

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



2020

Vol.41 No.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析	钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)
基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素	高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)
餐饮源有机颗粒物排放特征	李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)
华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM _{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析	陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程铖, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)
艾比湖地区气溶胶光学特性分析	张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)
天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势	徐虹, 唐迦, 肖致美, 高璟赞, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)
郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析	李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)
长江三角洲 2010 ~ 2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单	朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)
北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性	许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)
广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子	高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)
泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析	李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)
有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价	冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)
西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析	樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)
超低排放高湿度气总颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试	胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)
厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征	王坚, 黄压, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)
基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立	潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)
基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演	黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨垠晖, 杜晓晨 (3591)
不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例	刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)
城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为	赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱奔, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)
上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析	许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)
过氧化钙 (CaO ₂) 联合生物炭对河道底泥的修复	李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)
基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}$ -NO ₃ ⁻ , $\delta^{18}\text{O}$ -NO ₃ ⁻) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪	徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)
三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷	严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)
高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算	高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)
Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附	赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)
微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为	薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)
多孔填料特性对生物膜形成影响	江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)
硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS	李韧, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)
单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮	方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)
间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷	张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)
基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性	张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)
基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策	刘晓蕾, 李安婕 (3725)
零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响	刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)
基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能	戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝辉, 张瑞良, 何欣昱 (3740)
亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移	袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)
四环素胁迫对 <i>Shigella flexneri</i> 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程	高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)
羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择	乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)
高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响	侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)
微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用	宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)
三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率	罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)
臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响	方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)
改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响	邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)
有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N ₂ O 排放的影响	周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)
原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素	葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)
羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力	黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)
滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响	蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)
棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响	刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)
不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响	魏宾斌, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)
螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响	覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)
种植业面源污染防控技术发展历程分析及趋势预测	俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)
《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)	

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析

李一丹¹, 尹沙沙^{2*}, 张瑞芹², 于世杰¹, 杨健¹, 张栋¹

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

摘要: 于 2019 年 1 月 3 ~ 23 日, 在郑州市某城市站点对挥发性有机物 (VOCs) 进行观测, 研究不同污染水平下 VOCs 组成、变化特征、来源及其对二次有机气溶胶 (SOA) 生成的影响。结果表明, 观测期间含氧 VOCs 和烷烃为 VOCs 的主要组分, 乙酸乙酯和丙酮为最丰富的物种。清洁天演变至重度污染过程中, VOCs 体积分数增高约 1 倍, 大部分物种体积分数随污染程度加重而增高。基于正交矩阵因子模型 (PMF), 观测期间 VOCs 主要来源于机动车排放、工业排放、燃烧源、溶剂使用和液化石油气 (LPG) 使用, 且不同污染水平下来源贡献差异明显, 重污染期间工业排放和溶剂使用的源贡献分别增高至约清洁天的 9 倍和 3 倍。芳香烃为 SOA 生成潜势 (SOA_p) 贡献最大的组分, 甲苯和间/对-二甲苯为贡献最大的物种, 溶剂使用源为贡献最大的来源, 重度污染期间总 SOA_p 增大至约清洁天的 2.6 倍。加强管控芳香烃类化合物及溶剂使用等相关源的排放对改善郑州市冬季霾污染具有重要意义。

关键词: 霾; 挥发性有机物 (VOCs); 来源解析; 正交矩阵因子模型; 二次有机气溶胶生成潜势

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3500-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001133

Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou

LI Yi-dan¹, YIN Sha-sha^{2*}, ZHANG Rui-qin², YU Shi-jie¹, YANG Jian¹, ZHANG Dong¹

(1. Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this study, volatile organic compound (VOC) species were measured at an urban site in Zhengzhou from January 3 to 23, 2019, to investigate the composition, variation characteristics, sources, and effects on secondary organic aerosol (SOA) formation of VOCs at different pollution levels. Results showed that oxygenated VOCs and alkanes were the main components of VOCs, while ethyl acetate and acetone were the most abundant species. During the process from clean days to heavy pollution days, the mixing ratio of VOCs approximately doubled, and the mixing ratios of most species continued to increase as the pollution level increased. Based on the positive matrix factorization (PMF) model, during the observation period, VOCs mainly originated from vehicle emissions, industrial emissions, combustion sources, solvent utilization, and liquefied petroleum gas (LPG) utilization. There were significant differences in the source contribution at different pollution levels, and the contributions of industrial emissions and solvent utilization during the heavy pollution days increased to 9 times and 3 times that of the clean days, respectively. With respect to the SOA formation potential (SOA_p), aromatics were the component that contributed the most, and toluene and *m/p*-xylene were the species that contributed the most, while solvent utilization was the greatest source contributor. During the heavy pollution period, the total SOA_p increased to approximately 2.6 times that of clean days. There is a great need to reduce winter haze pollution in Zhengzhou by strengthening the control of aromatic emissions and related sources such as solvent utilization.

Key words: haze; volatile organic compounds (VOCs); source apportionment; positive matrix factorization model; secondary organic aerosol formation potential

大气中的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 主要通过与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 发生反应被氧化, 并在太阳辐射的作用下和氮氧化物 (NO_x) 发生反应形成一系列二次污染物, 如臭氧 (O_3) 和二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA), 对区域空气质量造成显著影响^[1,2]。此外, 多种 VOCs 物种被列为有毒有害空气污染物, 对人体健康存在较大风险^[3,4]。而 VOCs 来源非常广泛, 涵盖自然源和人为源诸多方面, 增加了对治理管控的难度。因此, VOCs 的相关研究引起学者的广泛关注。

目前, 基于 VOCs 观测开展的研究主要包括浓度特征、污染来源以及对环境造成的影响等多个方面^[5-9]。冬季为霾频发期, SOA 作为 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, 对霾污染起着不容忽视的作用^[10], 往往引起大气研究学者的关注。而 VOCs 为 SOA 形成的关键前体物, 开展冬季 VOCs 的相关研究是十分必要的。Wu 等^[5]研究了北京一次严重霾事件期间的

收稿日期: 2020-01-14; 修订日期: 2020-03-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212403)

作者简介: 李一丹 (1995 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: liyidan333@163.com

* 通信作者, E-mail: shashayin@zzu.edu.cn

VOCs 演变过程,结果表明霾期 VOCs 的浓度水平达到非霾期的 2~5 倍。确定 VOCs 的来源对控制策略的制定至关重要,目前常用的方法为受体模型^[11],它可以基于受体环境大气中 VOCs 的浓度及组成等观测数据来解析 VOCs 的来源,主要包括主成分分析法(principal component analysis, PCA)、化学质量平衡法(chemical mass balance, CMB)和正交矩阵因子法(positive matrix factorization, PMF)。刘丹等^[12]基于 PMF 模型分析了北京冬季霾频发期 VOCs 主要来源,得出溶剂/涂料使用及机动车排放为主要贡献源。Hui 等^[9]基于 VOCs 连续观测,研究了武汉不同霾事件期间 VOCs 特征及二次有机气溶胶生成潜势(secondary organic aerosol formation potential, SOA_p),结果表明 VOCs 浓度随霾污染程度加重而升高,霾期的 SOA_p 显著高于清洁天,且芳香烃是 SOA 形成的关键组分。

河南省作为中部平原地区重要的人口大省,近年来大气环境污染问题突出。以省会城市郑州市为例,环境空气质量综合指数在全国 168 个城市排名中长期处于倒数^[13],2018~2019 年冬季,以 PM_{2.5} 为首要污染物的天数占比 75%,日均值最大高达 275 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,远超国家标准二级浓度限值(75

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (<https://www.aqistudy.cn/historydata/monthdata.php?city=郑州>)。但郑州市关于冬季污染期 VOCs 的相关研究较少,因此,本研究在郑州市某城市站点开展冬季 VOCs 离线观测实验,研究不同污染水平下 VOCs 浓度及来源变化特征,评估其对 SOA 形成的影响,以期对郑州市大气污染管控政策的制定提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

观测地点(图 1)为郑州市大气污染综合研究观测平台,位于郑州大学新校区资源与协同创新中心四楼平台(34°48'N,113°31'E),距离地面高度约 13 m。观测点西侧紧邻西四环道路,向北约 3 km 为连霍高速公路,正南方向约 2 km 处有一个燃气电厂,东南方向约 6 km 和西南方向约 3.5 km 处各有一个燃煤电厂,周围分布着学校、商场、居民区和工业企业等,是一个混合型区域,可作为典型的城市观测站点。

采样时间为 2019 年 1 月 3~23 日,为期 21 d。每天采集 4 个样品,分别于 08:00、12:00、15:00 和 18:00 各采集 1 h。

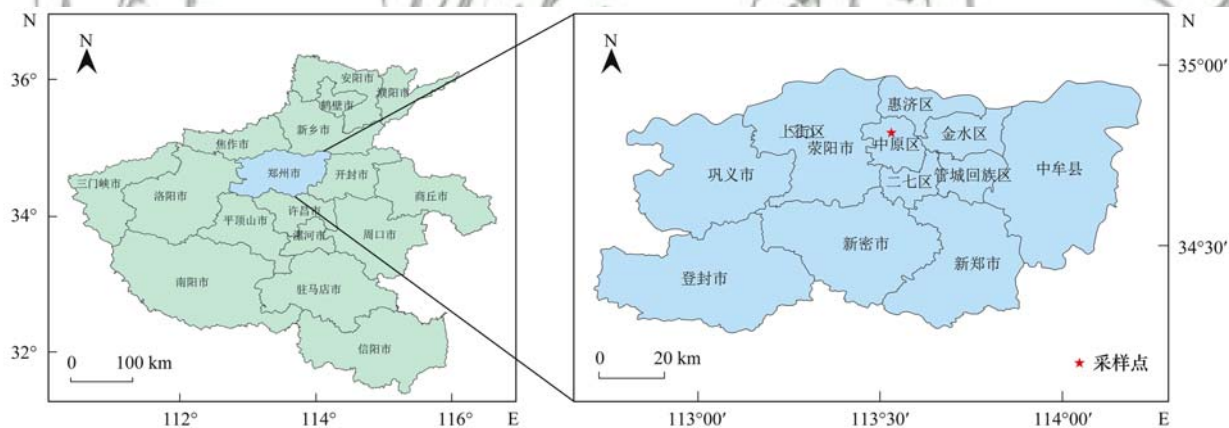


图 1 观测点示意图

Fig. 1 Location of the sampling site

1.2 样品采集和分析方法

本研究参照 HJ 759-2015^[14]所规定的方法进行样品采集。空气样品通过内壁硅烷化处理的 3.2 L 不锈钢罐(苏玛罐)收集,采样口配备积分流量计,设定采样流量为 45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,每个样品采集 1 h。

VOCs 样品分析由预浓缩仪(Nutech 8900DS,美国)和气相色谱(GC)/质谱(MS)联用仪(Agilent 7890A/5975C,美国)完成。首先由自动进样器将 400 mL 样品抽至预浓缩仪中,经三级冷阱脱去水和二氧化碳并使样品得到浓缩,随后样品转至 GC/MS 中进行检测。色谱柱型号为 DB-624 (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$

1.0 μm , Agilent, 美国),载气为高纯氦气,升温程序为:起始 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$,然后以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$;再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

本研究采用内标法定量,使用 PAMS (Linde Electronics and Specialty Gases, 美国)和 TO15 (Linde Electronics and Specialty Gases, 美国)的混合标准气体绘制 103 种 VOCs 物种的标准曲线,包括 28 种烷烃、10 种烯烃、17 种芳香烃、35 种卤代烃、12 种含氧 VOCs (OVOCs) 以及 1 种硫化物(二硫化碳)(表 1)。内标包括 4 种物质,分别为溴氯甲烷、1,4-

二氟苯、氯苯-d5 及 4-溴氟苯. 标准曲线采用 6 点绘制, 体积分数分别为 0.25×10^{-9} 、 0.5×10^{-9} 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 3×10^{-9} 和 4×10^{-9} .

O_3 、 $PM_{2.5}$ 、 NO_2 和 SO_2 的观测数据分别由 Model

49i 型 O_3 分析仪、TEOM 1405 型 $PM_{2.5}$ 监测仪、Model 42i 型 NO_x 分析仪和 Model 43i 型 SO_2 分析仪 (Thermo Fisher, 美国) 获取. 气象数据通过 Model QXZ 1.0 (易谷科技, 中国) 监测.

表 1 本研究观测的 VOCs 物种
Table 1 VOC compounds observed in this study

种类	物种
烷烃	丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、环戊烷、2,4-二甲基戊烷、甲基环戊烷、2-甲基己烷、环己烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、庚烷、甲基环己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷和十二烷
烯烃	1-丁烯、1,3-丁二烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯、1-戊烯、反-2-戊烯、异戊二烯、顺-2-戊烯、1-己烯和 4-甲基-1,3-戊二烯
芳香烃	苯、甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、异丙苯、丙苯、间-乙基甲苯、对-乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯、邻-乙基甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、间-二乙基苯、对-二乙基苯和萘
卤代烃	二氯二氟甲烷(氟利昂 12)、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷(氟利昂 114)、氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、氯乙烷、三氯一氟甲烷(氟利昂 11)、1,1-二氯乙烯、1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷(氟利昂 113)、二氯甲烷、顺-1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、反-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯-1-丙烯、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、一氯二溴甲烷、1,2-二溴乙烷、氯苯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、间-二氯苯、对-二氯苯、苄基氯、邻-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯
OVOCs	2-丙烯醛、丙酮、异丙醇、甲基叔丁基醚、乙酸乙烯酯、2-丁酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲基丙烯酸甲酯、1,4-二噁烷、4-甲基-2-戊酮和 2-己酮
硫化物	二硫化碳

1.3 质量控制与保证

苏玛罐在采样前, 使用清罐仪 (Nutech2101DS, 美国) 清洗 3 次并抽至真空状态. 为确保罐子的清洁, 每清洗 10 只至少抽取一只注入高纯氮, 放置 24 h 后按照样品分析流程分析, 保证目标化合物浓度均低于检出限. 样品采集完成, 尽快送至实验室, 保证 10 d 内分析完毕.

每测定 10 个样品分析一个实验室空白, 确保目标化合物浓度均低于检出限; 每测定 10 个样品分析一个平行样, 保证平行样中目标物的相对偏差小于等于 30%; 保证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; 每 24 h 分析一次标曲中间浓度点 (2×10^{-9}), 测定结果与初始浓度相对偏差应小于等于 30%, 否则查找原因, 重新绘制标准曲线.

1.4 PMF 受体模型

本研究采用 PMF 5.0 对观测期间的 VOCs 进行来源解析. 它是一种多元因素分析工具, 根据采样点的观测结果将特定样本数据矩阵 X 分解成源贡献矩阵 (G) 和污染物成分谱矩阵 (F)^[15], 解析过程要求目标函数 (Q) 趋于最小.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{1}$$

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

式中, x_{ij} 为第 i 个样本中第 j 种物质的浓度; p 为污

染源的数量; g_{ik} 为第 k 个源对第 i 个样本的贡献; f_{kj} 为第 k 个因子中第 j 种物质的占比; e_{ij} 为第 i 个样本中第 j 种物质的残差; n 和 m 分别代表样本数量和物种数量; u_{ij} 为第 i 个样本中的第 j 个物质的不确定度.

PMF 模型运行需要提供浓度数据及不确定度数据, 不确定度的计算公式如下^[16]:

$$Unc = \sqrt{(EF \times c_{ij})^2 + (0.5 \times MDL)^2} \tag{3}$$

$$Unc = \frac{5}{6} \times MDL \tag{4}$$

式中, Unc 为不确定度; EF 为误差分数, 以物种的精密度表示; c_{ij} 为物种浓度; MDL 为方法检出限. 若 $c > MDL$, 其不确定由式 (3) 计算, 反之则由式 (4) 计算, 并将 c 替换为 MDL 值的 1/2.

模型运行前, 首先根据以下原则对物种进行筛选: ①剔除浓度过低的物种, 典型示踪剂除外^[6]; ②剔除高反应性的物种, 但典型的植物源示踪剂——异戊二烯应保留^[17]; ③保留具有高度线性关系的物种, 如苯和甲苯^[18]. 最终, 本研究选择 40 种 VOCs 物种参与模型运算, 占测定总 VOCs 体积分数的 93%.

经多次模型运算, 使 Q 值收敛趋向最小. $Q(T)/Q(R)$ 的推荐比值小于 1.5, 越接近 1 越可靠^[9], 本研究的 $Q(T)/Q(R)$ 值为 1.0. 当因子数为 5 时, 结果较稳定, TVOCs 观测值与预测值之间的相关系数 (r^2) 为 0.99, 且 83% 的物种 r^2 值高于 0.6, 表明数据经模型拟合效果较好, 此结果能较好解释

原始数据中的源信息.

1.5 SOA 生成潜势评估方法

SOA_p 可用来评估 VOCs 物种对 SOA 生成的影响,本研究采用气溶胶生成系数法 (fractional aerosol coefficient, FAC), 公式如下:

$$\text{VOCs}_i = \text{VOCs}_o \times (1 - F_{\text{VOCr}}) \tag{5}$$

$$\text{SOA}_p = \text{VOCs}_o \times \text{FAC} \tag{6}$$

式中, VOCs_i 为经过氧化后的 VOCs 物种浓度 (μg·m⁻³); VOCs_o 为氧化前的 VOCs 物种浓度 (μg·m⁻³); F_{VOCr} 为 VOCs 物种参与反应的分数 (%); FAC 为气溶胶生成系数 (%). 本研究所用 F_{VOCr} 及 FAC 系数由 Grosjean 等^[19,20] 的烟雾箱实验获得.

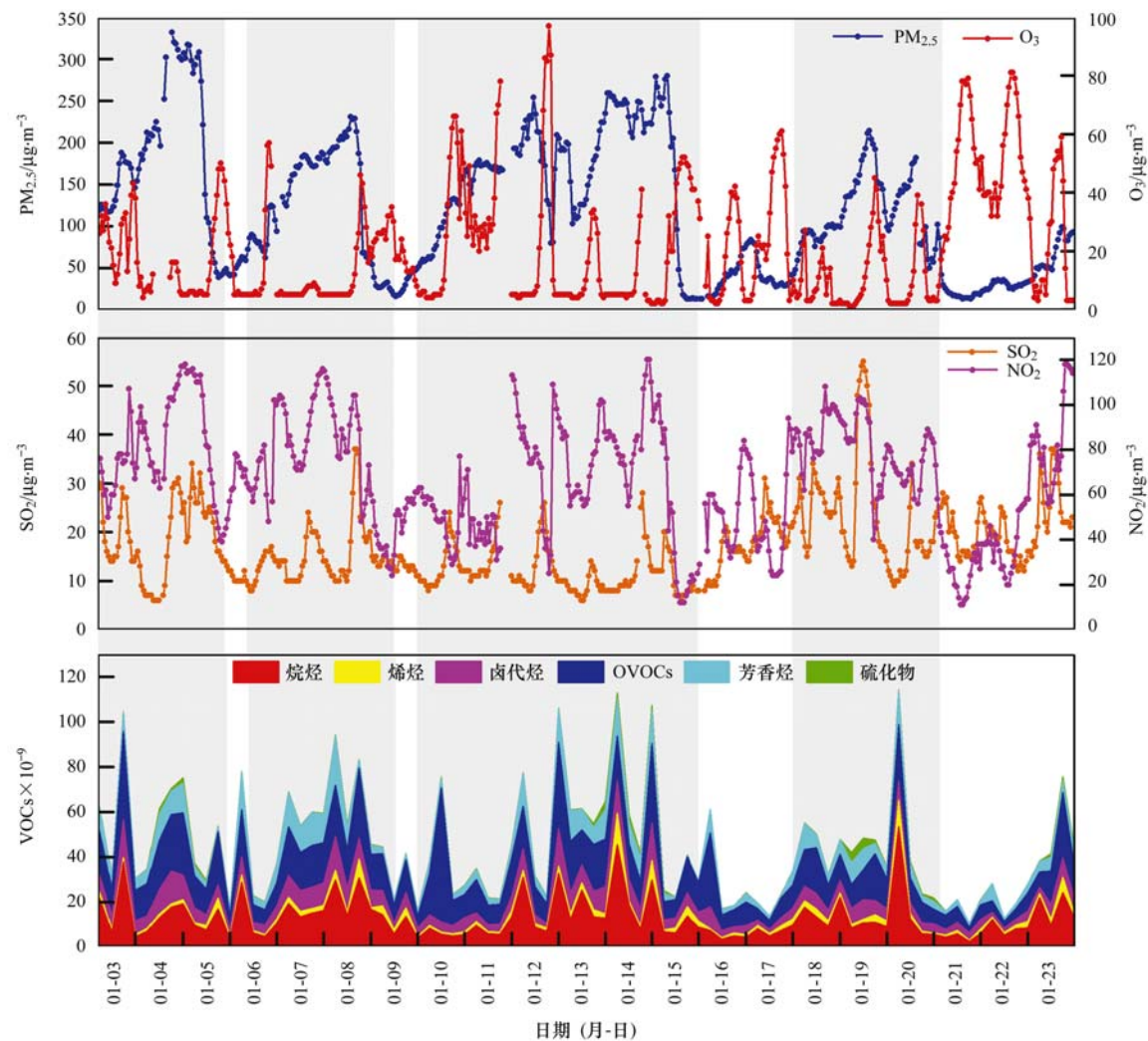
2 结果与讨论

2.1 不同污染水平 VOCs 浓度及组成变化特征

观察污染物浓度的时间序列 (图 2), 发现研究期间共有 4 个明显的霾污染事件, 对应 VOCs 体

积分数如表 2 所示. 4 个污染事件中 VOCs 平均体积分数在 50 × 10⁻⁹ 左右, OVOCs 和烷烃均为含量最丰富的组分. 污染期间 VOCs 体积分数主要经历逐渐累积升高、保持较高水平、逐渐降低恢复至接近污染前水平这 3 个阶段的演变, PM_{2.5}、SO₂ 及 NO₂ 呈现出相似的变化规律, 此外, O₃ 浓度较低, 说明光化学反应较弱, 不是霾事件的主要成因. 结合气象因素发现 (图 3), VOCs 体积分数与温度呈负相关性, 与湿度呈正相关性; 污染过程中, 能见度下降明显, 与 VOCs 变化呈负相关性. 进一步, 根据文献[21] 中的 PM_{2.5} 污染等级, 可将整个观测期划分为 4 个污染水平: PM_{2.5} < 75 μg·m⁻³、75 μg·m⁻³ ≤ PM_{2.5} < 115 μg·m⁻³、115 μg·m⁻³ ≤ PM_{2.5} < 150 μg·m⁻³ 和 PM_{2.5} ≥ 150 μg·m⁻³, 分别定义为清洁天、轻度污染、中度污染和重度污染.

如图 4(a) 所示, 在清洁天至重度污染期演变过程中, VOCs 总体积分数由 28.80 × 10⁻⁹ 逐渐增高至



阴影部分为 4 个污染时期, 下同

图 2 污染物浓度时间序列

Fig. 2 Time series of pollutant concentrations

表 2 霾污染事件 VOCs 的体积分数水平 $\times 10^{-9}$
Table 2 Mixing ratios of VOCs in haze pollution events $\times 10^{-9}$

化合物种类	霾事件 1 (01-03 ~ 01-05)		霾事件 2 (01-06 ~ 01-09)		霾事件 3 (01-10 ~ 01-15)		霾事件 4 (01-18 ~ 01-20)	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
烷烃	3.95 ~ 37.85	13.88 $\pm$ 9.68	4.81 ~ 30.79	17.21 $\pm$ 8.69	5.1 ~ 45.5	14.24 $\pm$ 10.83	5.71 ~ 53.54	15.06 $\pm$ 13
烯烃	0.75 ~ 4.89	1.88 $\pm$ 1.13	0.74 ~ 8.38	2.63 $\pm$ 2.08	0.82 ~ 14.16	2.8 $\pm$ 2.94	0.67 ~ 11.74	2.89 $\pm$ 2.91
芳香烃	2.5 ~ 13.14	6.99 $\pm$ 3.73	2.32 ~ 21.81	10.47 $\pm$ 6.05	0.92 ~ 16.7	7.11 $\pm$ 5.16	2.95 ~ 14.96	7.09 $\pm$ 3.6
卤代烃	3.26 ~ 16.93	8.31 $\pm$ 4.21	2.92 ~ 15.14	8.62 $\pm$ 3.11	1.93 ~ 16.89	7.21 $\pm$ 4.21	3.7 ~ 8.77	6.11 $\pm$ 1.63
OVOCs	5.66 ~ 39.15	18.86 $\pm$ 9.08	6.74 ~ 30.89	17.19 $\pm$ 6.72	8.04 ~ 59.5	18.08 $\pm$ 11.68	6.41 ~ 24.73	13.95 $\pm$ 5.45
硫化物	0.09 ~ 2.37	0.79 $\pm$ 0.87	0.07 ~ 1.01	0.3 $\pm$ 0.24	0.04 ~ 3.71	0.79 $\pm$ 1.06	0.14 ~ 4.53	1.27 $\pm$ 1.59
总 VOCs	16.73 ~ 104.4	50.7 $\pm$ 25.09	20.04 ~ 94.12	53.03 $\pm$ 23.18	21.56 ~ 112.8	50.24 $\pm$ 28.47	21.8 ~ 114.22	46.37 $\pm$ 23.8

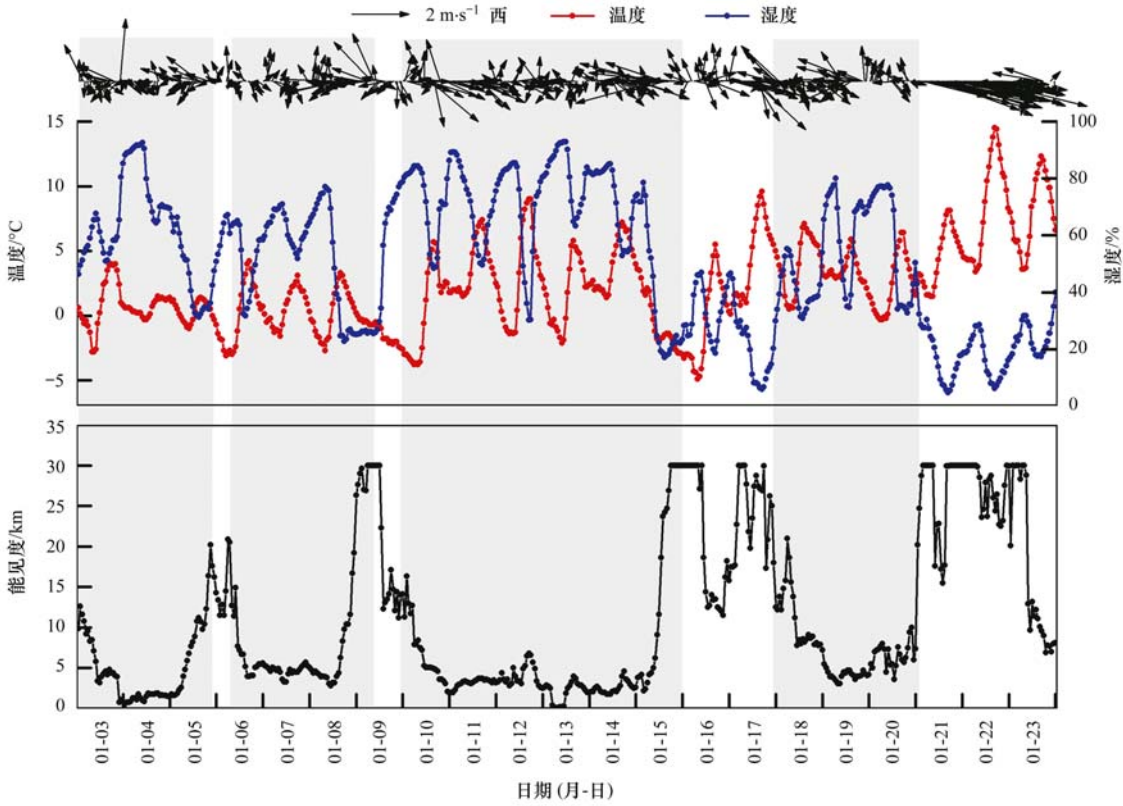


图 3 观测期间的气象条件
Fig. 3 Meteorological conditions during the observation period

56.57×10^{-9} ,除烷烃和烯烃在重度污染期体积分数稍有下降外,其余 VOCs 组分均随污染程度加重而持续增高.在观测的 103 种 VOCs 物种中,大部分物种体积分数均伴随污染程度加重而显著升高,且重度污染期 VOCs 物种的体积分数约为清洁天的 1~6 倍,与北京地区的研究结果^[4]较为一致.图 5 展示了不同污染水平下 VOCs 体积分数排名前 10 的物种.4 个污染水平下,最丰富的物种均为乙酸乙酯,其次为丙酮.

图 4(b)显示,OVOCs 在清洁天(34.18%)及轻度污染期(39.76%)贡献最大,烷烃次之;而在中度污染期,烷烃(33.99%)为最主要组分,OVOCs 次之;在重度污染期,OVOCs(32.79%)贡献最大,其次为烷烃.随着污染程度加重,烷烃、烯烃及 OVOCs

的贡献有降低的趋势,而芳香烃、卤代烃及硫化物的贡献有所增高,说明这 3 类 VOCs 在污染演变过程中可能发挥了重要作用.

2.2 VOCs 来源贡献差异

2.2.1 来源识别

不同源具有特定的化学组成特征,化学组分的变化可能意味着源贡献存在明显的差异^[22].通过 PMF 5.0 受体模型得到图 6 所示的 5 类来源.

因子 1 含有丰富的苯、丙酮、1,2-二氯乙烷、氟利昂 11、三氯甲烷、氟利昂 12 和甲苯等物种.有研究表明^[23~26],苯、甲苯和丙酮常来自工业生产过程的排放;1,2-二氯乙烷是石油化工的标志物,由氯乙烯工艺过程排放^[27];氟利昂 11 和氟利昂 12 广泛用作空调系统中的溶剂、制冷剂、发泡剂以及气溶胶

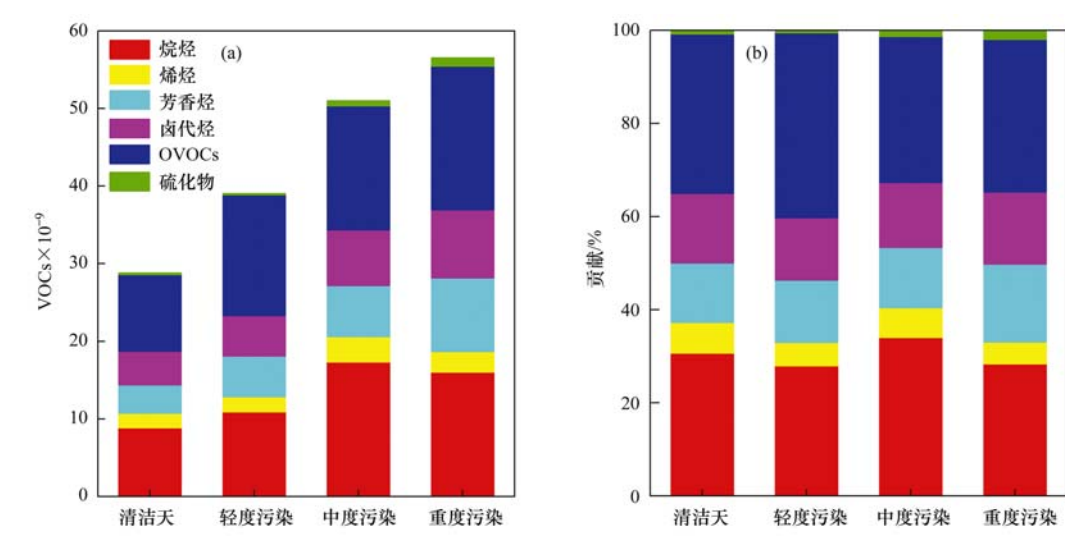


图 4 不同污染水平下 VOCs 体积分数及组成特征

Fig. 4 Mixing ratios and composition characteristics of VOCs at different pollution levels

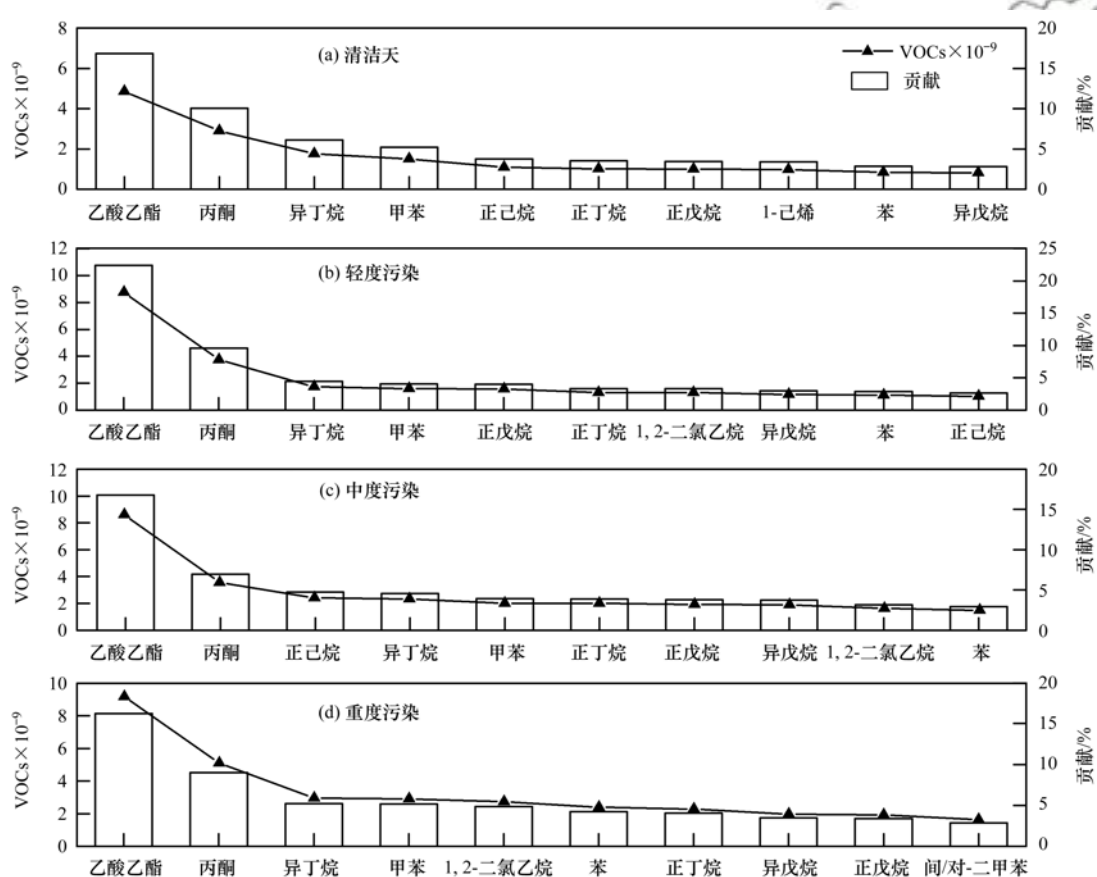


图 5 不同污染水平下 VOCs 体积分数排名前十的物种

Fig. 5 Top ten compounds of VOC mixing ratios at different pollution levels

喷雾剂^[28]；三氯甲烷是橡胶工业的重要排放物^[29]。因此,因子 1 可确定为工业排放源。

因子 2 的特征是 C6 烷烃以及甲基叔丁基醚贡献较高,还含有一定量的苯系物、C3 ~ C5 烃类以及 CO。C3 ~ C6 烷烃、1-丁烯、CO 以及苯系物是机动车尾气的典型示踪剂^[6,23,30],甲基叔丁基醚常用作汽油添加剂^[31]。因此,因子 2 可确定为机动车排放源。

因子 3 中富含苯系物,并含有一定量的 1,2-二

氯乙烷、1,2-二氯丙烷、三氯甲烷和乙酸乙酯。除工业和机动车排放外,苯系物还主要用作油漆、粘合剂、油墨和清洗剂等^[7,32]。1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷以及乙酸乙酯常被用作脱漆剂、清漆以及家具等行业的工业溶剂或粘合剂^[33]。因此,这一来源可确定为溶剂使用源。

因子 4 含有高比例的丙烷、氯甲烷以及 SO₂、CO,并含有一定量的苯和甲苯。其中,氯甲烷是生物

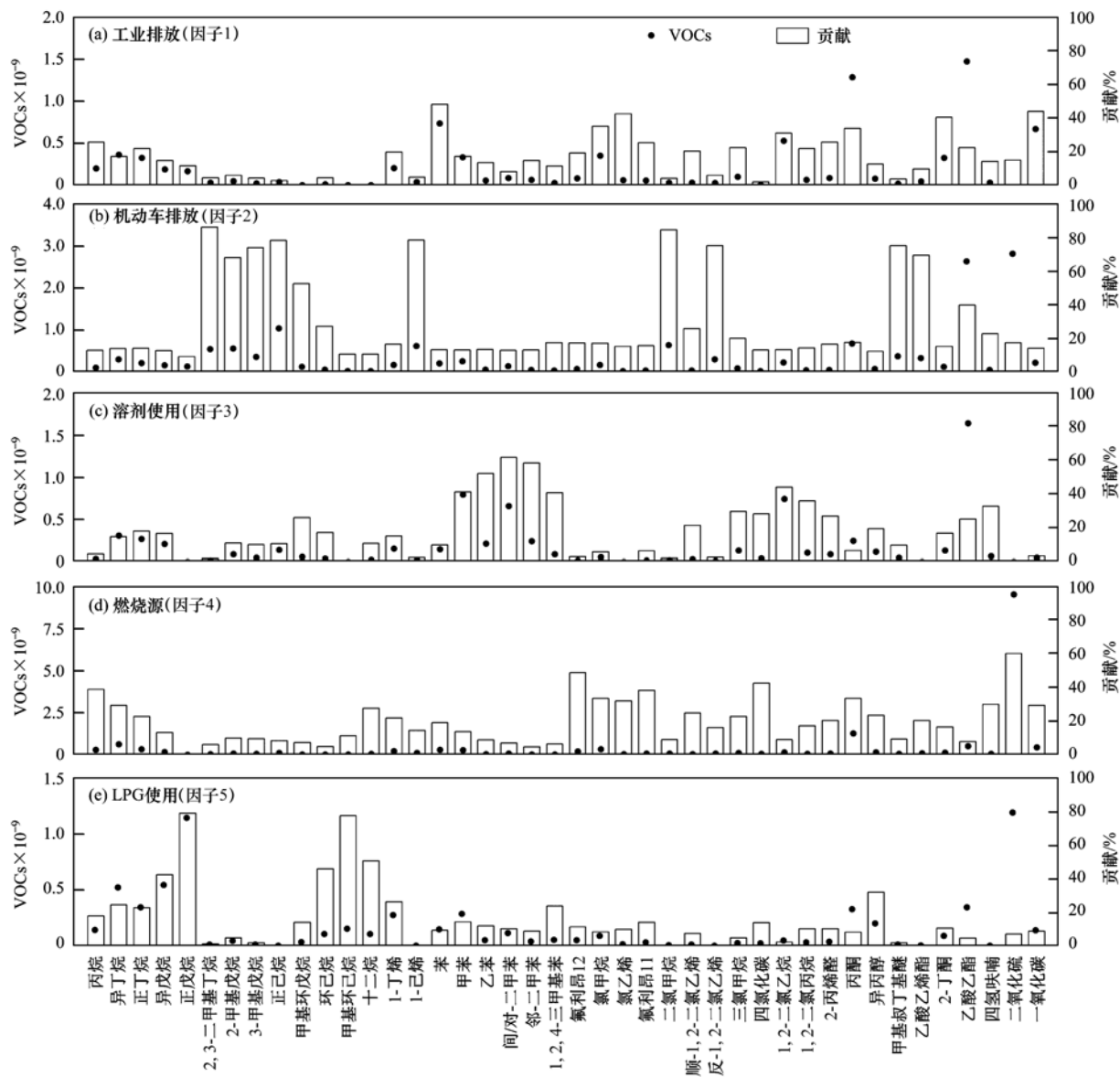


图6 各排放源对 VOCs 物种的贡献

Fig. 6 Contribution of each emission source to VOC species

质或生物燃料的典型示踪剂^[34,35],丙烷、苯、甲苯和SO₂可来自于煤炭燃烧^[35,36],CO也是燃烧的典型示踪物^[6].因此,因子4可确定为燃烧源.

因子5中正戊烷、1-丁烯、正丁烷、异丁烷、丙烷含量较高,有研究表明这些物质为液化石油气(liquefied petroleum gas, LPG)排放的典型示踪剂^[5,37,38],主要来源于家庭和餐馆烹饪燃料的使用.因此,因子5可确定为LPG使用源.

2.2.2 来源贡献差异

如图7所示,不同污染水平下 VOCs 来源贡献差异明显.在清洁天,燃烧源和机动车排放源对 VOCs 贡献最大;轻度污染期,机动车排放和 LPG 使用源贡献最大;中度污染期,机动车排放和 LPG 使用源贡献最大;重度污染期,工业排放和机动车排放源贡献最大.由清洁天演变至重度污染期的过

程中,工业排放和溶剂使用源的体积分数总体呈增加趋势,重度污染期体积分数相比于清洁天分别增加了 14.97×10^{-9} 和 8.95×10^{-9} ,贡献百分比分别增高至约清洁天的 9 倍和 3 倍.燃烧源的体积分数表现为持续下降,贡献由清洁天的 39.8% 持续下降至重污染期的 9.7%,而机动车排放和 LPG 使用源则表现出先升高后降低的特征.由此推测,工业排放和溶剂使用源在污染演变过程中可能产生重要影响,应加强此类排放源的管控措施.

2.3 SOA 生成潜势变化特征

2.3.1 VOCs 对 SOA 生成的潜在贡献

本研究测定的 VOCs 物种中有 28 种具有 SOA_p,其中烷烃类 11 种,烯烃类 1 种,芳香烃类 16 种,计算结果如表 3 所示.清洁天,总 SOA_p 为 $0.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,烷烃、烯烃和芳香烃的 SOA_p 分别占总

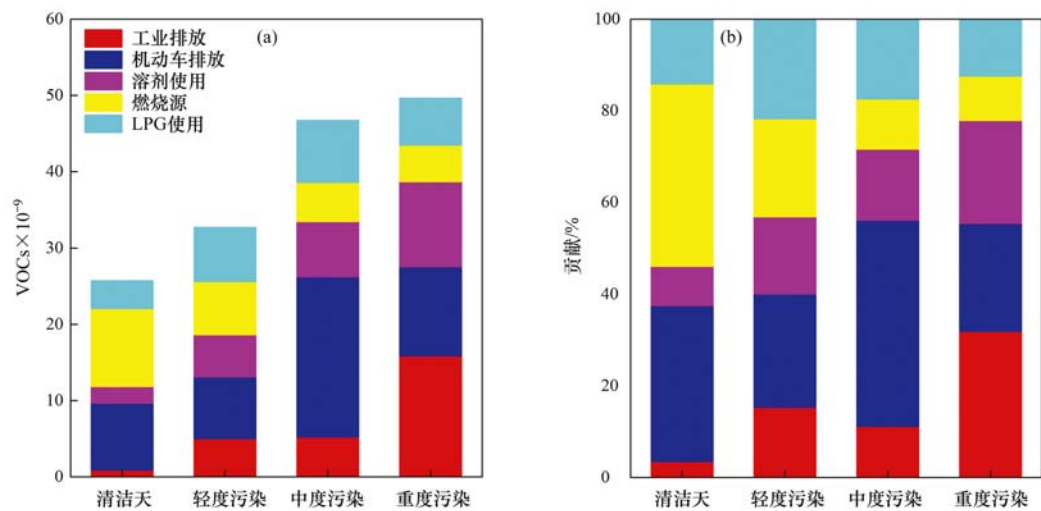


图 7 不同污染水平下源浓度及对 VOCs 的贡献

Fig. 7 Source concentrations and their contribution to VOCs at different pollution levels

表 3 不同污染水平下 VOCs 物种的 SOA_p

Table 3 SOA_p of VOCs species at different pollution levels

种类	物种	FAC/%	F _{VOCs} /%	SOA _p × 100 ⁻¹ /μg·m ⁻³			
				清洁天	轻度污染	中度污染	重度污染
烷烃	甲基环戊烷	0.17	10	0.12	0.17	0.34	0.29
	环己烷	0.17	14	0.12	0.17	0.23	0.24
	庚烷	0.06	14	0.01	0.02	0.02	0.03
	甲基环己烷	2.70	20	2.08	4.78	3.09	2.90
	2-甲基庚烷	0.50	10	0.01	0.01	0.02	0.03
	3-甲基庚烷	0.50	10	0.01	0.01	0.02	0.02
	正辛烷	0.06	17	0.01	0.01	0.02	0.02
	正壬烷	1.50	20	0.52	0.73	0.87	0.98
	正癸烷	2.00	22	1.02	1.57	1.64	1.84
	正十一烷	2.50	25	0.54	2.88	3.92	2.57
	正十二烷	3.00	26	2.67	15.83	18.08	11.12
小计	—	—	—	7.11	26.17	28.24	20.04
烯烃	异戊二烯	2	13	0.10	0.24	0.15	0.18
芳香烃	苯	2.00	10	6.38	8.66	11.62	18.58
	甲苯	5.40	12	37.78	40.18	50.34	73.50
	乙苯	5.40	15	5.64	10.16	13.51	18.24
	间/对-二甲苯	4.70	34	17.01	30.51	39.76	54.76
	邻-二甲苯	5.00	26	5.50	11.16	13.88	20.83
	异丙苯	4.00	13	0.12	0.34	0.40	0.66
	正丙苯	1.60	12	0.19	0.35	0.43	0.56
	间-乙基甲苯	6.30	31	2.23	4.18	4.67	6.19
	对-乙基甲苯	2.50	21	0.61	0.92	0.97	1.36
	1,3,5-三甲基苯	2.90	74	1.07	2.38	2.66	3.41
	邻-乙基甲苯	5.60	23	0.81	1.65	1.83	2.55
	1,2,4-三甲基苯	2.00	58	2.36	5.19	6.02	7.40
	1,2,3-三甲基苯	3.60	51	0.84	2.09	2.35	2.86
	1,3-二乙基苯	6.30	47	0.29	0.66	1.09	1.38
	1,4-二乙基苯	6.30	47	0.65	2.28	2.60	3.03
	萘	4.00	32	4.26	4.26	5.16	3.49
小计	—	—	—	85.75	124.98	157.29	218.82
总计	—	—	—	92.96	151.39	185.68	239.04

SOA_p 的 7.6%、0.1% 和 92.2%, 且在不同污染水平下, 芳香烃均为 SOA_p 的最大贡献者, 与 Hui^[9] 的研究结果一致. 随着污染水平加重, 总 SOA_p 逐渐增大至约清洁天的 2.6 倍. 烷烃的 SOA_p 在清洁天演变

至中度污染的过程中呈增高趋势, 在重度污染期有所下降; 烯烃的 SOA_p 呈现出先增高后下降, 随后再增高的趋势; 芳香烃的 SOA_p 表现为持续增高. 图 8 显示, 4 个污染水平下 SOA_p 贡献排名前十的 VOCs

物种大体相似,甲苯和间/对-二甲苯在不同污染水平下均为 SOA_p 贡献最大的物种,且贡献前十的 VOCs 物种大部分为芳香烃类.由此可见,通过对芳香烃类物种加强排放管控,可对 SOA 浓度的降低起

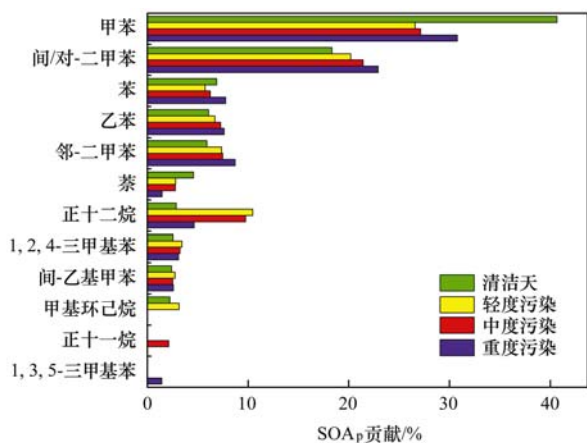
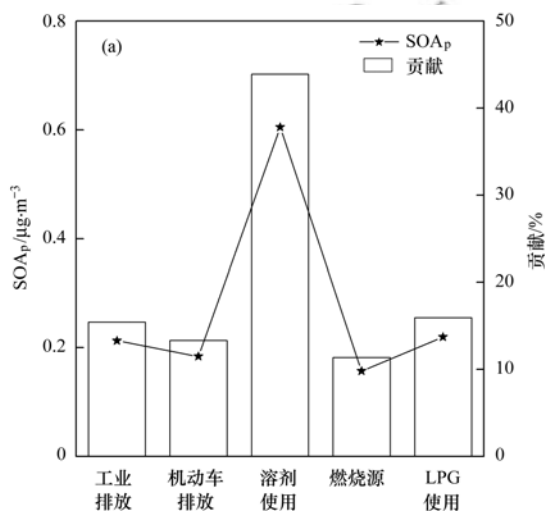


图8 不同污染水平下 SOA_p 贡献前十的 VOCs 物种

Fig. 8 Top ten VOC species contributing to SOA_p at different pollution levels



到一定作用.

2.3.2 VOCs 来源对 SOA 生成的潜在贡献

基于 VOCs 来源解析结果,采用 FAC 系数法对 5 类 VOCs 排放源的 SOA_p 进行估算,评价各类排放源对 SOA 生成的潜在影响.如图 9(a) 所示,对 SOA_p 贡献最大的是溶剂使用源,其余依次为 LPG 使用源、工业排放源、机动车排放源和燃烧源,与 VOCs 各来源的体积分数贡献[图 9(b)]大小顺序不一致.在整段研究期间,机动车排放源对 VOCs 体积分数贡献最大,而对 SOA_p 贡献排名第 4 位;溶剂使用源对 VOCs 体积分数贡献排名第 3,为 SOA_p 贡献最大的来源,说明溶剂使用源中对 SOA 生成影响较大的物种含量较高.结合源解析结果可知,溶剂使用源中芳香烃类化合物含量较高,且芳香烃类物种的 SOA_p 值处于较高水平.由此说明,控制芳香烃类化合物及溶剂使用等相关来源的排放,是降低郑州市环境空气中 SOA 浓度的关键.

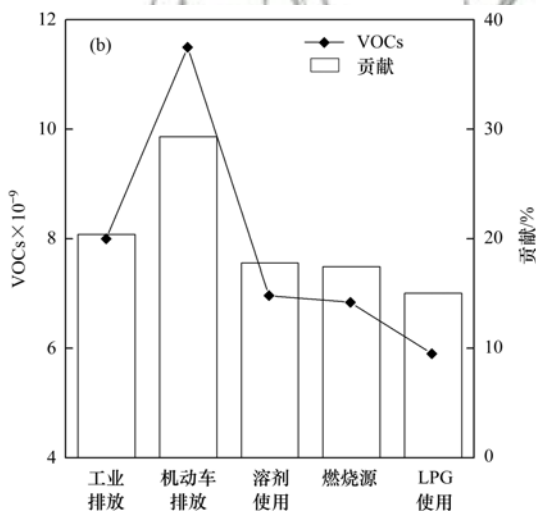


图9 VOCs 来源的 SOA_p 贡献及源贡献

Fig. 9 SOA_p contribution and source contribution of VOCs sources

3 结论

(1) 观测期间,郑州市某城区 VOCs 平均体积分数在 50×10^{-9} 左右,与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 SO_2 及 NO_2 呈现出相似的变化规律,与温度、能见度呈负相关性,与湿度呈正相关性.在清洁天至重度污染期演变过程中,VOCs 体积分数及多数物种逐渐增高.

(2) 在不同污染水平下,OVOCs 和烷烃均为 VOCs 贡献最大的组分,乙酸乙酯和丙酮为最丰富的物种.芳香烃、卤代烃及硫化物在清洁天演变至重度污染的过程中可能发挥了重要作用.

(3) 机动车排放、工业排放、溶剂使用、燃烧源和 LPG 使用源为 VOCs 的主要来源.不同污染水平

下的来源贡献具有明显差异,由清洁天演变至重度污染期过程中,应加强工业排放和溶剂使用源的排放管控.

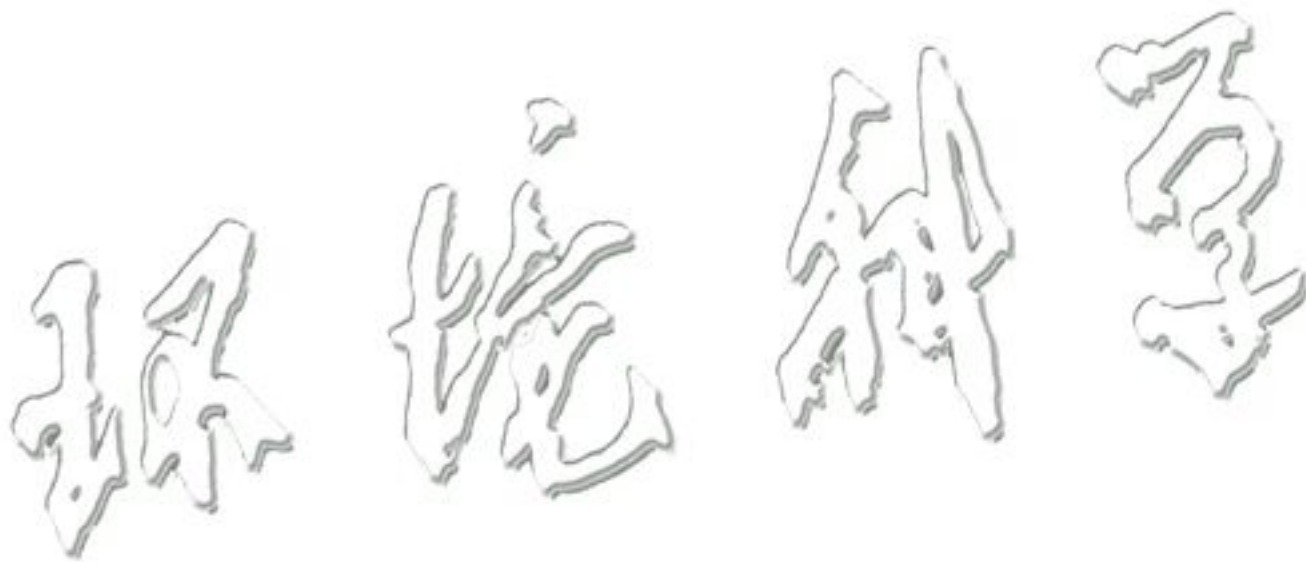
(4) 在不同污染水平下,芳香烃均为 VOCs 中 SOA_p 贡献最大的组分,甲苯和间/对-二甲苯为 SOA_p 贡献最大的物种.溶剂使用源是 SOA_p 贡献最大的来源,其次为 LPG 使用源、工业排放源、机动车排放源和燃烧源.控制芳香烃类化合物及溶剂使用等相关来源的排放对降低郑州市环境空气中 SOA 浓度,改善空气质量具有重要意义.

参考文献:

- [1] Warneke C, De Gouw J A, Holloway J S, et al. Multiyear trends in volatile organic compounds in Los Angeles, California: five decades of decreasing emissions [J]. Journal of Geophysical

- Research: Atmospheres, 2012, **117** (D21): D00V17, doi: 10.1029/2012JD017899.
- [2] Han D M, Gao S, Fu Q Y, *et al.* Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM_{2.5}? [J]. Atmospheric Research, 2018, **209**: 123-130.
- [3] Pérez-Rial D, López-Mahía P, Tauler R, *et al.* Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometric methods [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(39): 5122-5132.
- [4] Yang Y, Ji D S, Sun J, *et al.* Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: concentration levels, source apportionment and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019, **695**: 133889, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133889.
- [5] Wu R R, Li J, Hao Y F, *et al.* Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **560-561**: 62-72.
- [6] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Research, 2016, **176-177**: 64-74.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. Nature, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [11] Henry R C, Lewis C W, Hopke P K, *et al.* Review of receptor model fundamentals [J]. Atmospheric Environment, 1984, **18** (8): 1507-1515.
- [12] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [13] Liu D, Xie Q, Zhang X, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. Environmental Science, 2016, **37** (10): 3693-3701.
- [14] 中华人民共和国生态环境部. 城市空气质量状况月报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/dqhj/cskqzlzkyb/>, 2019-01.
- [15] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 [S].
- [16] 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.
- [17] Norris G. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [EB/OL]. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf, 2014-04.
- [18] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [19] 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.
- [20] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment, 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [21] 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.
- [22] HJ 633-2012, 环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (试行) [S].
- [23] Wang B, Shao M, Lu S H, *et al.* Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10** (13): 5911-5923.
- [24] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [25] 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.
- [26] Sanders P F, Hers I. Vapor intrusion in homes over gasoline-contaminated ground water in Stafford, New Jersey [J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 2006, **26**(1): 63-72.
- [27] Hsu C Y, Chiang H C, Shie R H, *et al.* Ambient VOCs in residential areas near a large-scale petrochemical complex: spatiotemporal variation, source apportionment and health risk [J]. Environmental Pollution, 2018, **240**: 95-104.
- [28] Cetin E, Odabasi M, Seyfioglu R. Ambient Volatile Organic Compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery [J]. Science of the Total Environment, 2003, **312**(1-3): 103-112.
- [29] Chan C Y, Tang J H, Li Y S, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(38): 7331-7345.
- [30] Zhang Y C, Li R, Fu H B, *et al.* Observation and analysis of atmospheric volatile organic compounds in a typical petrochemical area in Yangtze River Delta, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **71**: 233-248.
- [31] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al.* Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014 [J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 863-872.
- [32] 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.
- [33] Borbon A, Locoge N, Veillerot M, *et al.* Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources [J]. Science of the Total Environment, 2002, **292**(3): 177-191.
- [34] 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.
- [34] Lobert J M, Scharffe D H, Hao W M, *et al.* Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon containing compounds [A]. In: Levine J S (Ed.). *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*. Cambridge: MIT Press, 1991. 289-304.
- [35] 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.
- [36] Li H Y, Zhang Q, Zhang Q, *et al.* Wintertime aerosol chemistry and haze evolution in an extremely polluted city of the North China Plain: significant contribution from coal and biomass combustion[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (7): 4751-4768.
- [37] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39** (2): 502-510.
- Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (2): 502-510.
- [38] Yan Y L, Peng L, Li R M, *et al.* Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuozhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 295-304.



CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebirur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)