

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

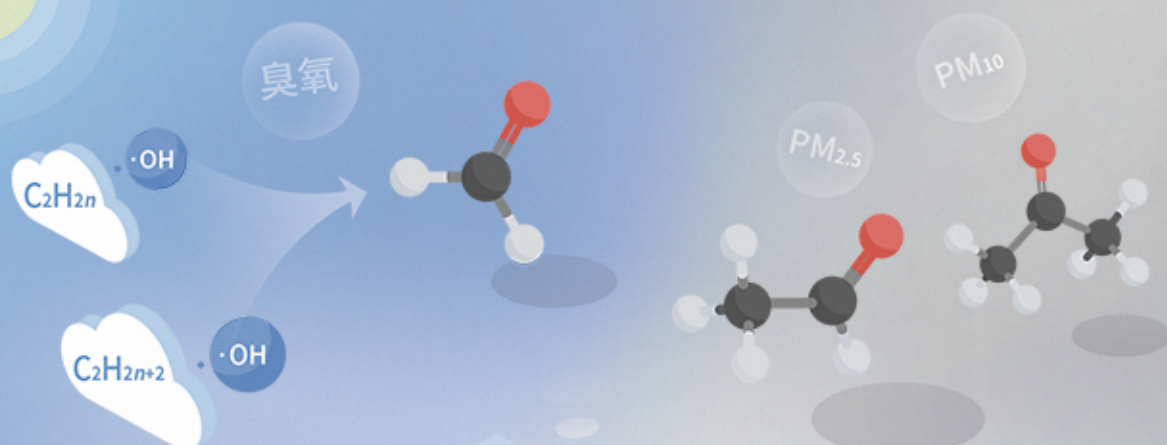
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆(1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨(9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文(19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀(30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐(38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析:以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东(45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟贇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁(55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽(65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂(75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林(88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳(97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城(106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国(114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国(127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨(136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮(147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫(159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波(166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛(175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼(184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦(195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花(204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙(211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜(221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进(234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆(242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳(251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪(263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然(274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励(283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂(293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌(305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远(315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送(323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃(333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩(343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平(353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌(359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵(368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒(378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星(386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷(394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希(403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉(411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺(422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良(433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太(443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华(450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔(459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明(467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红(477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇(485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞(492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超(501)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例

胡崑¹, 王鸣^{1*}, 王红丽², 景盛翱², 陈文泰³, 卢兴东¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044; 2. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 南京科略环境科技有限责任公司, 南京 211800)

摘要: 大气羰基化合物在对流层大气化学中发挥着重要作用, 其受到直接排放和二次生成的共同影响, 来源研究面临挑战. 本研究基于 2017 年 3 月在南京市开展的羰基化合物观测, 分别利用源示踪物比例法 (STR) 和正交矩阵因子模型 (PMF) 对羰基化合物进行来源解析, 并将二者结果进行比较, 以探讨导致来源解析不确定性的因素. 本研究共检测到 11 种羰基化合物, 总体积分数范围为 2.57×10^{-9} ~ 22.83×10^{-9} , 其中甲醛、乙醛和丙酮是主要组分, 分别占羰基化合物总平均体积分数的 36.8%、21.6% 和 18.5%. 通过比较乙炔和甲苯作为示踪物时, 以及第 5 和第 10 百分数作为背景体积分数时解析结果的差异, 探讨了示踪物选取和背景体积分数对 STR 解析结果的影响. PMF 解析出了交通排放源、石化化工源、涂料与溶剂使用源、二次生成及背景源和化工源这 5 类源. 二次生成及背景源是羰基化合物最主要的来源, 对甲醛、乙醛和丙酮的贡献分别为 56.4%、48.2% 和 58.3%. STR 和 PMF 解析结果的比较发现, STR 法依赖于示踪物的选取, 在 VOCs 来源复杂地区应用时需要进行严格评估.

关键词: 羰基化合物; 来源解析; 源示踪物比例法 (STR); 正交矩阵因子模型 (PMF); 南京

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0045-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005224

Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing

HU Kun¹, WANG Ming^{1*}, WANG Hong-li², JING Sheng-ao², CHEN Wen-tai³, LU Xing-dong¹

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 3. Nanjing Intelligent Environmental Sci-Tech Co., Ltd., Nanjing 211800, China)

Abstract: Ambient carbonyl compounds play an important role in tropospheric atmospheric chemistry. Primary emissions and photochemical formation are both sources of carbonyls, and therefore it is challenging work to analyze their sources. In this study, carbonyl sources were apportioned using the source tracer ratio method (STR) and positive matrix factorization model (PMF) based on offline carbonyls observations at a site in Nanjing during March 2017. Eleven carbonyl compounds were detected, and their total concentrations were in the range of 2.57×10^{-9} ~ 22.83×10^{-9} . Formaldehyde, acetaldehyde, and acetone were the main components, accounting for 36.8%, 21.6%, and 18.5% of the average concentration of eleven carbonyl compounds, respectively. The influences of tracer selection and background concentrations on the results of source apportionment using the STR method based on comparing the results of acetylene and toluene as tracers and the 5th and 10th percentages as background concentrations are presented. Five sources were resolved by PMF, including traffic emission, the petrochemical & chemical industry, paint & solvent use, secondary formation & background, and the chemical industry. Secondary formation & background sources were the largest contributors of carbonyl compounds, contributing 56.4%, 48.2%, and 58.3% to formaldehyde, acetaldehyde, and acetone, respectively. By comparing the carbonyl source apportionment results by STR and PMF, it was found that the STR depends on the selection of tracers. When the STR is applied in the areas with complex sources, it is difficult to use a tracer to indicate anthropogenic source emissions, and therefore it is not a suitable method for carbonyl source apportionment.

Key words: carbonyl compounds; source apportionment; source tracer ratio method (STR); positive matrix factorization model (PMF); Nanjing

羰基化合物 (carbonyl compounds) 是大气光化学反应过程中的重要中间产物, 也是近地面臭氧 (O_3)、二次有机物气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 和过氧乙酰硝酸酯 (peroxyacetyl nitrates, PANs) 等二次组分的重要前体物^[1]. 大气羰基化合物来源复杂, 不仅受到一次直接排放的影响, 也可以

通过光化学反应二次生成. 一次人为源主要有机动

收稿日期: 2020-05-21; 修订日期: 2020-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202200); 国家自然科学基金项目 (41505113)

作者简介: 胡崑 (1992 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为大气 VOCs 污染控制, E-mail: hukun@nuist.edu.cn

* 通信作者, E-mail: wangming@nuist.edu.cn

车排放、溶剂和涂料使用、餐饮油烟、工业排放、生物质燃烧以及装潢建筑等^[2,3],另外一些植被也会向大气排放甲醛和丙酮等^[4,5].有研究表明异丁烷、丙烯和异戊二烯等组分是大气羰基化合物二次生成的主要前体物^[6].人为排放、植被排放和二次生成的相互耦合给大气羰基化合物源解析带来极大挑战.

基于观测数据定量解析大气羰基化合物来源的方法主要有源示踪物比例法^[7]、多元线性回归法^[8]、基于光化学龄的参数化方法^[9]、基于前体物的估算法^[6]和因子分析法^[10,11]等.源示踪物比例法和多元线性回归法是根据羰基化合物与示踪物之间的相关性来估算一次源和二次源的相对贡献.此类方法对挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)组分数量要求较少,只需要羰基化合物和示踪物的浓度数据;但解析结果依赖于示踪物的选择,同时未考虑背景浓度的时间变化,无法评估光化学反应对羰基化合物来源解析结果的影响^[7,8].基于光化学龄的参数化方法用 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 之间的准一级动力学反应来量化表征挥发性有机物的光化学反应,进而解析人为源一次排放、人为源二次生成、植被排放和背景对大气羰基化合物浓度的贡献,但该方法无法识别具体的一次来源和二次生成的前体物^[9].基于前体物的估算法是基于羰基化合物前体物消耗及其相应的生成产率来计算各前体物对羰基化合物二次生成的贡献^[6].因子分析法则根据不同 VOCs 组分之间的相关性来提取因子,通过各因子中包含的化学组成信息来确定该因子的物理意义(即所对应的来源),常用的有主因子分析法(principal component analysis, PCA)和正交矩阵因子分析法(positive matrix factorization, PMF).与上述几种方法相比,PMF 和 PCA 能解析出具体的一次来源,另外 PMF 能够避免 PCA 解析结果出现负值的问题,因此近年来 PMF 得到广泛应用^[10,11].相较于源示踪物比例法和多元线性回归法,PMF 利用了更多的信息来识别羰基化合物的具体的一次源和二次源,而且可以根据 PMF 因子化学组成之间的关系来评估光化学反应的影响,并验证其解析结果^[12];但 PMF 对数据的需求量更大,计算方式和过程相对复杂.

有研究发现不同解析方法所得到的羰基化合物来源存在差异. Rappenglück 等^[13]在美国休斯顿地区利用多元线性回归法来解析甲醛来源,发现其主要来自于一次源排放(机动车排放 38.5%、工业排放 8.9%),二次源仅贡献 24.1%;而 Parrish 等^[14]利用羰基化合物生成产率法却计算出二次源对甲醛的贡献高达 92%. Yuan 等^[12]利用不同方法定量解

析了 2010 年 8 月至 9 月北京市 VOCs 来源结构.基于光化学龄的参数化方法识别出二次生成对甲醛的贡献为 28%,而 PMF 解析得到二次生成和背景传输对甲醛的贡献为 68%,是光化学龄的参数化方法计算结果的 2 倍以上.这说明即使同一批观测数据,利用不同羰基化合物源解析方法所得到的结果也差异显著.

南京市位于我国三大城市群之一长江三角洲(长三角)地区的西部,城市化水平高,交通发达,也是我国重要的石化化工聚集地之一.2019 年南京市环境状况公报显示,南京市臭氧污染突出, O_3 日最大 8 h 值超标天数为 69 d,超标率为 18.9%,同比增加 6.3 个百分点^[15].清单研究显示南京市 VOCs 来源复杂,最大的贡献来自工业过程(48.2%),其次是溶剂使用和储存(31.3%)、移动源(11.8%)和化石燃料燃烧(7.8%)^[16].本研究基于在南京市开展的大气羰基化合物离线观测数据,在分析羰基化合物污染特征的基础上,分别利用源示踪物比例法和 PMF 定量解析了羰基化合物的来源,通过二者之间的比较来探讨两种方法在工业排放和交通排放耦合影响的复杂大气环境中的适用性,以期对羰基化合物来源研究提供技术支持,并为南京市 O_3 和 VOCs 污染防治提供基础数据和提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点和时间

本研究中的观测站点位于南京信息工程大学(南信大)校园内中国气象局综合观测培训实习基地(118.71°E, 32.21°N, 图 1).站点位于南京主城区北面,距离城中心的距离约 18 km.站点东北方向 2~10 km 为南京化工园区;距离主干路(南京绕城高速和江北大道快速路)的距离分别约为 1.5 km,详细信息见文献^[17].采样高度离地面约 3 m,观测

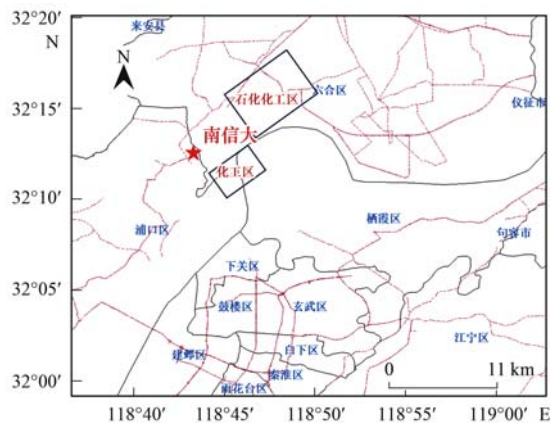


图 1 采样点位示意

Fig. 1 Map of sampling sites

时间为 2017 年 3 月 6 ~ 26 日, 每天采集 8 个样品: 采样开始时间为早上 07:00, 07:00 ~ 19:00 之间固定每 2 h 采一个样品, 每次采样均持续 2 h, 白天共采集 7 个样品; 夜间(21:00 ~ 次日 07:00)采集 1 个样品. 观测期间以北风和东风为主, 平均风速为 $(2.40 \pm 1.59) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 平均温度为 $(10.30 \pm 3.75) ^\circ\text{C}$, 平均相对湿度为 $(64.9 \pm 24.6) \%$, 月平均降雨量为 $(0.75 \pm 0.37) \text{ mm}$.

1.2 采样及分析方法

本研究采用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化方法来采集大气羰基化合物^[17]. 采样流速设置为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 样品采集完成后, 将 DNPH 柱密封, 4°C 冷藏保存, 于 1 周内实验室完成样品分析. 采用 5 mL 乙腈逆流洗脱 DNPH 衍生物, 注入高效液相色谱仪(HPLC, Agilent Waters 1260 Infinity)进行色谱分离(Agilent C18 柱, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 然后利用紫外光(UV)检测器进行定量分析. 详细色谱条件如下: 流动相为乙腈(色谱纯)和去离子水的二元混合物, 二者比例梯度为: $0 \sim 5 \text{ min}$, $52\%/48\% \sim 66\%/34\%$; $5 \sim 12 \text{ min}$, $66\%/34\% \sim 60\%/40\%$; $12 \sim 15 \text{ min}$, $60\%/40\% \sim 70\%/30\%$; $15 \sim 20 \text{ min}$, $70\%/30\%$; 进样量: $20 \mu\text{L}$; 柱温: $(25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$; 检测波长为 360 nm . 根据色谱保留时间对羰基化合物进行定性, 利用外标法进行定量, 标准样品浓度梯度为 50、100、200、300、400、500 和 $600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 方法检测限(method detection limit, MDL)参考 EPA-TO11A 规定, 以样品最低浓度重复测量 7 次的标准偏差, 按统计置信度系数 3.14(95% 置信度)计算各羰基化合物的方法检测限^[18]. 本研究共定量分析 11 种羰基化合物, 包括: 甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、异丁烯醛、2-丁酮、苯甲醛、乙二醛、环己酮以及戊醛, 其校准工作曲线的相关系数均大于 0.995, MDL 为 $0.01 \times 10^{-9} \sim 0.04 \times 10^{-9}$.

另外, 利用硅烷化的不锈钢罐(3.2 L , Entech, USA)同步离线采集全空气样品, 然后利用北京大学自主研发的大气挥发性有机物快速在线监测系统定量 57 种非甲烷碳氢(NMHCs)浓度, 详细的分析方法及参数设置见文献^[19].

1.3 羰基化合物来源解析方法

1.3.1 源示踪物比例法

源示踪物比例法(source tracer ratio, STR)的基本原理是假设某种源排放的羰基化合物与该源的示踪物(tracer)之间存在一个固定的排放比(emission ratio, ER), 且 ER 在气团传输过程中不发生改变. 若已知 ER 和示踪物的浓度, 即可估算一次源、二次源和背景的贡献率[公式(1)]^[7]:

$$\begin{aligned} [\text{Carbonyl}] &= [\text{Carbonyl}]_{\text{pri}} + [\text{Carbonyl}]_{\text{sec}} + \\ [\text{Carbonyl}]_{\text{bg}} &= \text{ER} \times [\text{tracer}] + [\text{Carbonyl}]_{\text{sec}} + \\ &[\text{Carbonyl}]_{\text{bg}} \end{aligned} \quad (1)$$

式中, $[\text{Carbonyl}]$ 、 $[\text{Carbonyl}]_{\text{pri}}$ 、 $[\text{Carbonyl}]_{\text{sec}}$ 和 $[\text{Carbonyl}]_{\text{bg}}$ 分别代表羰基化合物的观测浓度、一次源浓度、二次源浓度和背景浓度. 因为 $[\text{Carbonyl}]_{\text{sec}}$ 与选择的一次排放无关, 所以 $[\text{Carbonyl}]_{\text{sec}}$ 与 $[\text{Carbonyl}]_{\text{pri}}$ 之间应该没有相关性. 在一定范围内改变 ER 取值, 并计算不同 ER 所对应的 $[\text{Carbonyl}]_{\text{other}}$ 与 $[\text{Carbonyl}]_{\text{pri}}$ 相关系数的平方(R^2), R^2 取值最低时所对应的 ER 即认为是排放比.

1.3.2 正交矩阵因子分析

正交矩阵因子分析(positive matrix factorization, PMF)是一种多元因子分析方法. 其基本原理是将观测数据矩阵 $\mathbf{x}$ 分解为源贡献矩阵 $\mathbf{g}$ 和污染物源成分谱矩阵 $\mathbf{f}$ 以及残差矩阵 $\mathbf{e}$ [公式(2)]^[11]:

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (2)$$

式中, $\mathbf{x}_{ij}$ 表示 i 样品中 j 组分的浓度; $\mathbf{g}_{ik}$ 表示第 k 个源对 i 样品的贡献; $\mathbf{f}_{kj}$ 表示第 k 个排放源中 j 组分的含量; p 表示污染源数目.

2 结果与讨论

2.1 羰基化合物污染特征

整个观测期间, 11 种羰基化合物总体积分数范围为 $2.57 \times 10^{-9} \sim 22.83 \times 10^{-9}$, 平均值为 $(5.79 \pm 2.77) \times 10^{-9}$. 其中: 甲醛 $(2.13 \pm 0.87) \times 10^{-9}$ 、乙醛 $(1.25 \pm 0.65) \times 10^{-9}$ 、丙酮 $(1.07 \pm 0.62) \times 10^{-9}$ 、丙醛 $(0.19 \pm 0.11) \times 10^{-9}$ 、丁烯醛 $(0.11 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ 、异丁烯醛 $(0.24 \pm 0.15) \times 10^{-9}$ 、2-丁酮 $(0.40 \pm 0.25) \times 10^{-9}$ 、苯甲醛 $(0.16 \pm 0.06) \times 10^{-9}$ 、乙二醛 $(0.06 \pm 0.03) \times 10^{-9}$ 、环己酮 $(0.14 \pm 0.11) \times 10^{-9}$ 和戊醛 $(0.04 \pm 0.02) \times 10^{-9}$. 甲醛、乙醛和丙酮分别占总体积分数的 36.8%、21.6% 和 18.5%, 三者之和占总体积分数的 76.9%. 将本研究结果与已有报道的其他城市中甲醛、乙醛和丙酮的体积分数进行比较(表 1), 可以看出, 本研究中这 3 种羰基化合物的体积分数水平处于中等偏下的位置, 低于北京^[20]、武汉^[21]、贵阳^[22]、西安^[3] 和广州^[24], 与深圳^[23]、上海^[24] 和 Orléans^[25] 接近, 高于 Montelibretti^[26]. 需要指出的是, 由于大气污染物体积分数会受到采样站点和采样时气象条件等因素影响, 因此这一体积分数比较结果仅能代表特定站点和观测时间的体积分数差异.

表 1 不同城市甲醛、乙醛和丙酮体积分数水平对比

Table 1 Comparisons of the average concentrations of carbonyl in the air of different cities

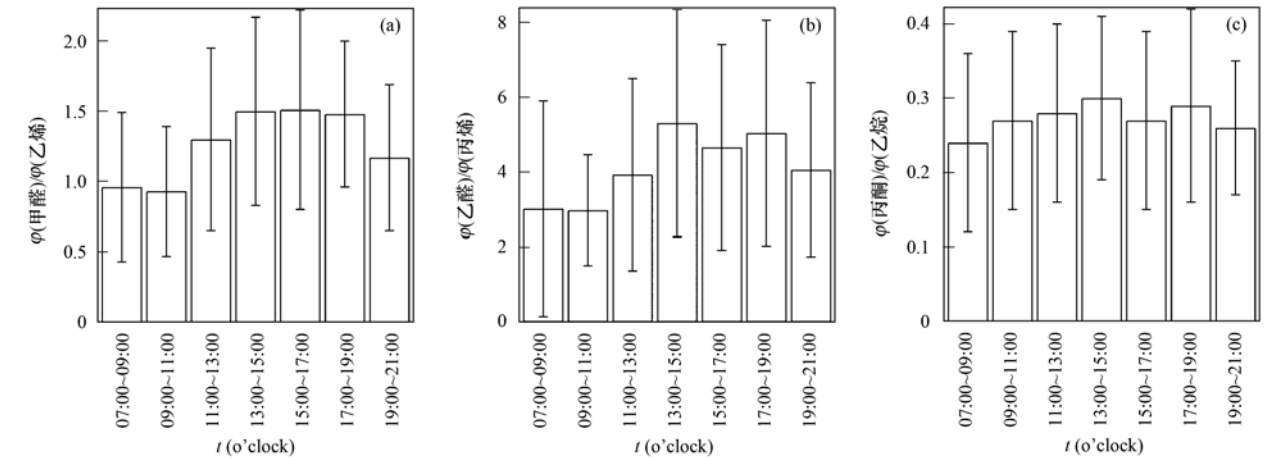
地区	观测时间	站点类型	甲醛 $\times 10^{-9}$	乙醛 $\times 10^{-9}$	丙酮 $\times 10^{-9}$	文献
南京	2017-03	城市/工业	2.13 ± 0.87	1.25 ± 0.65	1.07 ± 0.62	本研究
北京	2017-11	城市	3.18 ± 2.40	2.50 ± 2.06	2.57 ± 1.02	[20]
武汉	2017-04	城市	4.05	2.42	3.13	[21]
贵阳	2009-01	城市	3.83	2.81	1.73	[22]
西安	2015-11 ~ 2016-02 2016-11 ~ 2017-02	城市	2.46 ± 1.87 (均值)	1.47 ± 1.21 (均值)	2.84 ± 2.19 (均值)	[3]
深圳	2018-04	城市	1.60 ± 0.86	1.16 ± 0.90	2.31 ± 1.32	[23]
上海	2011-01	城市	1.99 ± 0.70	1.30 ± 0.67	— ¹⁾	[24]
广州	2011-01	城市	3.35 ± 1.38	1.59 ± 0.51	—	[24]
Orléans	2011-04	近郊	2.16	1.02	2.08	[25]
Montelibretti	2006-12	近郊	1.02 ± 0.50	0.47 ± 0.22	1.76 ± 0.96	[26]

1) “—”表示相关研究中没有对应数据

2.2 羰基化合物与 NMHCs 比值的日变化特征

大气中羰基化合物的浓度变化会受到气象条件、排放强度和化学反应等因素的影响. 假设大气羰基化合物的一次排放量与 NMHCs 的排放量成正比关系,假设不存在二次生成,羰基化合物与 NMHCs 的浓度比值理论上应该保持稳定;而当存在二次生成时,羰基化合物与 NMHCs 的浓度比值则会由于二次生成的存在而升高. 本研究为了探讨羰基化合物来

源的日变化,选择了甲醛/乙烯、乙醛/丙烯和丙酮/乙烷的体积分数比值进行日变化分析(图 2). 选择乙烯、丙烯和乙烷是这 3 种组分一方面是考虑其体积分数高,测量较准;另一方面是考虑到站点受到工业排放和交通排放的共同影响,这 3 种组分能反映站点周边的大气情况;第三方面是为了尽量避免化学消耗对比值日变化的影响,因此每对比值所选取两种组分的·OH反应速率常数($k_{\cdot OH}$)相近^[11,27].



柱子表示体积分数比值均值,误差线表示体积分数比值的标准偏差
图 2 观测期间甲醛/乙烯、乙醛/丙烯和丙酮/乙烷体积分数比值的平均日变化特征

Fig. 2 Diurnal variation of formaldehyde/ethylene, acetaldehyde/propylene, and acetone/ethane during the observation period

如图 2 所示, 3 对比值呈现出相似的日变化特征:从 07:00 ~ 9:00 开始,比值逐渐升高,在 13:00 ~ 15:00 前后达到最高值,在下午维持在较高水平,在 19:00 ~ 21:00 有显著下降. 羰基化合物除了受到一次排放的影响外,还可以通过光化学反应生成,这一日变化特征说明在观测期间二次生成在白天对羰基化合物体积分数的影响显著. 值得注意的是,丙酮/乙烷的比值虽然在中午也高于早晚,但其变化幅度低于甲醛/乙烯和乙醛/丙烯,说明二次生成对丙酮的影响小于对甲醛和乙醛.

2.3 基于 STR 的来源解析

应用 STR 方法解析大气羰基化合物来源首先需要确定一次人为源的示踪物,常用的示踪物有 CO、乙炔和甲苯等^[7,28]. 城市大气中乙炔主要来自于交通源等不完全燃烧过程的排放^[29],甲苯则是工业溶剂和涂料使用的特征组分^[30]. 南京地区 VOCs 来源复杂,受到交通、石油化工、溶剂使用等多种源的影响^[13,31],因此本研究选择了乙炔和甲苯分别作为示踪物,利用 STR 解析了甲醛、乙醛和丙酮的来源(图 3 和表 2). 观测期间乙炔和甲苯的平均体积

分数分别为 1.74×10^{-9} 和 1.38×10^{-9} , 体积分数时间变化与羰基化合物并不完全一致. 部分时段, 三者变化趋势较为接近(如 3 月的 8 日和 18 日), 而在部分时段, 三者变化趋势差异较大(如 3 月的 9 日和 17 日). 从相关性来看, 在 3 月 6 ~ 12 日期间, 乙炔与羰基化合物的相关系数 r 为 0.74, 大于甲苯 (0.65). 而在 3 月 14 ~ 18 日期间, 甲苯与羰基化合物的相关系数 r 为 0.78, 大于乙炔 (0.41).

除了示踪物的选择外, 背景体积分数 ($[\text{Carbonyl}]_{\text{bg}}$) 的确定方法也会影响 STR 解析结果. 本研究比较了分别利用第 5 和第 10 百分位数作为背景体积分数的解析结果(表 2). 从表 2 中可以看出, 背景体积分数不会影响一次源贡献, 但会改变二次源和背景之间的相对贡献. 当背景体积分数设为较低值(即第 5 百分位数)时, 背景的贡献率下降, 而二次源的贡献率相应升高.

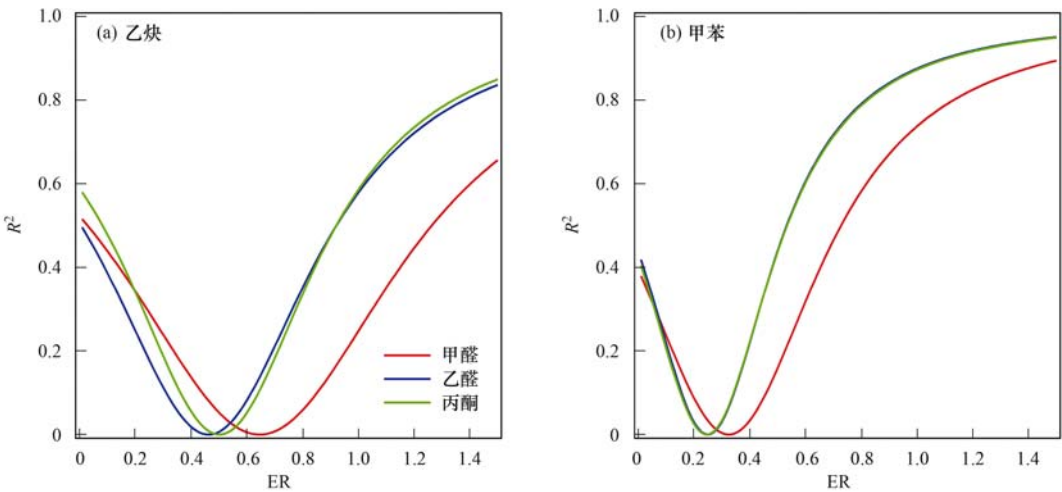


图 3 甲醛、乙醛和丙酮相对于乙炔和甲苯的排放比 (ER) 与 $[\text{Carbonyl}]_{\text{sec}}$ 和 $[\text{Carbonyl}]_{\text{pri}}$ 相关系数平方 (R^2) 之间的关系

Fig. 3 Relationship between the emission ratio (ER) of formaldehyde, acetaldehyde and acetone based on acetylene and toluene and the square of correlation coefficients (R^2) of $[\text{Carbonyl}]_{\text{sec}}$ and $[\text{Carbonyl}]_{\text{pri}}$

表 2 利用 STR 计算的甲醛、乙醛和丙酮 ER 和各类源的贡献率

Table 2 ER of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone calculated by STR and the contribution rate of various sources

示踪物	羰基化合物组分	背景体积分数 $\times 10^{-9}$	ER	一次源贡献/%	二次源贡献/%	背景贡献/%	相关系数(r)
乙炔	甲醛	1.16(5%) ¹⁾	0.65	51.3	-3.9	52.6	0.72
	乙醛	0.59(5%)	0.46	59.8	-3.7	43.9	0.71
	丙酮	0.54(5%)	0.50	79.2	-28.0	48.8	0.77
甲苯	甲醛	1.16(5%)	0.32	20.1	27.3	52.6	0.63
	乙醛	0.59(5%)	0.25	25.8	30.3	43.9	0.66
	丙酮	0.54(5%)	0.25	31.4	19.8	48.8	0.65
乙炔	甲醛	1.34(10%)	0.65	51.3	-12.2	60.9	0.72
	乙醛	0.64(10%)	0.46	59.8	-7.5	47.7	0.71
	丙酮	0.57(10%)	0.50	79.2	-31.5	52.3	0.77
甲苯	甲醛	1.34(10%)	0.32	20.1	19.0	60.9	0.63
	乙醛	0.64(10%)	0.25	25.8	26.5	47.7	0.66
	丙酮	0.57(10%)	0.25	31.4	16.3	52.3	0.65

1) 括号内为背景体积分数取值的百分位

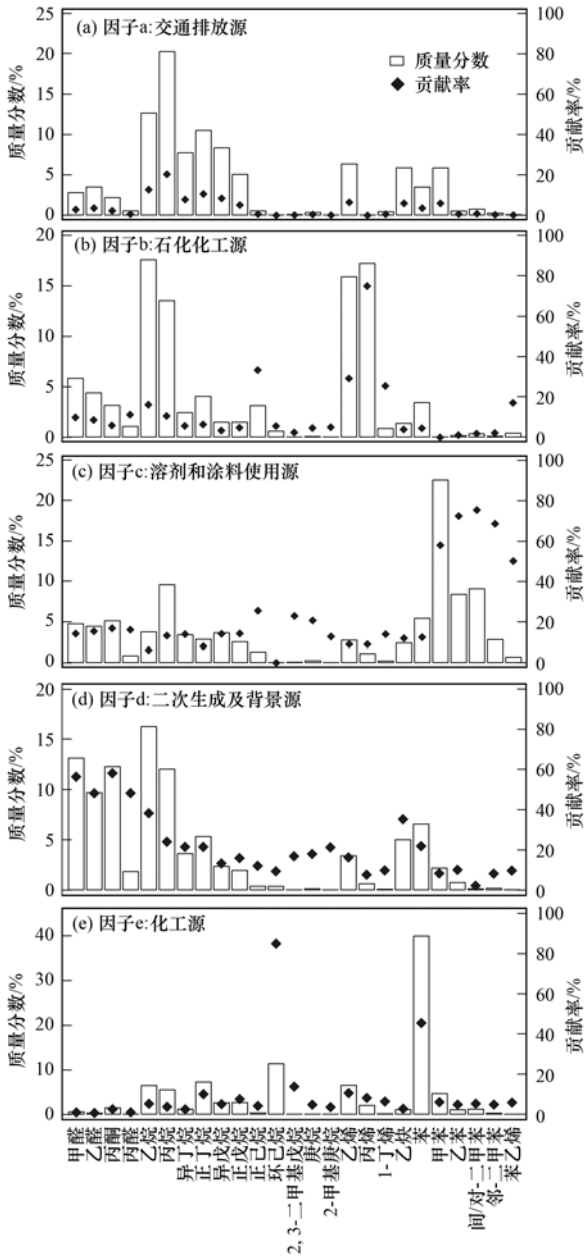
通过以上分析发现, 在利用 STR 解析羰基化合物来源时, 其结果受示踪物选择的影响显著. 当选择乙炔作为一次人为源示踪物时, 所解析出的二次源对甲醛、乙醛和丙酮贡献均为负值, 而当选择甲苯作为示踪物时, 二次源对甲醛、乙醛和丙酮的贡献则为正值. 导致这一现象的一个可能原因是乙炔大气寿命长 [$k_{\text{OH}} = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s}^{-1})$], 其体积分数会受到背景或远距离传输的影响^[11]. 观测期间, 乙炔体积分数的第 10 百分位数为 0.89×10^{-9} , 占乙炔平均体积分数 (1.74×10^{-9}) 的 50.9%, 3 种羰基化合物体积分数的第 10 百分位数也分别占各

自平均体积分数的 63.9%、51.7% 和 54.1%. 正因为乙炔和羰基化合物体积分数同时受到背景或远距离传输的影响, 二者具有较好的相关性. STR 法将羰基化合物与乙炔体积分数共同变化的这一部分归到一次人为源, 而实际上其也受到了传输和背景的影响, 因此导致计算结果出现偏差. 甲苯活性高于乙炔, 大气寿命较短^[26], 甲苯体积分数的第 10 百分位数为 0.28×10^{-9} , 仅占甲苯平均体积分数 (1.38×10^{-9}) 的 20.5%, 说明甲苯体积分数受背景和传输的影响较小. 将甲苯作为示踪物时, 归到一次人为源的羰基化合物体积分数则较低. 本研究将乙炔扣除背

景体积分数后(即乙炔体积分数的第 10 百分位数)与羰基化合物再次进行 STR 拟合. 结果发现,扣除乙炔背景后得到一次源贡献是未扣除乙炔背景的 50%,同时二次源贡献变成正值,说明示踪物背景体积分数会干扰 STR 解析结果.

2.4 基于 PMF 的来源解析

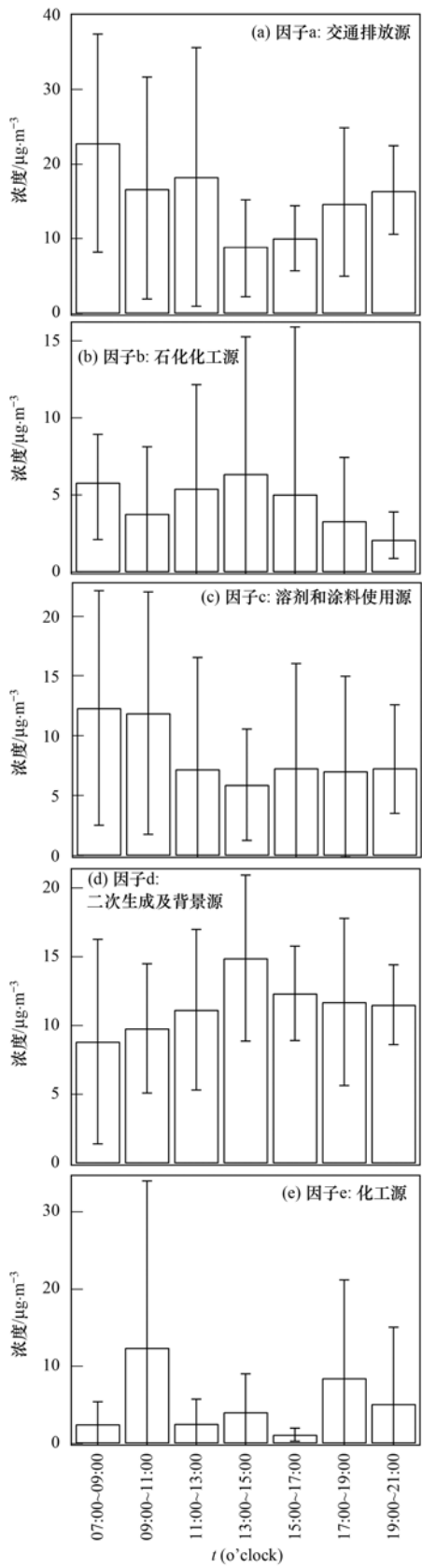
STR 方法在识别一次人为源时仅依靠一种示踪物,利用 PMF 解析羰基化合物来源时则可以利用更多 VOCs 组分信息. 如图 4 所示,本研究综合考虑了浓度水平、源示踪作用以及站点周边的实际大气环



质量分数表示各 VOCs 组分在同一个因子中的浓度占比, 贡献率表示各因子对同一种 VOCs 组分浓度的相对贡献

图 4 PMF 因子的 VOCs 化学组成特征

Fig. 4 VOCs profiles of PMF factors



柱子表示各时间段的平均浓度, 黑色误差线表示浓度标准偏差

图 5 观测期间各 PMF 因子贡献的 26 种 VOCs 组分总浓度的平均日变化特征

Fig. 5 Average diurnal variation characteristics of the total concentrations of 26 VOCs contributed by each PMF factor during the observation period

境,筛选出 26 种信噪比(S/N)大于 3.5 的 VOCs 组分输入 PMF 进行来源解析,包括 4 种碳基化合物、11 种烷烃、3 种烯烃、乙炔和 6 种芳香烃。

如图 4 所示,因子 a 中 C3 ~ C5 的烷烃、乙烯和乙炔的质量分数显著高于其他组分,而这些组分是机动车尾气、汽油挥发等交通排放源的重要示踪物^[32],因此将因子 a 识别为交通排放源。因子 b 对丙烯、正己烷和乙烯浓度的贡献率最高,分别为 74.9%、33.3% 和 29.2%。丙烯、正己烷和乙烯是石化行业的重要产品和原料^[13,33],因此将因子 b 识别为石化化工源。C7 ~ C8 芳香烃是因子 c 中最重要的

组分。芳香烃是涂料和溶剂的主要组分^[30],因此将因子 c 识别为涂料和溶剂使用源。因子 d 对碳基化合物的贡献率接近 60%,同时还包含了低碳烷烃、乙炔和苯等大气寿命较长的 NMHCs 组分^[11],因此将因子 d 识别为二次生成及背景源。因子 e 中环己烷和苯是主要成分。环己烷和苯是站点周边工业生产的重要产品及原料,也是化工行业 VOCs 的重要示踪物^[17,34],因此将因子 e 识别为化工源。

观测期间各因子贡献的 26 种 VOCs 组分总浓度的平均日变化特征如图 5 所示。与工业排放相关的源(包括:石化化工源、溶剂和涂料使用源和化工

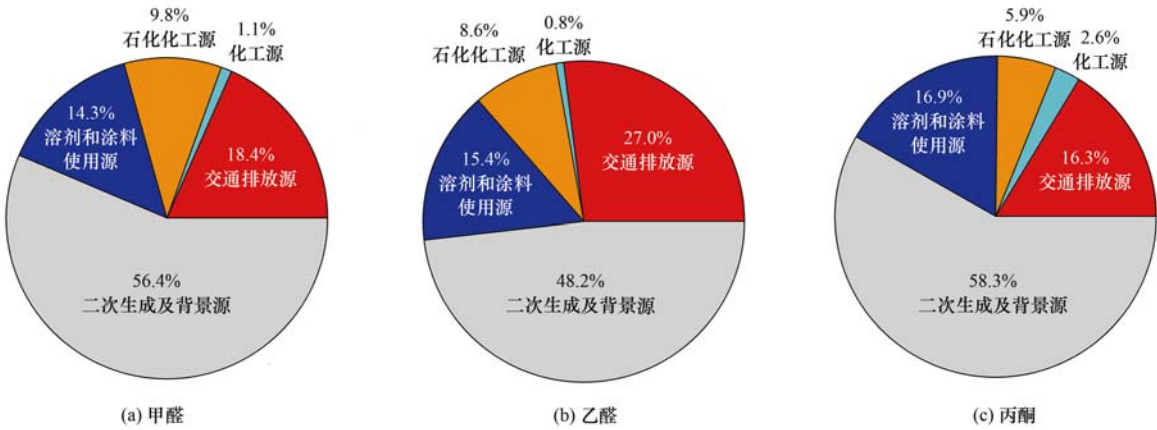


图 6 各 PMF 因子对甲醛、乙醛和丙酮浓度的贡献率

Fig. 6 Average relative contributions of PMF-resolved factors to ambient concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone

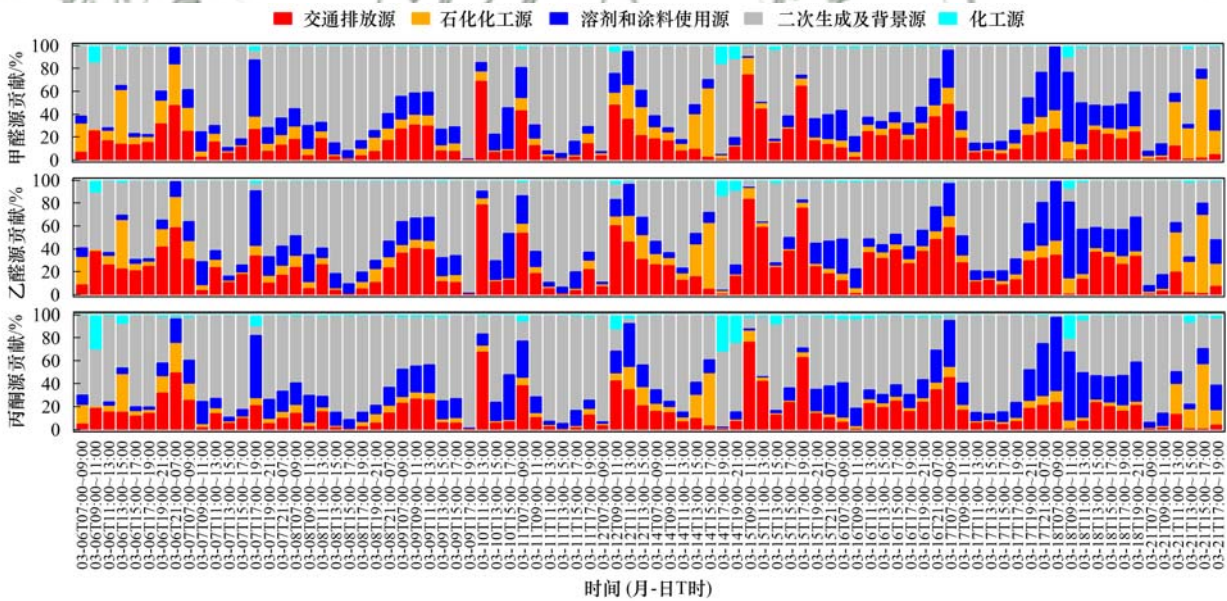


图 7 不同排放源对甲醛、乙醛和丙酮相对贡献的时间序列

Fig. 7 Time series of the relative contributions of different sources to formaldehyde, acetaldehyde, and acetone

表 3 STR 法和 PMF 计算的碳基化合物相对于甲苯的 ER 和各类源的贡献率

项目	甲醛		乙醛		丙酮	
	STR-甲苯	PMF-甲苯	STR-甲苯	PMF-甲苯	STR-甲苯	PMF-甲苯
排放比 ER	0.32	0.97	0.25	0.67	0.25	0.50
一次源贡献/%	20.1	43.6	25.8	51.8	31.4	41.7
二次源 + 背景贡献/%	79.9	56.4	74.2	48.2	68.6	58.3

源)所贡献的 VOCs 总浓度未呈现出规律性的日变化特征.而交通排放源的日变化特征符合交通出行规律,早晚交通高峰浓度较高,在 13:00~15:00 达到最低值,这是因为中午大气边界层高度高有利于污染物扩散和光化学反应强加速 NMHCs 消耗^[35].二次生成及背景源贡献的浓度早晚较低,在 13:00~15:00 达到最高值,这是因为中午大气光化学反应剧烈,二次生成的影响显著.

图 6 和图 7 分别展示了 PMF 解析出的 5 个因子对甲醛、乙醛和丙酮浓度的平均相对贡献和时间序列.从中可以看出,最主要的排放源是二次生成及背景源,其对甲醛、乙醛和丙酮的贡献率分别为 56.4%、48.2% 和 58.3%.对于甲醛而言,交通排放源为第二大源(18.4%),其次是溶剂和涂料使用源(14.3%)、石化化工源(9.8%)以及化工源(1.1%).对于乙醛,第二大源也是交通排放源(27.0%),其次是溶剂和涂料使用源(15.4%)、石化化工源(8.6%)以及化工源(0.8%).不同于甲醛和乙醛,丙酮的第二大源则是溶剂和涂料使用源(16.9%),其次是交通排放源(16.3%)、石化化工源(5.9%)以及化工源(2.6%).

利用 PMF 来源解析-线性拟合方法也可以获得羰基化合物的排放比,即通过将一次源(包括:交通排放源、石化化工源、溶剂和涂料使用源和化工源)贡献的羰基化合物浓度和一次源贡献的甲苯浓度进行线性拟合,拟合斜率即为相当于甲苯的 ER,并与 STR 法的解析结果进行比较(表 3).将二者进行比较发现,STR 法所计算的 ER 显著低于 PMF 的计算结果,进一步导致 STR 计算的一次源贡献低于 PMF 结果,而二次源和背景的贡献则相应地高于 PMF 结果.造成这种差异的可能原因是:STR 法将甲苯浓度来指示一次排放,而 PMF 中则仅选取了甲苯的一次源浓度(为甲苯总浓度的 91.6%),这会导致 PMF 计算的 ER 较高;另外,STR 法是将羰基化合物浓度中与甲苯浓度共变的部分作为一次源排放的贡献,而甲苯实际上更多地反映的是溶剂涂料使用的贡献.根据 PMF 的解析结果,除了溶剂和涂料使用,石化化工和交通排放也是羰基化合物重要的一次排放源,但 STR 法因为没有考虑指示这些来源的示踪物,因此使其所计算的 ER 偏低.

本研究进一步比较了两种方法的解析结果,将 PMF 解析出来的交通排放源、石化化工源、溶剂和涂料使用源和石化源合并归为一次源,将 STR 法获得的二次源和背景源合并归为二次生成及背景源.从相关性来看,两种方法解析结果的相关性均不显著($r < 0.2$).t 检验结果也表明,基于两种方法获得

的羰基化合物来源贡献具有显著差异($P < 0.001$).通过以上的比较分析,发现在 VOCs 来源复杂的大气环境中,应用 STR 解析大气羰基化合物来源时,需要对解析结果进行评估和谨慎处理.

3 结论

(1)2017 年 3 月利用 DNPH-HPLC 方法在南信大站点开展大气羰基化合物观测,共检测出 11 种羰基化合物,总羰基化合物平均体积分数值为 $(5.79 \pm 2.77) \times 10^{-9}$.其中甲醛、乙醛和丙酮分别占比 36.8%、21.6% 和 18.5%,三者体积分数之和占总体积分数的 76.9%.观测期间甲醛/乙烯,乙醛/丙烯以及丙酮/乙烷体积分数值比均在下午出现高值,说明二次生成的影响显著.

(2)应用 STR 解析甲醛、乙醛和丙酮的来源,分别比较了以乙炔和甲苯作为示踪物以羰基化合物第 5 和第 10 百分位数作为背景体积分数的解析结果.发现 STR 解析结果受示踪物选取和背景体积分数百分位数设置影响显著,基于示踪物乙炔解析出的二次源对甲醛、乙醛和丙酮的贡献为负值,而基于示踪物甲苯的结果则为正值;背景体积分数百分位数设置不会影响一次源贡献,但会改变二次源和背景之间的相对贡献.此外,示踪物自身背景体积分数会干扰 STR 解析结果.

(3)应用 PMF 模型解析羰基化合物的来源,共解析出 5 个因子,分别为:交通排放源、石化化工源、涂料与溶剂使用源、二次生成及背景源和化工源.二次生成及背景源是最大气羰基化合物最主要的源,对甲醛、乙醛和丙酮的贡献分别为 56.4%、48.2% 和 58.3%.利用 PMF 来源解析-线性拟合方法获得羰基化合物基于甲苯的排放比 ER,并将其与 STR 法的结果比较,发现 STR 所计算的 ER 低于 PMF 结果,导致 STR 计算的一次源贡献低于 PMF 结果,而二次源和背景的贡献则相应地高于 PMF 结果.并通过相关性分析和 t 检验表明,两种方法获得的羰基化合物来源具有显著差异.

参考文献:

- [1] 蒋朝晖,王玉娇,郑玄,等.张家界森林大气中醛酮类化合物浓度变化特征[J].环境科学研究,2016,29(9):1272-1278.
Jiang Z H, Wang Y J, Zheng X, et al. Variation characteristics of atmospheric carbonyl compounds in Zhangjiajie forest[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(9): 1272-1278.
- [2] 周雪明,谭吉华,项萍,等.佛山市冬夏季羰基化合物污染特征[J].中国环境科学,2017,37(3):844-850.
Zhou X M, Tan J H, Xiang P, et al. Chemical characteristics of atmospheric carbonyls in winter and summer in Foshan City[J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 844-850.
- [3] 范智超,马文鹏,和莹,等.西安市冬季采暖期雾霾天气下

- 醛酮类化合物污染特征[J]. 环境污染与防治, 2019, **41** (1): 85-88.
- Fan Z C, Ma W P, He Y, *et al.* Pollution characterizations of aldehydes and ketones in haze air during winter domestic heating season of Xi'an[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, **41**(1): 85-88.
- [4] Villanueva-Fierro I, Popp C J, Martin R S. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(2): 249-260.
- [5] Wildt J, Kobel K, Schuh-Thomas G, *et al.* Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants part II: emissions of saturated aldehydes[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, **45**(2): 173-196.
- [6] Lin Y C, Schwab J J, Demerjian K L, *et al.* Summertime formaldehyde observations in New York City: ambient levels, sources and its contribution to HOx radicals[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D8), doi: 10.1029/2011JD016504.
- [7] Millet D B, Donahue N M, Pandis S N, *et al.* Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, **110**(D7), doi: 10.1029/2004JD004601.
- [8] Friedfeld S, Fraser M, Ensor K, *et al.* Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(30): 4767-4775.
- [9] de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, *et al.* Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: results from the New England Air Quality Study in 2002[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, **110**(D16), doi: 10.1029/2004JD005623.
- [10] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of Volatile Organic Compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2008, **88**(1): 25-35.
- [11] Chen W T, Shao M, Lu S H, *et al.* Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 3047-3062.
- [12] Yuan B, Shao M, de Gouw J, *et al.* Volatile Organic Compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of Positive Matrix Factorization (PMF) analysis[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D24), doi: 10.1029/2012JD018236.
- [13] Rappenglück B, Dasgupta P K, Leuchner M, *et al.* Formaldehyde and its relation to CO, PAN, and SO₂ in the Houston-Galveston airshed[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 24193-24223.
- [14] Parrish D D, Ryerson T B, Mellqvist J, *et al.* Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(7): 3273-3288.
- [15] 南京市生态环境局. 2019 年南京市环境状况公报[EB/OL]. http://hbj.nanjing.gov.cn/njshbj/202006/t20200603_1903785.html, 2020-06-03.
- [16] 夏思佳, 刘倩, 赵秋月. 江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 592-599.
- Xia S J, Liu Q, Zhao Q Y. Emission inventory of anthropogenically sourced VOCs and its contribution to ozone formation in Jiangsu Province[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 592-599.
- [17] 胡崑, 王鸣, 郑军, 等. 基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响: 以南京市江北工业为例[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 493-501.
- Hu K, Wang M, Zheng J, *et al.* Quantification of the influence of industrial emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) using PMF model: a case study of Jiangbei industrial zone in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 493-501.
- [18] Compendium Method TO-11A, Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC): active sampling methodology[S].
- [19] Wang M, Zeng L M, Lu S H, *et al.* Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds[J]. *Analytical Methods*, 2014, **6**(23): 9424-9434.
- [20] Qian X, Shen H Q, Chen Z M. Characterizing summer and winter carbonyl compounds in Beijing atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **214**: 116845.
- [21] Yang Z, Cheng H R, Wang Z W, *et al.* Chemical characteristics of atmospheric carbonyl compounds and source identification of formaldehyde in Wuhan, Central China[J]. *Atmospheric Research*, 2019, **228**: 95-106.
- [22] Pang X B, Lee X. Temporal variations of atmospheric carbonyls in urban ambient air and street canyons of a Mountainous city in Southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(17): 2098-2106.
- [23] Huang X F, Zhang B, Xia S Y, *et al.* Sources of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **261**, doi:10.1016/j.envpol.2020.114152.
- [24] Ho K F, Ho S S H, Huang R J, *et al.* Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **197**: 316-324.
- [25] Jiang Z H, Gosselin B, Daële V, *et al.* Seasonal, diurnal and nocturnal variations of carbonyl compounds in the semi-urban environment of Orléans, France[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **40**: 84-91.
- [26] Possanzini M, Tagliacozzo G, Cecinato A. Ambient levels and sources of lower carbonyls at Montelibretti, Rome (Italy)[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2007, **183**(1-4): 447-454.
- [27] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II-gas phase reactions of organic species[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3625-4055.
- [28] Harley R A, Hannigan M P, Cass G R. Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(12): 2395-2408.
- [29] 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.
- [30] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [31] 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.
- [32] Li J, Wu R R, Li Y F, *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.
- [33] Jobson B T, Berkowitz C M, Kuster W C, *et al.* Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: influence of the petrochemical industry[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, **109** (D24), doi: 10. 1029/2004JD004887.
- [34] 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.
- [35] 王耀庭, 李威, 张小玲, 等. 北京城区夏季静稳天气下大气边界层与大气污染的关系[J]. 环境科学研究, 2012, **25** (10): 1092-1098.
- Wang Y T, Li W, Zhang X L, *et al.* Relationship between atmospheric boundary layer and air pollution in summer stable weather in the Beijing urban area[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(10): 1092-1098.

环境科学

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)