

E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

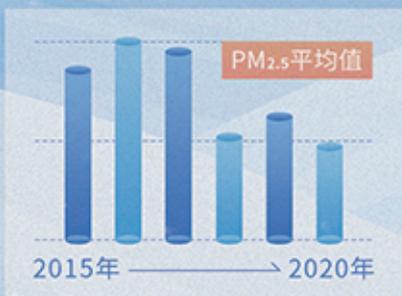
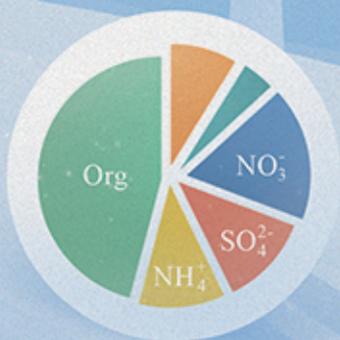
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 裘彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM_{2.5} 污染特征分析..... 刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏(3895)

天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析..... 郝困, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青(3903)

长江中游地区 PM_{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响..... 王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲(3913)

滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价..... 范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海(3923)

典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性..... 秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓雨, 徐勃, 耿春梅(3934)

大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源..... 朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉(3944)

河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径..... 刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克(3953)

京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估..... 朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍(3966)

2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征..... 王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙(3977)

钢铁生产行业二氧化硫污染特征变化及其排放因子..... 杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔(3990)

长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价..... 胡愈焯, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静(3998)

基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析..... 鹿阔, 李敏, 刘璐, 杨璐璐, 赵洪军(4008)

梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例..... 王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武(4018)

基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算..... 王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生(4032)

河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响..... 李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波(4042)

联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源..... 张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿(4054)

江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价..... 李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯(4064)

天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策..... 吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰(4074)

宁夏第三排水沟中药物和个人护理品(PPCPs)的污染特征与生态风险评估..... 李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦(4087)

再生水河道浮游微生物多样性季节变化分析: 以北运河为例..... 袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽(4097)

太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析..... 杜瑛琦, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙(4108)

太湖氧化亚氮(N₂O)排放特征及潜在驱动因素..... 刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强(4118)

海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价..... 雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博(4127)

玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果..... 胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜(4136)

环境 pH 条件下 Fe²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素..... 刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎(4146)

新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价..... 谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫(4154)

宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征..... 沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞(4166)

宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素..... 王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红(4179)

地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法..... 王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲(4190)

姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评估..... 于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳(4199)

基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测..... 杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥(4212)

柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险..... 朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波(4219)

不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性..... 任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞瑛, 赵海洋(4232)

橡胶草(TKS)对铅镉污染农田土壤的修复潜力..... 张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥(4253)

3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力..... 张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚(4262)

连续施肥对双季稻镉硅累积效应的影响..... 彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉(4271)

改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响..... 杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良(4282)

不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响..... 张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春(4292)

水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系..... 李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强(4301)

外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响..... 郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉(4313)

不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响..... 冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌(4322)

基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响..... 鹿发虎, 李晓琦, 段荆阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进(4333)

汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子..... 陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓(4342)

岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较..... 冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松(4353)

戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素..... 吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚(4364)

长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响..... 刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹(4372)

秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N₂O 排放的影响..... 白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠(4379)

聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响..... 邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙(4387)

微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响..... 王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平(4394)

氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比..... 陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩(4402)

《环境科学》征订启事(4211) 《环境科学》征稿简则(4312) 信息(3922, 4031, 4107)

典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性

秦涛^{1,2}, 李丽明¹, 王信梧³, 杨文¹, 王晓丽², 徐勃^{3*}, 耿春梅^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384; 3. 山东省淄博生态环境监测中心, 淄博 255000)

摘要: 为研究典型工业城市夏季挥发性有机物(VOCs)污染对环境的影响及成因,利用2020年7月在淄博市城区的VOCs在线监测数据,分析了污染日和清洁日VOCs的污染特征、化学反应活性和臭氧(O₃)污染成因.结果表明,污染日总挥发性有机物(TVOC)小时浓度均值较清洁日高32.5%,分别为(50.6±28.3) μg·m⁻³和(38.2±24.9) μg·m⁻³,污染日和清洁日各组分贡献率均为:烷烃>芳香烃>烯烃>炔烃,TVOC和O₃浓度日变化均呈现相反的变化趋势.污染日臭氧生成潜势(OFP)、·OH消耗速率(L_{OH})和二次有机气溶胶生成潜势(SOA_p)均高于清洁日,烯烃对OFP和L_{OH}贡献最大,芳香烃对SOA_p贡献最大;OFP和SOA_p日变化趋势和TVOC基本一致;化学反应活性优势物种以烯烃和芳香烃类物质居多.VOCs/NO_x法判断污染日和清洁日O₃敏感区属性均处于VOCs控制区和过渡区,而烟雾产量模型法(SPM)诊断污染日O₃敏感区属性在08:00~16:00期间处于VOCs控制区和过渡区交替状态,清洁日各时段均处于VOCs控制区.为减轻该市夏季O₃污染,应加强对VOCs(烯烃和芳香烃)和氮氧化物(NO_x)的协同控制.

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 臭氧生成潜势(OFP); ·OH消耗速率(L_{OH}); 二次有机气溶胶生成潜势(SOA_p); 臭氧敏感性
中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-3934-10 DOI: 10.13227/j.hjkx.202111073

Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer

QIN Tao^{1,2}, LI Li-ming¹, WANG Xin-wu³, YANG Wen¹, WANG Xiao-li², XU Bo^{3*}, GENG Chun-mei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. College of Environmental Science & Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 3. Shandong Zibo Eco-Environmental Monitoring Center, Zibo 255000, China)

Abstract: To investigate the ambient pollution caused by volatile organic compounds (VOCs) in a typical industrial city in summer, the characteristics and chemical reactivity from VOCs and the causes of ozone (O₃) pollution were analyzed using online VOCs measurements during polluted and non-polluted periods in Zibo city in July 2020. The results showed that the average hourly concentration of total volatile organic compounds (TVOC) during the polluted period [(50.6±28.3) μg·m⁻³] was 32.5% higher than that during the non-polluted period [(38.2±24.9) μg·m⁻³]. The contribution of all VOCs categories were as follows: alkanes > aromatics > alkenes > alkynes, and the diurnal averages of TVOC and O₃ concentrations were opposite during the polluted and non-polluted period. Ozone formation potential (OFP), ·OH radical loss rate (L_{OH}), and secondary organic aerosol formation potential (SOA_p) during the polluted period were higher than those during the non-polluted period. Alkenes contributed most to OFP and L_{OH}, whereas aromatics contributed most to SOA_p. The tendency of the diurnal average of OFP and SOA_p was overall consistent with that of TVOC. The priority species of OFP, L_{OH}, and SOA_p were alkenes and aromatics. The VOCs/NO_x method was applied to identify the O₃-VOC-NO_x sensitivity during the polluted and non-polluted periods, and the results showed that the photochemical regimes were VOCs-limited and transition regions. In addition, the smog production model (SPM) was employed to identify the O₃ formation regime, and the results showed that those during the polluted period were identified as VOCs-limited and transition regions from 08:00 to 16:00, whereas the non-polluted period was mainly considered to be VOCs-limited. To mitigate the O₃ pollution in summertime, the synergistic control of VOCs (especially alkenes and aromatics) and NO_x emissions should be enforced.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); ·OH radical loss rate (L_{OH}); secondary organic aerosol formation potential (SOA_p); ozone sensitivity

“十三五”期间,我国重点区域细颗粒物(PM_{2.5})浓度明显下降,而臭氧(O₃)浓度升高成为影响空气质量改善的重要因素^[1],PM_{2.5}和O₃之间具有复杂的关联性,二者的协同治理也成为我国打赢蓝天保卫战的关键^[2].挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)在大气光化学反应中扮演着极其重要的角色,是O₃和二次有机气溶胶(secondary organic aerosols formation, SOA)生成的重要前体物^[3-5],对光化学烟雾和霾污染治理有着不可忽视的作用.此外,加拿大、美国和其他国际机构将多种VOCs物种认定为有害空气污染物,会对人体产生致癌作用^[6].城市环境空气中的VOCs主

要来自人为源和自然源,受各种工业活动、交通排放、燃料燃烧和植被挥发释放影响^[7].正是因为VOCs来源的复杂性,使得VOCs治理工作有一定难度,文献^[8]旨在重点区域加强监督管理,有针对性的进行管控,有效改善空气质量.

我国针对VOCs开展了大量研究,研究地点集中在京津冀^[9-11]、长三角^[12-14]、珠三角^[15-17]和成

收稿日期: 2021-11-08; 修订日期: 2022-01-07

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0107-20, DQGG202119)

作者简介: 秦涛(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境空气挥发性有机物的污染特征及健康风险评估, E-mail: 282570210@qq.com

* 通信作者, E-mail: a1163@163.com; gengcm@ceaes.org.cn

渝地区^[18-20], 研究内容主要包括污染特征^[13,19,20], 来源解析^[11-14]和健康风险评估^[12,15,21]. 本研究地点位于我国山东省淄博市, 是文献[8]中提到的重点城市之一, 是典型的重工业城市, 石油化工、建材和医药等行业, 均排放大量 VOCs 物质^[22]. 相关学者也对当地大气污染开展了研究, 王雨燕等^[22]研究了当地重点工业行业 VOCs 的排放特征, 计算出各重点行业的主要排放环节; 吴丽萍等^[23]的研究发现, 该市近地面 O₃ 月变化呈双峰型, 日变化呈单峰型, 白天和夜间分别受区域和局地污染影响较大; Li 等^[24]的研究发现, 其雾、霾期间 PM_{2.5} 浓度比雾、霾前高 76.78%, 燃煤和机动车排放是主要来源. 但对不同 O₃ 污染情况下环境 VOCs 的相关研究较少. 本研究在淄博市城区开展 VOCs 连续监测, 分析不同 O₃ 污染情况下 VOCs 的污染特征、化学反应活性和污染成因, 探讨 VOCs 对大气复合污染的影响, 以期类似重工业城市 O₃ 和 PM_{2.5} 协同治理提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 观测场地与观测时间

本研究选取淄博市的城区监测站点(117.90°E, 36.82°N)开展大气 VOCs 在线监测, 监测时间为 2020 年 7 月 1~31 日. 监测站点东边和北边建有学校和医院, 周边还有大量居住区, 毗邻交通主干道和一条河流, 周边无明显局地排放源, 可以很好地反映一定区域范围内的大气污染状况.

1.2 仪器设备

采用美国热电公司生产的 Thermo Fisher 5900 在线气相色谱分析仪, 系统时间分辨率为 1 h, 采样开始前, 采样泵用样品气吹扫采样管线 2 min, 此时富集管冷却至 30℃, 随后开始采样. 采样时, 环境空气进入吸附管, 至富集管内通过 500 mL 气体后停止, 经除水后进入富集管冲洗并加热, 随后管中吸附的物质被蒸发吹进气相色谱仪(GC)中的毛细色谱柱进行分离, 最后进入火焰离子化检测器(FID)进行检测, 将检测物质的出峰面积与校准气峰面积比较得到测量结果^[25]. 共检测出烷烃类物质 29 种, 烯烃类 10 种, 炔烃类为乙炔, 芳香烃类 16 种, 共计 56 种 VOCs 物质(实际检测出 57 种, 间-二甲苯和对-二甲苯合称为间/对-二甲苯, 故为 56 种). 气象数据及其他污染物数据由站点内部相应仪器测量, 由市环保局环境自动监测监控系统(<http://60.210.111.130:8002>)获得.

1.3 质量控制与保证

为保证在线监测数据的可靠性, 使用美国林德(Linde)公司的臭氧前体物 PAMS-57 标气分别配制

2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 6×10^{-9} 、 8×10^{-9} 和 10×10^{-9} 体积分数的标气, 在采样前对仪器进行多点标定, 以目标物种的标气浓度为横坐标, 响应峰面积为纵坐标做出该物种的标准曲线, 并保证各物种标准曲线 r^2 在 0.99 以上. 采样开始后每周通一次体积分数为 2×10^{-9} 的标气进行单点校准, 偏差阈值设置为 20%, 即保证 90% 的 VOCs 组分定量结果和理论值之比在 1 ± 0.2 范围内. 空气样品分析完, 手动将所有样品谱图与标准物质谱图进行核对. 其余站点质控要求和其他辅助设施都符合相应规定^[26].

1.4 化学反应活性分析方法

1.4.1 臭氧生成潜势(OFP)

臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)常用来衡量 VOCs 生成 O₃ 的最大能力, 常使用最大增量反应活性系数法(MIR 系数法)^[27]来计算 VOCs 的 OFP, 其计算公式为:

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

式中, OFP 为 VOCs 的臭氧生成潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $[\text{VOCs}]_i$ 为 i 个 VOCs 物种的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为 i 个 VOCs 物种的最大增量反应系数, 数值见文献[28,29].

1.4.2 ·OH 消耗速率(L_{OH})

VOCs 与 ·OH 的反应是 O₃ 生成过程的关键步骤, 而 RO₂ 是产生 O₃ 的关键中间物, 通常用 ·OH 消耗速率(·OH radical loss rate, L_{OH})来评估不同 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献. 计算公式为:

$$L_{\text{OH}} = [\text{VOCs}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (2)$$

式中, L_{OH} 为 VOCs 的 ·OH 消耗速率, s^{-1} ; $[\text{VOCs}]_i$ 为物质 i 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; K_i^{OH} 为物质 i 与 ·OH 的反应速率常数, $\text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 由文献[30]获得.

1.4.3 二次有机气溶胶生成潜势(SOA_p)

二次有机气溶胶(SOA)是人为源和自然源排放的 VOCs 在大气中经过氧化等反应生成的微粒, 常采用气溶胶生成系数法(FAC)^[31,32]估算其二次有机气溶胶生成潜势(secondary organic aerosols formation potential, SOA_p), 计算公式为:

$$\text{SOA}_p = [\text{VOCs}_i / (1 - F_{\text{VOCr}})] \times \text{FAC} \quad (3)$$

式中, SOA_p 为 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; VOCs _{i} 为环境空气中 VOCs 的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; F_{VOCr} 为 VOCs 物种参与反应的分数, %; FAC 为 SOA 的生成系数, %, 其中 F_{VOCr} 与 FAC 由烟雾箱实验获得, 数值见文献[31~34].

1.5 烟雾产量模型(SPM)

烟雾产量模型(smog production model, SPM)广

泛应用于 O_3 敏感性的判断^[35,36],此概念最早由 Johnson^[37] 提出,Blanchard 等^[38] 之后对其进行了改进,提高了 O_3 敏感性预测的准确性,其是一种基于观测的模型(observation-based model, OBM),使用一系列半经验公式来计算光化学反应的程度,反应程度 $E(t)$ 计算公式为:

$$E(t) = \frac{SP(t)}{SP_{\max}} = \frac{O_3(t) + DO_3(t) - O_3(0) + NO(i) - NO(t)}{\beta[NO_x(i)]^\alpha} \quad (4)$$

式中,SP 为光化学烟雾产量; $O_3(t)$ 和 $NO(t)$ 分别为 t 时刻 O_3 和 NO 的体积分数; $DO_3(t)$ 为 t 时刻 O_3 的累积沉降损失,具体估算方式见文献^[38]; $O_3(0)$ 为环境 O_3 的背景体积分数,取 40×10^{-9} ^[35]; $NO(i)$ 和 $NO_x(i)$ 分别为 NO 和 NO_x 输入量,具体的计算方法见文献^[38]; α 和 β 为经验参数,分别取 $2/3$ 和 19 ^[38]; 所有物种均采用体积分数表示, $\times 10^{-9}$.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染特征

2.1.1 VOCs 组成特征

环境空气质量标准^[39]中规定, O_3 日最大 8 h 均值($O_{3-8h-\max}$)二级浓度限值为 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,超过此值即为 O_3 轻度污染. 依此判断监测期间污染日共有 16 d,清洁日共有 15 d, $\rho(O_3)$ 小时均值分别为 $(119.4 \pm 81.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(84.2 \pm 37.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

如图 1 所示,污染日 $\rho(\text{TVOC})$ 小时均值为 $(50.6 \pm 28.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃占比最大(67.1%),其次是芳香烃(17.8%)和烯烃(11.4%),炔烃占比最小(3.7%). 清洁日 $\rho(\text{TVOC})$ 小时均值为 $(38.2 \pm 24.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃占比最大(67.8%),其次是芳香烃(14.2%)和烯烃(13.6%),炔烃占比最小(4.4%). 污染日相较清洁日的 $\rho(\text{TVOC})$ 均值增长了 32.5%,各组分贡献率均为:烷烃 > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃,两者之间的烷烃和炔烃占比相差小于 1%,较为接近,芳香烃和烯烃有一定差别,污染日的芳香烃贡献率高于清洁日.

如图 2 所示,污染日排名前 10 的 VOCs 物种浓度之和高于清洁日,优势物种贡献率之和分别为 69.2% 和 63.7%. 两者优势物种大体一致,主要为烷烃类物质,仅有苯和乙烯两个物种不同. 甘浩等^[40] 此前对淄博市化工园区的研究也表明烷烃在 VOCs 各组分中占比最高,说明烷烃对当地 VOCs 浓度有很大的贡献. 任义君等^[41] 在郑州的研究也表明,污染日和非污染日的主要物种均包含乙烷、丙

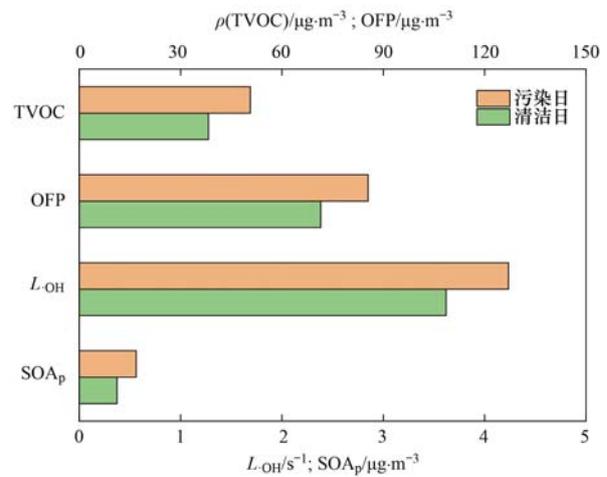


图 1 污染日和清洁日 VOCs 的浓度、OFP、 L_{OH} 和 SOA_p
Fig. 1 VOCs concentration, OFP, L_{OH} , and SOA_p during the polluted and non-polluted period

烷、乙炔、乙烯、甲苯、异丁烷和正丁烷等物种,与本研究的结果基本一致.

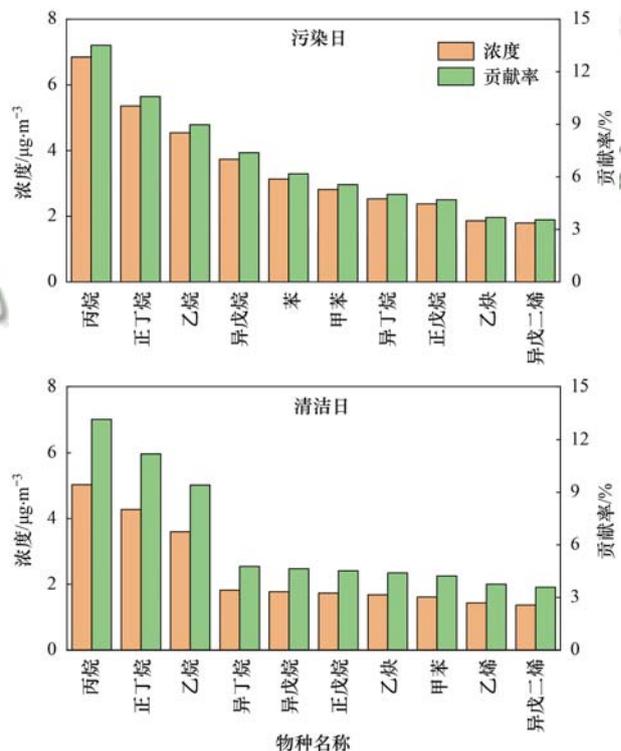


图 2 污染日和清洁日 VOCs 排名前 10 物种浓度及贡献率
Fig. 2 Concentration and contribution of the top ten VOCs species during the polluted and non-polluted period

2.1.2 VOCs 日变化特征

图 3(a)~3(i) 为气象参数及主要污染物日变化情况,可以看出,TVOC 的日变化趋势与烷烃和芳香烃较为一致,两种组分对 TVOC 的贡献率之和超过了 80%,对 TVOC 日变化趋势有较高影响. 污染日的 TVOC 和 NO_x 在各小时的浓度均值大多高于清洁日,TVOC 和 NO_x 的浓度在污染日和清洁日大致都呈现夜间高、白天低的日变化趋势,这是夜间光

化学作用减弱、边界层较低、稀释或者扩散过程减缓导致污染物积累的影响^[42], 白天风速较大, 温度较高, 污染物被稀释及光化学反应所消耗^[13]. 污染日和清洁日 O₃ 浓度变化则呈现出白天高, 夜间低的变化趋势, 均表现为单峰型结构, 峰值出现在 13:00

~15:00 左右, 污染日白天的 O₃ 浓度较清洁日明显偏高, 日变化幅度较大. 日出后, O₃ 浓度升高, 同一时刻 TVOC 和 NO_x 浓度下降, 这主要是白天太阳的高辐射和温度上升导致光化学反应加剧造成的, 之后随着太阳辐射减弱及温度下降又逐渐降低^[43].

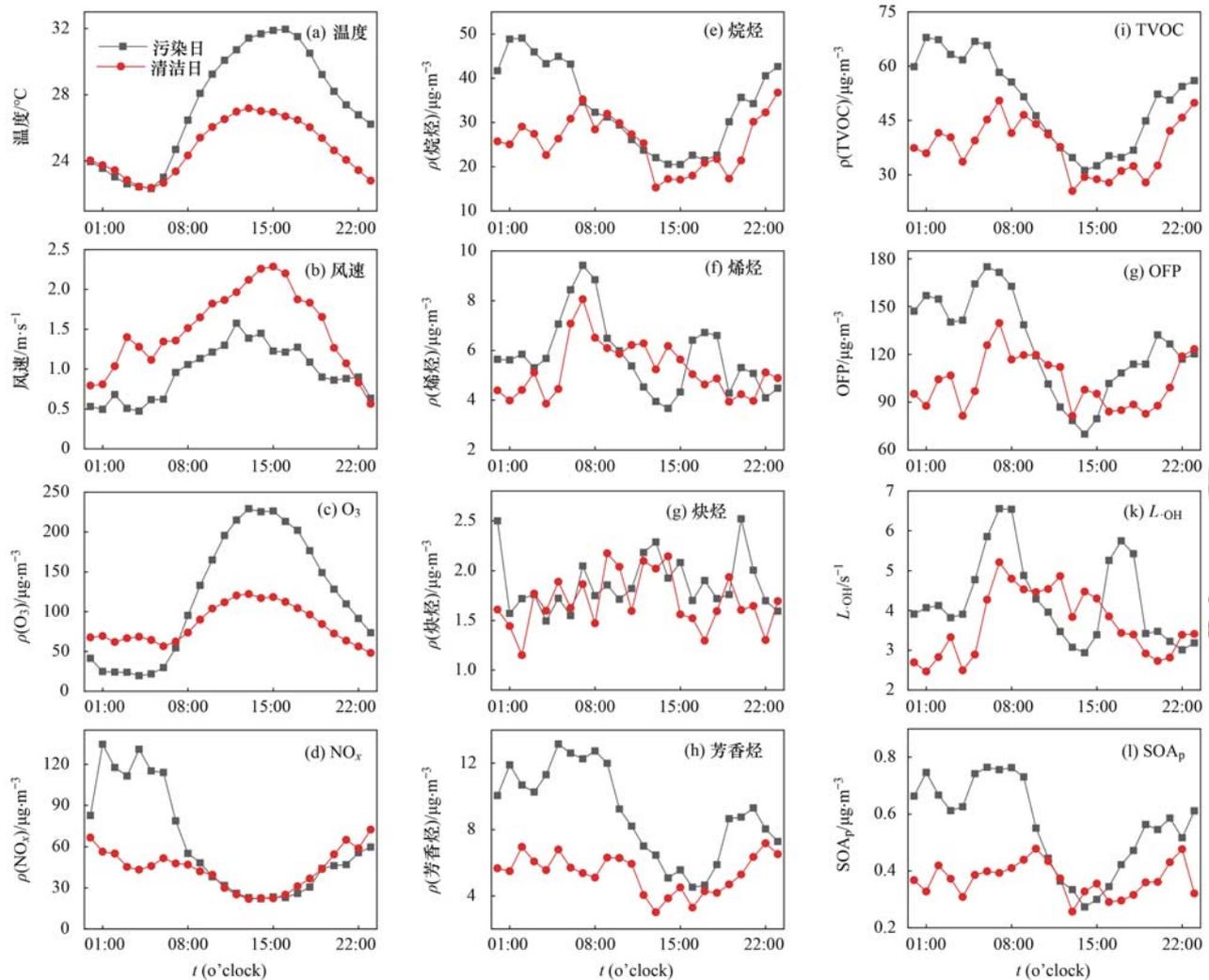


图3 污染日和清洁日气象参数及主要污染物日变化

Fig. 3 Diurnal variation in meteorological parameters and major pollutants during the polluted and non-polluted period

2.2 VOCs 的化学反应活性分析

VOCs 各组分浓度和化学反应活性差异较大, 对 O₃ 生成有着不同的影响^[44]. L_{OH} 和 OFP 都可以计算出某一地区 VOCs 的臭氧生成能力, 但前者仅考虑到单个 VOC 物种与·OH 的反应速率, 后者综合考虑了后续反应, 二者综合比较, 可以更好地判断对臭氧生成贡献较大的 VOCs 物种. SOA 是城市 PM_{2.5} 的重要组成部分^[45,46], 结合文献^[31~34], 该研究共有 27 种 VOCs 可计算 SOA_p, 其中烷烃类 VOCs 11 种, 烯烃类 1 种(异戊二烯), 芳香烃类 15 种.

2.2.1 化学反应活性水平

如图 1 和图 4 所示, 污染日和清洁日的 OFP 值分别为 (85.5 ± 42.4) μg·m⁻³ 和 (71.5 ± 41.8)

μg·m⁻³, 低于同样重工业发达的天津市^[10] (123.9 μg·m⁻³), 二者 VOCs 各组分贡献率均为: 烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃; L_{OH} 值分别为 (4.2 ± 2.3) s⁻¹ 和 (3.6 ± 2.2) s⁻¹, 二者 VOCs 各组分贡献率均为: 烯烃 > 烷烃 > 芳香烃 > 炔烃. 从各类 VOCs 组分数值来看, 污染日各类 VOCs 组分的 OFP 和 L_{OH} 也均高于清洁日, 从各组分对 OFP 和 L_{OH} 的贡献率来看, 污染日烷烃和芳香烃高于清洁日, 炔烃相差不大, 而烯烃低于清洁日.

污染日 VOCs 的 SOA_p 约为 (0.56 ± 0.33) μg·m⁻³, 其中芳香烃占比最大 (79.3%), 其次是烯烃 (10.7%) 和烷烃 (10.0%), 和天津市^[10] (0.57 μg·m⁻³) 水平相当; 清洁日为 (0.37 ±

0.26) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 贡献率依次为芳香烃 (75.1%)、烷烃 (12.7%) 和烯烃 (12.2%), 和重庆市夏季郊区 (0.36 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 接近^[18]. 污染日 VOCs 的 SOA_p 比清洁日高出了 51.4%, 其中芳香烃升高幅度最大, 高出了 59.2%, 其次是烯烃和烷烃, 可见芳香烃类是对 SOA 形成贡献最大的 VOCs 物种.

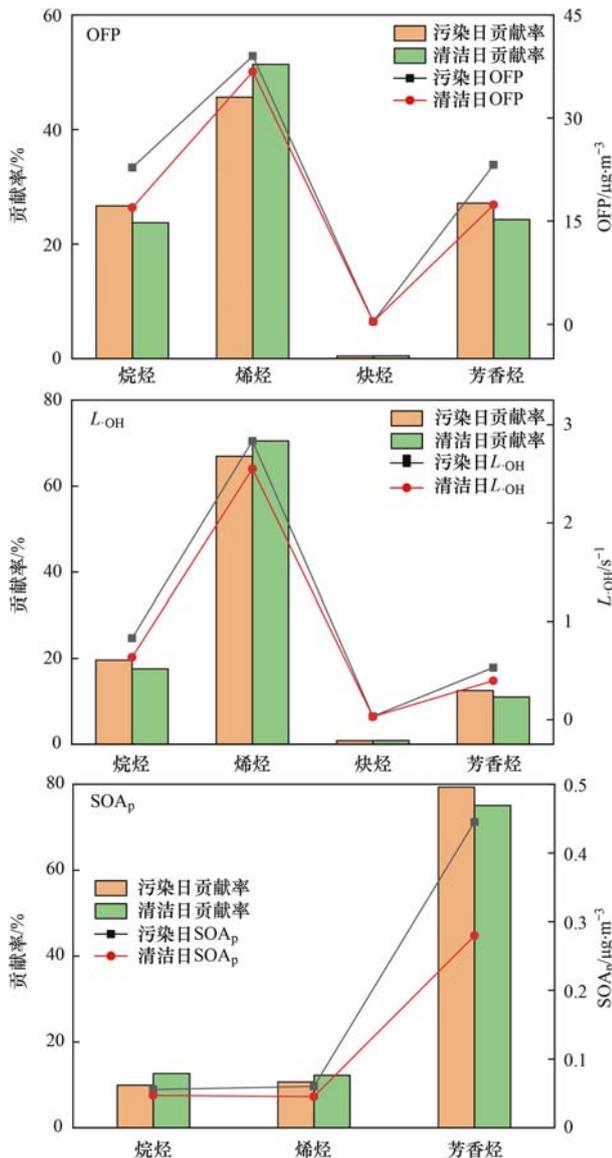


图4 VOCs 各组分 OFP、 L_{OH} 和 SOA_p 及贡献率

Fig. 4 OFP, L_{OH} , and SOA_p of each VOCs category and their contribution

2.2.2 化学反应活性日变化

如图 3(g) 所示, 污染日和清洁日 VOCs 的 OFP 呈现出夜间高白天低的变化特征, 和 TVOC 的浓度日变化基本一致 [图 3(i)]. 图 3(g) 和 3(k) 显示, 污染日的 OFP 和 L_{OH} 在早高峰时期 (06:00 ~ 09:00) 都有一个明显的上升趋势, 此时 ρ (TVOC) 受交通排放影响导致浓度升高. 污染日 L_{OH} 在晚高峰

时期 (16:00 ~ 18:00) 也有一个明显的上升, 这是由于此时较高的温度、 O_3 混合比和强太阳辐射促进了 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率^[13]. 图 3(1) 和 3(i) 显示, 污染日 VOCs 的 SOA_p 日变化特征也和 TVOC 浓度日变化基本一致, 大致呈现夜间高白天低的变化特征.

2.2.3 优势贡献物种

表 1 为污染日和清洁日 VOCs 对 OFP 和 L_{OH} 贡献排名前 10 物种及其贡献率, 从物质种类上看, 污染日和清洁日的优势物种基本一致, 且多为烯烃和芳香烃类物质. 从贡献率来看, 优势物种在污染日和清洁日对 OFP 贡献率之和分别是 68.4% 和 68.5%, 对 L_{OH} 贡献率之和分别是 75.2% 和 74.7%, 相差不大. 总体来看, 污染日和清洁日烯烃对浓度的贡献率分别为 11.4% 和 13.6%, 却分别贡献了 OFP 的 45.7% 和 51.4%, L_{OH} 的 66.9% 和 70.5% (如图 4), 这是因为较活泼的烯烃和芳香烃更易参与光化学反应^[47]. 当地夏季 VOCs 的 OFP 和 L_{OH} 主要由烯烃所贡献, 这和其他地区^[48,49] 的研究结果是一致的. 因此, 防治其臭氧污染, 应重点关注此类物质的管控. 从单个 VOCs 物种看, 污染日和清洁日对 SOA_p 贡献最高的物质均为甲苯, 分别占比 31.1% 和 26.1%, 该物质主要来源于交通排放和化工厂的溶剂挥发^[11], 贡献高的还有苯、异戊二烯和间/对-二甲苯等物质, Zhang 等^[49] 的研究提出这些化合物是中国城市中形成 SOA 较高的物种. 因此控制城市 SOA 的生成, 应重点关注芳香烃类物质的排放.

2.3 污染成因分析

2.3.1 气象因素的影响

污染日和清洁日主要污染物浓度及气象参数情况如表 2 所示, 结果显示, 污染日温度要高于清洁日, 太阳辐射较强, 这有利于光化学反应的进行, 导致 O_3 浓度较高, 有研究也表明当温度在一定范围内时与 O_3 浓度大致呈正相关关系^[43,50]. 图 5 中显示了污染日和清洁日的风向风速, 二者风向大体一致, 污染日的风速要低于清洁日, 不利于污染物的扩散^[9], 使得污染日的各项污染物小时平均浓度均高于清洁日.

图 6 给出了温度和相对湿度与 TVOC、 NO_x 和 O_3 浓度之间的相互关系. 可以看出, 当温度为 19 ~ 27°C, 相对湿度为 71% ~ 95% 时, TVOC 和 NO_x 浓度较高; 当温度为 26 ~ 34°C, 相对湿度为 40% ~ 75% 时, O_3 浓度较高. 由图 3(c)、3(d) 和 3(i) 可知, TVOC、 NO_x 和 O_3 浓度呈现明显的日变化特征, 污染日白天温度高于 27°C, 清洁日则在 27°C 左右, 使

表 1 污染日和清洁日对 OFP 和 L_{OH} 贡献排名前 10 物种¹⁾
Table 1 Top ten species that contribute to OFP and L_{OH} during the polluted and non-polluted period

时间	物种	OFP 贡献率/%	L _{OH} 贡献率/%	浓度贡献率/%
污染日	异戊二烯	14.9	37.5	3.6
	乙烯	11.6	7.4	3.5
	丙烯	9.7	10.7	2.4
	甲苯	7.7	2.4	5.6
	正丁烷	5.2	3.1	10.6
	间/对-二甲苯	4.6	2.2	1.4
	1,2,4-三甲苯	4.4	—	1.0
	异戊烷	4.1	2.7	7.4
	反-2-戊烯	3.5	3.9	0.6
	异丁烷	2.7	—	5.0
	顺-2-戊烯	—	2.9	0.4
	丙烷	—	2.5	13.5
	清洁日	异戊二烯	13.6	33.4
乙烯		11.1	6.9	3.7
反-2-戊烯		9.7	10.4	1.7
丙烯		8.6	9.2	2.3
1,2,4-三甲苯		5.9	2.4	1.4
甲苯		5.3	—	4.2
正丁烷		5.0	2.9	11.2
间/对-二甲苯		4.0	—	1.3
顺-2-戊烯		3.1	3.3	0.6
异丁烷		2.3	—	4.8
丙烷		—	2.1	13.2
顺-2-丁烯		—	2.1	0.3
反-2-丁烯		—	1.9	0.3

1) “—”表示该物质非排名前 10 物种

表 2 污染日和清洁日的主要污染物和气象参数¹⁾

Table 2 Main pollutants and meteorological parameters during the polluted and non-polluted period

污染物/气象参数	污染日	清洁日
温度/°C	19.3 ~ 34.8 (27.4)	19 ~ 33.2 (24.8)
相对湿度/%	41 ~ 94 (73.4)	40 ~ 95 (79.0)
风速/m·s ⁻¹	0.1 ~ 4 (1.0)	0.1 ~ 5.4 (1.5)
$\rho(O_3)/\mu g \cdot m^{-3}$	6 ~ 303 (119.4)	6 ~ 187 (84.2)
$\rho(NO_x)/\mu g \cdot m^{-3}$	12 ~ 502 (62.0)	10 ~ 280 (43.4)
$\rho(TVOC)/\mu g \cdot m^{-3}$	13.7 ~ 156.1 (50.6)	13.2 ~ 157.4 (38.2)

1) 括号内表示气象参数小时均值或污染物小时浓度均值

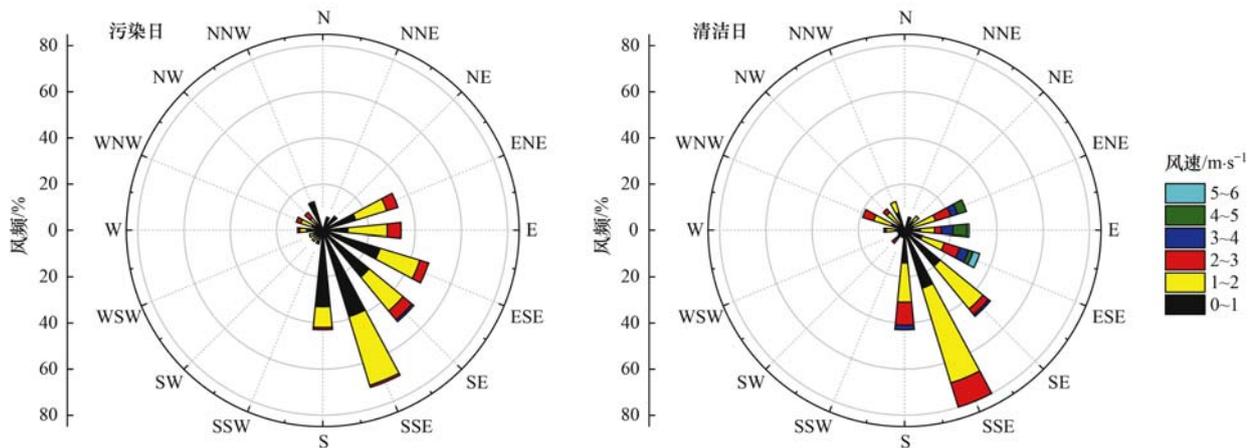
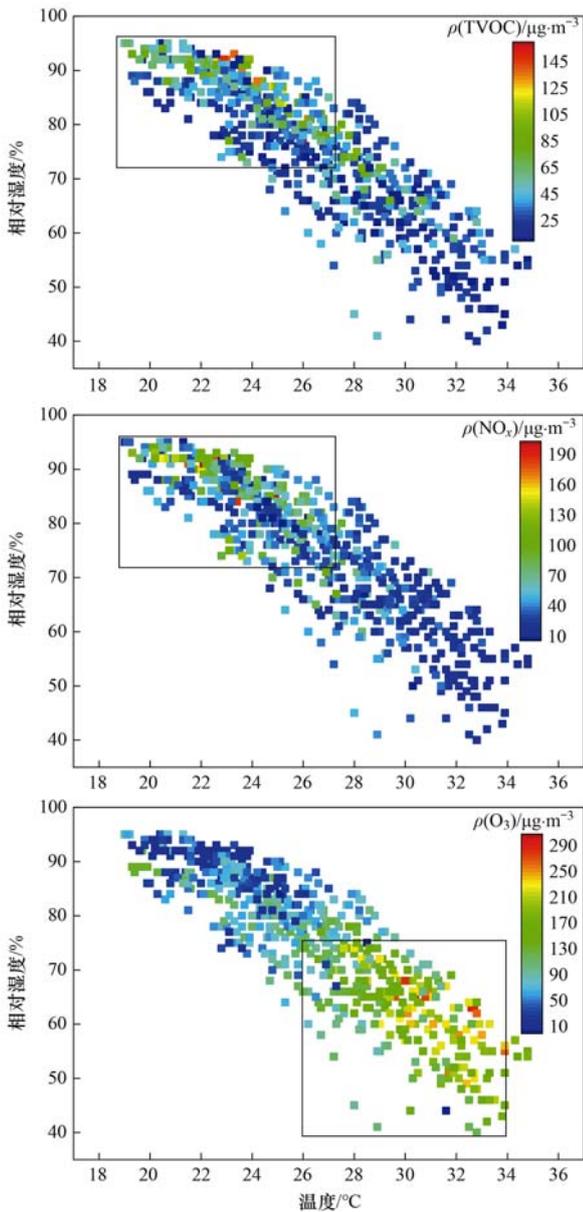


图 5 污染日和清洁日风玫瑰图

Fig. 5 Wind rose diagram during the polluted and non-polluted period



黑框表示浓度较高区域

图 6 温度、相对湿度和各污染物的相互关系

Fig. 6 Relationship between temperature, relative humidity, and pollutants

得污染日白天 O_3 浓度比清洁日高, TVOC 和 NO_x 浓度在白天下降.

2.3.2 O_3 生成敏感性分析

VOCs/ NO_x 通常用于对臭氧生成敏感性的简单判断方法^[51], 一般认为臭氧敏感区属性诊断的临界值为 8^[52], 当 VOCs/ NO_x (VOCs 使用含碳体积分数, NO_x 使用体积分数) 比值小于 4 时, O_3 形成受 VOCs 的控制, 大于 15 时, 受 NO_x 的控制, 比值在 4~15 之间属于过渡区, 减少 VOCs 和 NO_x 对 O_3 控制都有效^[35]. 为了尽可能真实反映 O_3 光化学反应的敏感性, 选取光化学反应较强时刻 (08:00~16:00) 的 VOCs/ NO_x 比值^[53]. 如图 7 所示, 污染日和清洁日的比值大多都小于 8, 说明 O_3 形成主要受 VOCs 控制, 这和其他城市地区的研究结果一致^[17,54]. 对比污染日和清洁日 VOCs/ NO_x 比值, 小于 4 的比例较为接近, 分别为 57.7% 和 62.4%, 清洁日要略大一些, 其余比值均处于 4~15 之间的过渡区, 说明污染日和清洁日 O_3 敏感性均处于 VOCs 控制区和过渡区.

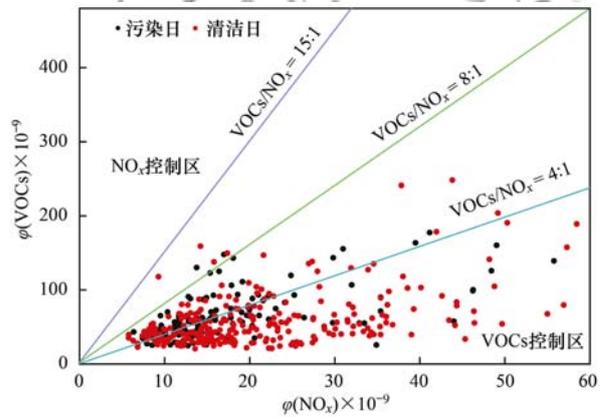


图 7 污染日和清洁日 VOCs/ NO_x 比值

Fig. 7 VOCs/ NO_x ratios during the polluted and non-polluted period

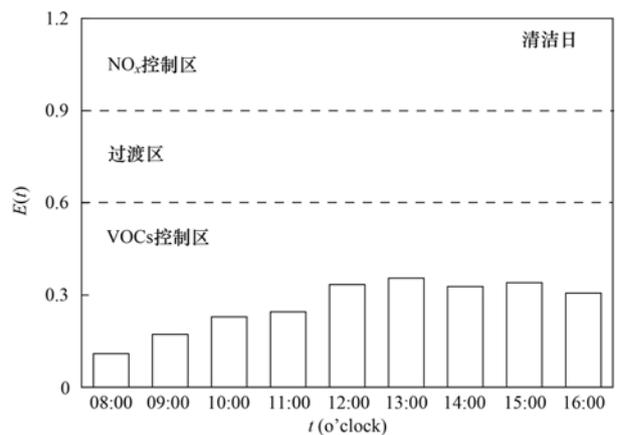
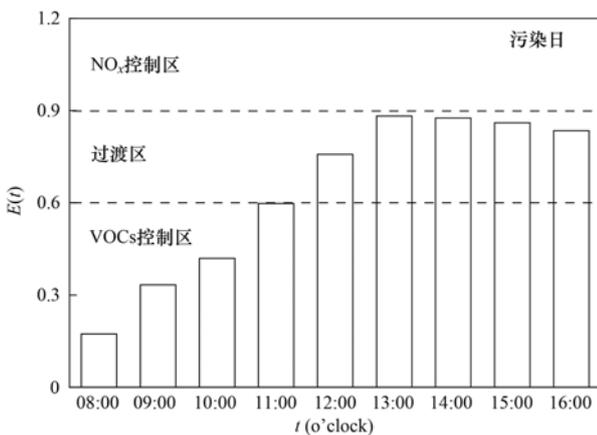


图 8 污染日和清洁日 $E(t)$ 值

Fig. 8 The $E(t)$ during the polluted and non-polluted period

上述 VOCs/NO_x 比值法存在一定局限性,其经验临界值可能不适合本地区,且没有考虑污染物的区域迁移,因此一般与 SPM 进行互补分析^[35]. 根据 SPM 计算出的反应程度 $E(t)$ 值,可将臭氧敏感性分为 3 种类型: $E(t) < 0.6$ 时表示 VOCs 控制, $E(t) > 0.9$ 表示 NO_x 控制, $0.6 < E(t) < 0.9$ 表示过渡控制区域^[55]. 图 8 为污染日和清洁日 08:00 ~ 16:00 的 $E(t)$ 值,结果与 VOCs/NO_x 比值法略有不同,污染日 08:00 ~ 11:00 的反应程度 $E(t) < 0.6$, 12:00 ~ 16:00 为 $0.6 < E(t) < 0.9$,说明污染日的臭氧敏感性呈现出 VOCs 控制区和过渡区交替的态势,清洁日 08:00 ~ 16:00 反应程度 $E(t) < 0.6$,臭氧敏感性均处于 VOCs 控制区. 因此,对 O₃ 污染的管控,除了要重视 VOCs,也要关注 NO_x 的排放情况,进行二者的协同治理.

3 结论

(1) 污染日较清洁日 ρ (TVOC) 小时均值高出了 32.5%, 分别为 $(50.6 \pm 28.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(38.2 \pm 24.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 各组分贡献率均为: 烷烃 > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃, 污染日的芳香烃贡献率高于清洁日, 优势物种基本一致, 多为烷烃类. 污染日和清洁日 TVOC 浓度日变化均呈夜间高白天低的变化趋势, 烷烃和芳香烃影响较大; O₃ 浓度则呈现相反的夜间低白天高的趋势.

(2) 污染日 VOCs 的 OFP 和 L_{OH} 均高于清洁日, 各组分对 OFP 和 L_{OH} 贡献率均为烯烃最高. 污染日和清洁日 VOCs 的 SOA_p 均为芳香烃类的贡献最大, 前者的 SOA_p 比后者高 51.4%, 其中升幅最大的为芳香烃. 污染日 OFP 呈夜间高白天低的日变化趋势, OFP 在早高峰、 L_{OH} 在早晚高峰均出现明显上升趋势, 污染日 SOA_p 日变化特征与 VOCs 保持一致. VOCs 的 OFP 和 L_{OH} 优势物种多为活性较强的烯烃和芳香烃类物质, 对 SOA_p 贡献较高的物种多为芳香烃, 烯烃和芳香烃类是对 O₃ 和 SOA 形成影响最大的 VOCs 物种, 应重点关注.

(3) 温度、相对湿度和风速对 TVOC、NO_x 和 O₃ 的浓度有一定影响. 通过 VOCs/NO_x 值判断污染日和清洁日 O₃ 敏感性均处于 VOCs 控制区和过渡区, 而 SPM 分析污染日 08:00 ~ 16:00 期间处于 VOCs 控制区和过渡区交替的态势, 清洁日则都处于 VOCs 控制区, O₃ 的管控可以关注 VOCs 和 NO_x 的协同治理.

参考文献:

[1] 姜华, 常宏咪. 我国臭氧污染形势分析及成因初探[J]. 环境科学研究, 2021, 34(7): 1576-1582.

- Jiang H, Chang H M. Analysis of China's ozone pollution situation, preliminary investigation of causes and prevention and control recommendations [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(7): 1576-1582.
- [2] 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.
- [3] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [4] Wang Y Y, Du H Y, Xu Y Q, et al. Temporal and spatial variation relationship and influence factors on surface urban heat island and ozone pollution in the Yangtze River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 631-632: 921-933.
- [5] An J L, Shi Y Z, Wang J X, et al. Temporal variations of O₃ and NO_x in the urban background atmosphere of Nanjing, East China [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 71(2): 224-234.
- [6] Bari M A, Kindziński 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.
- [7] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [8] 生态环境部. 2020 年挥发性有机物治理攻坚方案 [R]. 北京: 生态环境部, 2020.
- [9] Wu S, Tang G Q, Wang Y H, et al. Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain [J]. Atmospheric Research, 2020, 240, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104930.
- [10] 高璟璐, 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.
- [11] Yuan B, Shao M, Lu S H, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(15): 1919-1926.
- [12] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估 [J]. 环境科学, 2017, 38(1): 1-12.
- Zhang Y X, An J L, Lin X, et al. Source apportionment of volatile organic compounds and health assessment of benzene series in northern suburb of Nanjing in winter [J]. Environmental Science, 2017, 38(1): 1-12.
- [13] Huang W W, Zhao Q Y, Liu Q, et al. Assessment of atmospheric photochemical reactivity in the Yangtze River Delta using a photochemical box model [J]. Atmospheric Research, 2020, 245, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105088.
- [14] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(38): 5005-5014.
- [15] Zhang Z J, Yan X Y, Gao F L, et al. Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2018, 238: 452-461.
- [16] Wu F K, Yu Y, Sun J, et al. Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong province, China

- [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [17] Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al.* An analysis of the impacts of VOCs and NO_x on the ozone formation in Guangzhou [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2014, **14**: 18849-18877.
- [18] 刘芮伶, 李礼, 余家燕, 等. 重庆市夏秋季 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(8): 1193-1200.
Liu R L, Li L, Yu J Y, *et al.* Estimation of the formation potential of ozone and secondary organic aerosols in summer and autumn in Chongqing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(8): 1193-1200.
- [19] 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.
- [20] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 宜宾市冬季挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(6): 1020-1025.
Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Pollution characteristics and source apportionments of volatile organic compounds in Yibin city in winter [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(6): 1020-1025.
- [21] 王楚涵, 张鑫, 吴鸣, 等. 沈阳市郊区环境空气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(12): 2771-2784.
Wang C H, Zhang X, Wu M, *et al.* Pollution characterization and source analyses of carbonyls in the ambient air in a suburban area of Shenyang [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(12): 2771-2784.
- [22] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1078-1084.
Wang Y Y, Wang X Y, Du M, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds from typical industries in Zibo [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1078-1084.
- [23] 吴丽萍, 李梦辉, 张向炎, 等. 淄博市 2016-2019 年近地面大气臭氧时空分布特征[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(5): 1044-1052.
Wu L P, Li M H, Zhang X Y, *et al.* Spatial-temporal characteristics of ground ozone in Zibo city from 2016 to 2019 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(5): 1044-1052.
- [24] Li M H, Wu L P, Zhang X Y, *et al.* Comparison of PM_{2.5} chemical compositions during haze and non-haze days in a heavy industrial city in North China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020, **20**(9): 1950-1960.
- [25] 李思远. 大气及废气中挥发性有机物在线快速监测与应用研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
- [26] HJ 1010-2018, 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法[S].
- [27] Carter W P L. Reactivity estimates for selected consumer product compounds [R]. California: California Air Resources Board, 2008.
- [28] Zhang Y N, Xue L K, Carter W P L, *et al.* Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2021, doi: 10.5194/acp-2021-44.
- [29] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California: California Air Resources Board, 2010.
- [30] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [31] Grosjean D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [32] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [33] Martín-Reviejo M, Wirtz K. Is benzene a precursor for secondary organic aerosol? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(4): 1045-1054.
- [34] Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, *et al.* Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, **32**(18), doi: 10.1029/2005GL023637.
- [35] 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.
- [36] Han L X, Chen L H, Li K W, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) during ozone polluted days in Hangzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2019, **10**(12), doi: 10.3390/atmos10120780.
- [37] Johnson G M. A simple model for predicting the ozone concentration of ambient air [A]. In: *Proceedings of the Eighth International Clean Air Conference* [C]. Holroyd Centre, Clean Air Society of Australia and New Zealand, 1984. 715-731.
- [38] Blanchard C L, Lurmann F W, Roth P M, *et al.* The use of ambient data to corroborate analyses of ozone control strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(3): 369-381.
- [39] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [40] 甘浩, 徐勃, 张向炎, 等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(1): 20-29.
Gan H, Xu B, Zhang X Y, *et al.* Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(1): 20-29.
- [41] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2577-2585.
Ren Y J, Ma S L, Wang S W, *et al.* Ambient VOCs characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of air pollution in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2577-2585.
- [42] Baudic A, Gros V, Sauvage S, *et al.* Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(18): 11961-11989.
- [43] Zhang L, Zhao T L, Gong S L, *et al.* Updated emission inventories of power plants in simulating air quality during haze periods over East China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(3): 2065-2079.
- [44] 李琦, 桂丽, 刘明, 等. 西安人为源 VOCs 排放特征及其对 O₃ 和 SOA 生成潜势的影响[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(2): 253-262.
Li Q, Gui L, Liu M, *et al.* Emission characteristics of anthropogenic VOCs in Xi'an city and its contribution to ozone

- formation potential and secondary organic aerosols formation potential[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(2): 253-262.
- [45] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [46] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [47] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋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**(6): 2565-2576.
- Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [48] 刘营营, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸大气 VOCs 污染特征及其在 O₃ 生成中的作用[J]. *环境化学*, 2020, **39**(11): 3101-3110.
- Liu Y Y, Wang L T, Qi M Y, *et al.* Characteristics of atmospheric VOCs and their role in O₃ generation in Handan[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(11): 3101-3110.
- [49] Zhang G Q, Wang N, Jiang X J, *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the area adjacent to a petroleum refinery in Jinan, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(4): 944-950.
- [50] Xiong Y, Du K. Source-resolved attribution of ground-level ozone formation potential from VOC emissions in Metropolitan Vancouver, BC[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **721**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137698.
- [51] Seinfeld J H. Urban air pollution: state of the science[J]. *Science*, 1989, **243**(4892): 745-752.
- [52] National Research Council, Division on Earth and Life Studies, Environment and Resources Commission on Geosciences, *et al.* Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution[M]. Washington: National Academies Press, 1991.
- [53] 李凯, 刘敏, 梅如波. 泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3539-3546.
- Li K, Liu M, Mei R B. Pollution characteristics and sensitivity analysis of atmospheric ozone in Taian city[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3539-3546.
- [54] Jia C H, Mao X X, Huang T, *et al.* Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **169**: 225-236.
- [55] Blanchard C L, Stoeckenius T. Ozone response to precursor controls: comparison of data analysis methods with the predictions of photochemical air quality simulation models[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(7): 1203-1215.



CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i>	(3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i>	(3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i>	(3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i>	(3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i>	(3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i>	(3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i>	(3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i>	(3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i>	(3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i>	(3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i>	(3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i>	(4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i>	(4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i>	(4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i>	(4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i>	(4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i>	(4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i>	(4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i>	(4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water; A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i>	(4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i>	(4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i>	(4127)
Treatment Effect of Comcob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i>	(4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i>	(4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shayu County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i>	(4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i>	(4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i>	(4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i>	(4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i>	(4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i>	(4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i>	(4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i>	(4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i>	(4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i>	(4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i>	(4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i>	(4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i>	(4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i>	(4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i>	(4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i>	(4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qiu, ZHANG Yun, <i>et al.</i>	(4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i>	(4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i>	(4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i>	(4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i>	(4402)