

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期

Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力 李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培(5563)

汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策 王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平(5574)

西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单 高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益(5585)

新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析 陈军辉, 冯小球, 李媛, 王书肖(5594)

基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM_{2.5} 浓度估算 吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪(5602)

《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思(5616)

洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析 孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹(5624)

北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素 曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭(5633)

天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂(5644)

沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性 杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜(5656)

典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析 葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正(5663)

南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估 张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟(5673)

基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征:以郑州市高新区为例 任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄(5687)

我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响 高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小拴(5698)

VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析 王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿(5713)

山东省 O₃ 时空分布及影响因素分析 张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨(5723)

2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政(5736)

基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建 郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇(5747)

三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析 张凯, 吴凤平, 成长春(5757)

长江流域总氮排放量预测 丁肇慰, 郑华(5768)

1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征 姚梦雅, 胡敏娟, 陈丁江(5777)

黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布 韩语, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明(5786)

基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源 邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅(5796)

水源水库真核微生物种群结构季相演替特征 张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容(5804)

达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异 李文宝, 郭鑫, 张博亮, 杜蕾, 田雅楠(5814)

尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制 王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞(5826)

武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估 张坤锋, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军(5836)

上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系 徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮(5848)

曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素 李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇(5857)

水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除 赵伟, 范增增, 杨新萍(5865)

木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响 孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报(5876)

黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮 魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英(5884)

玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒(5896)

饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径 周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉(5905)

污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势 曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高(5912)

阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应 高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕(5921)

典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析 李强, 曹莹, 何连生, 王耀锋, 龚成, 何书涵(5930)

我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价 王耀锋, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健(5938)

浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险 王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜霓雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军(5949)

北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探 管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华(5958)

典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价 强瑛, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫(5967)

雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应 周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌(5977)

铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划 朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波(5988)

干湿交替对铈锰改性生物炭固定土壤 As 的影响 黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧(5997)

铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除 王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郜红建, 叶新新(6006)

稻田灌溉河流 CH₄ 和 N₂O 排放特征及影响因素 吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文(6014)

节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房(6025)

有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N₂O 的排放特征及微生物特性 王楷, 史雷, 马龙, 王书婷, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年(6038)

不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响 孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖(6047)

氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响 杨建强, 刁华杰, 胡姝娅, 陈晓鹏, 王常慧(6058)

化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响 向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明(6067)

浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量 王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛(6078)

《环境科学》第42卷(2021年)总目录 (6091)

《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)

天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析

王艺璇, 刘保双*, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂

(南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350)

摘要: 夏季为环境空气中臭氧污染事件的频发时期, 针对挥发性有机化合物 (VOCs) 及其臭氧生成潜势 (OFP) 的时间精细化的来源解析研究, 对有效地进行臭氧污染防控具有非常重要的作用. 利用 2019 年夏季 (6~8 月) 天津市郊区点位监测的小时分辨率 VOCs 在线数据, 分析臭氧污染事件和非臭氧污染时期环境受体中 VOCs 及其 OFP 的变化特征, 并利用正定矩阵因子分解 (PMF) 模型进行精细化的来源解析研究. 结果表明, 夏季环境受体中 VOCs 平均体积分数为 24.42×10^{-9} , 臭氧污染事件中的 VOCs 平均体积分数为 27.72×10^{-9} , 较非臭氧污染时期增加 15.69%. 夏季总 VOCs (TVOCs) 的 OFP 为 87.92×10^{-9} , 其中烯烃的 OFP 最高, 对 TVOCs 的 OFP 的贡献达 58.28%. 臭氧污染事件中 TVOCs 的 OFP 为 102.68×10^{-9} , 较非臭氧污染时期增加 19.59%. 臭氧污染事件中 VOCs 的来源分别为石化工业及汽油挥发 (29.44%)、柴油车尾气 (23.52%)、液化石油气及汽油车尾气 (22.00%)、天然气及燃烧 (13.41%)、溶剂使用 (6.14%) 和植物排放 (5.49%). 相比于非臭氧污染时期, 液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气分别增长 4.84% 和 5.29%. 石化工业及汽油挥发和植物排放的贡献均表现为 08:00 开始上升, 11:00 达到最高, 这与太阳辐射增强和温度不断上升密切相关. 液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气均具有明显的早晚高峰特征, 并在夜间 (00:00~06:00) 保持较高贡献水平. 根据 PMF 结果并结合 OFP 的计算方法, 解析了不同源类对臭氧生成潜势的贡献. 石化工业及汽油挥发 (31.01%) 和柴油车尾气 (36.64%) 是较高贡献源类, 相比非臭氧污染时期分别增加了 1.74% 和 8.27%; 并且石化工业及汽油挥发贡献率在臭氧污染事件发生过程的上升阶段显著增加, 而在下降阶段明显下降.

关键词: 夏季; 臭氧污染事件; 挥发性有机化合物 (VOCs); 正定矩阵因子分解 (PMF); 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5644-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202104318

Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer

WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang*, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, FENG Yin-chang

(State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Summer is a period with frequent ozone pollution events in the air. It is very important to identify the source apportionment of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their ozone formation potential (OFP) to effectively prevent and control ozone pollution. The hourly resolution VOC online data for Tianjin Suburb during the summer of 2019 (June to August) were applied to analyze the variation characteristics of ambient VOCs and their OFP during ozone pollution events and non-ozone pollution periods, and the refined source apportionment of the ambient VOCs and their OFP was carried out by using the positive matrix factorization (PMF) model. The results showed that the mean volume fraction of ambient VOCs in summer was 24.42×10^{-9} . The average volume fraction of ambient VOCs in ozone pollution events was 27.72×10^{-9} , 15.69% higher than that in the non-ozone pollution period. The OFP of total VOCs (TVOCs) in summer was 87.92×10^{-9} , of which olefin was the highest, contributing 58.28% to the OFP of TVOCs. The OFP of TVOCs in the ozone pollution events was 102.68×10^{-9} , increased 19.59% compared to the non-ozone pollution period. The contributing sources of ambient VOCs in ozone pollution events were the petrochemical industry and gasoline volatilization (29.44%), diesel vehicle exhaust (23.52%), liquefied petroleum gas (LPG)/gasoline vehicle exhaust (22.00%), natural gas/combustion (13.41%), solvent use (6.14%), and plant emissions (5.49%). Compared with that in the non-ozone pollution period, LPG/gasoline vehicle exhaust and diesel vehicle exhaust increased by 4.84% and 5.29%, respectively. The contribution of the petrochemical industry and gasoline volatilization as well as plant emissions began to increase at 8:00 and reached the highest at 11:00, which was closely related to the increase in solar radiation and ambient temperature. Both LPG/gasoline vehicle exhaust and diesel vehicle exhaust showed obvious morning and evening peaks and maintained a high contribution level at night (00:00-06:00). Combining the PMF results and the OFP method, the contributions of different sources to the OFP were analyzed. The petrochemical industry and gasoline volatilization (31.01%) and diesel vehicle exhaust (36.64%) were the highest contributors during ozone pollution events, which increased by 1.74% and 8.27%, respectively, compared with those during the non-ozone pollution period. Additionally, its contribution percentage significantly increased during the rising stage of ozone pollution events and clearly decreased in the declining stage.

Key words: summer; ozone pollution events; volatile organic compounds (VOCs); positive matrix factorization (PMF); source apportionment

近年来,随着我国颗粒物浓度的持续下降,环境受体中臭氧(O₃)浓度不断凸显^[1,2],已经成为影响我国空气质量的重要污染物之一^[3].有研究表明O₃污染会对人类健康^[4,5]、植物生长^[6,7]和气候变化^[8,9]造成不利影响.环境空气中挥发性有机物

收稿日期: 2021-04-28; 修订日期: 2021-05-27

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2019M660986); 中央高校基本科研业务费专项(63211074); 中国工程院院地合作项目(2020C0-0002)

作者简介: 王艺璇(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染防治, E-mail: wyx096@qq.com

* 通信作者, E-mail: lbsnankai@foxmail.com

(volatile organic compounds, VOCs) 是臭氧(O_3) 生成的关键前体物^[10], 有研究表明中国大部分城市的臭氧污染均属于 VOCs 控制区^[11~13]. 因此, 明确环境受体中 VOCs 的化学特征及其来源对有效控制臭氧污染具有重要作用.

目前, 国内外关于 VOCs 的研究主要是集中在 VOC 物种的特征与来源解析^[14~16]、健康风险评估^[17~19]和 VOCs 在二次有机气溶胶和臭氧产生中的作用^[20~22]等方面. 例如徐晨曦等^[14]、古颖纲等^[16]和陈浩等^[20]分别针对成都市区、广州市区和西安市郊进行了来源解析研究, 发现了机动车排放和工业源是市区和郊区 VOCs 共同的主要贡献源. Li 等^[21]的研究在北京利用收集的 VOCs 数据与多个模型相结合, 调查了 VOCs 在二次有机气溶胶(SOA)和 O_3 生产中的作用, 发现烷烃和芳香烃是 OFP 的主要贡献源类. 随着近年来臭氧污染事件的频繁发生^[23], 精细化地进行 VOCs 来源解析研究已经成为臭氧污染管控的重要需求. 高时间分辨率的 VOCs 在线监测仪器能够快速获得 VOCs 物种数据^[24,25], 对于精细地进行 VOCs 的化学特征及来源解析的研究具有重要的作用. 张栋等^[19]、徐晨曦等^[26]和 Liu 等^[27]的研究利用在线获得的每小时分辨率的 VOCs 监测数据分析其反应活性及利用正定矩阵因子分解模型解析其来源, 发现了机动车尾气和燃烧源是主要贡献源类. 尽管如此, 目前针对不同臭氧污染形势(臭氧污染事件和非臭氧污染时期)进行精细化的 VOCs 来源解析研究仍然十分有限, 不利于环境受体中 VOCs 及臭氧的精细管控.

天津市是京津冀城市群中重要的工业和港口城市, 其环境中臭氧的污染不容乐观^[28]. 余益军等^[29]的研究发现天津市 2013~2018 年臭氧最大日 8 h

滑动平均的年均升高速率达到了 $6.52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中污染物排放对升高速率贡献了 91.7%. 近年来, 有学者在天津市陆续开展了环境受体中 VOCs 来源解析研究^[30~34], Liu 等^[30]的研究发现汽车尾气(23.1%)和工业排放(19.9%)是全年 VOCs 主要贡献源类; 高璟赟等^[31]的研究发现天津市春夏季和秋冬季主要 VOCs 贡献源类分别是机动车排放和液化石油气/天然气; Gu 等^[32]和罗瑞雪等^[33]的研究发现石化工业和溶剂使用均是供暖季和夏季的主要 VOCs 贡献源类; 王文美等^[34]的研究对不同 O_3 浓度级别 VOCs 污染特征及来源分析研究发现, 随着 O_3 浓度级别上升, 机动车排放源、液化石油气和汽油挥发源、石化工业排放源等贡献逐渐增加. 尽管如此, 目前很少有研究针对天津市臭氧污染事件和非臭氧污染时期进行时间精细化的 VOCs 及 O_3 生成潜势的来源解析研究. 因此, 本文利用高时间分辨率的 VOCs 在线监测数据, 针对天津市郊 2019 年夏季臭氧污染事件以及非臭氧污染时期的 VOCs 及其 O_3 生成潜势进行精细化的来源解析研究, 以期对天津市郊区臭氧污染的有效防控提供一定的基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 观测点位与采样时间

监测点位于天津市津南区南开大学大气环境综合观测站($38.99^\circ\text{N}, 117.34^\circ\text{E}$, 图 1), 采样器距离地面大约 4~5 m, 周围无明显遮挡物, 站点处于典型的城郊结合区域. 根据空气质量监测数据(图 2), 2019 年天津市臭氧体积分数在夏季处于较高水平^[23], 且臭氧污染事件在夏季发生频次最高, 故本研究选择夏季(6~8 月)作为典型时段进行分析.

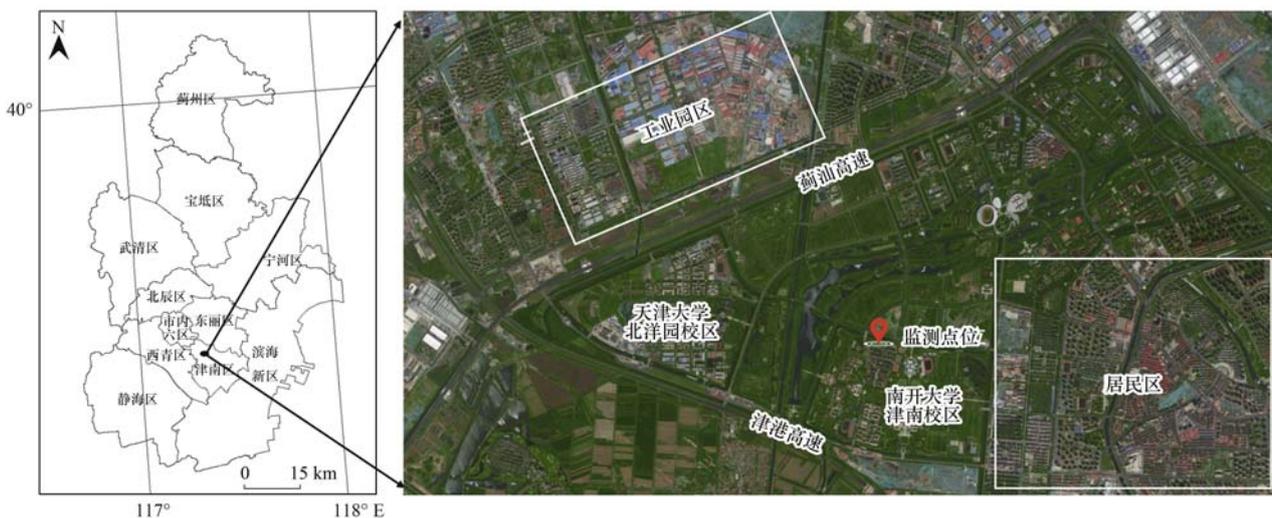


图 1 监测点位示意

Fig. 1 Map of monitoring site

本研究的观测时段为 2019 年 6 月 1 日 ~ 2019 年 8 月 31 日,主要盛行东南风(图 3)。

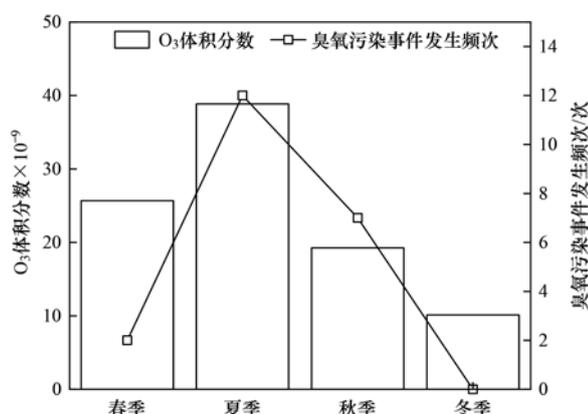


图 2 天津市不同季节臭氧体积分数和臭氧污染事件发生频次

Fig. 2 Ozone volume fraction and frequency of ozone pollution events in different seasons in Tianjin

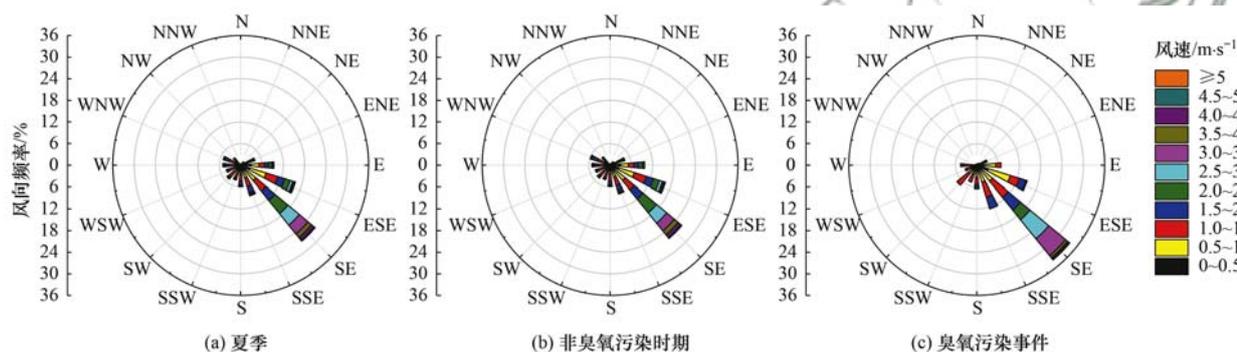


图 3 夏季不同时期风玫瑰图

Fig. 3 Wind roses in different periods of summer

拟合校准曲线,相关系数在 0.995 ~ 0.999 之间. 标气由美国光谱特种气体公司(Spectra Gases Inc.)提供,含有 54 种(按官能团分为 27 种烷烃、10 种烯烃、乙炔和 16 种芳香烃)体积分数为 1×10^{-6} 的气体,以氮气为平衡气经 DIM200 稀释至体积分数 5×10^{-9} 后用以仪器校准,其方法检测限(MDL)为 $(0.01 \sim 0.599) \times 10^{-9}$. 采用美国自动精密工程公司(Automated Precision Inc.)生产的 T400 分析仪观测 O₃,气象数据(太阳总辐射、相对湿度、风速、风向、气温)采用德国 LUFF 生产的 WS600-UMB 微型气象站监测,监测期间的气象参数见表 1 所示.

表 1 监测期间气象参数

Table 1 Meteorological parameters during monitoring period

参数指标	夏季	非臭氧污染时期	臭氧污染事件 ¹⁾
风速/m·s ⁻¹	1.4	1.5	1.4
温度/°C	26.8	26.4	30.0
湿度/%	70.1	70.4	68.5
太阳总辐射/W·m ⁻²	367.2	357.6	438.4

1) 文献[35]规定臭氧小时二级浓度限值为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 即为 O₃ 超标,本研究认为某一时间段内,臭氧体积分数上升超标后下降视为一次臭氧污染事件,下同

1.2 VOCs 物种监测

本研究采用荷兰 Syntech 公司生产的 GC955 系列在线气相色谱仪监测设备,系统包括 GC955-611 和 GC955-811 两台具备单独样品和色谱柱系统的设备,分别测量高碳(C₆ ~ C₁₀)和低碳(C₂ ~ C₅)挥发性有机化合物. GC955-611 将空气样品在常温的 Tenax GR 上进行预浓缩,然后将目标化合物在 230°C 下解吸,引入气提塔,然后进入分析柱进行分离,然后使用 PID 进行检测. GC955-811 将空气样品在 -5°C 的温度下预先浓缩在 Carbosieves SIII 上. 然后将富集的化合物通过加热(270°C)进行热脱附,并吹入分离柱中. 然后通过 PID 和 FID 检测目标化合物. 监测期间,每周使用单点校准,重复进样 5 次对仪器进行校准和检定,通过保留时间定性分析,峰面积定量分析,并利用有固定基点的线性回归

1.3 VOCs 的臭氧生成潜势

VOCs 的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)用来描述 VOCs 的化学反应活性,本研究采用 Carter^[36]提出的最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)法进行分析,计算公式为:

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

$$\text{OFP} = \sum \text{OFP}_i \quad (2)$$

式中, OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的 MIR 系数,采用文献的 MIR 数值,表示 VOCs 物种 i 生成 O₃ 的潜力. OFP 为全部 VOCs 物种的 O₃ 生成潜势.

1.4 正定矩阵因子分解法(PMF)

本研究使用目前已被广泛应用于颗粒物和 VOCs 等污染物源解析研究的 EPA PMF v5.0 模型进行计算.

$$\mathbf{X}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{G}_{ki} \cdot \mathbf{F}_{kj} + \mathbf{E}_{ij} \quad (3)$$

式中, \mathbf{X}_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的浓度, \mathbf{G}_{ki} 代

表第 k 个来源对第 i 个样本的贡献, F_{kj} 代表第 k 个来源中第 j 个物种的来源概况, E_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的残差, p 表示来源数量.

为评估解决方案的稳定性, 可以使用对象函数 Q 来检查每种物质的分布, 并通过最小化目标函数 Q 值推导出因子贡献和概况, 公式为:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{E_{ij}}{\mu_{ij}} \right]^2 \quad (4)$$

式中, μ_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的不确定性, 其可用于加权包括缺失数据、检测限等在内的观察值; n 和 m 分别表示样本数量和物种数量.

本研究中将缺失值用给定物种的中位数浓度代替, 其不确定性为 4 倍的中位数. 将小于检测限 (MDL) 的数据用检出限的一半代替, 其不确定性设置为 MDL 的 5/6; 大于检测限的值其不确定度的计算公式为:

$$\text{Unc} = [(\text{Error Fraction} \times \text{Concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2]^{1/2} \quad (5)$$

式中, Error Fraction 为误差系数, Concentration 为污染物浓度, 误差系数设置区间为 10%~50%. 参考文献[37]不确定性系数的确定标准 (包括样品采集和分析测量的误差等), 本研究利用 VOC 物种标气数值 (真实值) 与标气通入在线监测仪器后实测 VOC 物种数值的相对误差设定不同 VOC 物种的误差系数.

1.5 臭氧生成潜势来源解析

第一步, 利用 PMF 计算的各因子贡献浓度乘以各因子谱中各 VOC 物种含量, 获得不同因子对于 VOC 物种的贡献浓度.

第二步, 根据因子中 VOCs 物种贡献浓度, 利用 1.3 节中臭氧生成潜势公式, 计算得到该因子中 VOC 物种的臭氧生成潜势, 所有物种臭氧生成潜势加和则代表该因子的臭氧生成潜势. 通过各因子臭氧生成潜势的加和占到环境受体 TVOC 总臭氧生成潜势的比例 (至少大于 60%), 评估计算因子臭氧生成潜势的代表性.

第三步, 基于第二步的结果, 获得臭氧污染事件和非臭氧污染时期中臭氧生成潜势的来源解析结果.

2 结果与讨论

2.1 臭氧污染事件和非臭氧污染时期化学组成特征

天津市郊夏季环境受体中 O_3 的平均体积分数为 $(38.41 \pm 24.23) \times 10^{-9}$, VOCs 的平均体积分数为 $(24.42 \pm 19.94) \times 10^{-9}$. 夏季 VOCs 中烷烃的体积分数最高 (13.21×10^{-9}), 其次为芳香烃 ($5.29 \times$

10^{-9})、烯烃 (5.04×10^{-9}) 和乙炔 (0.88×10^{-9}); 分别占到 VOCs 体积分数的 54.09%、21.66%、20.63% 和 3.62%. 相比于罗瑞雪等^[33]于 2018 年夏季的研究, 本研究中 VOCs 平均体积分数较高, 且芳香烃和烷烃占比增加, 烯烃占比明显降低. 与同期王文美等^[34]在天津市市区开展的研究相比, 天津市郊 VOCs 平均体积分数明显高于天津市市区. 与其他城市夏季相比, 天津市郊 VOCs 水平与上海市^[38] (23.8×10^{-9}) 相差不大, 低于南京市^[39] (52.05×10^{-9}) 和济南市^[40] (29.39×10^{-9}), 高于北京市^[41] (11.82×10^{-9}). 烷烃中甲基环戊烷物种和乙烷物种的体积分数最高, 分别达到 2.64×10^{-9} 和 2.48×10^{-9} , 显著高于其它 VOC 物种; 这可能与夏季石化工业源和天然气 (NG) 源的影响密切相关^[42,43]. 监测期间, 甲苯/苯 (T/B) 为 1.59, 接近机动车排放标识 2^[44]; 异戊烷/正戊烷 (i/n) 为 1.75, 液化石油气 (LPG) 使用的 i/n 比为 1.5~3.0^[45], 车辆排放的 i/n 比为 2.2~3.8^[46], 因此天津郊区夏季可能主要受机动车和液化石油气共同影响.

本研究筛选出夏季 12 次臭氧污染事件见表 2 和图 4 所示. 可见, 臭氧污染事件发生在 7 月的次数最多 (7 次), 8 月最少 (1 次). 臭氧污染事件和非臭氧污染时期体积分数排名前 10 的 VOCs 物种见图 5. 臭氧污染事件中的 VOCs 平均体积分数为 27.72×10^{-9} , 较非臭氧污染时期增加 15.69%; 其中烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔的体积分数分别为 16.81×10^{-9} 、 5.97×10^{-9} 、 3.46×10^{-9} 和 1.49×10^{-9} , 分别占到 VOC 的 60.63%、21.54%、12.47% 和 5.36%. 相比于非臭氧污染时期烷烃的体积分数和含量显著增加, 达到 32.27%; 其中丙烷、异丁烷和甲基环戊烷体积分数增加最为明显, 分别达到 87.04%、118.76% 和 29.95%. 研究表明丙烷和异丁烷是液化石油气 (LPG) 的主要成分^[47], 而甲基环戊烷是炼油行业的主要排放物^[42], 因此, 天津市郊

表 2 监测期间 12 次臭氧污染事件

序号	起始时间	结束时间
1	2019-06-12T07:00:00	2019-06-12T23:00:00
2	2019-06-14T05:00:00	2019-06-15T07:00:00
3	2019-06-20T06:00:00	2019-06-21T03:00:00
4	2019-06-24T06:00:00	2019-06-25T06:00:00
5	2019-07-15T06:00:00	2019-07-15T23:00:00
6	2019-07-18T06:00:00	2019-07-19T07:00:00
7	2019-07-22T17:00:00	2019-07-23T08:00:00
8	2019-07-24T05:00:00	2019-07-25T03:00:00
9	2019-07-25T07:00:00	2019-07-25T22:00:00
10	2019-07-26T06:00:00	2019-07-27T00:00:00
11	2019-07-27T05:00:00	2019-07-28T06:00:00
12	2019-08-01T08:00:00	2019-08-01T23:00:00

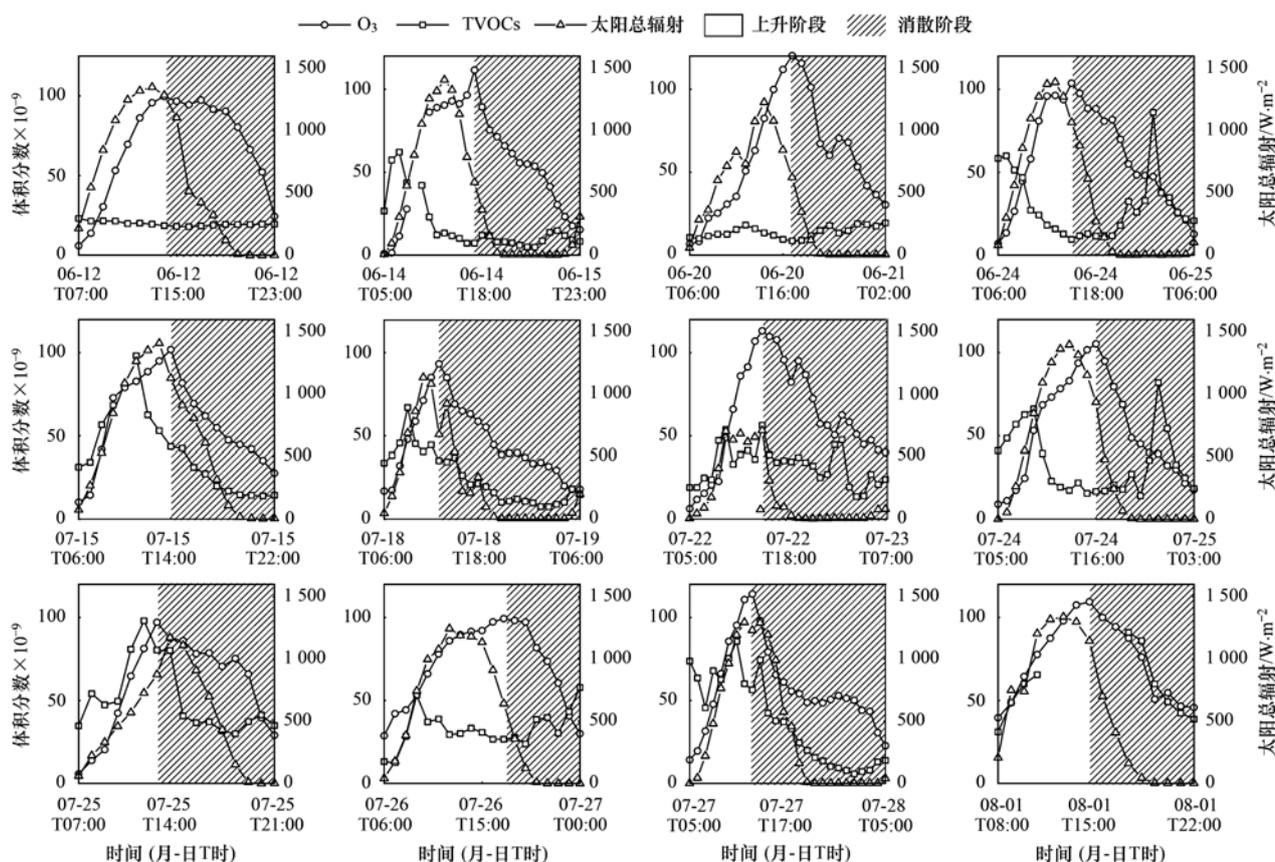


图4 监测期间12件臭氧污染事件中O₃及TVOCs体积分数时间序列

Fig. 4 Time series of O₃ concentration in 12 ozone pollution events during the monitoring period

夏季臭氧污染事件中 VOCs 体积分数可能受到液化石油气和石化工业源排放影响较为明显。相比之下,芳香烃体积分数下降 37.66%,其中苯乙烯和邻二甲苯物种的下降最为明显,是焦化行业^[48]和化工企业溶剂使用^[33]的主要排放物,可能说明其相应源的影响有所降低或者臭氧污染事件中芳香烃的化学转化消耗较为明显。

2.2 臭氧污染事件和非臭氧污染时期 VOCs 臭氧生成潜势变化特征

天津市郊夏季环境受体中总 VOCs (TVOCs) 的臭氧生成潜势 (OFP) 为 87.92×10^{-9} , 其中烯烃的 OFP 最高, 达到 51.24×10^{-9} , 对于 TVOCs 的 OFP 的贡献达到 58.28%。烯烃中丙烯、反-2-丁烯和异戊二烯的 OFP 明显高于其它 VOC 物种, 其 OFP 分别为 18.01×10^{-9} 、 9.78×10^{-9} 和 8.21×10^{-9} , 可能说明夏季石化工业和植物排放对于 O₃ 生成的贡献较为明显^[34]。芳香烃、烷烃和乙炔的 OFP 值分别为 20.05×10^{-9} 、 15.81×10^{-9} 和 0.82×10^{-9} , 对 TVOCs 臭氧生成潜势的贡献分别为 22.80%、17.98% 和 0.93%。同期天津市不同 VOCs 类别 OFP 的贡献占比也表现为: 烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 乙炔^[34], 与本研究具有一致性。

臭氧污染事件和非臭氧污染时期 OFP 贡献排

名前 10 的物种见图 6。臭氧污染事件中 OFP 为 102.68×10^{-9} , 较非臭氧污染时期增加 19.59%, 其中烯烃的臭氧生成潜势最高, 达到 57.49%, 这是因为其所含碳双键化学反应活性强^[43]。与夏季一致的是, 烯烃中丙烯、反式-2-丁烯和异戊二烯的臭氧生成潜势显著高于其它烯烃物种, 分别达到 22.86×10^{-9} 、 15.95×10^{-9} 和 8.52×10^{-9} , 但不同在于其臭氧生成潜势较夏季分别增长 26.93%、63.09% 和 3.78%, 说明臭氧污染事件中石化工业和植物排放不可忽视的作用^[34,49]。相比于臭氧污染事件, 非臭氧污染时期的 OFP 为 85.86×10^{-9} , 其中主要臭氧生成潜势贡献物种与臭氧污染事件差距不大。

2.3 VOCs 及臭氧来源解析

2.3.1 因子数选择及因子识别

本研究采用美国 EPA PMF v5.0 模型进行天津市郊夏季环境受体中 VOCs 的来源解析研究。参照相关报道^[31,33,38], 本研究从监测所得的 54 种 VOC 物种中筛选 34 种纳入 PMF 模型进行计算, 综合考虑以下具体选择标准: ①选取具有较强来源指示性的物种; ②选取具有较高体积分数的物种; ③选取大气光化学反应活性相对较弱的物种; ④选取具有相对较高臭氧生成潜势的物种。根据实际排放源的调研以及 PMF 模型的多次运算调整, 最终选取 6 个因

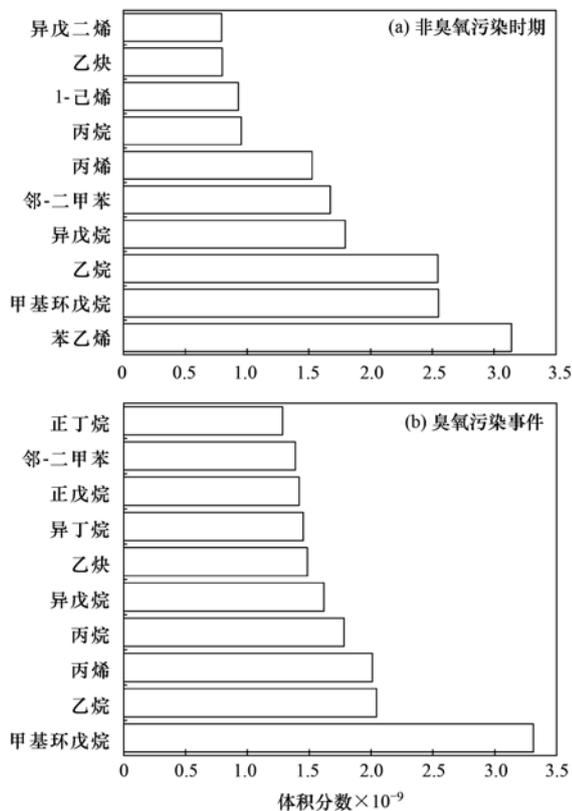


图5 非臭氧污染时期和臭氧污染事件体积分数最高的前10的VOC物种

Fig. 5 Top ten VOC species with the highest volume fractions during the non-ozone pollution period and ozone pollution events

子作为输入因子数进行模型运算. 本研究计算结果的 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ 为 0.95, 同时计算的 VOC 体积分数和实测的相关性 (R^2) 达到 0.74, 说明结果是合理的.

PMF 模型识别出的不同因子对不同 VOC 物种的贡献率如图 7 所示. 因子 1 中对于丙烷、正/异-丁烷和正/异/环-戊烷等低碳烷烃和苯系物贡献率较高, 其中丙烷和正/异-丁烷是 LPG 的主要组成部分^[47], 甲苯和烷基苯等化合物及其衍生物被用作汽油的添加剂, 提高燃料的辛烷值和抗爆性能, 也是优良的汽车尾气示踪剂^[50,51], 因此判定因子 1 为液化石油气及汽油车尾气. 因子 2 贡献率较高的物种有乙烷、乙烯和少量苯系物, 其中乙烷是天然气 (NG) 的重要组分^[43], 乙烯是不完全燃烧的示踪剂^[33], 因此确定其为天然气及燃烧. 正己烷、正庚烷、正癸烷和间/对-二甲苯对于因子 3 的贡献率较高, 其中正己烷和正庚烷是常见的胶合物成分, 用于制鞋和皮革制品, 是溶剂使用标识物^[52], 并且二甲苯也是制造行业常用的各种溶剂的主要成分^[53,54], 因此因子 3 可认为是溶剂使用. 因子 4 中异戊二烯贡献率高, 其中异戊二烯是植物排放的标识性物种^[49], 且该因子贡献的日变化随光照变化, 因此因子 4 被识别为植物排放. 因子 5 中正/异-戊烷、甲基环戊烷、3-甲

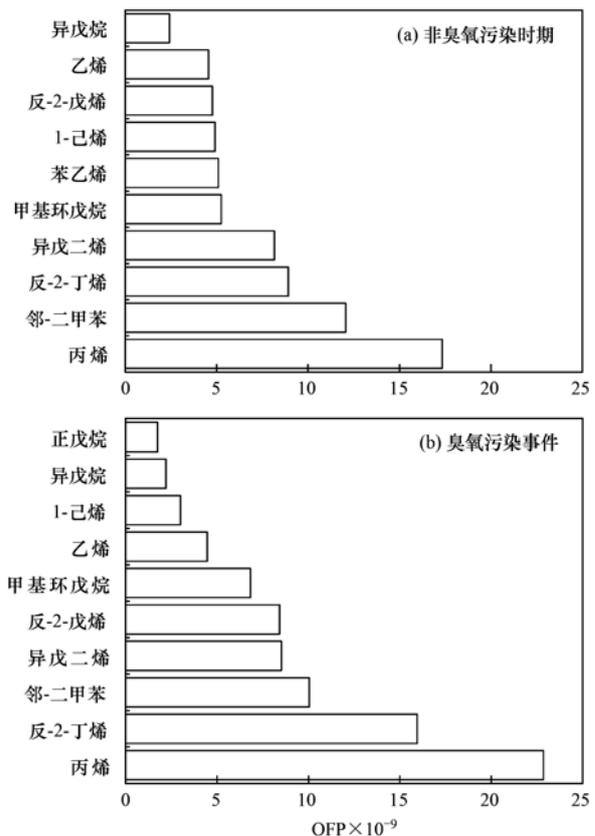


图6 非臭氧污染时期和臭氧污染事件 OFP 最高的前10的VOCs物种

Fig. 6 Top ten VOCs species with the highest OFP during the non-ozone pollution period and ozone pollution events

基戊烷、2,3-二甲基戊烷、环己烷、反-2-戊烯和苯乙烯的贡献率较高, 其中正/异-戊烷、3-甲基戊烷和反-2-戊烯均是汽油挥发的示踪剂^[55], 甲基环戊烷和苯乙烯分别是炼油和焦化行业的主要排放物^[42,48], 因子 5 判定为石化工业及汽油挥发. 因子 6 中 $C_7 \sim C_{10}$ 高碳烷烃、乙炔贡献率较大且含有少量低碳烷烃和芳香烃, 其中乙炔主要从内燃机中排放^[56], 较重的正烷烃 (正壬烷和正癸烷) 是柴油废气的特征物^[57,58], 且该因子贡献的日变化呈现典型的早晚高峰特征, 因此判定因子 6 为柴油车尾气.

2.3.2 VOCs 来源解析结果

不同时期各源类对环境受体中 VOCs 贡献的相对比例如图 8 所示. 臭氧污染事件中各源类对 VOCs 的贡献率由高到低依次为石化工业及汽油挥发 (29.44%)、柴油车尾气 (23.52%)、液化石油气及汽油车尾气 (22.00%)、天然气及燃烧 (13.41%)、溶剂使用 (6.14%) 和植物排放 (5.49%). 非臭氧污染时期石化工业及汽油挥发仍然是大气中 VOCs 的最主要来源, 臭氧污染事件中液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气的贡献率分别较非臭氧污染时期增长了 4.84% 和 5.29%. 天

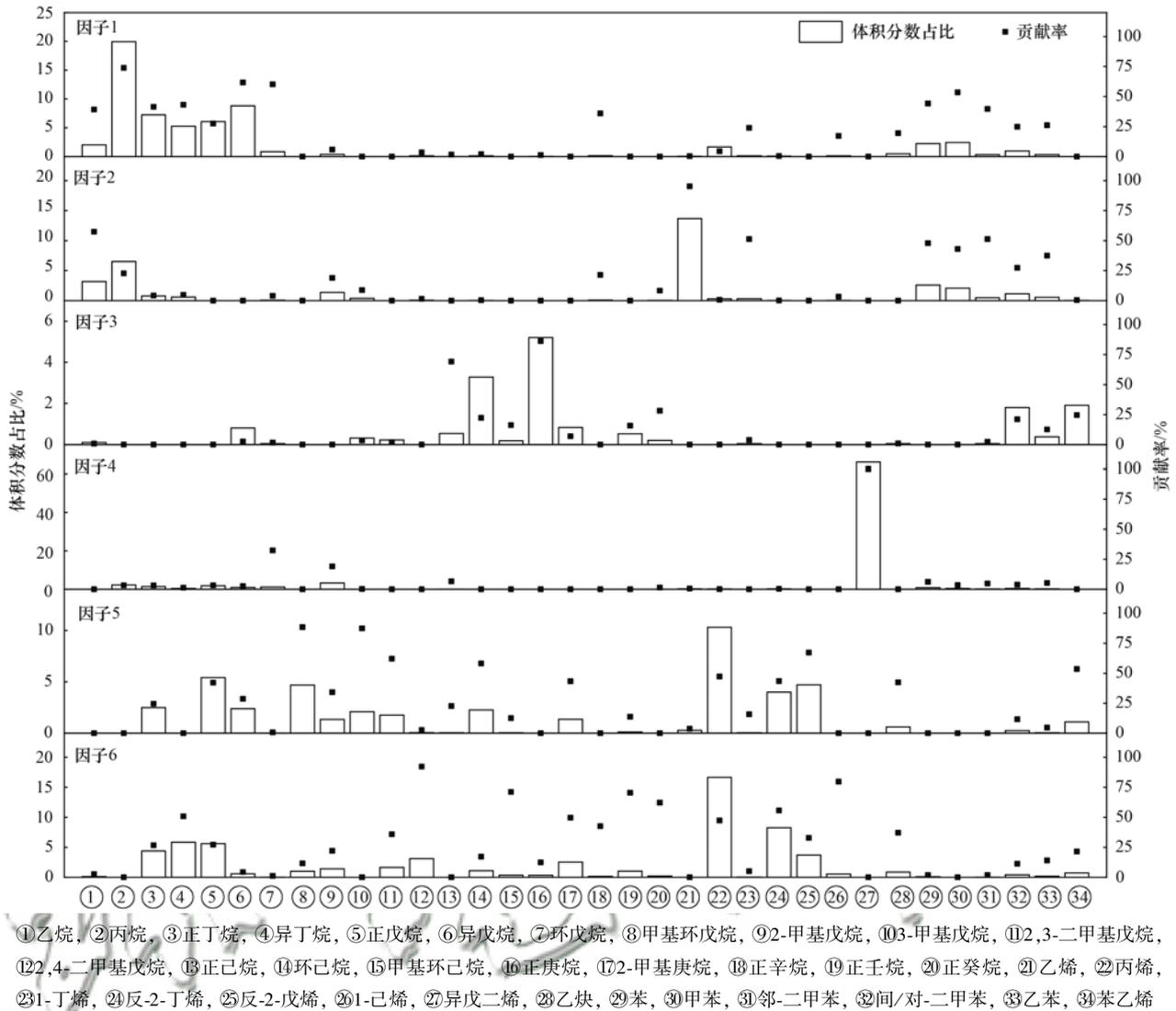


图7 天津市夏季 PMF 计算的 VOCs 因子谱

Fig. 7 VOCs factor profiles calculated by PMF in Tianjin in summer

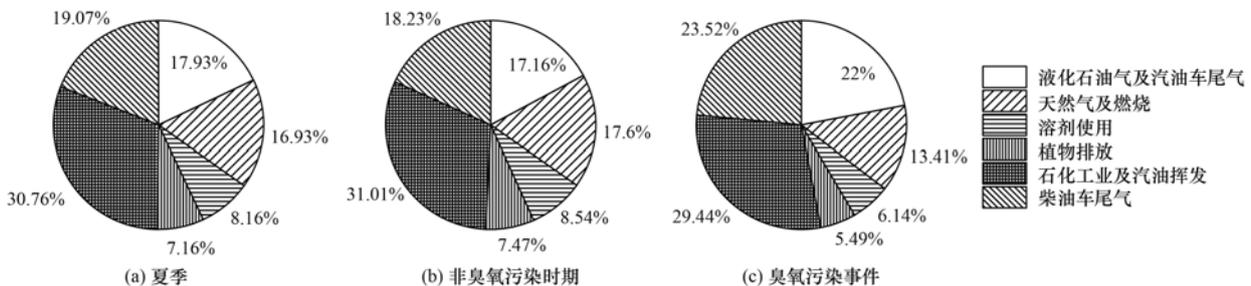


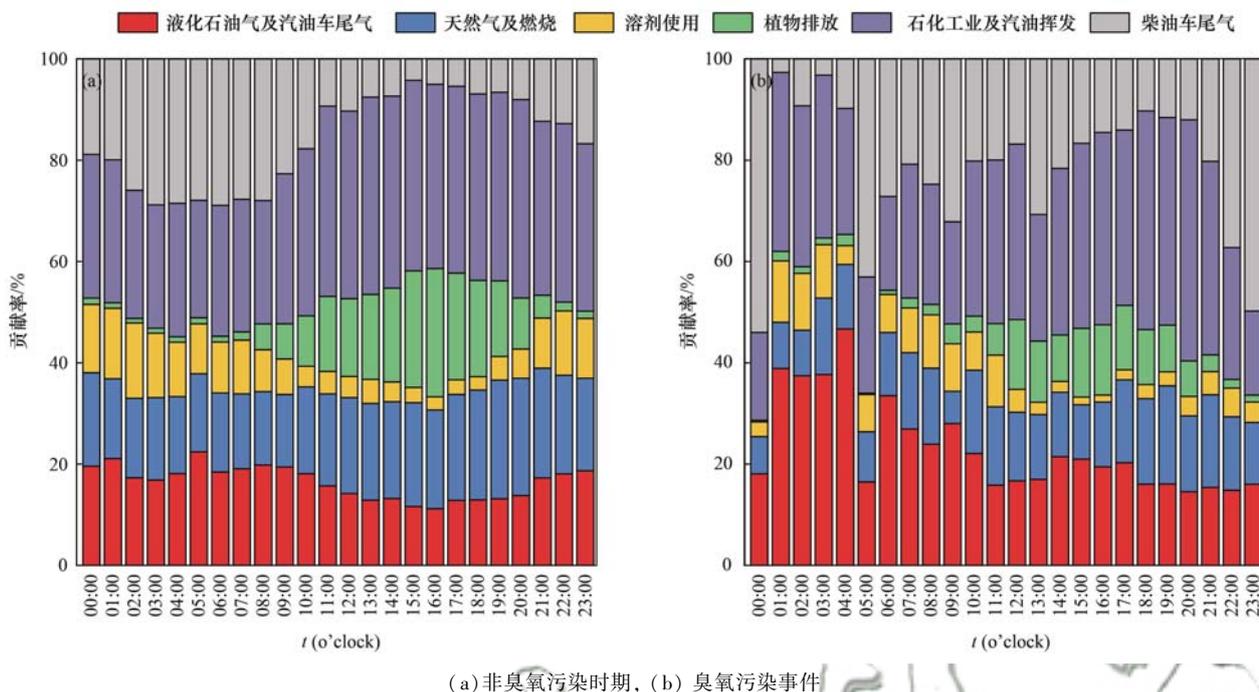
图8 天津市夏季、非臭氧污染时期和臭氧污染事件 VOCs 源解析结果

Fig. 8 Source apportionment results of ambient VOCs in the summer, the non-ozone pollution period, and ozone pollution events in Tianjin

天津市臭氧事件中和非臭氧污染时期主要盛行东南风(图3),石化工业及汽油挥发的贡献占比之所以明显高于其它源类,可能与监测点位东南方向的天津市滨海石化工业聚集区的影响密切相关。

天津市郊非臭氧污染时期和臭氧污染事件中不同VOC源类贡献率的日变化如图9所示。可以看出,石化工业及汽油挥发和植物排在08:00开始

上升,11:00达到最高,这可能与期间太阳辐射增强和大气温度不断上升,导致汽油挥发量和植物排放量显著增加有关^[33]。液化石油气及汽油车尾气与柴油车尾气的贡献均具有明显的早晚高峰特征,且柴油车尾气的贡献在晚高峰后持续上升,并在夜间(00:00~06:00)保持较高的贡献水平,可能与监测点位临近高速(图1)、大型载货柴油车穿行流量较



(a) 非臭氧污染时期, (b) 臭氧污染事件

图9 天津市非臭氧污染时期和臭氧污染事件 VOCs 源贡献率的日变化

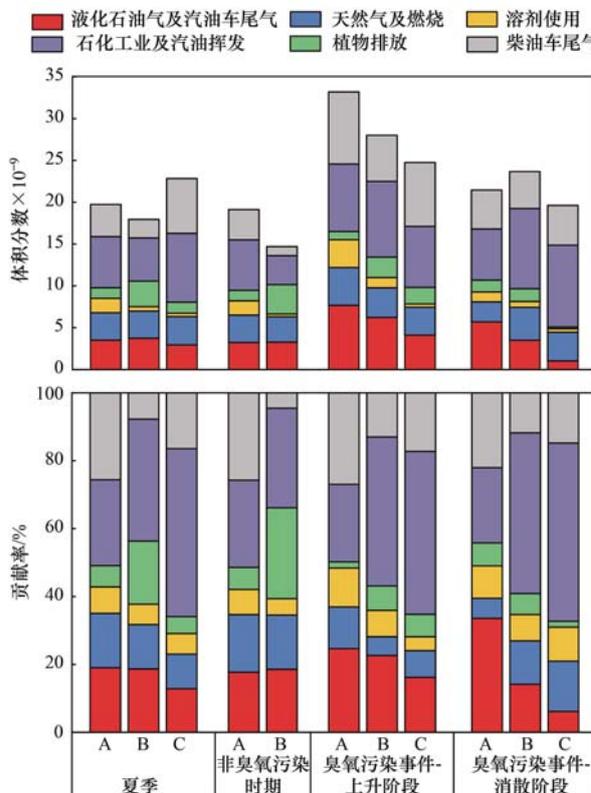
Fig. 9 Diurnal variation in VOCs contribution ratio in the non-ozone pollution period and ozone pollution events in Tianjin

大有关^[59],这也可能是导致柴油车尾气夜间贡献明显高于液化石油气及汽油车尾气的重要原因。

不同臭氧体积分数级别下各源类对 VOCs 的贡献率如图 10 所示。天津市郊夏季随着臭氧污染级别的增加石化工业及汽油挥发的贡献率明显增加,天然气及燃烧的贡献率变化不大,而液化石油气及汽油车尾气和溶剂使用的贡献率有所下降。石化工业及汽油挥发的贡献率在臭氧污染事件的上升阶段从 24.29% 增加至 29.48%,而在臭氧污染事件的消散阶段则从 49.89% 下降至 28.50%。因此,石化工业及汽油挥发可能是臭氧污染事件发生过程中的主要 VOCs 贡献源类。与石化工业及汽油挥发相反的是,臭氧污染事件中液化石油气及汽油车尾气的贡献率在臭氧污染事件的上升阶段从 23.13% 下降至 16.57%,而在臭氧污染事件的消散阶段从 5.19% 上升至 26.53%。

2.3.3 臭氧生成潜势的来源解析结果

不同 VOCs 源类对于 OFP 的贡献率如图 11 所示。本研究计算的不同 VOCs 源类 OFP 之和占到环境受体 TVOCs 总 OFP 的 62%,说明计算的各源类臭氧生成潜势基本能够表征该源实际的影响。臭氧污染事件中柴油车尾气(36.64%)、石化工业及汽油挥发(31.01%)和植物排放(15.27%)对于 OFP 的贡献最高,其次为天然气及燃烧(8.38%)、液化石油气及汽油车尾气(7.91%)和溶剂使用(0.78%)。值得注意的是,仅占 VOCs 来源贡献 5.49% 的植物排放贡献了 15.27% 的 OFP,而占



依据文献[36],将监测时段内 O₃ 小时平均体积分数按照不同级别进行统计:A 级(O₃ < 75 × 10⁻⁹), B 级(75 × 10⁻⁹ < O₃ < 93 × 10⁻⁹)和 C 级(O₃ > 93 × 10⁻⁹),下同

图10 天津市夏季、非臭氧污染时期和臭氧污染事件中不同臭氧体积分数级别下 VOCs 源贡献

Fig. 10 Source contributions of ambient VOCs at different ozone volume fraction levels in the summer, the non-ozone pollution period, and ozone pollution events in Tianjin

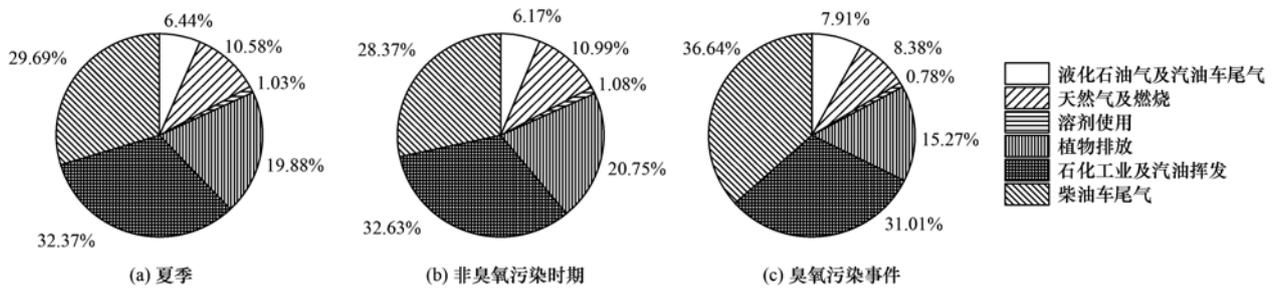


图 11 天津市夏季、非臭氧污染时期和臭氧污染事件中不同 VOC 源类对臭氧生成潜势的贡献率

Fig. 11 Source contribution ratio of ambient VOC to ozone formation potential in the summer, the non-ozone pollution period, and ozone pollution events in Tianjin

22.00% 的液化石油气及汽油车尾气却仅贡献 7.91% 的 OFP. 与非臭氧污染时期相比,液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气的贡献率分别增长了 1.74% 和 8.27%,而天然气及燃烧、溶剂使用、植物排放和石化工业及汽油挥发的贡献率分别下降了 2.61%、0.30%、5.48% 和 1.62%.

不同臭氧体积分数级别下 VOCs 源类对于 OFP 的贡献如图 12 所示. 随着臭氧污染级别的不断增加,石化工业及汽油挥发的贡献率基本上表现出增加的趋势,而植物排在重度臭氧污染(C 级)时期的贡献率显著降低. 植物排放是夏季和非臭氧污染

时期 OFP 贡献最大的源类,并且其 OFP 贡献在 B 级时为最大;可能是因为 O_3 体积分数上升阶段往往伴随着太阳辐射增加(图 4),因此植物排放的高活性 VOC 物种异戊二烯排放量增加,对该时期 OFP 贡献及占比增大. 除此之外,石化工业及汽油挥发是臭氧污染事件中 OFP 贡献较大的源类,同时该源类的贡献率在臭氧污染事件的上升阶段从 27.69% 增长至 32.25% 后又下降至 26.78%,而在臭氧污染事件的消散阶段从 49.52% 下降至 30.17%;因此石化工业及汽油挥发可能是天津市郊臭氧污染事件中的关键人为源类.

3 结论

(1) 天津市郊夏季 VOCs 的平均体积分数为 $(24.42 \pm 19.94) \times 10^{-9}$. 臭氧污染事件的 VOCs 平均体积分数为 27.72×10^{-9} ,较非臭氧污染事件增加 15.69%. 烷烃体积分数较非臭氧事件增加 32.27%,而芳香烃体积分数较非臭氧污染事件下降 37.66%.

(2) 臭氧污染事件和非臭氧污染时期中烯烃对 OFP 的贡献均最高. 臭氧污染事件中丙烯、反-2-丁烯、反-2-戊烯和甲基环戊烷的 OFP 较非臭氧污染时期增长较多,增长率基本在 30% 以上.

(3) 夏季 VOCs 的主要贡献源类是石化工业及汽油挥发(30.76%)、柴油车尾气(19.07%)和液化石油气及汽油车尾气(17.93%). 石化工业及汽油挥发和植物排放贡献受太阳辐射和温度影响明显,液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气均具有明显的早晚高峰特征.

(4) 臭氧污染事件中对 VOCs 贡献最高的为石化工业及汽油挥发(29.44%)、柴油车尾气(23.52%)和液化石油气及汽油车尾气(22.00%). 臭氧污染事件中液化石油气及汽油车尾气和柴油车尾气贡献率分别较非臭氧污染时期增长了 4.84% 和 5.29%.

(5) 天津市郊夏季 OFP 的主要贡献源类是石化

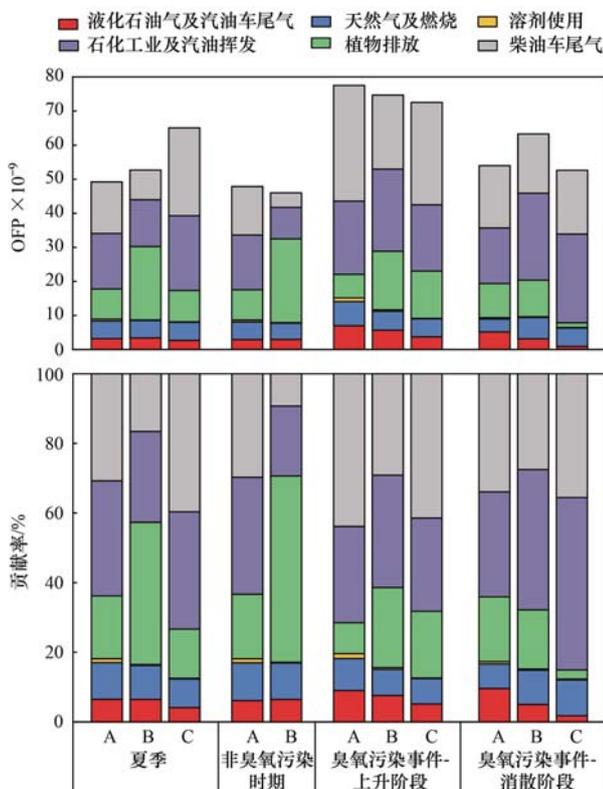


图 12 天津市夏季、非臭氧污染时期和臭氧污染事件不同臭氧体积分数级别下 VOC 源类的臭氧生成潜势贡献

Fig. 12 Contributions of VOC sources to ozone formation potential in Tianjin in the summer, the non-ozone pollution period, and ozone pollution events with different ozone volume fraction levels

工业及汽油挥发(32.37%)、柴油车尾气(29.69%)和植物排放(19.88%)。臭氧污染事件中柴油车尾气(36.64%)、石化工业及汽油挥发(31.01%)和植物排放(15.27%)仍是对于 OFP 贡献最高的源类,较非臭氧污染时期贡献率分别增长 8.27%、下降 1.62% 和 5.48%。

参考文献:

- [1] Lyu X P, Wang N, Guo H, *et al.* Causes of a continuous summertime O₃ pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(5): 3025-3042.
- [2] Zhu J X, Cheng H R, Peng J, *et al.* O₃ photochemistry on O₃ episode days and non-O₃ episode days in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117236.
- [3] 李红, 彭良, 毕方, 等. 我国 PM_{2.5} 与臭氧污染协同控制策略研究[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- Li H, Peng L, Bi F, *et al.* Strategy of coordinated control of PM_{2.5} and ozone in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- [4] Anenberg S C, Miller J, Minjares R, *et al.* Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets[J]. *Nature*, 2017, **545**(7655): 467-471.
- [5] Lim C C, Hayes R B, Ahn J, *et al.* Long-term exposure to ozone and cause-specific mortality risk in the United States [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2019, **200**(8): 1022-1031.
- [6] Feng Z Z, Kobayashi K, Li P, *et al.* Impacts of current ozone pollution on wheat yield in China as estimated with observed ozone, meteorology and day of flowering [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **217**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116945.
- [7] Lapina K, Henzè D K, Milford J B, *et al.* Impacts of foreign, domestic, and state-level emissions on ozone-induced vegetation loss in the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(2): 806-813.
- [8] Unger N, Shindell D T, Koch D M, *et al.* Cross influences of ozone and sulfate precursor emissions changes on air quality and climate[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**(12): 4377-4380.
- [9] Unger N, Bond T C, Wang J S, *et al.* Attribution of climate forcing to economic sectors [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(8): 3382-3387.
- [10] Alghamdi M A, Khoder M, Abdelmaksoud A S, *et al.* Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, **7**(4): 467-480.
- [11] 庄立跃. 中国三大城市群近地面臭氧污染特征及其敏感性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. 47-61.
- Zhuang L Y. Ground level ozone concentration characteristics and formation sensitivity in China's Three Agglomerations [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019. 47-61.
- [12] Li K W, Chen L H, Ying F, *et al.* Meteorological and chemical impacts on ozone formation: a case study in Hangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **196**: 40-52.
- [13] Feng R, Wang Q, Huang C C, *et al.* Ethylene, xylene, toluene and hexane are major contributors of atmospheric ozone in Hangzhou, China, prior to the 2022 Asian Games [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**(2): 1151-1160.
- [14] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- [15] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the northern suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [16] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [17] Liang B, Yu X, Mi H P, *et al.* Health risk assessment and source apportionment of VOCs inside new vehicle cabins: a case study from Chongqing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10**(5): 1677-1684.
- [18] Dai H X, Jing S G, Wang H L, *et al.* VOC characteristics and inhalation health risks in newly renovated residences in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **577**: 73-83.
- [19] 张栋, 于世杰, 王楠, 等. 郑州市冬季 VOCs 污染特征、来源及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(8): 2935-2943.
- Zhang D, Yu S J, Wang N, *et al.* Characteristics, sources and health risk assessment of ambient VOCs in winter of Zhengzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(8): 2935-2943.
- [20] 陈浩, 曹磊, 高飞, 等. 西安市南郊夏季臭氧生成潜势与 VOCs 来源研究[J]. *环境科学与管理*, 2021, **46**(3): 48-52.
- Chen H, Cao L, Gao F, *et al.* Analysis of ozone generation potential and VOCs sources in southern suburb of Xi'an in summer [J]. *Environmental Science and Management*, 2021, **46**(3): 48-52.
- [21] Li Q Q, Su G J, Li C Q, *et al.* An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137536.
- [22] Mozaffar A, Zhang Y L, Fan M Y, *et al.* Characteristics of summertime ambient VOCs and their contributions to O₃ and SOA formation in a suburban area of Nanjing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104923.
- [23] 毛佳. 2013-2018 华北地区 O₃ 区域污染特征及气象成因分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2020. 21-48.
- Mao J. Exploring the regional pollution characteristics and meteorological formation mechanism of O₃ in north China during 2013-2018 [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2020. 21-48.
- [24] Li Z Y, Ho K F, Yim S H L. Source apportionment of hourly-resolved ambient volatile organic compounds: influence of temporal resolution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **725**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138243.

- [25] 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.
- [26] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(4): 619-626.
Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu city in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(4): 619-626.
- [27] Liu Y F, Song M D, Liu X G, *et al.* Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113599.
- [28] 中国环境监测总站. 空气质量报告[EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/kqzlkbg>, 2020-09-22.
- [29] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 106-114.
Yu Y J, Meng X Y, Wang Z, *et al.* Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, during 2013-2018 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 106-114.
- [30] Liu B S, Liang D N, Yang J M, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 757-769.
- [31] 高璟赟, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 55-64.
Gao J Y, Xiao Z M, Xu H, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 55-64.
- [32] Gu Y, Liu B S, Li Y F, *et al.* Multi-scale volatile organic compound (VOC) source apportionment in Tianjin, China, using a receptor model coupled with 1-hr resolution data [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115023.
- [33] 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 等. 天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 75-87.
Luo R X, Liu B S, Liang D N, *et al.* Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin suburbs in summer [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 75-87.
- [34] 王文美, 高璟赟, 肖致美, 等. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3585-3594.
Wang W M, Gao J Y, Xiao Z M, *et al.* Characteristics and sources of VOCs at different ozone concentration levels in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3585-3594.
- [35] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [36] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [37] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [M]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [38] Liu Y H, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: implications of regional transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **215**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116902.
- [39] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜势的相关性分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 443-451.
Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 443-451.
- [40] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
Gao S L, Yan X J, Liu G H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in serious ozone pollution period of summer in Ji'nan [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- [41] 周莉. 北京及周边地区挥发性有机物的观测与分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016. 25-29.
Zhou L. Observation and analysis of volatile organic compounds in Beijing and its surrounding areas [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016. 25-29.
- [42] Zhang H, Kong S F, Xing X L, *et al.* Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in northwest China for 1 year [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(7): 4567-4595.
- [43] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- [44] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(18): 4393-4408.
- [45] Bari A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 627-640.
- [46] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 617-638.
- [47] Cui L, Wang X L, Ho K F, *et al.* Decrease of VOC emissions from vehicular emissions in Hong Kong from 2003 to 2015: results from a tunnel study [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **177**: 64-74.
- [48] Knighton W B, Herndon S C, Wood E C, *et al.* Detecting fugitive emissions of 1, 3-Butadiene and Styrene from a petrochemical facility: an application of a mobile laboratory and a modified proton transfer reaction mass spectrometer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(39): 12706-12711.
- [49] 杜桂敏, 张良, 王晓利, 等. 衡水夏季典型时段 VOCs 污染特征及 O₃ 污染过程分析[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(6): 72-79.
Du G M, Zhang L, Wang X L, *et al.* Analysis of VOCs pollution characteristics and O₃ pollution process in the typical summer period of Hengshui [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(6): 72-79.
- [50] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient

- volatile organic compounds in Beijing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(12): 4348-4353.
- [51] Wang H L, Wang Q, Chen J M, *et al.* Do vehicular emissions dominate the source of C6-C8 aromatics in the megacity Shanghai of eastern China? [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **27**: 290-297.
- [52] 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.
- [53] Ma Z B, Liu C T, Zhang C L, *et al.* The levels, sources and reactivity of volatile organic compounds in a typical urban area of Northeast China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **79**: 121-134.
- [54] Yan Y L, Peng L, Li R M, *et al.* Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuozhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 295-304.
- [55] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3281-3288.
- [56] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [57] Yuan Z B, Zhong L J, Lau A K H, *et al.* Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **76**: 162-172.
- [58] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 227-237.
- [59] 严晗. 北京典型道路机动车污染物排放与浓度特征研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014. 63.
- Yan H. Characterizing emission and curb concentrations of vehicular pollutants for typical roads in Beijing [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014. 63.



CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China; Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sizozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)