

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.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源

王倩

(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)

摘要: 本研究基于2019年5月上海市臭氧(O_3)和细颗粒物($PM_{2.5}$)复合污染期间获得的城区大气中挥发性有机物(VOCs)的观测结果,分析了大气中VOCs的污染特征及其与二次生成的关系,同时解析了气团的潜在来源及VOCs的人为源贡献。结果表明,2019年5月上海市 O_3 与 $PM_{2.5}$ 共出现4次污染过程,在平均气温约 $26^\circ C$,相对湿度约40%左右的气象条件下,发生了 $PM_{2.5}$ 和 O_3 同步超标的复合污染现象。VOCs光化学消耗程度与 O_3 最大净增长量呈现明显的正相关,二次有机气溶胶生成潜势(SOA_p)与 $PM_{2.5}$ 日均值呈现明显的正相关。VOCs物种中对臭氧生成有重要贡献的关键活性组分为:间/对-二甲苯、乙烯、甲苯、丙烯和邻-二甲苯等,在臭氧污染日,乙烯和丙烯等关键活性组分的臭氧生成潜势(OFP)百分比贡献进一步加强;对二次有机气溶胶(SOA)有重要贡献的关键活性组分为:甲苯、间/对二甲苯、乙苯、邻-二甲苯和1,2,3-三甲苯,在 $PM_{2.5}$ 污染日,甲苯、乙苯、邻-二甲苯和1,3,5-三甲苯等关键活性组分的 SOA_p 的百分比贡献会进一步加强。

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 复合污染; 来源; 二次生成; 关键活性组分

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2555-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201907115

Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019

WANG Qian

(State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: In the urban area of Shanghai during the complex pollution episode, ozone and $PM_{2.5}$ were continuously measured from May 1 to May 28, 2019. The characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their relationship with secondary formation were studied. The results show that in May 2019, there were four different ozone and $PM_{2.5}$ pollution processes in Shanghai. The combined pollution of $PM_{2.5}$ and ozone that occurred under the meteorological conditions of average temperature of approximately $26^\circ C$ and relative humidity of approximately 40% was analyzed. The photochemical consumption of VOCs was significantly positively correlated with the maximum net growth of O_3 and there was a significant positive correlation between SOA_p and $PM_{2.5}$. The key reactive species of VOCs that significantly contribute to ozone generation were *m,p*-xylene, ethylene, toluene, propylene, and *o*-xylene. The key reactive species that significantly contribute to secondary organic aerosols (SOA) were toluene, *m,p*-xylene, ethylbenzene, *o*-xylene, and 1,2,3-trimethylbenzene.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); complex pollution; sources; secondary formation; key reactive species

近年来,随着我国大气污染防治工作的逐步推进,全国范围的 $PM_{2.5}$ 污染形势得到大幅改善,但2018年我国338个城市的 $PM_{2.5}$ 年平均值($39 \mu g \cdot m^{-3}$)仍未达到我国环境空气质量标准二级限值($35 \mu g \cdot m^{-3}$);另一方面,臭氧污染问题逐渐凸显^[1]。基于 $PM_{2.5}$ 和臭氧污染的协同调控已成为我国重点城市在大气污染防治方面亟需解决的关键问题。挥发性有机物(VOCs)作为 $PM_{2.5}$ 的二次有机气溶胶(SOA)以及臭氧的共同前体物^[2],对SOA和臭氧的生成具有重要的贡献,直接或间接地影响着人体健康^[3]和环境空气质量^[4]。生态环境部于2019年制定并发布了文献[5],旨在进一步提高VOCs治理的科学性,针对性和有效性。

上海市作为长三角地区经济和人口规模最大的

核心城市,也是长三角地区VOCs排放的重要城市之一^[6,7]。陈长虹等^[8]、王倩等^[9]和王红丽^[10]分别系统地报道过上海城区VOCs的污染特征。Wang等^[11]采用臭氧生成潜势、光化学消耗以及基于观测的模型等方法^[12],证明了光化学污染期间VOCs对上海市臭氧的生成有非常重要的影响。另外,已经较多的研究证明,大气中 $PM_{2.5}$ 的高浓度污染多发生在相对低温和高湿的气象条件下^[13];相反地,高温和低湿的气象条件更有利于臭氧污染的生成^[14,15],因此,上海地区关于 $PM_{2.5}$ 污染的研究也较多地关注秋

收稿日期: 2019-07-14; 修订日期: 2019-12-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213800)

作者简介: 王倩(1987~),女,硕士,工程师,主要研究方向为大气VOCs污染特征及其对二次污染的贡献, E-mail: wangqian0606@126.com

冬季的案例^[13,16,17],在冷锋气路的影响下,区域传输以及本地累积和生成是导致秋冬季节上海市PM_{2.5}污染的重要原因;另一方面,罗恢泓等^[18]、Liu等^[19]和李浩等^[20]关于上海市夏季臭氧特征及来源的研究,也取得了很多重要的成果,其中包括夏季气象环流对上海市臭氧的生成机制有重要的影响,本地活性物质的一次排放和区域传输伴随生成的共同作用导致上海地区臭氧的污染等。

但是,针对在春季较为温和的气象条件下,上海市城区臭氧和PM_{2.5}的污染特征及污染过程中VOCs对二次生成的重要贡献的研究鲜见报道;然而,在2019年5月(春季)期间,上海市的臭氧和PM_{2.5}“此起彼伏”、或“相伴相生”地出现了超标现象,说明春季上海市大气中二次污染过程及PM_{2.5}和臭氧的污染及两者的相关性不容忽视,而且从本质上看PM_{2.5}的二次组分和臭氧都是污染源排放的前体物经过二次氧化的产物,只是表现形式不同,因此从不同的季节角度来探讨前体物VOCs对二次生成的贡献非常重要。本研究基于2019年5月的空气质量及气象观测数据,分析形成污染的气象及源排放因素,探讨PM_{2.5}和臭氧以及前体物VOCs及NO_x的同步污染特征,同时计算VOCs的臭氧生成潜势和二次有机气溶胶生成潜势,探讨VOCs对二次生成的贡献,利用后向轨迹溯源方法以及PMF源解析方法等考察污染期间VOCs的主要来源。

1 材料与方法

1.1 观测点位

观测地点位于上海市环境科学研究院(31°10'N,121°25'E)培训楼5楼楼顶空气质量观测超级站,测点离地高度约15 m。该测点地处上海市徐汇区商业和居民混合区。测点以东500 m是交通干道沪闵高架路,以南150 m为漕宝路,该区域交通密度相对较高,机动车排放相对密集;与东北方向的高桥石化约23 km;与西南偏南的石油化工聚集区约50 km;周围2 km范围内无明显工业大气污染源,下垫面状况与上海市城区类似,基本代表了上海市城区的空气质量状况。

1.2 采样仪器和方法

观测时段为2019年5月1~28日。VOCs观测采用法国CHROMATO-SUD公司生产的Airmozone气相色谱分析系统进行实时监测,时间分辨率为30 min。该系统包括两套独立的分析仪以及FID检测器,分别用来检测56个物种包括低碳(C2~C6)和高碳(C6~C12)的浓度,具有时间分辨率高、分析精度高等优点。详细质控方法见文献[21]。

臭氧(O₃)采用Ecotech公司生产的EC9811臭氧监测仪测量,最低检测限为0.5×10⁻⁹,时间分辨率均为5 min;PM_{2.5}的质量浓度采用Thermo Fisher公司生产的β射线BETA颗粒物监测仪测量,最低检测限为1 μg·m⁻³,时间分辨率为5 min;氮氧化物(NO_x)的观测采用Thermo Fisher公司生产的42i NO-NO₂-NO_x分析仪测量,最低检测限为0.5×10⁻⁹,时间分辨率为5 min;气象因子的观测资料来自上海虹桥机场气象观测站的数据^[22],包括温度、相对湿度、风向和风速等。

1.3 分析方法

①臭氧生成潜势(OFP)计算公式为: $OFP_i = [VOC]_i \times MIR_i$,式中,[VOC]_i是VOCs物种*i*的浓度,MIR_i是VOCs中物种*i*的最大增量反应活性,单位为mol·mol⁻¹,以O₃/VOCs计,不同物种的MIR数据来自文献[23];②二次有机气溶胶生成潜势(SOA_p)计算方法详见参考文献[9]中利用气溶胶生成系数法估算SOA_p方法介绍,该方法已经在我国很多城市得到应用^[24~26];③气团的光化学老化年龄采用乙苯(E)和二甲苯(X)的比值E/X来指征,该方法主要是采用VOCs中来源相似但光化学活性存在差异的物种对的比值来指征气团的光化学年龄的相对老化程度,该方法的详细介绍及在上海夏季大气中的应用详见参考文献[10,11];④为了减少夜间臭氧残留导致的白天臭氧生成浓度的高估,定义每天臭氧最大增量“ΔO₃”,计算公式为:“ΔO₃=日最大臭氧浓度-当天06:00臭氧浓度”;⑤后向轨迹的获得采用美国国家海洋和大气管理局开发的HYSPLIT轨迹模式,起始点位为(31°10'N,121°25'E),起始高度为500 m,24 h的后向轨迹,其中,500 m高度的风场既能减少地面摩擦对于气流轨迹的影响,又能较准确地反映近地层的气团输送特征^[27];⑥潜在源贡献因子和浓度权重轨迹分析方法:采用一种基于条件概率函数发展而来的一种判断污染源可能方位的PSCF算法以及计算潜在源区气流轨迹权重浓度,详细算法和介绍应用案例见参考文献[27~30];⑦PMF源解析方法:本研究采用美国环保局推荐的PMF5.0模型对观测期间的大气VOCs进行来源解析,模型的原理详见文献[31]。

2 结果与讨论

2.1 2019年5月空气质量的总体状况

表1和图1分别是本研究获得的2019年5月O₃、NO_x、VOCs以及PM_{2.5}等污染物和气象要素(风速、风向、气温和相对湿度等)的小时值的统计结果

和时间序列. 如表1所示, 2019年5月观测期间, 上海市臭氧日最大8 h 均值有8 d 超过国家二级空气质量标准限值($160\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 分别为5月9~12日(连续4 d)、5月21~24日(连续4 d), 其中5月23日(臭氧日最大8 h 均值为 $274\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)为近年来上海市臭氧首次在5月出现重度超标现象; $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有22 h 超过二级标准限值($75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 超标小时主要出现在5月的1、18、19和23日. 另外, 本研究观测到“五一”期间 VOCs 和 NO_x 浓度的显著增加过程. 综合来看, 观测期间污染过程主要发生

在5月的1~4日、9~12日、18~19日和21~24日, 为方便表述, 分别将4个过程命名为EP1、EP2、EP3和EP4, 其余时间定义为清洁日(CE). EP1、EP2、EP3和EP4期间上海市臭氧日最大8 h 均值依次为138、188、84和 $221\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为CE期间($107\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的1.4、1.9、0.8和2.1倍. EP1、EP2、EP3和EP4期间 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度的均值依次为39、37、49和 $43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为CE期间($24\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的1.6、1.5、2.0和1.8倍. 本研究将重点围绕4个污染过程开展讨论.

表1 观测期间上海市气象要素以及空气质量主要污染物的统计结果

Table 1 Statistical results of meteorological elements and air quality major pollutants during the measurement in Shanghai												
过程	温度/℃		相对湿度 (平均)/%	风速(平均) /m·s ⁻¹	O ₃ -1h (小时平均) /μg·m ⁻³	O ₃ -8h 日最 大(平均) /μg·m ⁻³	ΔO ₃ (平均) /μg·m ⁻³	PM _{2.5} (平均) /μg·m ⁻³	NO _x (平均) /μg·m ⁻³	VOCs(平均) ×10 ⁻⁹	二级标准统计	
	小时平均	日最大平均									超标小 时/h	超标天 数/d
EP1	20 ± 5	25	48 ± 25	2.9 ± 2.1	80 ± 50	138	132	39	65	25	0	0
EP2	22 ± 4	28	59 ± 18	3.5 ± 2.7	125 ± 50	188	149	37	39	15	8	4
EP3	22 ± 3	27	75 ± 11	3.4 ± 2.9	50 ± 26	84	99	49	47	22	0	0
EP4	26 ± 4	30	40 ± 18	3.5 ± 2.0	144 ± 70	221	200	43	53	30	22	4
CE	21 ± 4	25	66 ± 16	4.6 ± 2.5	85 ± 31	107	62	24	31	14	0	0
平均	21 ± 4	26	59 ± 23	3.9 ± 2.1	93 ± 51	140	110	32	43	19	30	8

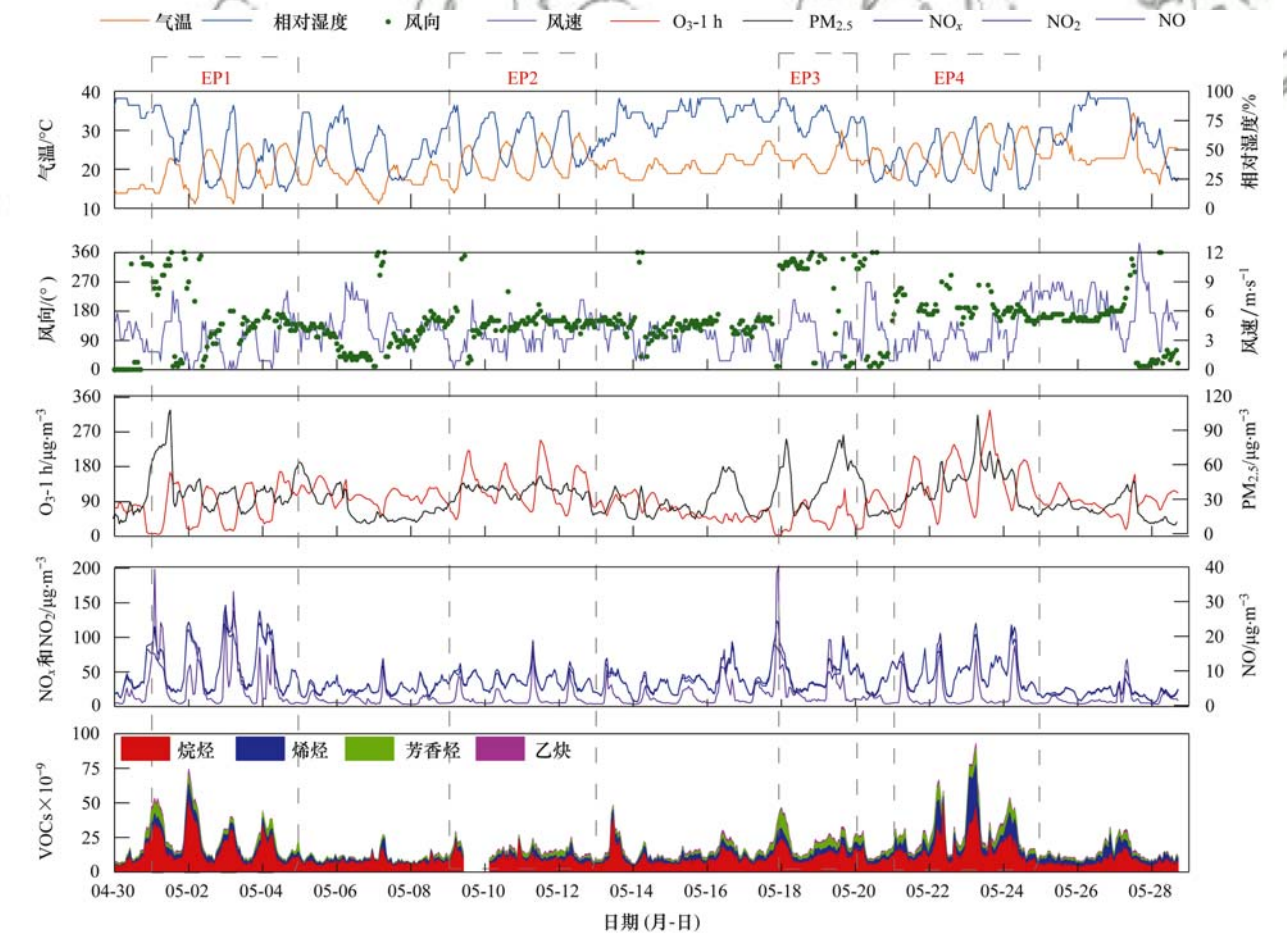


图1 观测期间上海市 O_3 、 NO_x 、VOCs 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 等污染物和气象要素及气象要素时间序列

Fig. 1 Time series of O_3 , NO_x , VOCs, $\text{PM}_{2.5}$, and major variables during the measurement in Shanghai

2.2 2019年5月气象条件的影响

从图1中风向风速的逐小时变化情况,以及图

2的各污染过程的逐小时气流的24 h后向轨迹统计结果可以看出,不同污染过程中影响本观测点位的

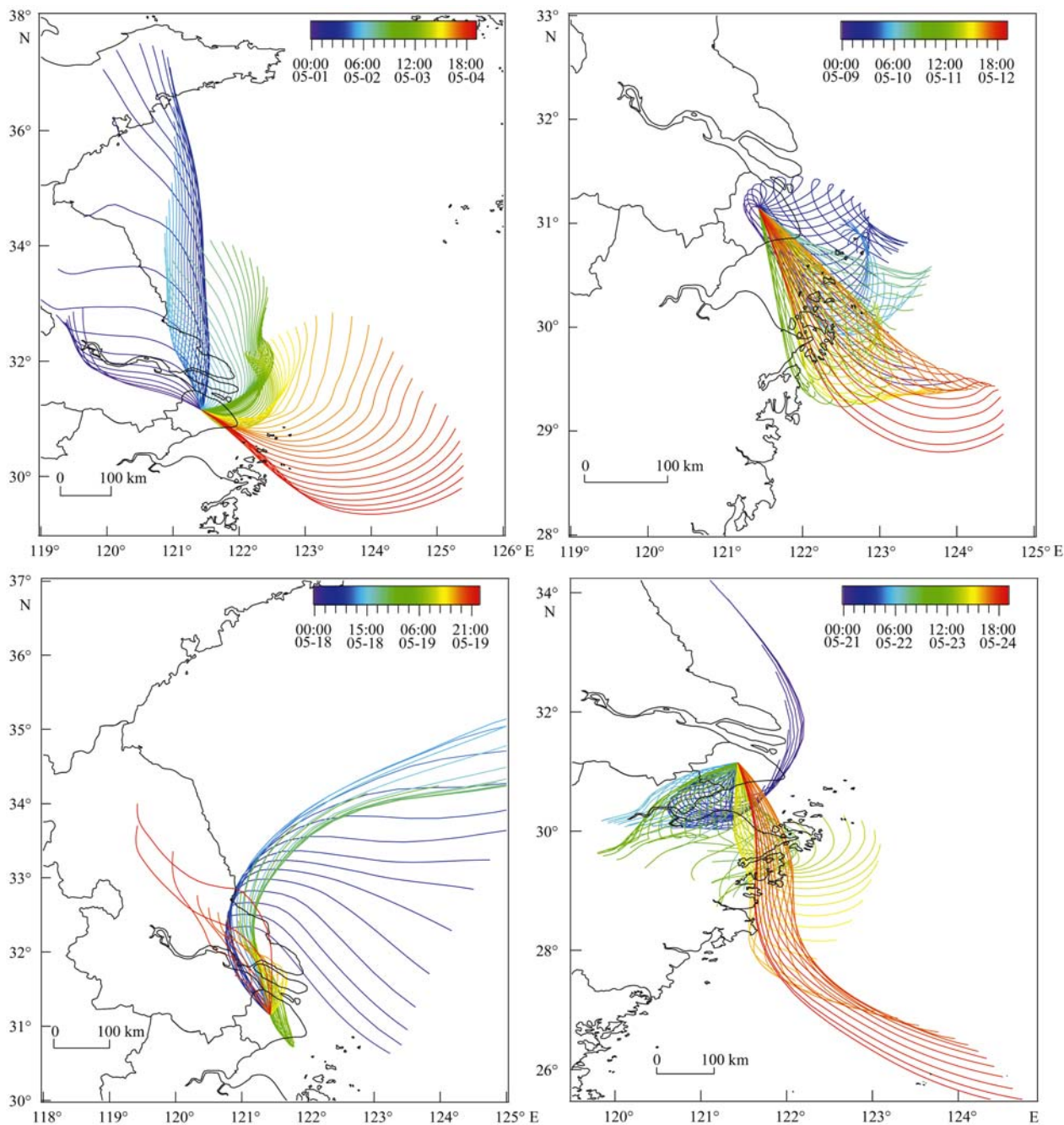


图 2 观测期间不同污染过程上海市城区 24 h 气流后向轨迹

Fig. 2 The 24 h backward air trajectories of Shanghai during the measurement

气团来源存在明显的差异. 其中,EP1 期间近地面风向转变较大,前期主要受偏北风影响,后由偏东风逐渐转为偏南风影响,气流呈气旋性变化,主要途经长三角腹地和东部沿岸以及上海东南部;EP2 气团前期来自偏东南方向的海面,途经上海东南部到达本观测点,气团轨迹相对较短,相对其他过程更能代表上海局地污染的影响;EP3 期间,来自上海市北部以及南部的气流交互辐合影响上海市;EP4 主要受偏西南风影响,由污染前的北向气流转为南向气流并逐渐推进上海,气团覆盖浙江嘉兴一带,途经杭州湾石化及上海西南石化聚集区后沿上海西南部外环线

到达本观测点,气流轨迹最为复杂.

不同过程日均气温(T_{avg})和日最高气温(T_{max})总体表现为 $T_{\text{avg-EP4}} > T_{\text{avg-EP2}} > T_{\text{avg-EP3}} > T_{\text{avg-EP1}}$ 和 $T_{\text{max-EP4}} > T_{\text{max-EP2}} > T_{\text{max-EP3}} > T_{\text{max-EP1}}$,相对湿度(RH)表现为 $\text{RH}_{\text{EP3}} > \text{RH}_{\text{EP2}} > \text{RH}_{\text{EP1}} > \text{RH}_{\text{EP4}}$. 毛卓成等^[32]在上海地区 $\text{PM}_{2.5}$ - O_3 复合污染气象成因分析中指出,在上海 $\text{PM}_{2.5}$ - O_3 共同污染的温度集中区域为 27.9~34℃,易于发生复合污染的湿度要比单 O_3 污染区间(41%~55%)偏高,比单 $\text{PM}_{2.5}$ 污染(59%~86%)偏低. 结合本研究的气象过程发现,EP4 过程的温湿度有利于形成 $\text{PM}_{2.5}$ - O_3 的共同污染,其次是 EP2 过

程;EP1 过程气温相对较低和 EP3 过程相对湿度较大,更倾向于引发 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染.

2.3 VOCs 的污染特征及潜在来源

EP1、EP2、EP3 和 EP4 期间 VOCs 小时体积分数的均值依次为 25×10^{-9} 、 15×10^{-9} 、 22×10^{-9} 和 30×10^{-9} (表 1), 分别为 CE 期间 (14×10^{-9}) 的 1.9、1.1、1.5 和 2.0 倍. EP1 期间 VOCs 在夜间至凌晨时段连续出现高浓度值, 高值时段均值为 44.8×10^{-9} (图 3), 并在白天时段回落至较低浓度, 呈现“U”型结构, 其与上海市和 VOCs 的长期日变化受交通源和气象影响的双峰状有明显不

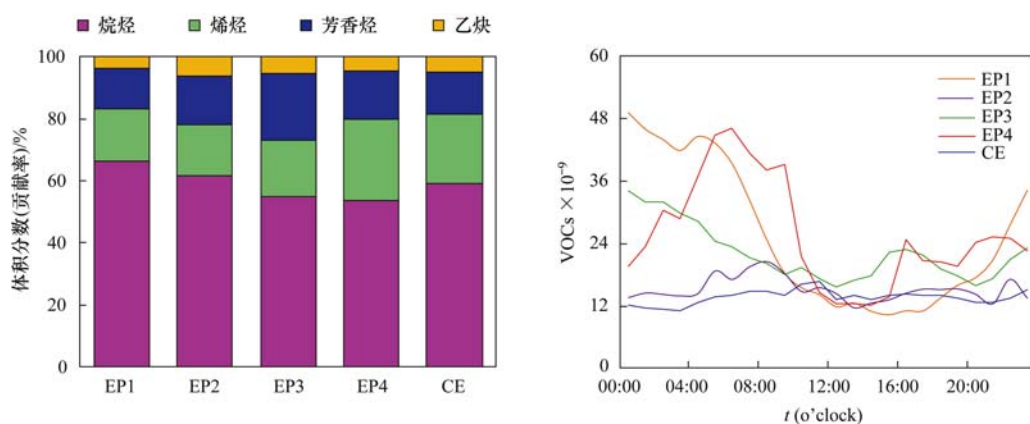


图 3 观测期间不同污染过程上海市城区 VOCs 的化学组成及日变化

Fig. 3 Chemical compositions of VOCs and the diurnal profiles during the measurement in Shanghai

EP2 期间 VOCs 平均浓度总体低于其他污染过程,略高于清洁时段, VOCs 高值区域主要来自上海本地及南部地区, VOCs 与 NO_x 具有较为一致的双峰状的日变化特征, 第一个峰值出现在 08:00 左右, 傍晚 18:00 左右浓度略有升高, 另外 VOCs 组分中烯烃和芳香烃的百分比高于 EP1 期间, 因此推测本次过程可能受上海局地交通源和工业源的共同影响. EP3 期间 VOCs 体积分数较污染前抬升 3 倍左右, 且日分布呈现不规则的变化趋势, 从 VOCs 潜在来源的分布, 推测本次过程受到周边传输加上本地累积的共同影响. 随着 5 月 21 日太阳辐射的增强、温度快速升高, 湿度下降, 进入另一个污染过程即 EP4, 该过程 VOCs 体积分数总体处于较高水平, 并出现观测期间小时体积分数最高值 (93×10^{-9}), VOCs 高值主要为上海西南方向的传输的影响, 从 VOCs 物种组成来看, 烯烃类化合物的百分比贡献明显高于其他污染过程, 初步推测石油化工源对本次污染过程的影响贡献较大, 从 VOCs 的日变化可以看出, 气团连续输送至上海并于凌晨 06:00 左右累积了较高浓度的 VOCs, 白天时段在扩散和消耗共同影响下, 迅速降低至较低浓度, 光化学减弱后又快速反弹至较高浓度.

同^[8]. 烷烃的百分比贡献达到 67%, 其中机动车排放相关的污染物如汽油的不完全燃烧产物^[33,34] 乙烷 (31%)、丙烷 (16%)、异戊烷 (3%) 和 BTEX (表示苯、甲苯、乙苯和二甲苯) 等占总 VOCs 的百分比明显高于其他过程, 同时 NO_x 与 VOCs 同步出现高值, NO_x 高值时段均值为 $105.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 从观测期间上海城区 VOCs 的浓度权重轨迹分析结果可以看出, EP1 期间上海市 VOCs 高值区域主要来自于上海北部沿海城市 (图 4). 初步推测 EP1 期间 VOCs 的浓度升高与“五一”期间长三角移动源排放强度增加有关系.

2.4 VOCs 的活性水平及关键活性组分

如前文介绍, 本小节论述 VOCs 各物种的臭氧生成潜势以及二次有机气溶胶生成潜势. 结果显示, EP1、EP2、EP3 和 EP4 期间的 OFP 分别为 65×10^{-9} 、 46×10^{-9} 、 79×10^{-9} 和 105×10^{-9} , 分别是清洁日 (41×10^{-9}) 的 1.6、1.1、1.9 和 2.6 倍, 烯烃和芳香烃类是 OFP 的主要贡献组分; 结合 VOCs 观测浓度, 计算各污染过程 VOCs 的平均最大增量反应活性 (以 O_3/VOCs 计, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$), 4 个过程均值依次为 2.6、3.1、3.6 和 3.5. 由图 5 中计算获得的 OFP 与观测到的臭氧日最大 8 h 的相关性可见, 两者在臭氧污染过程 (EP2 和 EP4) 的相关性明显高于非臭氧过程 (EP1 和 EP3 以及 CE). 从对臭氧生成有重要贡献的组分可以看出, 主要关键物种在不同的污染过程中的 OFP 百分比略有差异, 在臭氧有较大的最大生成量 (ΔO_3) 污染过程中 (EP2 和 EP4 期间) 乙烯、丙烯、正丁烷、异戊烷和异戊二烯对 OFP 的贡献排名相对于 EP3 有明显提升, 总体来讲观测期间对臭氧生成有较大贡献的组分主要为乙烯、间/对-二甲苯、甲苯、丙烯、邻-二甲苯、乙苯等烯烃类和芳香烃类化合物. EP1、EP2、EP3 和 EP4 期间的 SOA_p 分别为 0.96、0.71、1.39 和 $1.36 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分

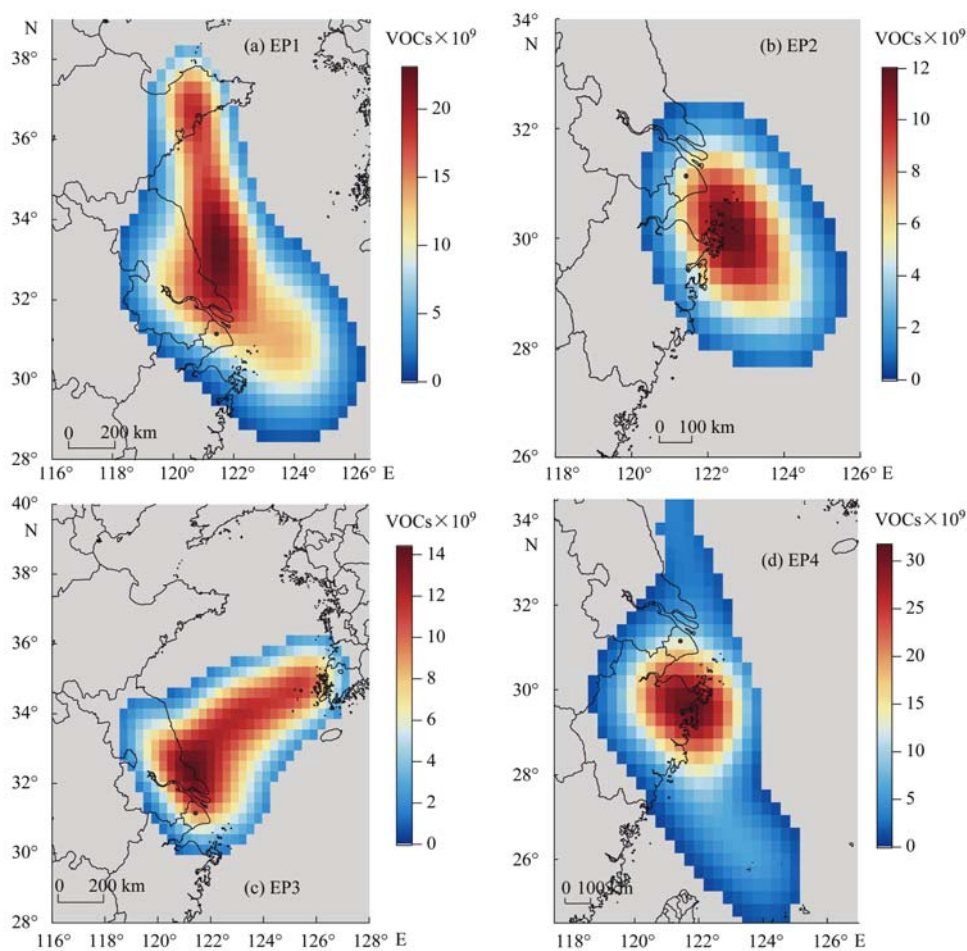


图4 观测期间不同污染过程上海市城区 VOCs 的浓度权重轨迹

Fig. 4 Concentration weighted trajectory (CWT) maps for total VOCs during the measurement in Shanghai

别是清洁日的 1.9、1.4、2.7 和 2.6 倍。SOA_p 与 PM_{2.5} 日均值有明显的正相关性,相关系数总体达到 0.843,EP4 污染过程两者的相关性达到 0.981。在以 PM_{2.5} 为主的污染过程中,甲苯、乙苯、邻-二甲苯和 1,3,5-三甲苯等对 SOA_p 的百分比贡献相对 PM_{2.5} 清洁日偏高。从对 SOA 生成有重要贡献的组分可以看出,观测期间对 SOA 生成有较大贡献的组分主要为甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻-二甲苯和三甲苯类等芳香烃类化合物。

2.5 VOCs 的光化学反应与二次污染物的关系研究

本研究引用乙苯(E)和二甲苯(X)的比值(E/X)来表征气团的老化年龄^[11],该方法已多次用于研究上海地区 VOCs 的光化学消耗程度。由图 6 可见,总体上,臭氧日最大净增长量(ΔO_3)与 E/X 有较好的正相关性,光化学老化年龄为 EP4 > EP2 > EP3 > EP1, E/X 的日变化总体呈现单峰状。

其中,EP1 期间 E/X 的波动相对较小,说明该时段气团年龄变化不大,但臭氧却存在较大的日变化以及较高的最大净增长量(ΔO_3),说明本过程存在较强且持续的新鲜排放并发生二次生成过程,另一方面由于夜间高浓度的 NO_x,对 O₃

的滴定作用也最明显,EP1 夜间臭氧浓度相对最低,小时均值为 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;对 PM_{2.5} 而言,在 EP1 污染前期,受到交通源一次排放的影响较大,其与 VOCs 呈现非常一致的上升趋势,但每天 12:00 左右,相对其它一次污染物受扩散影响呈明显下降趋势时,PM_{2.5} 存在略微上升,从上文 SOA_p 与 PM_{2.5} 明显的相关性,说明 PM_{2.5} 存在明显的二次生成过程。

EP2 期间 VOCs 的光化学年龄明显高于 EP1,说明 VOCs 经历了明显的光化学消耗过程,也解释了白天臭氧最大生成量 ΔO_3 (149 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于 EP1 过程的原因,同时由于 EP2 的夜晚臭氧背景浓度较高(均值 79 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),白天光化学反应启动后,臭氧浓度随即上升并出现超标,臭氧上升指征了大气氧化性的增强,PM_{2.5} 呈逐步上升趋势,与臭氧污染存在协同伴生过程。

EP3 过程由 E/X 推测 VOCs 的光化学年龄略高于 EP1 低于 EP2,说明气团相对老化,臭氧峰值出现时间较晚,说明主要受传输的影响;VOCs 具有较高的 SOA_p,说明该过程 VOCs 对 SOA 的生成有较大贡献,与上文推测的本过程受到传输以及本地积累的

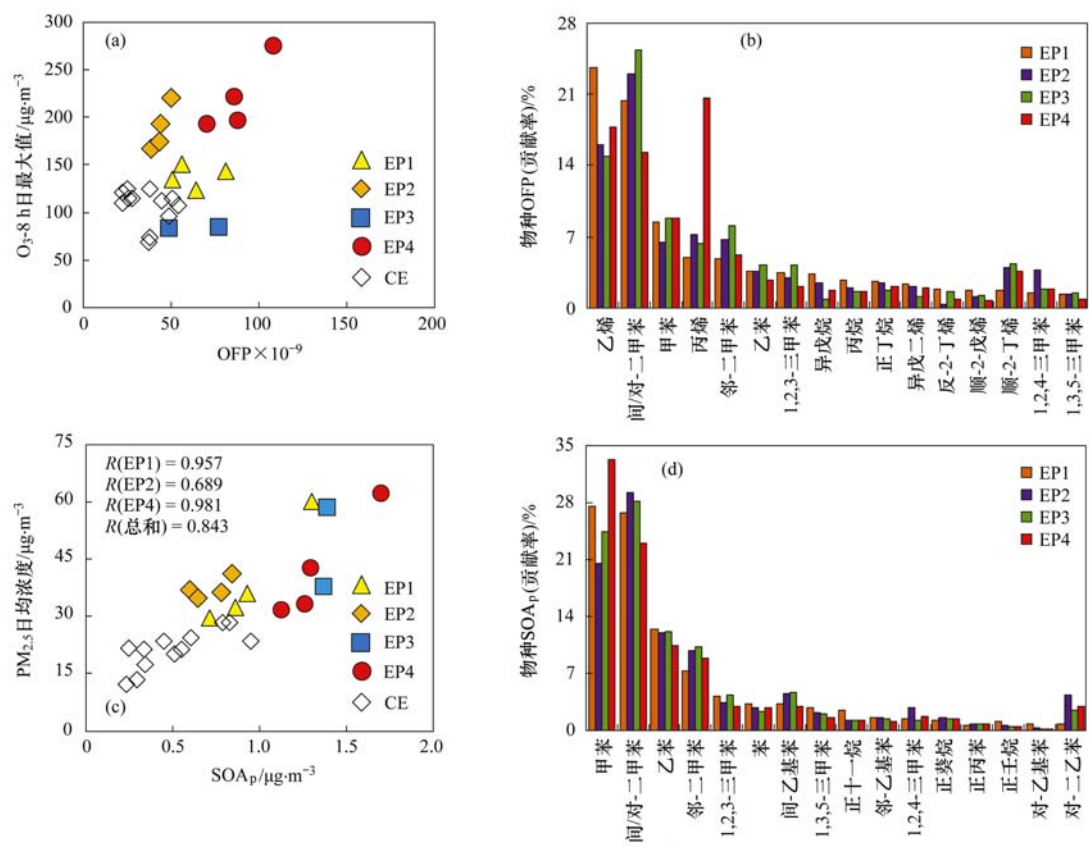


图5 观测期间不同污染过程臭氧日最大8h与OFP、PM_{2.5}日均值及SOA_p的相关性以及关键活性组分
Fig. 5 Correlations of O_3 -8h daily max, OFP, $PM_{2.5}$, SOA_p , and key reactive species during different pollution processes

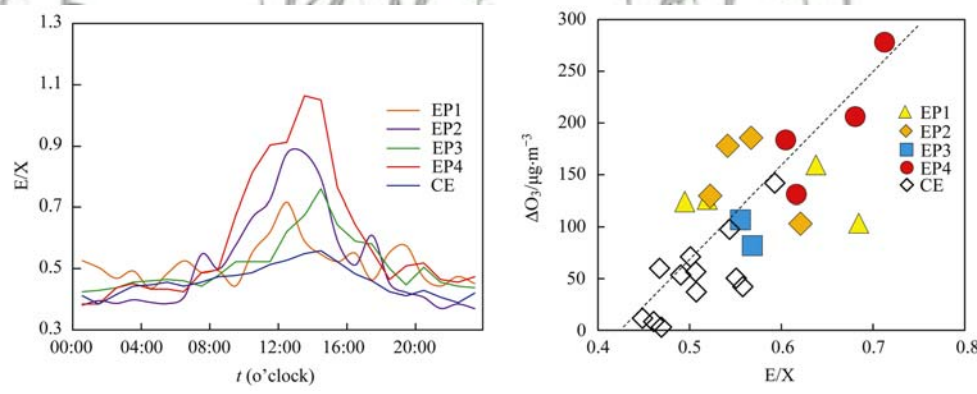


图6 观测期间不同污染过程E/X的小时值的日分布以及臭氧日最大生成量与E/X相关性
Fig. 6 Diurnal profile of E/X during different pollution processes and correlations of the maximum net growth of O_3 and E/X

共同影响是一致的。

针对EP4过程可以发现,E/X比值表明该阶段VOCs光化学消耗程度最强,光化学生成活跃, O_3 浓度快速上升并连续出现超标,臭氧白天呈现明显的单峰状,峰值出现时间略晚于EP1、EP2和CE,臭氧最大净增长量 ΔO_3 总体最大(均值 $200 \mu g \cdot m^{-3}$),该过程 O_3 的浓度相对其他过程同时段最高(均值 $153 \mu g \cdot m^{-3}$);与此同时 $PM_{2.5}$ 日均浓度在5月21~23日呈逐日上升趋势,并出现小时超标现象.结合前文分析结果可知,相对于EP1、EP2和EP3而言,该过程具有最复杂的气团来源、最有利于光化学反应的气象条件、最高的前体物浓度及活性水平、最丰

富的关键活性组分,发生了最强烈的光化学反应过程,最终导致臭氧出现了重度超标现象以及 $PM_{2.5}$ 的小时超标现象.

2.6 VOCs的来源解析

利用PMF模型对观测时段的VOCs数据进行来源解析,通过模型多次运行,最终解析出5类较为重要的VOCs人为排放源,分别为石油化工源,溶剂涂料的生产和使用源,工业源,燃烧源以及移动源.图7是模型解析出的源成分谱,从中可以看出,有约90%的丙烯和30%的乙烯出现在因子1中,同时因子1拥有丰富的乙烷、丙烷、苯和甲苯等石油化工排放相关的物质,因此定义因子1为石油化工源;依据

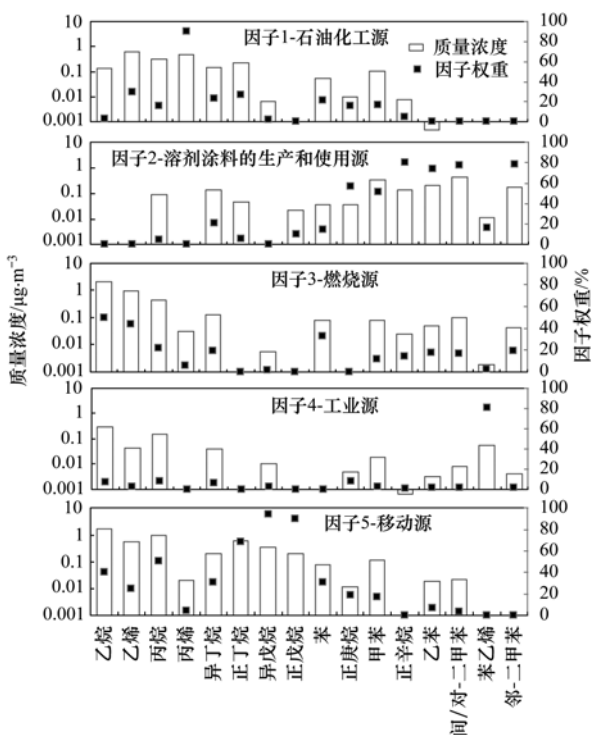


图7 PMF模型给出的各排放源对VOCs的贡献

Fig. 7 Factor profiles of each sources estimated by PMF

因子2含有丰富的甲苯和二甲苯类芳香烃,且低碳类烷烃贡献相对较少,定义其为溶剂涂料的生产和

使用源;基于因子3中C2~C4的烷烃和烯烃类以及苯贡献较大,定义其为燃烧源;苯乙烯作为工业源排放的特征物质有80%以上出现在因子4中,定义因子4为工业源;因子5富含丰富的异戊烷、正戊烷以及其他多种机动车排放的相关物质,定义因子5为移动源。

基于PMF模型的来源解析结果,并依据不同的污染过程进行划分,对比各时段的污染来源的相对贡献,从图8中可以看出,EP1过程移动源的相对贡献达到43%,明显大于其他污染过程,与前文推测受到“五一”交通出行的影响是一致的;对于EP2过程而言,移动源对该过程的平均贡献(32%)最大,其次是燃烧源(26%),溶剂涂料的生产和使用源和石油化工源的百分比贡献相差不大;燃烧源在EP3中的百分比贡献达到35%,其次是涂料和溶剂使用源,结合本次过程受到较明显的传输的影响,说明区域传输的燃烧源和溶剂涂料的生产和使用源的排放对上海的影响较大;EP4过程中石油化工源的贡献为28%,显著高于其他污染过程,说明上海在西南风向的影响下,来自杭州湾一带及上海西南方向的石油化工源的排放对上海确实存在较大的影响。

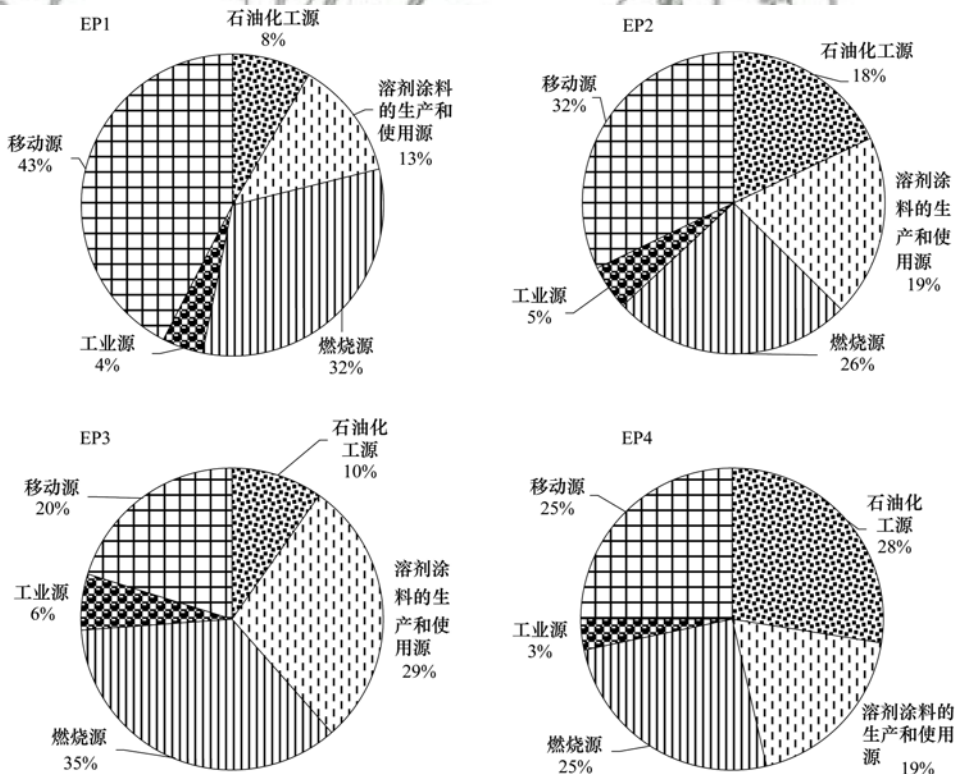


图8 PMF模型解析出的各个源在不同的污染过程对TVOCs的平均贡献率

Fig. 8 Percentages of various sources estimated by PMF during different pollution processes

3 结论

(1)2019年5月观测期间,上海市臭氧日最大

8 h 均值有8 d 超过国家二级空气质量标准限值($160\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有22 h 超过二级标准限值($75\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ “此起彼伏”、或

“相伴相生”地出现了超标现象,共出现 4 次污染过程. 在平均气温约 26℃,相对湿度约 40% 左右的气象条件下,发生了 PM_{2.5}和臭氧同步超标的复合污染过程.

(2)整个观测期间影响上海市空气质量的气团来源复杂多变,不同的污染过程 VOCs 的浓度水平和组成特征与清洁日的相比存在明显差异,VOCs 既受到“五一”期间区域交通源集中排放的影响,PMF 源解析结果显示交通源的百分比贡献最高可达 43% 左右;又受到较为明显的局地排放的影响,另外在西南方向气流输送过程中,来自石油化工行业排放对上海城区 VOCs 的显著贡献,达到 28% 左右.

(3)在较高强度的 VOCs 排放影响下,适宜的气象条件是影响臭氧和 PM_{2.5}二次组分生成的外在因素,VOCs 的活性水平如臭氧生成潜势和二次有机气溶胶生成潜势以及大气氧化性是内在因素. 其中,乙烯、间/对-二甲苯、甲苯、丙烯、邻-二甲苯和乙苯等烯烃类和芳香烃类化合物是对臭氧生成有较大贡献的主要组分,在发生臭氧超标的过程中,这些组分的臭氧生成潜势的百分比贡献会相对增强;甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻-二甲苯和三甲苯类等芳香烃类化合物是对 SOA 生成有较大贡献的主要组分,在发生 PM_{2.5}有明显二次生成的过程中,这些组分的二次有机气溶胶生成潜势的百分比贡献会相对增强.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2019.
- [2] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [3] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [4] Matus K, Nam K M, Selin N E, *et al.* Health damages from air pollution in China[J]. *Global Environmental Change*, 2012, **22**(1): 55-66.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 重点行业挥发性有机物综合治理方案[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2019.
- [6] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4105-4120.
- [7] Huang C, Wang H L, Li L, *et al.* VOC species and emission inventory from vehicles and their SOA formation potentials estimation in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(19): 11081-11096.
- [8] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [9] Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [9] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al.* Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 424-433.
- [10] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- Wang H L. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [11] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [12] 王红丽. 上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [13] 许建明, 常炉予, 马井会, 等. 上海秋冬季 PM_{2.5} 污染天气形势的客观分型研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(12): 4303-4314.
- Xu J M, Chang L Y, Ma J H, *et al.* Objective synoptic weather classification on PM_{2.5} pollution during autumn and winter seasons in Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(12): 4303-4314.
- [14] Ueno H, Tsunematsu N. Sensitivity of ozone production to increasing temperature and reduction of precursors estimated from observation data[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **214**: 116818.
- [15] Gao W, Tie X X, Xu J M, *et al.* Long-term trend of O₃ in a mega City (Shanghai), China: Characteristics, causes, and interactions with precursors[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **603-604**: 425-433.
- [16] 周敏, 乔利平, 朱书慧, 等. 2013 年 12 月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1179-1187.
- Zhou M, Qiao L P, Zhu S H, *et al.* Chemical characteristics of particulate matters and trajectory influence on air quality in Shanghai during the heavy haze episode in december, 2013[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1179-1187.
- [17] 胡鸣, 张懿华, 赵倩彪. 上海市冬季 PM_{2.5} 无机元素污染特征及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(7): 1993-1999.
- Hu M, Zhang Y H, Zhao Q B. Characteristics and sources of inorganic elements in PM_{2.5} during wintertime in Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(7): 1993-1999.
- [18] 罗恢泓, 袁自冰, 郑君瑜, 等. 上海夏季臭氧生成机制时空变化特征及其影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(1): 154-168.
- Luo H H, Yuan Z B, Zheng J Y, *et al.* Spatio-temporal variation of summertime ozone formation mechanism in Shanghai and its impact factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 154-168.

- [19] Liu Q, Liu T Q, Chen Y H, *et al.* Effects of aerosols on the surface ozone generation via a study of the interaction of ozone and its precursors during the summer in Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **675**: 235-246.
- [20] 李浩, 李莉, 黄成, 等. 2013 年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市 O₃ 来源识别[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 1-10.
- Li H, Li L, Huang C, *et al.* Ozone source apportionment at urban area during a typical photochemical pollution episode in the summer of 2013 in the Yangtze River Delta[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 1-10.
- [21] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- Wang H L, Chen C H, Huang C, *et al.* Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [22] The Weather Underground [EB/OL]. <http://www.wunderground.com>, 2019-05-24.
- [23] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California: University of California, 2009.
- [24] 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.
- [25] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al.* VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **141**: 560-570.
- [26] 陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 163-172.
- Chen W T, Shao M, Yuan B, *et al.* Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(1): 163-172.
- [27] 周沙, 刘宁, 刘朝顺. 2013-2015 年上海市霾污染事件潜在源区贡献分析[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(5): 1835-1842.
- Zhou S, Liu N, Liu C S. Identification for potential sources for haze events in Shanghai from 2013 to 2015[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(5): 1835-1842.
- [28] Wang M Y, Cao C X, Li G S, *et al.* Analysis of a severe prolonged regional haze episode in the Yangtze River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 112-121.
- [29] 李莉, 蔡黎琳, 周敏. 2013 年 12 月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2327-2336.
- Li L, Cai J L, Zhou M. Potential source contribution analysis of the particulate matters in Shanghai during the heavy haze episode in eastern and middle China in december, 2013 [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2327-2336.
- [30] 王茜. 利用轨迹模式研究上海大气污染的输送来源[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(4): 357-363.
- Wang Q. Study of air pollution transportation source in Shanghai using trajectory model[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(4): 357-363.
- [31] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide[Z]. USA: EPA, 2014.
- [32] 毛卓成, 许建明, 杨丹丹, 等. 上海地区 PM_{2.5}-O₃ 复合污染特征及气象成因分析[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(7): 2730-2738.
- Mao Z C, Xu J M, Y D D, *et al.* Analysis of characteristics and meteorological causes of PM_{2.5}-O₃ compound pollution in Shanghai[J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(7): 2730-2738.
- [33] 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.
- [34] Xue L K, Wang T, Guo H, *et al.* Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8551-8567.

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)