1260-1267.
- Liu R L, Zhai C Z, Li L, *et al.* Concentration characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer and autumn in the urban area of Chongqing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(4): 1260-1267.
- [12] Deng Y Y, Li J, Li Y Q, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds, NO_2 , and effects on ozone formation at a site with high ozone level in Chengdu[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **75**: 334-345.
- [13] 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.
- [14] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **168**: 112-124.
- [15] Zhu H L, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **190**: 232-240.
- [16] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(5): 80-86.
- Luo W, Wang B G, Liu S L, *et al.* VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(5): 80-86.
- [17] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(5): 808-813.
- Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu Composition Station[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(5): 808-813.
- [18] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **113**: 247-254.
- [19] Wu R R, Li J, Hao Y F, *et al.* Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **560-561**: 62-72.
- [20] Yuan B, Chen W T, Shao M, *et al.* Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River Delta (PRD), China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **116**: 93-104.
- [21] Liu C T, Ma Z B, Mu Y J, *et al.* The levels, variation characteristics, and sources of atmospheric non-methane hydrocarbon compounds during wintertime in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(17): 10633-10649.
- [22] 中华人民共和国生态环境部. 环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[EB/OL]. http://kjs.mee.gov.cn/hjbhbz/bzwb/jcffbz/201510/t20151030_315940.shtml, 2015-12-01.
- [23] US EPA [United States Environmental Protection Agency]. Guidance for data quality assessment; practical methods for data analysis[EB/OL]. <https://www.epa.gov/quality/guidance-data-quality-assessment>, 2000-07.
- [24] Wu W J, Zhao B, Wang S X, *et al.* Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **53**(3): 224-237.
- [25] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [26] 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.
- [27] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization

- [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 227-237.
- [28] Guenther A B, Zimmerman P R, Harley P C, *et al.* Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1993, **98**(D7): 12609-12617.
- [29] Xue Y G, Ho S S H, Huang Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and their impacts on surface ozone in an industry city of Baoji, Northwestern China[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 9979.
- [30] Shao M, Ly S H, Liu Y, *et al.* Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, **114**(D2): D00G06.
- [31] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al.* Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(12): 6625-6636.
- [32] Zheng H, Kong S F, Xing X L, *et al.* Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in northwest China for 1 year [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(7): 4567-4595.
- [33] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Policy*, **2014**, **38**: 180-191.
- [34] Hsieh L T, Yang H H, Chen H W. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128**(2-3): 106-115.
- [35] Li J, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds and their sources in Beijing, before, during, and after Asia-Pacific economic cooperation China 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(14): 7945-7959.
- [36] Bari M A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in communities of the Athabasca oil sands region: Sources and screening health risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **235**: 602-614.
- [37] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(10): 76-80.
Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in urban Tianjin in the summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(10): 76-80.
- [38] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [39] Gao J, Zhang J, Li H, *et al.* Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account - a case study in a typical urban area in Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 791-804.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul·Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)