

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2025.0033

郭鹏, 孔梓涵, 董喆, 等. 2025. 郑州市冬季典型污染过程中大气 PM_{2.5} 中非极性有机化合物污染特征分析[J]. 环境科学学报, 45(5): 49-60

GUO Peng, KONG Zihan, DONG Zhe, *et al.* 2025. Characteristics of non-polar organic compounds in PM_{2.5} during typical winter pollution episodes in Zhengzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 45(5): 49-60

郑州市冬季典型污染过程中大气 PM_{2.5} 中非极性有机化合物污染特征分析

郭鹏^{1,2}, 孔梓涵^{2,3}, 董喆^{1,2}, 尚璐琪^{1,2}, 潘利华^{2,3}, 张瑞芹^{2,3}, 李晓^{2,3,*}

1. 郑州大学化学学院, 郑州 450001

2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001

3. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001

摘要: 为探究近年来郑州市冬季污染过程中细颗粒物(PM_{2.5})中非极性有机化合物的污染特征和主要来源变化, 采集城市点位 2019—2022 年连续 4 年的冬季 PM_{2.5} 样品, 利用气相色谱-质谱联用仪分析大气颗粒物中非极性有机化合物共计 49 种, 其中包含 16 种多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和 33 种正构烷烃(n-alkanes)。进而筛选出 6 次典型污染事件, 探究典型污染过程中 PAHs 和 n-alkanes 的污染特征和来源。结果显示: 2019—2022 年冬季采样期间 PM_{2.5} 浓度分别为 (114.5 ± 53.5)、(93.0 ± 50.8)、(77.1 ± 45.1) 和 (100.4 ± 62.3) μg·m⁻³。PAHs 和 n-alkanes 浓度分别为 (76.9 ± 27.1)、(104.0 ± 16.5)、(45.6 ± 25.0)、(49.1 ± 13.1) ng·m⁻³ 和 (348.6 ± 97.9)、(270.3 ± 64.4)、(184.2 ± 93.0)、(190.2 ± 48.2) ng·m⁻³。典型污染过程中 PM_{2.5}、PAHs 和 n-alkanes 的平均质量浓度分别为 (122.9 ± 37.8) μg·m⁻³、(85.1 ± 29.0) ng·m⁻³ 和 (257.1 ± 82.3) ng·m⁻³, 分别是清洁天的 2.8、1.6 和 1.3 倍。根据特征比值法发现在 2019—2022 年冬季污染过程中 PAHs 的主要贡献源从煤炭燃烧和生物质燃烧向机动车排放源转变, n-alkanes 受生物源和人为源共同影响, 且人为源影响更显著。

关键词: PM_{2.5}; 多环芳烃; 正构烷烃; 污染过程; 诊断比值

文章编号: 0253-2468(2025)05-0049-12

中图分类号: X513

文献标识码: A

Characteristics of non-polar organic compounds in PM_{2.5} during typical winter pollution episodes in Zhengzhou

GUO Peng^{1,2}, KONG Zihan^{2,3}, DONG Zhe^{1,2}, SHANG Luqi^{1,2}, PAN Lihua^{2,3}, ZHANG Ruiqin^{2,3}, LI Xiao^{2,3,*}

1. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001

2. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001

3. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001

Abstract: This study aimed to explore the pollution characteristics and changes in the sources of non-polar organic compounds in PM_{2.5} during winter pollution episodes in Zhengzhou. PM_{2.5} samples were collected from urban sites over four consecutive winters from 2019 to 2022. A total of 49 non-polar organic compounds, including 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 33 n-alkanes, were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Six typical pollution events were identified to investigate the pollution characteristics and sources of PAHs and n-alkanes. The results indicated that the PM_{2.5} concentrations during the winter sampling periods from 2019 to 2022 were (114.5 ± 53.5), (93.0 ± 50.8), (77.1 ± 45.1), and (100.4 ± 62.3) μg·m⁻³, respectively. The concentrations of PAHs and n-alkanes were (76.9 ± 27.1), (104.0 ± 16.5), (45.6 ± 25.0), (49.1 ± 13.1) ng·m⁻³ and (348.6 ± 97.9), (270.3 ± 64.4), (184.2 ± 93.0), (190.2 ± 48.2) ng·m⁻³, respectively. The average mass concentrations of PM_{2.5}, PAHs, and n-alkanes during the pollution process were (122.9 ± 37.8) μg·m⁻³, (85.1 ± 29.0) ng·m⁻³, and (257.1 ± 82.3) ng·m⁻³, respectively, which are 2.8, 1.6, and 1.3 times those of clean days, respectively. The diagnostic ratio method revealed that the sources of PAHs shifted from coal and biomass combustion to mobile source emissions during the 2019—2022 winter pollution episodes, while n-alkanes were influenced by both biogenic and anthropogenic sources, with the latter having a more significant impact.

Keywords: PM_{2.5}; PAHs; n-alkanes; pollution episodes; diagnostic ratio

收稿日期: 2024-11-01

修回日期: 2025-02-05

录用日期: 2025-02-06

基金项目: 郑州市 PM_{2.5} 与 O₃ 协同控制监测项目 (No.20220347A); 国家重点研发计划项目 (No.2017YFC0212403)

作者简介: 郭鹏 (1999—), 男, E-mail: guopeng315@163.com; * 责任作者, E-mail: lixiao9060@zzu.edu.cn

1 引言(Introduction)

随着工业化和城市化进程的加快,空气污染问题日益受到全球关注(Lane *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2023).《2024年全球空气状况报告》显示,空气污染是目前导致死亡的第二大风险因素,2021年全球约有810万人死于空气污染(HEI, 2024).其中PM_{2.5}作为一种主要的空气污染物,可以通过呼吸系统吸收进入人体,渗透到肺泡并到达血液中,进而诱发多种心血管、呼吸系统和神经系统疾病(Rentschler *et al.*, 2023),对公众和环境健康造成深远影响(Bu *et al.*, 2021; Geng *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022; Cory-Slechta *et al.*, 2023; Qiu *et al.*, 2023).

碳质气溶胶包含有机气溶胶(Organic aerosols, OA)和一种难降解的吸光组分元素碳(Elemental carbon, EC)或黑碳(Black carbon, BC).有机碳(Organic carbon, OC)通常可以被直接测量来表征气溶胶中有机物浓度水平,其来源于不同的人为(燃烧排放)和自然(生物源排放)过程(Hama *et al.*, 2022).按生成途径可分为一次有机碳(Primary organic carbon, POC)和二次有机碳(Secondary organic carbon, SOC).非极性有机化合物(Non-Polar organic compounds, NPOCs)是大气中普遍存在的一类POC,包括多环芳烃(PAHs)、正构烷烃(n-alkanes)和藿烷等物质(张轲等, 2024).

PAHs和n-alkanes是PM_{2.5}中重要的组分(Sun *et al.*, 2021),它们主要来自生物排放和人类活动,如化石燃料燃烧、生物质燃烧和石油残渣等(Cao *et al.*, 2021).其中,PAHs是一种普遍存在的环境污染物,主要是在有机化合物(如煤、石油、汽油和木材)的不完全燃烧过程中形成的半挥发性有机物(Abdel-Shafy *et al.*, 2016).虽然PAHs在PM_{2.5}中占比较低,但其毒性强,可通过吸入、摄入和皮肤接触进入人体(Venkatraman *et al.*, 2024),因此美国环保署(the United State Environmental Protection Agency, US EPA)早在1976年就将16种PAHs列为优先控制物质.n-Alkanes是二次有机气溶胶的重要前体物(Aumont *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2014),在OA中占比较高,即便在偏远洁净区域,自然界中天然植物蜡排放的n-alkanes也对大气中的OA有着重要贡献(张轲等, 2024).

近年来,国内外学者对PM_{2.5}中的PAHs和n-alkanes已有较多研究.薛国艳等(2020)对长三角背景点的研究发现,崇明岛夏季PM_{2.5}中的PAHs主要来源于化石燃料燃烧和生物质燃烧,n-alkanes则是人为源和天然源二者的共同贡献.孙港立等(2024)的研究表明淄博市PM_{2.5}中PAHs及其衍生物对成年男性和女性均存在一定的潜在致癌风险.Gao等(2022)的研究发现中国香港郊区PM_{2.5}中PAHs和n-alkanes的浓度在秋冬季较高、夏季最低.Kang等(2020)对韩国首尔PM_{2.5}中PAHs和n-alkanes的含量及来源进行了报道,结果表明冬季煤炭、生物质燃烧和汽车尾气是主要来源.Ambade等(2020)在印度贾姆谢德布尔市大气气溶胶的研究中发现,PAHs和n-alkanes的浓度水平随季节变化而变化.不难看出,目前的研究主要集中在污染特征、季节变化(周志刚等, 2018)、源解析和健康风险评价(王浥铭等, 2022)等方面,而对于典型污染过程中PAHs和n-alkanes的研究较少.郑州市作为我国中部的典型城市之一,PM_{2.5}污染严重,冬季通常以PM_{2.5}为主要污染物.本研究基于郑州大学点位连续4年采集冬季的PM_{2.5}样品,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定量分析2019—2022年冬季PAHs和n-alkanes的污染水平,根据特征比值法确定其可能的来源,并探究在霾污染过程中其污染特征和变化规律,以期为郑州市大气污染防治提供有价值的参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品采集

本研究的采样点位于郑州市高新区科学大道100号郑州大学主校区协同创新中心四楼楼顶(113°54'E, 34°82'N),如图1所示,采样点距离地面高度约13 m,仪器架设高度约为1.5 m.采样点紧邻西四环和科学大道等城市主干道,连霍高速和绕城高速分别位于采样点以北3 km和以西7 km处,采样地点毗邻高架公路,受交通尾气排放影响严重.

研究使用的PM_{2.5}颗粒物采样器是四通道采样器(TH-16A,武汉天虹,中国),采样器的泵速为16.7 L·min⁻¹.其中特氟龙滤膜用于PM_{2.5}质量浓度的分析,石英滤膜(Whatman QMA, Maidstone, 英国)用于有机物

的分析.在每次采样阶段前后检查流速,采样时间为每天从上午的10:00到次日上午9:00,共23 h.在2019、2020、2021和2022年冬季分别获得了21、33、29和29个样品,采样月份均集中在12月—1月.此外,分别在每个采样阶段的前期和结束时收集2~3个空白样品.

特氟龙滤膜在采样前后均置于在25℃和50%相对湿度的条件下平衡48 h,再用精密电子天平称重;石英膜包裹在铝箔中,在采样前,放在马弗炉中在450℃条件下连续烘烤4 h,之后在25℃和50%相对湿度的条件下平衡48 h.采样后在相同的条件下平衡后,用烘烤过的铝箔包裹后保存在-18℃冰箱内等待提取.

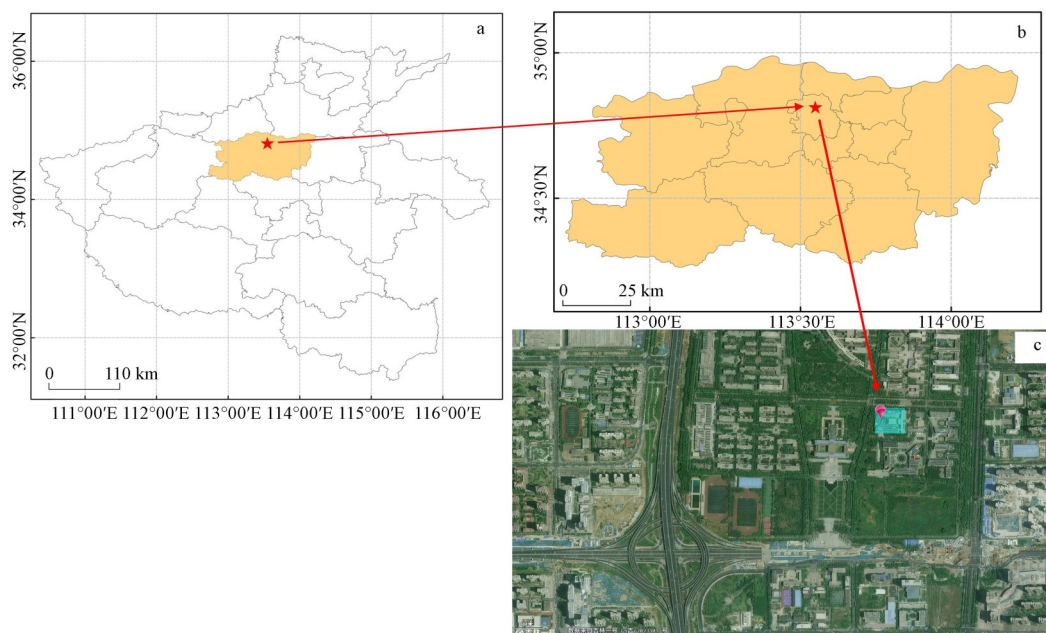


图1 采样点的空间分布和周边环境(a.河南省,b.郑州市,c.采样点)

Fig. 1 Spatial distribution of sampling sites and the surrounding environment

2.2 样品分析

样品提取:取3张石英滤膜,用不锈钢剪刀剪碎置于底层垫有纤维素过滤膜的萃取池(34 mL)中,使用加速溶剂萃取仪(BASE-26,北京宝德,中国)对有机组分进行萃取.萃取试剂为二氯甲烷和甲醇(体积比3:1)的混合溶液,萃取压力为10 MPa,温度为100℃,静态萃取5 min,循环2次.将萃取液和萃取瓶润洗3次后的润洗液均转移至氮吹瓶中,使用全自动氮气浓缩仪(QZDJT-12S)浓缩至低于1 mL,加入10 μL的内标混合溶液,用二氯甲烷定容至1 mL.取300~400 μL样品到进样瓶中用于非极性有机组分的分析.

样品分析:使用GC-MS(Agilent 7890GC/7000MS, USA)完成对49种非极性化合物的定量,包括16种PAHs和33种n-alkanes.其中PAHs包含萘(Nap)、蒽(Acy)、二氢蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(Flt)、芘(Pyr)、苯并[a]蒎(BaA)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[123cd]芘(IcdP)、二苯并[ah]蒎(DahA)和苯并[ghi]芘(BghiP);n-alkanes是碳数分布范围在C₈~C₄₀的33种有机物.

OC和EC分析:OC/EC碳气溶胶分析仪(Model 5L, Sunset Laboratory Inc., 美国)采用热光反射法检测.截取1.45 cm²的石英滤膜放入分析仪炉箱内,在氦气环境下,炉箱温度升高至850℃,有机物和热解产物进入二氧化锰氧化炉中在870℃下被氧化为CO₂后吹出,随后被加热后的Ni催化剂转化为甲烷气体被检测到.随后炉温降低至550℃,在He/O₂环境下炉温再次升高至870℃,元素碳进入氧化炉被氧化为有机碳,以有机碳同样的方法被检测.

2.3 质量控制与质量保证(QA/QC)

本研究测定的有机物都采用内标-标准曲线法对其进行定量分析,使用的混和标样和15种同位素内标混合物来自US EPA实验室网络系统中的威斯康星大学威斯康星州卫生实验室(The Wisconsin State

Laboratory of Hygiene).通过七点法对有机物进行校准,校准曲线的可决系数(R^2)均大于0.99,回收率为73%~127%,单个有机物的检出限范围为0.002~0.038 ng· μL^{-1} .

2.4 数据分析方法

2.4.1 SOC 估算 采用最小比值法估算SOC,该方法是利用EC示踪法即基于EC化学性质十分稳定且与SOC的来源完全不同,由污染源排放后不会发生其他化学变化,因此EC常被作为一次排放源的指示物(Gilardoni *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015).计算方法分别见式(1)~(2).

$$\text{SOC} = \text{OC} - (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \times \text{EC} \quad (1)$$

$$\text{POC} = \text{OC} - \text{SOC} \quad (2)$$

式中, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为不同冬季的OC/EC比值的最小值.

2.4.2 正构烷烃来源估算 主峰碳(Carbon maximum number, $C_{\max}$)、碳优势指数(Carbon preference index, CPI)和植物蜡贡献率(Plant wax n-alkane ratio, WNA%)等参数可以作为指示n-alkanes来源的重要指标.CPI即同源系列的烷烃奇数碳浓度之和与偶数碳浓度之和的比值(Bray *et al.*, 1961).计算方法如公式(3)所示.

$$\text{CPI} = \frac{\sum C_{\text{奇}}}{\sum C_{\text{偶}}} \quad (3)$$

式中, $\sum C_{\text{奇}}$ 为奇数碳n-alkanes的质量浓度加和, $\sum C_{\text{偶}}$ 为偶数碳n-alkanes的质量浓度加和.

植物蜡指数(The contribution of wax n-alkanes, WaxC_n)指碳数为 n 的n-alkanes的植物蜡源部分的浓度估算值, WaxC_n 是用奇数碳n-alkanes浓度减去相邻两个偶数碳n-alkanes浓度的平均值来计算的,所有 WaxC_n 的质量浓度之和为植物蜡源正构烷烃(Plant wax n-alkanes, WNA)的总浓度.用n-alkanes的总浓度减去WNA即为化石燃料源正构烷烃(Fossil fuel n-alkanes, FFNA)的总浓度.WNA%和FFNA%指来自于高等植物排放和化石燃料排放的n-alkanes对于 $\sum$ n-alkanes的贡献率,用于评估颗粒物中n-alkanes的生物源和人为源的相对贡献(Kawamura *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2006).FFNA%和WNA%的和被认为是1(Lyu *et al.*, 2019),当 WaxC_n 的值小于0时被认为贡献为0. WaxC_n 和WNA%的计算方法如公式(4)和公式(5)所示.

$$\text{WaxC}_n = C_n - 0.5 \times (C_{n-1} + C_{n+1}) \quad (4)$$

$$\text{WNA}\% = \frac{\sum \text{WaxC}_n}{\sum C_n} \times 100\% \quad (5)$$

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 典型污染过程筛选

在采样期间,郑州市2019—2022年冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度大于国家《环境空气质量标准》(GB33095-2012)日均二级标准限值($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的天数分别是14、22、15和16 d,分别占总采样天数的66.7%、66.7%、51.7%和55.2%,总超标率为59.8%,在采样期间内,共观测到13次较为明显的污染过程.根据我国空气质量等级划分标准,本研究将2019、2020、2021和2022年冬季的采样时间段里污染时间连续超过3 d的污染事件为标准,共筛选出6个典型污染过程(Episode, EP),并分别定义为EP1、EP2、EP3、EP4、EP5和EP6,每个事件对应的时间如表1所示.

表1 2019—2022年冬季污染事件时段

Table 1 Time period of winter pollution events from 2019 to 2022

污染事件	时间	$\text{PM}_{2.5}$ 浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
EP1	2020.1.8—2020.1.11	118.5 ± 7.6
EP2	2020.12.19—2020.12.28	117.3 ± 54.7
EP3	2021.1.2—2021.1.5	111.9 ± 27.8
EP4	2021.1.13—2021.1.16	135.3 ± 42.5
EP5	2021.12.31—2022.1.4	101.7 ± 28.9
EP6	2022.12.25—2023.1.5	152.4 ± 65.0

注: $\text{PM}_{2.5}$ 浓度为污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 平均观测值.

PAHs和n-alkanes随 $\text{PM}_{2.5}$ 变化的时间序列如图2和图3所示,郑州市2019—2022年冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度分别为 (114.5 ± 53.5) 、 (93.0 ± 50.8) 、 (77.1 ± 45.1) 和 $(100.4 \pm 62.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\sum 16\text{PAHs}$ 分别为 (76.9 ± 27.1) 、 (104.0 ± 16.5) 、 (45.6 ± 25.0) 和 $(49.1 \pm 13.1) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $\sum$ n-alkanes分别为 (348.6 ± 97.9) 、 (270.3 ± 64.4) 、 (184.2 ± 93.0) 和 $(190.2 \pm 48.2) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.6次污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\sum 16\text{PAHs}$ 和 $\sum$ n-alkanes的平均质量浓度分别为 $(122.9 \pm 37.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(85.1 \pm 29.0) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(257.1 \pm 82.3) \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是清洁天的2.8、1.6和1.3倍.

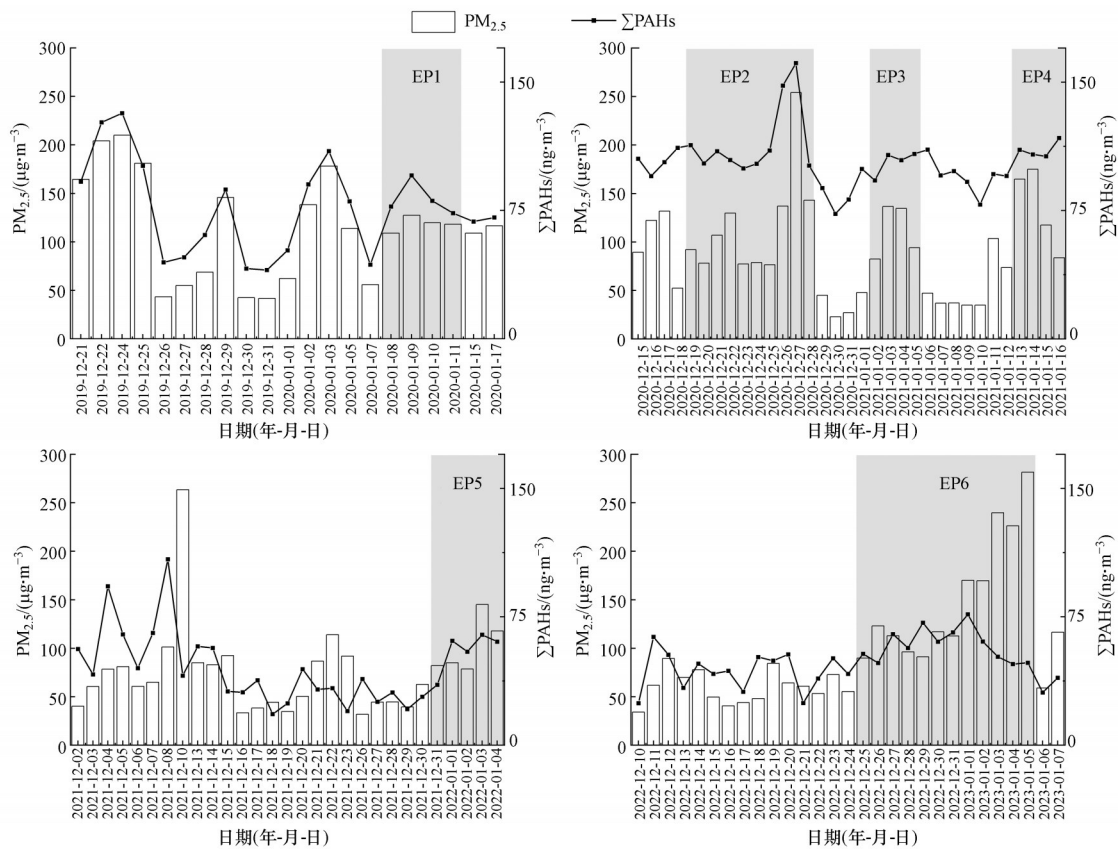


图2 PM_{2.5}和ΣPAHs的时间序列

Fig. 2 Time series of concentrations of PM_{2.5} and ΣPAHs

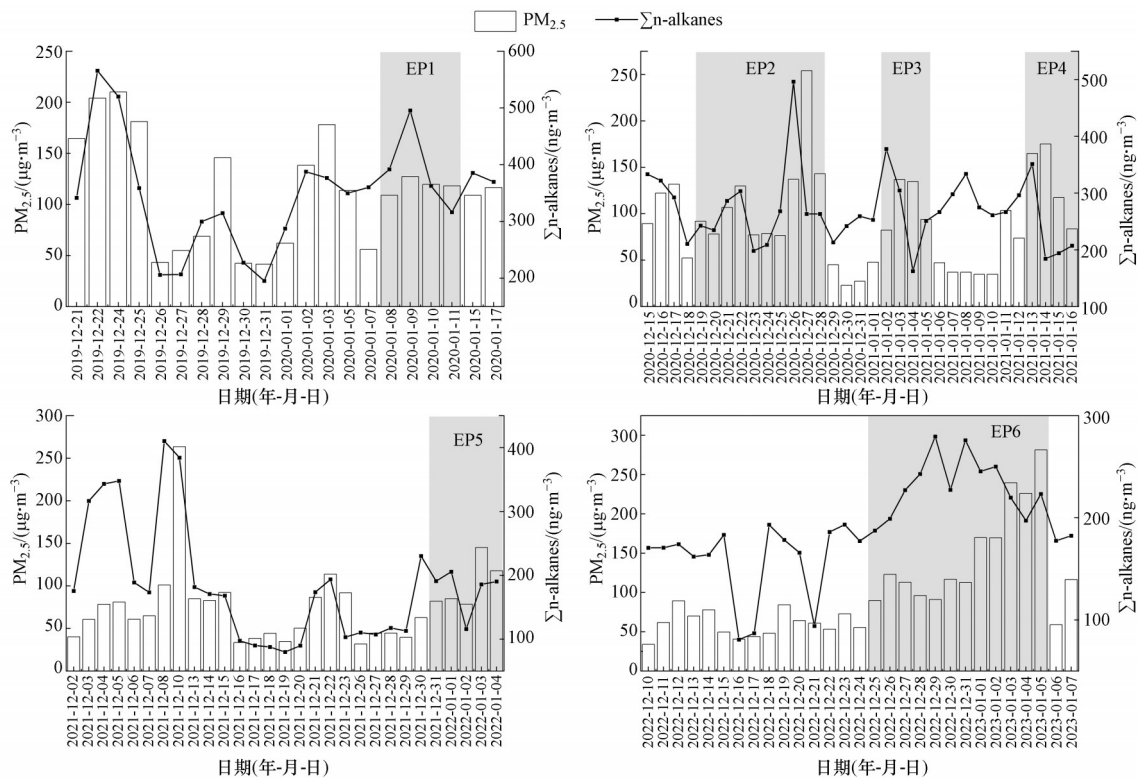


图3 PM_{2.5}和Σn-alkanes的时间序列

Fig. 3 Time series of concentrations of PM_{2.5} and Σn-alkanes

观测期间,郑州市冬季的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染水平在2019—2021年稳步下降,下降率分别为18.9%和17.1%,但在2022年冬季出现反弹(30.2%).稳步下降主要得益于国家和郑州市严格的大气污染防治政策和治理措施,以及疫情期间郑州市的经济活动显著减少,工业生产和交通运输活动大幅下降.2022年底,我国宣布新冠肺炎防控转为“乙类乙管”,郑州市逐步解除了临时管控措施,恢复正常生产生活秩序.复工复产导致污染物排放量增加,加上不利的气象条件,导致 $\text{PM}_{2.5}$ 污染出现反弹. $\Sigma 16\text{PAHs}$ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别为0.7、1.5、0.7和0.6 $\text{ng} \cdot \mu\text{g}^{-1}$,污染天中 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 浓度随着 $\text{PM}_{2.5}$ 的水平升高而升高, $\Sigma 16\text{PAHs}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现出了一致的变化趋势.与浓度变化不同的是,在2020—2022年冬季中 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比表现出下降趋势,表明16种优控PAHs在近几年控制效果较好.

研究阶段内POC、SOC的浓度变化如图4所示.不难看出在2019—2021年SOC/OC的比值基本不变,2020年SOC/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值最高,这表明2020年冬季受到二次污染严重.污染过程中POC和SOC的浓度变化如图5所示,与清洁天相比,污染过程中EP2、EP3和EP4中SOC/ $\text{PM}_{2.5}$ 高于清洁天中的比值,其他3个污染过程都低于清洁天,这进一步证明2020年冬季污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 更受二次污染物的影响.此外,6次污染过程中SOC/OC的比值分别为47.2%、58.7%、58.1%、59.2%、38.1%和16.7%,表明郑州市2019—2021年冬季受二次污染物影响严重.

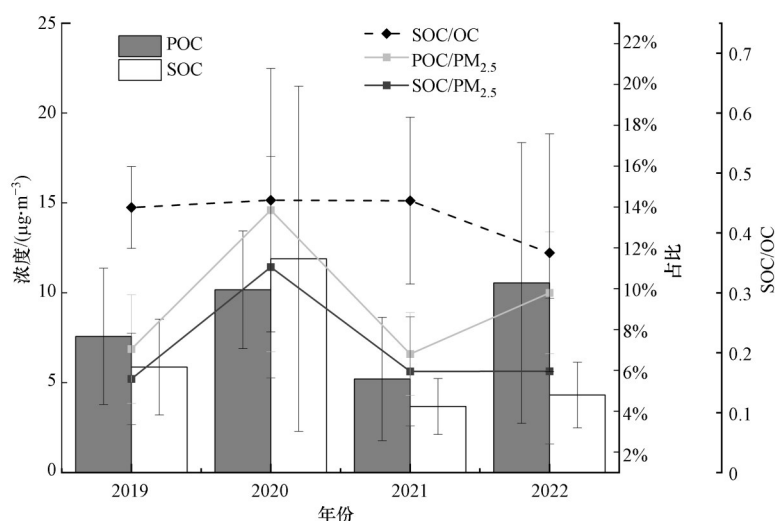


图4 2019—2022年冬季POC、SOC、 $\text{POC}/\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{SOC}/\text{PM}_{2.5}$ 和SOC/OC的变化趋势

Fig. 4 Trends in POC, SOC, $\text{POC}/\text{PM}_{2.5}$, $\text{SOC}/\text{PM}_{2.5}$, and SOC/OC from 2019 to 2022 during winter

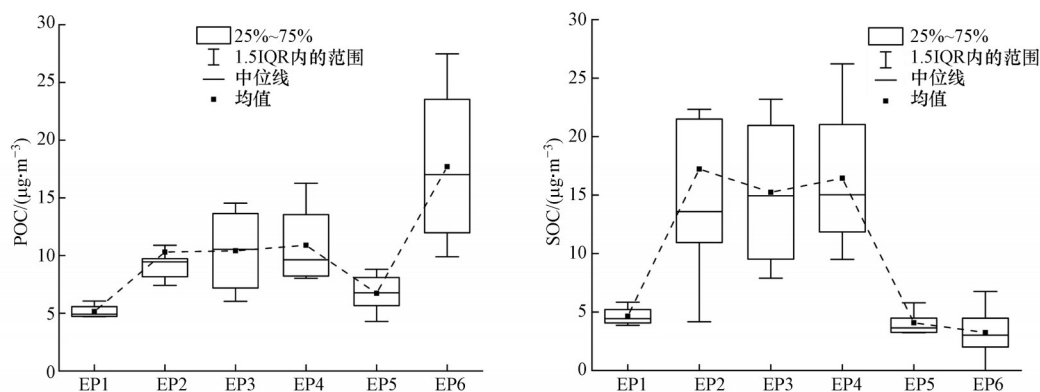


图5 6次污染过程中POC和SOC的浓度变化

Fig. 5 Concentration changes of POC and SOC during six pollution episodes

3.2 多环芳烃

图6是6次污染过程中PAHs各单体的浓度分布,EP1~EP6中苯并[b]荧蒹的浓度都是最高的,范围为:13.0~16.4 ng·m⁻³,最高的浓度出现在EP2中.次高单体有所不同,EP1、EP2、EP4和EP5中为蒽,EP3为芘,EP6中为苯并[a]蒹.单体PAH的浓度呈现出多峰分布的现象,萘、芴、二氢芴和芴这些低分子量的PAHs浓度较低,中、高分子量PAHs在6次污染过程中表现出不同的高浓度水平,浓度较高是苯并[b]荧蒹、蒽、苯并[a]蒹等.而蒹是燃煤电厂和焦化厂排放的良好指标,苯并[b]荧蒹的来源有多种,因此污染过程中PAHs的来源影响因素更复杂.

为了研究PAHs来源的变化,本研究使用分子诊断比率进行初步估算,结果显示在图7中.使用Flt/(Flt+Pyr)和IcdP/(IcdP+BghiP)的值用于识别由固体燃料燃烧和车辆排放引起的PAHs排放(Kavouras *et al.*, 2001; Yunker *et al.*, 2002; Ravindra *et al.*, 2008).图7为郑州市冬季4个年份的Flt/(Flt+Pyr)和IcdP/(IcdP+BghiP)的值分布,Flt/(Flt+Pyr)比值小于0.4主要来源于石油,大于0.5则是煤炭或生物质燃烧,而在0.4和0.5之间可能代表液化化石燃料(车辆和原油)燃烧.IcdP/(IcdP+BghiP)小于0.2时可能来自于成岩过程排放,大于0.5时主要来自于煤炭或生物质燃烧排放(Yunker *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2004; Katsoyiannis *et al.*, 2011).

结果表明,Flt/(Flt+Pyr)的值一直较为稳定,2019—2020年IcdP/(IcdP+BghiP)比较稳定,表明煤炭燃烧和生物质燃烧是其主要排放源.而2021—2022年IcdP/(IcdP+BghiP)的比值出现明显下降,机动车排放源逐渐成为主导贡献源.

不同污染过程中的Flt/(Flt+Pyr)和IcdP/(IcdP+BghiP)比值范围及均值如表2所示,Flt/(Flt+Pyr)的值在EP1~EP4中水平相当,没有明显变化,这表明郑州市冬季污染过程中煤炭和生物质燃烧一直是主要污染源.IcdP/(IcdP+BghiP)的比值在EP1~EP4中保持稳定水平,大于0.6,在EP5和EP6中降低,IcdP/(IcdP+BghiP)比值小于0.6的占比为100%.因此结果表明,郑州市冬季污染过程中PAHs的来源从固体燃料燃烧源到机动车排放源转变.近年来我国大力推行用清洁能源替代煤炭锅炉、禁止秸秆露天燃烧等,固定燃烧源的排放得到显著改善;同时郑州作为特大城市之一,机动车保有量持续升高,PAHs的特征比值变化与这些措施的实施呈现出较好的一致性.

此外,PAHs具有较强的“三致”效应(蒲彦利等, 2016),PAHs毒性当量因子(Toxic Equivalent Factor,

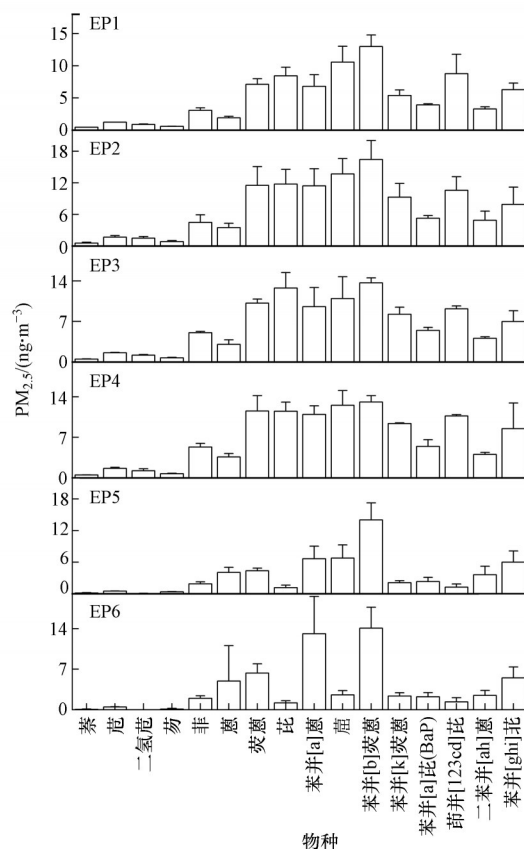


图6 6次污染过程中PAHs各单体浓度分布特征

Fig. 6 Characteristics of individual PAHs concentration distribution during six pollution episodes

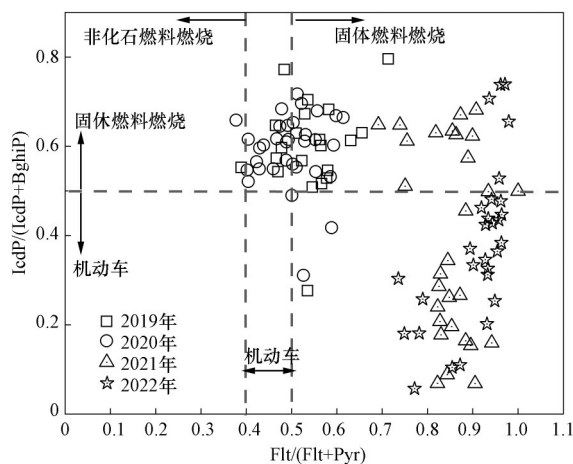


图7 6次污染过程中Flt/(Flt+Pyr)和IcdP/(IcdP+BghiP)的比值

Fig. 7 Ratios of Flt/(Flt+Pyr) and IcdP/(IcdP+BghiP) during six pollution episodes

TEQ)用于表征 PAHs 类化合物的健康风险(Nisbet *et al.*, 1992; 刘晓迪等, 2019).为了计算多种 PAHs 的健康风险,在此引入 Yassaa 等(2001)提出根据每个 PAH 单体的苯并[a]芘当量因子评估其致癌风险.根据测得的 PAH 单体浓度计算了不同污染过程的毒性当量浓度,因此基于 16 种 PAHs 的总浓度进行等效毒性因子计算(安玉琴等, 2018).

表2 6次污染过程中PAHs诊断比值分布和均值
Table 2 Distribution and average values of PAHs diagnostic ratios during six pollution episodes

污染过程	统计值	Flt/(Flt+Pyr)	IcdP/(IcdP+BghiP)	污染过程	统计值	Flt/(Flt+Pyr)	IcdP/(IcdP+BghiP)
EP1	范围	0.4 ~ 0.5	0.5 ~ 0.6	EP4	范围	0.4 ~ 0.6	0.4 ~ 0.7
	平均值	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.04		平均值	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.02
EP2	范围	0.4 ~ 0.6	0.3 ~ 0.7	EP5	范围	0.7 ~ 0.9	0.1 ~ 0.3
	平均值	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1		平均值	0.8 ± 0.1	0.2 ± 0.1
EP3	范围	0.4 ~ 0.6	0.5 ~ 0.7	EP6	范围	0.8 ~ 0.9	0.1 ~ 0.3
	平均值	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1		平均值	0.8 ± 0.04	0.2 ± 0.1

结果显示,2019—2022 年冬季 TEQ 值分别为 10.1、13.6、7.3 和 6.7 ng·m⁻³,变化趋势和 PAHs 在 PM_{2.5} 中的占比相同.6 次污染过程中 PAHs 的 TEQ 值的范围是 5.3~21.1 ng·m⁻³,均值为 (11.3 ± 3.8) ng·m⁻³.与国内其他城市相比,郑州冬季的 TEQ 值低于太原(28.6 ng·m⁻³)、乌鲁木齐(19.3 ng·m⁻³)等北方重污染城市(李晓等, 2021),高于西安(3.4 ng·m⁻³)、昆明(2.9~6.3 ng·m⁻³),与北京(6.5~17.2 ng·m⁻³)相当.表明郑州市重污染过程中 PAHs 对人体健康存在潜在危害.此外郑州市冬季清洁天中的 TEQ 均值为 7.4 ng·m⁻³,仍处于高水平,因此仍需继续加强对于冬季 PAHs 尤其是高毒性 PAHs 物种排放的控制.

3.3 正构烷烃

2019—2022 年冬季 Σ n-alkanes 的浓度均值分别是 (348.6 ± 97.9)、(270.3 ± 64.4)、(184.2 ± 93.0) 和 (190.2 ± 48.2) ng·m⁻³.EP1~EP6 中 Σ n-alkanes 浓度分布范围为 115.8~496.4 ng·m⁻³,均值为 (257.1 ± 82.3) ng·m⁻³,是清洁天 ((193.6 ± 76.0) ng·m⁻³) 的 1.3 倍.6 次污染过程中的平均浓度最高的单体为 C₂₅,浓度是 (30.1 ± 21.1) ng·m⁻³,占 Σ n-alkanes 浓度的 11.5%.次高单体为 C₂₉,浓度是 (23.5 ± 16.7) ng·m⁻³,占比为 8.7%.在清洁天,最高单体为 C₂₅,浓度是 (14.8 ± 11.7) ng·m⁻³,占比略低于污染天 (10.5%).值得注意的是,清洁天中的次高单体为 C₂₇,浓度为 (20.1 ± 10.7) ng·m⁻³.这表明 C₂₉ 可能是引起污染天 Σ n-alkanes 浓度升高的原因之一, C₂₉ 主要来自于润滑油(Hostettler *et al.*, 2002)和植物碎屑(Rogge *et al.*, 1991),也有研究表明 C₂₉ 是由道路灰尘、表面沉积的植物垃圾和车辆或工业排放的混合物产生的(Yadav *et al.*, 2013).郑州市冬季 PM_{2.5} 中的 Σ n-alkanes 浓度较于清洁天污染水平较高,但与清洁天的差值逐渐减小.特别是在 EP5 中,污染天 ((177.6 ± 35.4) ng·m⁻³) 的 Σ n-alkanes 浓度要低于清洁天.n-Alkanes 在 2021 年冬季 PM_{2.5} 中的浓度相对较低,对 PM_{2.5} 质量的直接贡献有限,但由于 n-alkanes 类物质在污染形成过程中会与其他化合物协同作用,对 PM_{2.5} 的二次生成和转化有潜在影响.

图 8 为 6 次污染过程中 n-alkanes 各单体的浓度分布.EP1~EP3 中贡献最高的单体 C₂₅,平均浓度分别为 (49.3 ± 9.5)、(39.2 ± 27.2) 和 (57.1 ± 16.0) ng·m⁻³,在 EP1 和 EP2 中占比均超过 10%,EP3 中占比超过 20%.C₂₉ 是 EP4 和 EP5 中占比最高的单体,平均浓度分别达到了 (26.3 ± 24.2) 和 (17.5 ± 4.3) ng·m⁻³,EP6 中 C₂₇ 是最高单体,平均浓度达到 (20.5 ± 7.9) ng·m⁻³.研究表明汽油燃烧会产生 C₂₀~C₂₇(Schauer *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 2002).在清洁天中, C₂₅ 占 Σ n-alkanes 浓度的 10.5%,低于污染天中的占比.图 8 表明 C₂₅、C₂₇、C₂₉ 是污染过程中占比较高的单体,前文提及 C₂₉ 主要来自于高等植物蜡排放和生物质燃烧过程,因此推断郑州市冬季污染过程中 n-alkanes 的主要来源有机动车排放、生物质燃烧和植物蜡排放.

n-Alkanes 同系物按碳链长度可以分为低分子量(Low Molecular Weight, LMW)(含碳数小于 25) n-alkanes 和高分子量(High Molecular Weight, HMW)(含碳数大于等于 25) n-alkanes. LMW n-alkanes 主要来自于化石燃料的排放(Simoneit *et al.*, 2004; Kang *et al.*, 2016),HMW n-alkanes 主要来自于生物质燃烧和高等植物蜡的排放(Kawamura *et al.*, 2003; Simoneit *et al.*, 2004),且表现出显著的奇数碳烷烃的优势.

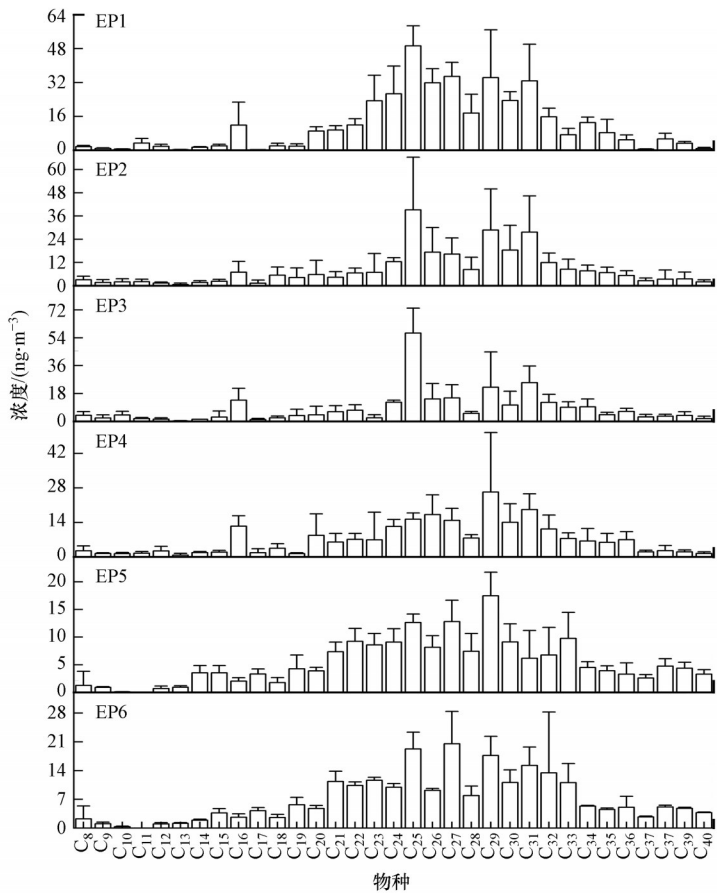


图8 6次污染过程中n-alkane各单体浓度分布特征

Fig. 8 Characteristics of individual n-alkane concentration distribution during six pollution episodes

图9为6次污染过程中n-alkanes的分子组成分布,EP1~EP6中LMW n-alkanes在 Σ n-alkanes中的占比分别为27.7%、24.9%、25.9%、31.4%、41.2%和40.6%,HMW n-alkanes在 Σ n-alkanes中的占比分别为72.3%、75.1%、74.1%、68.6%、58.8%和59.4%。6次的污染过程中LMW n-alkanes的占比都低于HMW n-alkanes。需要指出的是,LMW n-alkanes的占比在2019—2022年冬季呈现上升趋势,EP5和EP6中LMW/HMW n-alkanes表明了人为源对这两次污染过程中n-alkanes有较高的贡献。

通过CPI值也可以初步判断n-alkanes的不同来源,大多数研究表明燃煤源和机动车排放源(CPI $\approx$ 1)以及植物排放源(CPI $>$ 5)是n-alkanes的主要来源(Kawamura *et al.*, 2003)。本研究中CPI用于指代总烷烃的碳优势指数,该值越接近1说明受机动车源越大,CPI1和CPI2分别指代LMW n-alkanes和HMW n-alkanes的碳优势指数。WNA%可以粗略的估计来自于高等植物蜡的生物源n-alkanes的贡献占比,该参数假定高碳数的奇数碳n-alkanes只有高等植物蜡排放,WNA%的值越大,表明生物源对n-alkanes的贡献越高(Wang *et al.*, 2005)。在本研究中,选取C₂₇、C₂₉、C₃₁、C₃₃作为植物排放代表物种计算WaxC_n,6次污染过程中的各源参数如表3所示。

表3 EP1~EP6中CPI、CPI1、CPI2、WNA和FFNA值

Table 3 Values of CPI, CPI1, CPI2, WNA, and FFNA in EP1 to EP6

污染过程	CPI	CPI1	CPI2	WNA	FFNA	污染过程	CPI	CPI1	CPI2	WNA	FFNA
EP1	1.2	1.4	1.1	37.3%	62.7%	EP4	1	0.7	1.2	36.6%	63.4%
EP2	1.3	1.4	1.3	36.4%	63.6%	EP5	1.3	1.3	1.2	42.9%	57.1%
EP3	1.4	1.6	1.3	46.3%	53.7%	EP6	1.4	1.6	1.3	45.9%	54.1%

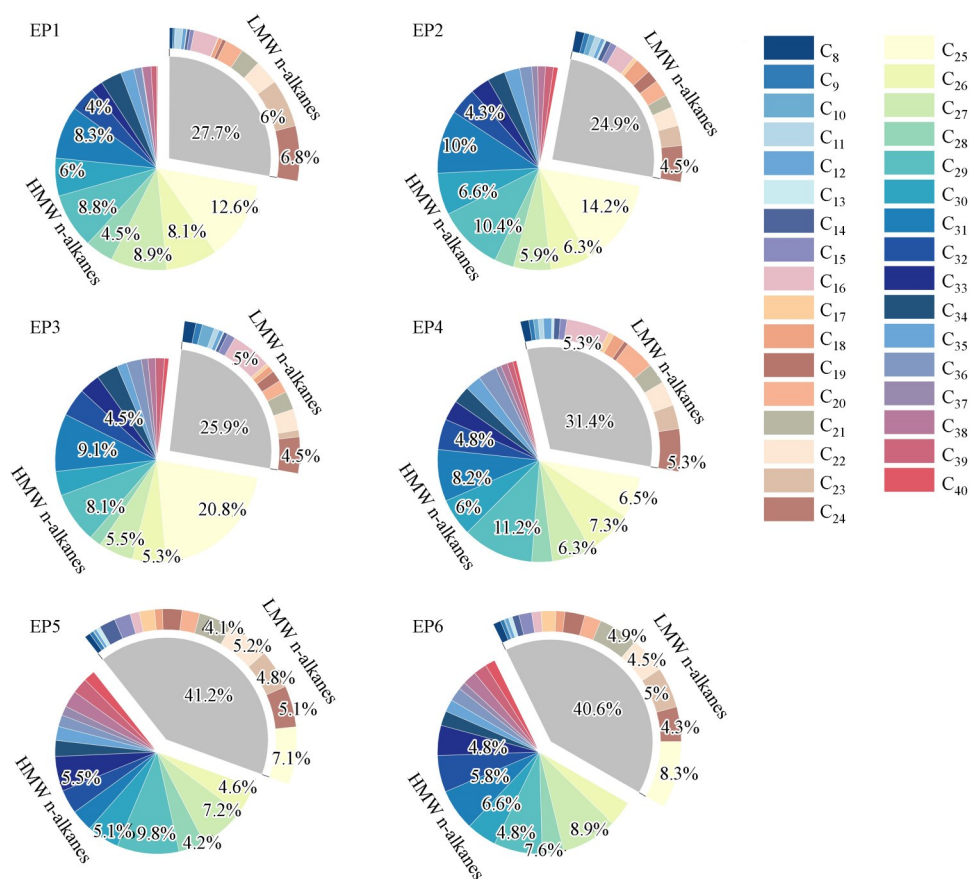


图9 6次污染过程中n-alkanes分子组成分布特征

Fig. 9 Characteristics of n-alkanes molecular composition distribution in six pollution episodes

本研究中6次污染过程的CPI值范围为0.8~2.0,均值为 1.3 ± 0.3 ,略低于清洁天中的CPI值 1.4 ± 0.3 . CPI1值范围为0.6~2.2,均值为 1.4 ± 0.4 ,CPI2值范围为0.9~2.4,均值为 1.3 ± 0.3 ,表明郑州市冬季污染过程中n-alkanes受人为源和生物源共同影响.污染过程中CPI1和CPI2的值均接近1远小于5,没有表现出明显的变化趋势,因此推断六次污染过程中LMW n-alkanes和HMW n-alkanes受生物源和人为源共同影响,且人为源影响更显著.

WNA和FFNA的结果表明EP1~EP6中均是人为源贡献更高.与其他污染过程相比,EP5和EP6中WNA整体高于2021年以前.即使是在清洁天,化石燃料燃烧(53.9%)的贡献仍要高于植物源(46.1%)的贡献,而污染天这种差异性更加明显.

4 结论(Conclusions)

1) 郑州市2019—2022年冬季 $PM_{2.5}$ 浓度分别为 (114.5 ± 53.5) 、 (93.0 ± 50.8) 、 (77.1 ± 45.1) 和 (100.4 ± 62.3) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. $\Sigma 16\text{PAHs}$ 分别为 (76.9 ± 27.1) 、 (104.0 ± 16.5) 、 (45.6 ± 25.0) 和 (49.1 ± 13.1) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $\Sigma \text{n-alkanes}$ 分别为 (348.6 ± 97.9) 、 (270.3 ± 64.4) 、 (184.2 ± 93.0) 和 (190.2 ± 48.2) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

2) 6次污染过程中 $PM_{2.5}$, $\Sigma 16\text{PAHs}$ 和 $\Sigma \text{n-alkanes}$ 的平均质量浓度分别为 (122.9 ± 37.8) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, (85.1 ± 29.0) 和 (257.1 ± 82.3) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是清洁天的2.8、1.6和1.3倍.

3) 分子诊断比值的结果表明郑州市冬季PAHs在污染过程中的贡献源从煤炭燃烧和生物质燃烧主导转向机动车排放主导.

4) 6次污染过程中HMW n-alkanes的占比均高于LMW n-alkanes. C_{max} 、CPI和 WaxC_n 的结果表明郑州市冬季的n-alkanes受人为源和生物源共同影响,且由人为源主导.

参考文献(References):

- Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 25 (1): 107-123
- Ambade B, Sankar T K, Kumar A, *et al.* 2020. Characterization of PAHs and n-alkanes in atmospheric aerosol of Jamshedpur city, India[J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 24(2), DOI: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.000049
- 安玉琴, 郝海燕, 金红, 等. 2018. 河北省四城市PM_{2.5}中多环芳烃污染水平及健康风险评估[J]. 职业与健康, 34(22): 3129-3133
- Aumont B, Valorso R, Mouchel V C, *et al.* 2012. Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(16): 7577-7589
- Bray E E, Evans E D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 22(1): 2-15
- Bu X, Xie Z, Liu J, *et al.* 2021. Global PM_{2.5}-attributable health burden from 1990 to 2017: Estimates from the Global Burden of disease study 2017 [J]. Environmental Research, 197, DOI: 10.1016/j.envres.2021.111123
- Cao F, Zhang Y X, Lin X, *et al.* 2021. Characteristics and source apportionment of non-polar organic compounds in PM_{2.5} from the three megacities in Yangtze River Delta region, China[J]. Atmospheric Research, 252, DOI: 10.1016/j.atmosres.2020.105443
- Cory-Slechta D A, Merrill A, Sobolewski M. 2023. Air pollution-related neurotoxicity across the life span[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 63: 143-163
- Fang G C, Chang C N, Wu Y S, *et al.* 2004. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung[J]. Science of the Total Environment, 327(1/3): 135-146
- Gao Y, Ling Z, Zhang Z, *et al.* 2022. Characteristics of fine particulate matter (PM_{2.5})-bound n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a Hong Kong suburban area[J]. Atmosphere, 13(6), DOI: 10.3390/atmos13060980
- Geng G, Zheng Y, Zhang Q, *et al.* 2021. Drivers of PM_{2.5} air pollution deaths in China 2002—2017[J]. Nature Geoscience, 14(9): 645-650
- Gilardoni S, Cavalli F, Vignati E, *et al.* 2009. Evaluation of macro-tracers for modeling the contribution of biomass burning to organic carbon at a rural background site[C]. AGU Fall Meeting Abstracts: A52A-07
- Hama S, Ouchen I, Wyche K P, *et al.* 2022. Carbonaceous aerosols in five European cities: Insights into primary emissions and secondary particle formation[J]. Atmospheric Research, 274, DOI: 10.1016/j.atmosres.2022.106180
- Health Effects Institute. 2024. State of Global Air 2024[R]. Boston, MA: Health Effects Institute
- Hostettler F D, Kvenvolden K A. 2002. Alkylcyclohexanes in environmental geochemistry[J]. Environmental Forensics, 3(3): 293-301
- Huang X F, Zhao Q B, He L Y, *et al.* 2010. Identification of secondary organic aerosols based on aerosol mass spectrometry[J]. Science China Chemistry, 53(12): 2593-2599
- Kang M, Fu P, Aggarwal S G, *et al.* 2016. Size distributions of n-alkanes, fatty acids and fatty alcohols in springtime aerosols from New Delhi, India [J]. Environmental Pollution, 219: 957-966
- Kang M, Kim K, Choi N, *et al.* 2020. Recent occurrence of PAHs and n-alkanes in PM_{2.5} in Seoul, Korea and characteristics of their sources and toxicity[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17 (4), DOI: 10.3390/ijerph17041397
- Katsyiannis A, Sweetman A J, Jones K C. 2011. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK[J]. Environmental Science & Technology, 45(20): 8897-8906
- Kavouras I G, Koutrakis P, Tsapakis M, *et al.* 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. Environmental Science & Technology, 35(11): 2288-2294
- Kawamura K, Ishimura Y, Yamazaki K. 2003. Four years observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific[J]. Global Biogeochemical Cycles, 17(1), DOI: 10.1029/2001GB001810
- Lane H M, Morello-Frosch R, Marshall J D, *et al.* 2022. Historical redlining is associated with present-day air pollution disparities in U.S. Cities[J]. Environmental Science & Technology Letters, 9 (4): 345-350
- Li B, Zhang J, Zhao Y, *et al.* 2015. Seasonal variation of urban carbonaceous aerosols in a typical city Nanjing in Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Environment, 106: 223-231
- 李晓, 范瀚允, 吴兴贺, 等. 2021. 德州、北京重污染过程PM_{2.5}中PAHs污染特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 34(1): 54-62
- 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 等. 2019. 聊城市冬季PM_{2.5}中多环芳烃来源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 40(9): 3875-3885
- Liu Y, Tong D, Cheng J, *et al.* 2022. Role of climate goals and clean-air policies on reducing future air pollution deaths in China: a modelling study[J]. The Lancet Planetary Health, 6 (2): e92-e99
- Lyu R, Shi Z, Alam M S, *et al.* 2019. Alkanes and aliphatic carbonyl compounds in wintertime PM_{2.5} in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 202: 244-255
- Nisbet I C T, Lagoy P K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology, 16(3): 290-300
- 蒲彦利, 张春玲, 薛渊, 等. 2016. PM_{2.5}中16种多环芳烃的高效液相色谱测定法[J]. 职业与健康, 32(24): 3349-3358

- Qiu X, Shi L, Kubzansky LD, *et al.* 2023. Association of long-term exposure to air pollution with late-life depression in older adults in the US. *JAMA Netw Open*, 6(2), DOI: 10.1001/jamanetworkopen.2022.53668
- Ravindra K, Sokhi R, Grieken R V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 42(13): 2895-2921
- Rentschler J, Leonova N. 2023. Global air pollution exposure and poverty[J]. *Nature Communications*, 14 (1): 4432
- Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations[J]. *Environmental Science & Technology*, 25(6): 1112-1125
- Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. *Environmental Science & Technology*, 33(10): 1578-1587
- Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 36(6): 1169-1180
- Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, *et al.* 2004. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109 (D19), DOI: 10.1029/2004JD004598
- 孙港立, 吴丽萍, 徐勃, 等. 2024. 淄博市供暖前后 PM_{2.5} 中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险[J]. *环境科学*, 45(5): 2558-2570
- Sun N, Li X, Ji Y, *et al.* 2021. Sources of PM_{2.5}-Associated PAHs and n-alkanes in Changzhou China[J]. *Atmosphere*, 12(9), DOI: 10.3390/atmos12091127
- Venkatraman G, Giribabu N, Mohan P S, *et al.* 2024. Environmental impact and human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and remedial strategies: A detailed review[J]. *Chemosphere*, 351, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141227
- Wang G, Huang L, Xin Z, *et al.* 2006. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China[J]. *Atmospheric Research*, 81(1): 54-66
- Wang G, Kawamura K. 2005. Molecular characteristics of urban organic aerosols from Nanjing: A case study of a mega-city in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(19): 7430-7438
- 王浥铭, 齐安安, 王鹏程, 等. 2022. 沿海农村地区大气 PM_{2.5} 中多环芳烃(PAHs)季节污染特征、气象条件影响及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 42(10): 91-99
- 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 2020. 长三角背景点夏季大气 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. *环境科学*, 41(2): 554-563
- Yadav S, Tandon A, Attri A K. 2013. Characterization of aerosol associated non-polar organic compounds using TD-GC-MS: A four year study from Delhi, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253: 29-44
- Yassaa N, Meklati B Y, Cecinato A, *et al.* 2001. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area[J]. *Atmospheric Environment*, 35(10): 1843-1851
- Yu C, Long H, Zhang X, *et al.* 2023. The interaction effect between public environmental concern and air pollution: Evidence from China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 391, DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136231
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingazan R, *et al.* 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 33(4): 489-515
- 张轲, 吴灿, 陆晔宇, 等. 2024. 华山的山腰和山脚点大气 PM_{2.5} 中非极性有机化合物污染特征及来源[J]. *环境科学学报*, 44(3): 299-309
- Zhang X, Han L, Wei H, *et al.* 2022. Linking urbanization and air quality together: A review and a perspective on the future sustainable urban development[J]. *Journal of Cleaner Production*, 346, DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130988
- Zhao C, Wang B. 2022. How does new-type urbanization affect air pollution? Empirical evidence based on spatial spillover effect and spatial Durbin model[J]. *Environment International*, 165, DOI: 10.1016/j.envint.2022.107304
- Zhao Y, Hennigan C J, May A A, *et al.* 2014. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 48(23): 13743-13750
- 周志刚, 胡芳伟, 鲍宗炜, 等. 2018. 兰溪市 PM_{2.5} 中有机物的组成特征、季节变化及来源研究[J]. *环境科学学报*, 38(6): 2253-2261