

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

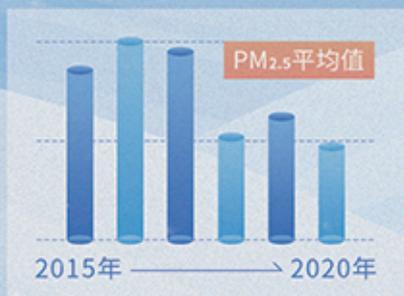
环境科学

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 胡愈忻, 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, 熊雨媛, 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)

大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源

朱轲欣¹, 刘立忠^{1*}, 刘焕武², 罗静期¹, 高冉冉¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安市环境监测站, 西安 710119)

摘要: 为了解大连市环境空气挥发性有机物(VOCs)污染特征及来源,基于2020年6~8月高时间分辨率VOCs在线观测数据,对大连市大气VOCs的浓度水平、组成特征、反应活性及来源情况进行了分析。结果表明 φ (VOCs)的平均值为 $(10.21 \pm 5.71) \times 10^{-9}$,其中烷烃占比为66.35%,烯烃为11.89%,炔烃为7.75%,芳香烃为14.01%。VOCs和NO_x呈现夜间高,白天低的特征,而O₃变化趋势相反。综合考虑物种活性,确定甲苯、乙烯、间/对-二甲苯、1-己烯、正丁烷、异戊烷、正戊烷和异戊二烯是影响大连市大气VOCs的关键物种,优先控制烯烃和芳香烃类化合物的排放是改善大连市夏季O₃污染的关键。PMF源解析结果显示交通源(26.38%)、燃烧源(22.75%)、工业排放源(17.09%)、溶剂使用源(14.59%)、天然源(11.72%)和其他(7.47%)为监测期间VOCs的主要来源,交通源和燃烧源排放是大连市夏季O₃防控的重点污染源。

关键词: 大连; 挥发性有机物(VOCs); 污染特征; 化学活性; 正交矩阵因子模型(PMF)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-3944-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.202110235

Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian

ZHU Ke-xin¹, LIU Li-zhong^{1*}, LIU Huan-wu², LUO Jing-qi¹, GAO Ran-ran¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Environmental Monitoring Station, Xi'an 710119, China)

Abstract: To investigate the characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in Dalian, the concentration level, composition characteristics, reaction activity, and source apportionment of atmospheric VOCs in Dalian were analyzed based on high-resolution online observation VOCs data from June to August 2020. The results showed that the average φ (VOCs) was $(10.21 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, in which alkanes accounted for 66.35%, alkenes for 11.89%, alkynes for 7.75%, and aromatics for 14.01%. VOCs and NO_x were high at night and low during the day, whereas the change trend of O₃ was opposite. Considering the species activity, it was determined that toluene, ethylene, *m/p*-xylene, 1-hexene, *n*-butane, isopentane, *n*-pentane, and isoprene were the key species affecting atmospheric VOCs in Dalian. Priority control of olefin and aromatic hydrocarbon emissions is the key to improve O₃ pollution in summer in Dalian. By applying the positive matrix factorization (PMF) model, six major VOCs sources were extracted, namely traffic sources (26.38%), combustion sources (22.75%), industrial emission sources (17.09%), solvent usage sources (14.59%), natural sources (11.72%), and others (7.47%). The emissions of traffic sources and combustion sources are the key pollution sources for O₃ prevention and control in Dalian in summer.

Key words: Dalian; volatile organic compounds (VOCs); characteristics; chemical activity; positive matrix factorization (PMF)

近年来,大气中臭氧(O₃)污染已成为我国最大的环境污染问题之一,对生态环境及人体健康都造成了巨大的影响^[1,2]。过去5年内,我国东部部分地区大气 φ (O₃)每年增长 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9}$ ^[3]。此外,在光化学活跃期城市地区也经常发生严重的O₃污染^[4,5]。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是对流层中一种非常重要的痕量组分,是大气光化学反应的重要参与者,是O₃和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物^[6,7]。环境空气中VOCs种类繁多,来源复杂^[8],研究VOCs的污染特征及来源对于制定有效的大气污染减排策略具有重要意义。

目前我国关于大气VOCs的监测研究主要集中在我国人口密集及工业发达的京津冀地区^[9-11]、长江三角洲^[12,13]和珠江三角洲^[14,15],对于辽东半岛地区的VOCs污染现状研究还略显欠缺。大连市地处辽东半岛最南端,三面环海,位于东经120°58'~123°31'、北纬38°43'~40°10'之间,属暖温带半湿

润大陆性季风气候,是重要的港口、贸易、工业和旅游城市。近年来,由于经济发展的需要,大量石油化工相关产业在此兴建发展,人口和机动车等环境消费因素也逐年递增,VOCs排放量加大,对空气质量产生明显影响。

本研究基于2020年夏季大连市VOCs高时间分辨率观测数据,分析VOCs的浓度水平、组成特征、反应活性及来源情况,以期为大连市VOCs精准减排及环境空气质量改善提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 观测点位与时间

采样点位于辽宁省大连生态环境监测中心4层

收稿日期: 2021-10-30; 修订日期: 2022-01-04

基金项目: 陕西省自然科学基金研究计划项目(2021JM-375)

作者简介: 朱轲欣(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为挥发性有机物来源解析, E-mail: 947150718@qq.com

* 通信作者, E-mail: 375919134@qq.com

楼顶(121.56°E, 38.88°N), 采样高度距地面约 15 m. 该点位毗邻国控点位星海三站, 周边主要为学校、医院和住宅区, 无明显工业污染源排放.

监测时间为 2020 年 6 月 1 日至 8 月 31 日, 除仪器故障或维护等造成的 VOCs 数据缺失外, 共获得 2088 组数据, 数据有效率 94.5%.

1.2 采样及分析方法

采用荷兰 Syntech 公司生产的 GC955 系列在线气相色谱分析系统监测环境空气中的 VOCs. 该系统包括 GC955-611 和 GC955-811 两台分析仪, 其中, GC955-811 为低碳分析仪, 配备低温捕集阱、双色谱柱, 以及 PID 与 FID 双检测器, 用于大气中 C₂ ~ C₅ 烷烃和烯烃的分离与分析; 而 GC955-611 为高碳分析仪, 配备常温捕集阱、双色谱柱, 以及 PID 检测器, 用于 C₆ ~ C₁₂ VOCs 的分离, 时间分辨率 1h. 24h 连续采样, 每天 24 组数据. 用美国 EPA 认可的 PAMS 标准气体对仪器进行校准, 共检出 VOCs 有效物种 50 种, 包括 24 种烷烃、10 种烯烃、乙炔和 15 种芳香烃.

O₃ 和 NO_x 来自中国环境监测总站 (CNEMC) 城市环境空气质量监测网星海三站站点; 气象参数 (气温、相对湿度) 由 LUFFT WS₅₀₀-UMB 型集成式气象参数观测设备测得; 太阳总辐射及 UV 辐射来自荷兰 KIPP&ZONEN 太阳辐射计和紫外辐射计观测设备, 时间分辨率均为 1h. 行星边界层高度数据来源于美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 提供的 GDAS 数据, 数据下载网址为 ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1, 时间分辨率为 3h.

1.3 研究方法

1.3.1 ·OH 消耗速率和臭氧生成潜势

VOCs 能与 ·OH 反应生成过氧自由基 (RO₂), 这是对对流层 O₃ 形成的关键步骤. 通过 ·OH 消耗速率 (·OH loss rate, L_{·OH}) 可以估算 RO₂ 的生成速率, 进而可以用来评估不同 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献. L_{·OH} 的计算公式如式 (1):

$$L_{\cdot\text{OH}} = [\text{VOC}]_i \times k_{\cdot\text{OH}i} \quad (1)$$

式中, L_{·OH} 为某个 VOC 物种 *i* 的 ·OH 消耗速率, s⁻¹; [VOC]_{*i*} 为物种 *i* 的大气浓度, molecule·cm⁻³; k_{·OH*i*} 为物种 *i* 与大气中 ·OH 的反应速率常数, cm³·(molecule·s)⁻¹. 本文 k_{·OH*i*} 取自文献 [16] 的研究.

利用最大增量反应活性系数 (MIR) 衡量 VOCs 的臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP), MIR 方法是在最佳条件下评估 VOCs 物种对 O₃ 生成的贡献. OFP 的计算公式如式 (2):

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (2)$$

式中, OFP_{*i*} 为 VOC 物种 *i* 的 OFP 值; [VOC]_{*i*} 为观测的 VOCs 物种在大气中的质量浓度, μg·m⁻³; MIR_{*i*} 为 VOC 物种 *i* 的最大增量反应活性, g·g⁻¹, 以 O₃/VOCs 计. 本文 MIR 的值采用 Carter^[17] 的研究.

1.3.2 光化学初始浓度的估算

由于 VOCs 从源到受体的传输过程中会经历不同程度的光化学损失, 物种的活性越强, 光化学损失越大, 因此所测得的 VOCs 浓度不适合直接进行源解析. 比值法是最为常用的计算气团光化学龄或 ·OH 暴露量 ([·OH]Δt) 的方法之一, 已经成功用于先前的研究^[18,19]. 常用的烃类化合物有 1,3,5-三甲基苯/乙苯 (TMB/E)、邻-二甲苯/乙苯 (X/E)、邻-二甲苯/苯 (X/B)、甲苯/苯 (T/B) 和丙烯/乙烯 (propene/ethene) 等. 假设 ·OH 的体积分数为常数, 背景反应性 VOCs 可以忽略不计^[20], 可使用式 (3) 和式 (4) 估算源排放的光化学初始浓度:

$$[\text{VOC}_i]_t = [\text{VOC}_i]_0 \times \exp(-k_{\cdot\text{OH}i} [\cdot\text{OH}] \Delta t) \quad (3)$$

$$[\cdot\text{OH}] \Delta t = \frac{1}{k_C - k_B} \times \left[\ln\left(\frac{[\text{C}]_0}{[\text{B}]_0}\right) - \ln\left(\frac{[\text{C}]_t}{[\text{B}]_t}\right) \right] \quad (4)$$

式中, [VOC_{*i*}]_{*t*} 和 [VOC_{*i*}]_{*0*} 为 VOC_{*i*} 的测量值和初始浓度; B 和 C 为活性存在显著差异的两种烃类化合物; k_B 和 k_C 为 ·OH 与 B 和 C 反应的速率常数; [·OH] 为 ·OH 的体积分数, Δt 为从源到受体的反应时间; [C]_{*0*}/[B]_{*0*} 为初始 C 和 B 浓度的比值, [C]_{*t*}/[B]_{*t*} 为时间 *t* 时 C 和 B 浓度的比值.

1.3.3 正交矩阵因子分析 (PMF)

正交矩阵因子分析 (positive matrix factorization, PMF) 是应用最广泛的源解析工具之一^[21]. 本研究采用 EPA PMF5.0 确定环境空气中 VOCs 的排放源. PMF 基于受体点的大量实测数据估算污染源的组成和对环境浓度的贡献, 其不需要预先输入污染源个数及源谱, 因此更加适用于对污染源情况认知不是很清楚的地区, 节省大量人力.

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (5)$$

$$Q = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^m \left[\left(\mathbf{x}_{ij} - \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} \right) \cdot \mathbf{u}_{ij}^{-1} \right]^2 \quad (6)$$

式中, x_{*ij*} 为 *i* 样品中 *j* 组分的浓度; g_{*ik*} 为第 *k* 个源对 *i* 样品的贡献; f_{*kj*} 为第 *k* 个排放源中 *j* 组分的含量; e_{*ij*} 为残差; *p* 为污染源数目. 为降低因子旋转的自由度, PMF 采用非负约束参数, 使目标函数 *Q* 最小, 其中 u_{*ij*} 表示样品 x_{*ij*} 的不确定度.

PMF 模型运行需要提供浓度数据和不确定度数据, 不确定度的计算公式如式 (7) 和式 (8) 所示^[22,23]:

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{EF} \times c)^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (c > \text{MDL}) \quad (7)$$

$$\text{Unc} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (c \leq \text{MDL}) \quad (8)$$

式中, Unc 为不确定度; EF 为误差分数, %; c 为物种浓度; MDL 为方法检出限。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染特征

2020 年夏季大连市环境空气中 $\varphi(\text{VOCs})$ 在 $(1.47 \sim 28.30) \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 $(10.21 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, 其中烷烃占比最高, 占 VOCs 的 66.35%, 其次为芳香烃, 占比为 14.01%, 而烯烃和炔

烃占比较低, 分别为 11.89% 和 7.75%。大连市与国内其他城市 VOCs 体积分数组成对比情况如表 1, 可以看出所有城市中烷烃占比均是最高。大连市 VOCs 明显低于杭州、沈阳和汕头等地, 与三亚市比较接近, 在所列城市中处于较低水平。组成特征方面, 烷烃占比与杭州和汕头相近; 烯烃和炔烃占比与南京相近; 芳香烃占比与沈阳相近。这可能与不同城市的能源结构、产业结构和采样时间的差异有关。

监测期间气象参数、 O_3 及其前体物的变化趋势见图 1, 边界层高度平均值为 $(402.8 \pm 116.0) \text{ m}$, 温度平均值为 $(23.4 \pm 2.1)^\circ\text{C}$, 相对湿度平均值为 $(67.9 \pm 8.5)\%$, 太阳总辐射和 UV 辐射平均值分别

表 1 大连市 VOCs 体积分数组成与国内其他城市比较

Table 1 Comparison of VOCs volume fraction composition between Dalian and other cities in China

城市	观测时间	物种数量	平均值 $\times 10^{-9}$	烷烃/%	烯烃/%	炔烃/%	芳香烃/%	文献
杭州	2019 年 3~5 月	54	30.89	62.40	12.25	4.24	21.01	[24]
汕头	2019 年 10 月	50	19.1	64.4	8.7	9.8	17.4	[25]
南京	2015 年	56	17.49 ± 11.35	56.51	11.06	7.81	24.62	[26]
天津	2018 年 6~8 月	54	13.9 ± 12.3	50.34	31.65	8.63	10.79	[27]
沈阳	2019 年	57	31.5 ± 13.3	58.12	16.83	11.91	13.14	[28]
三亚	2019 年	56	10.01	71.43	20.48	5.29	2.8	[29]
大连	2020 年 6~8 月	50	10.21 ± 5.71	66.35	11.89	7.75	14.01	本研究

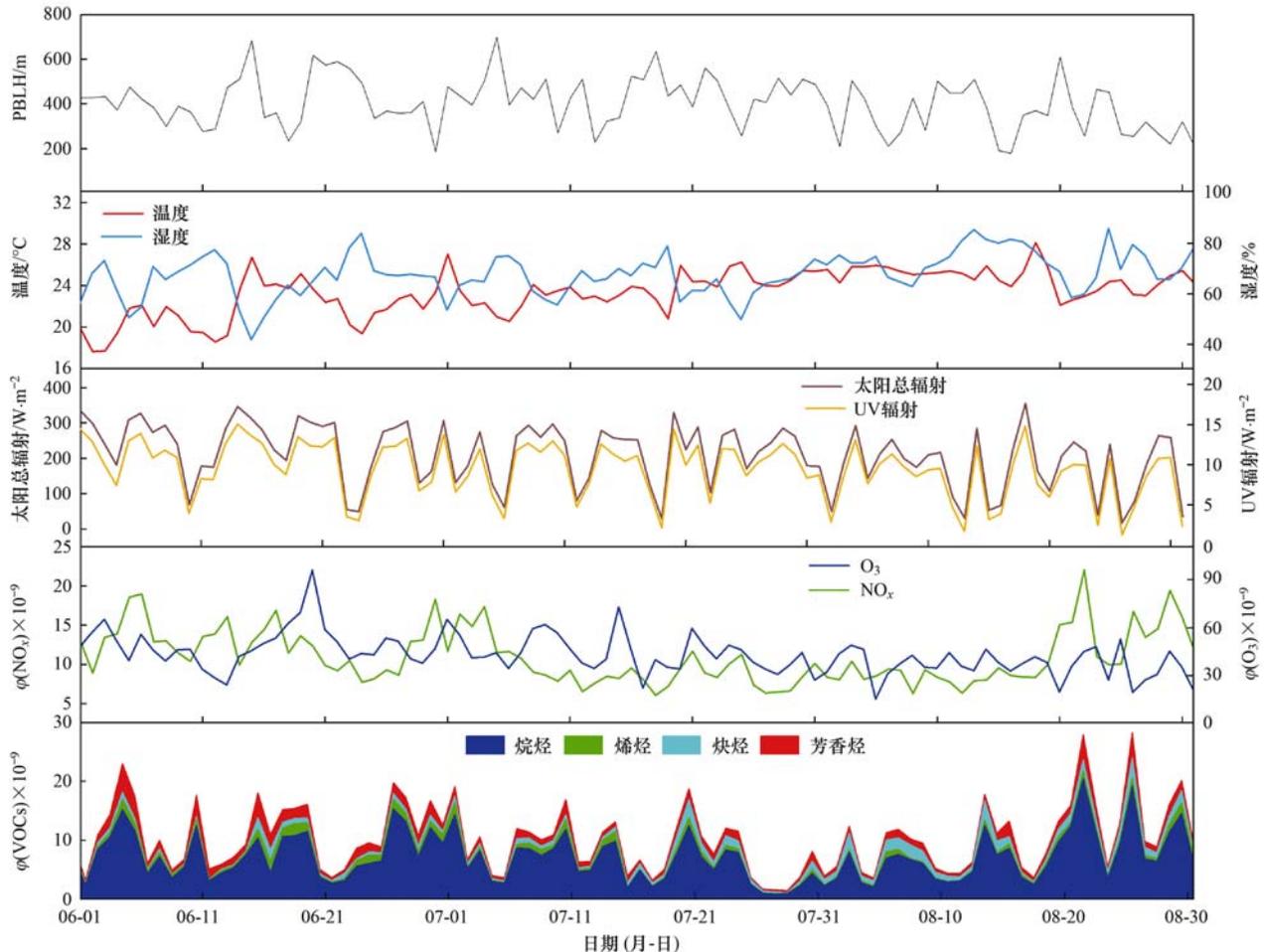


图 1 2020 年监测期间气象参数、 O_3 及其前体物时间序列

Fig. 1 Time series of meteorological factors, O_3 , and their precursors during 2020 research period

为 $(209.1 \pm 89.5) \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $(9.5 \pm 3.5) \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, UV 辐射约占太阳总辐射的 4.5%。监测期间大连市 $\varphi(\text{NO}_x)$ 在 $(6.08 \sim 22.04) \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 $(10.99 \pm 3.46) \times 10^{-9}$, $\varphi(\text{O}_3)$ 在 $(15.67 \sim 95.63) \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 $(43.27 \pm 12.49) \times 10^{-9}$ 。VOCs 和 NO_x 的变化规律基本一致。当 O_3 体积分数升高时, 常伴有前体物 VOCs 和 NO_x 体积分数的降低, 并且太阳总辐射、UV 辐射和温度较高, 湿度较低。对流层中 O_3 的形成起源于 NO_2 的光解, NO 、 NO_2 和 O_3 三者之间的反应始终处于动态平衡, 不会造成 O_3 的净增加或损失^[6]。当大气中 VOCs 参与反应后, 使整个循环过程变得更加复杂, $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{NO}_3\cdot$ 使 VOCs 发生氧化反应进而生成烷基自由基 (R)、过氧烷基自由基 (RO_2) 和 $\text{HO}_2\cdot$, NO 向 NO_2 转变, 最终光解形成 O_3 ^[30,31]。对流层 O_3 光化学净生成和净损耗依赖于 NO 和 VOCs 浓度, 并且受到 HO_2 和 RO_2 的反应速率常数的影响。

2.2 O_3 及其前体物日变化特征

图 2(a)~2(c) 显示了大连市夏季温度、相对湿度、太阳总辐射、UV 辐射和行星边界层高度的日变化趋势, VOCs、 NO_x 和 O_3 的日变化趋势如图 2(d) 所示。VOCs 体积分数在 08:00 到达峰值, 之后

随着太阳辐射增强, 大气边界层高度升高, 光化学反应速率加快, 使 VOCs 体积分数不断下降, 16:00 到达最低值。傍晚至夜间, 光化学反应减弱, 边界层高度降低, 且夜间大气较稳定, 扩散条件不利, 使 VOCs 逐渐累积并维持在较高体积分数。

NO_x 的日变化趋势与 VOCs 基本一致, 而 O_3 变化趋势与之相反。 O_3 呈现单峰分布, 体积分数从 08:00 开始攀升, 最大值出现在 15:00, 这是因为随着光照增强, 温度升高, VOCs 和 NO_x 的光化学反应加强, VOCs 和 NO_x 反应被消耗, O_3 生成量增加。15:00 之后 O_3 的体积分数因为光化学生成的减弱和夜间滴定作用的增强开始迅速下降, 07:00 达到最低值。VOCs 体积分数在夜间明显高于白天, 这主要是因为 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 的反应是 VOCs 在白天的主要沉降反应, 而 $\text{NO}_3\cdot$ 和 O_3 的反应是 VOCs 在夜晚发生的最重要的化学反应^[32,33]。然而, $\text{NO}_3\cdot$ 的反应速率远低于 $\cdot\text{OH}$ ^[34,35], 因此, 夜间 VOCs 体积分数较高。此外, 夜间大气边界层较低, 扩散条件不利也是 VOCs 体积分数高于白天的另一个重要原因。

2.3 VOCs 光化学反应活性分析

图 3 为观测期间大连市环境空气中不同 VOCs 组分的化学反应活性。对 OFP 贡献率最大的是芳香

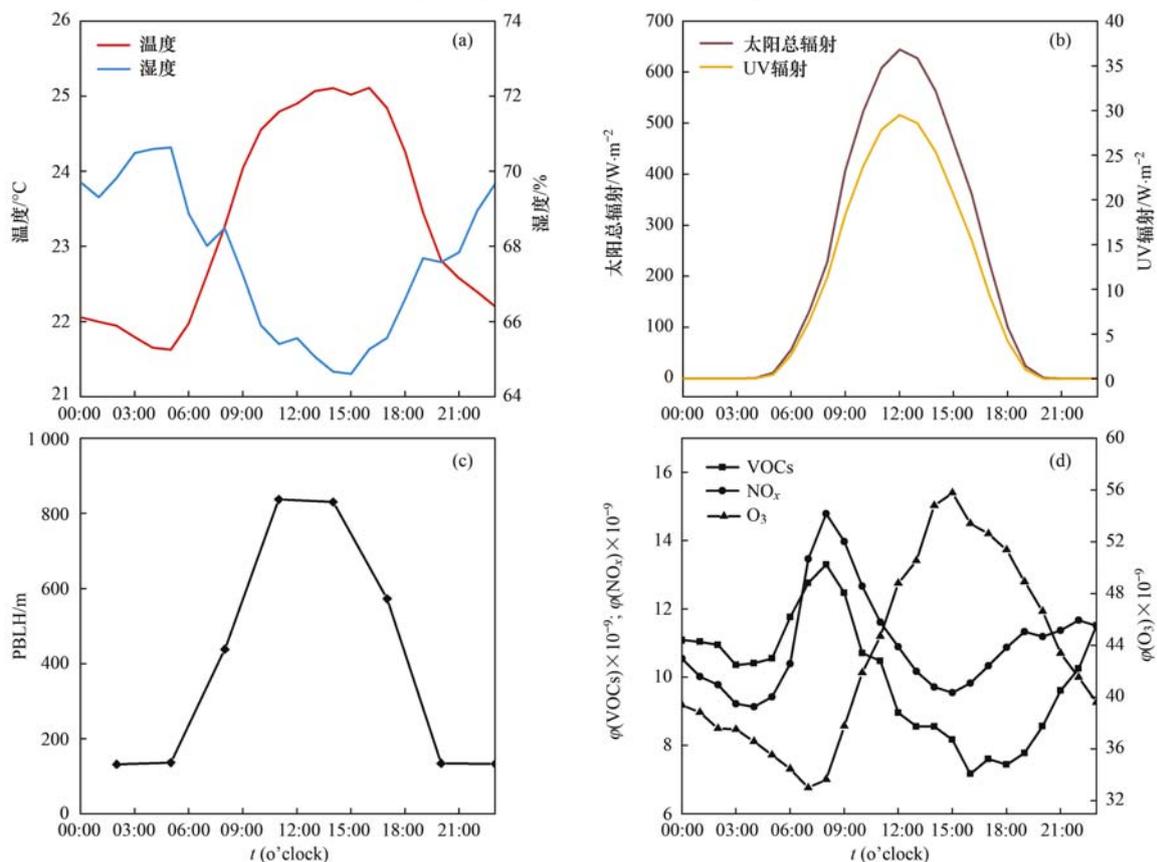


图 2 气象因素、 O_3 及其前体物的日变化

Fig. 2 Diurnal variation in meteorological factors, O_3 , and their precursors

烃, 占总 OFP 的 45.21%, 其次为烷烃、烯烃和炔烃, 贡献率分别为 30.46%、22.35% 和 1.98%。各组计算的 L_{OH} 相比 OFP 具有一定差异, 对 L_{OH} 贡献率

最大的是烯烃, 占总 L_{OH} 的 37.57%, 其次为烷烃、芳香烃和炔烃, 贡献率分别为 34.53%、25.61% 和 2.29%。

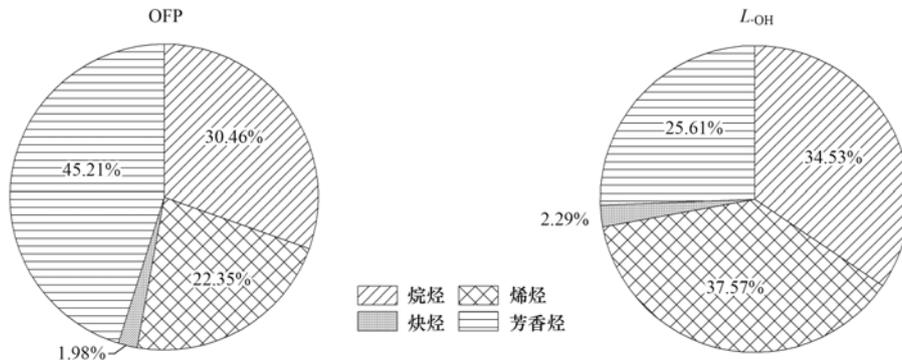


图 3 各组对 OFP 和 L_{OH} 的贡献率

Fig. 3 Contribution rate of each component to OFP and L_{OH}

如图 4 所示, VOCs 对 OFP 贡献前 10 物种从高到低依次为甲苯、乙烯、间/对-二甲苯、1-己烯、正丁烷、异戊烷、邻-二甲苯、正戊烷、异戊二烯和异丁烷, 占总 OFP 的 81.47%。对 L_{OH} 贡献前 10 物种从高到低依次为 1-己烯、异戊二烯、乙烯、间/对-二甲苯、甲

苯、正丁烷、丙烷、异戊烷、正戊烷和丙烯, 占总 L_{OH} 的 93.87%。综合考虑物种活性, 确定甲苯、乙烯、间-对二甲苯、1-己烯、正丁烷、异戊烷、正戊烷和异戊二烯是影响大连市大气 VOCs 的关键物种, 其加和占总 L_{OH} 的 83.2%, 占总 OFP 的 72.06%。

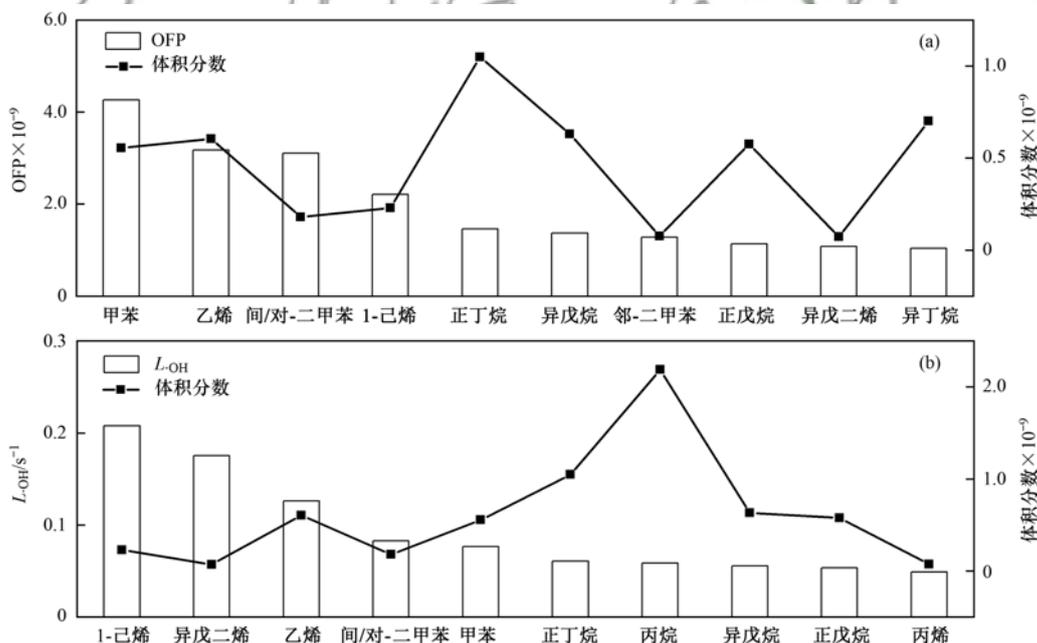


图 4 OFP 和 L_{OH} 贡献排名前 10 物种及其对应体积分数

Fig. 4 Top ten substances that contribute to the OFP and L_{OH} and their corresponding volume fractions

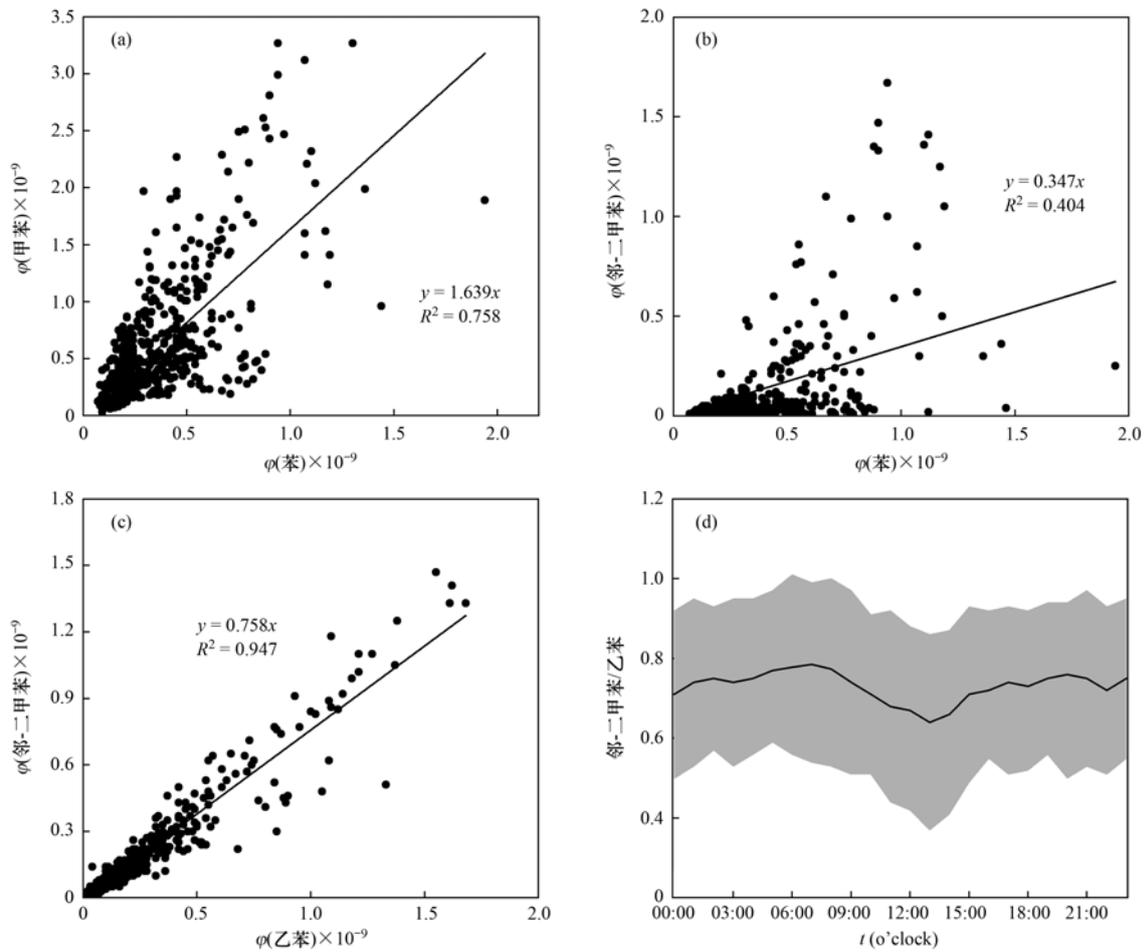
烯烃和芳香烃对 VOCs 体积分数的贡献率仅为 11.89% 和 14.01%, 但在大气中化学反应活性较强, 对 OFP 和 L_{OH} 均有较大贡献。烷烃虽然浓度较高, 但由于 C—H 单键比较稳定, 反应活性低, 对 O_3 生成贡献较小; 烯烃和芳香烃由于 C=C 双键存在更易参与光化学反应, 生成更多的 O_3 [33]。因此优先控制烯烃和芳香烃类化合物的排放是改善大连市夏季 O_3 污染的关键。

2.4 光化学初始浓度分析

计算 $[\cdot OH] \Delta t$ 的两个物种需要由同一污染源排放或者两者的比值在不同的排放源中比较接近, 且反应活性存在显著差异。图 5(a) ~ 5(c) 展示了甲苯与苯、邻-二甲苯与苯和邻-二甲苯与乙苯的相关性, 可以看出邻-二甲苯与乙苯的相关性最强 ($R^2 = 0.947$), 邻-二甲苯的 k_{OH} 值为 $13.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 乙苯的为 7×10^{-12}

$\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 差异较大, 因此可以被用来计算 $[\cdot\text{OH}] \Delta t$, 王怡然^[36] 也使用邻-二甲苯与乙苯来计算 VOCs 的初始浓度. 图 5(d) 为大连市夏季邻-二甲苯与乙苯体积分数比的日变化, 06:00 ~ 08:00 两者的体积分数比值出现最大值且较稳定, 08:00 之后缓慢下降, 该趋势与 Yuan^[18] 的研究基本一致. 因此将每日 06:00 ~ 08:00 的邻-二甲苯/乙苯作为初始排放比计算 $[\cdot\text{OH}] \Delta t$.

图 6 显示了观测的 VOCs 和光化学消耗的 VOCs 日均值, 两者相加为初始 VOCs 体积分数. 大连市夏季初始 $\varphi(\text{VOCs})$ 约为 13.28×10^{-9} , 比观测 $\varphi(\text{VOCs})$ 高出 30.07%, 如果未考虑光化学消耗, 则源排在很大程度上被低估, 源解析结果和真实情况有所偏差. 上海市^[37] 的初始 VOCs 比观测 VOCs 高出 35%, 此差异与观测时间、VOCs 物种数量和气象因素等有关.



黑线表示每小时的几何平均值, 灰色区域为几何标准差

图 5 部分 VOCs 物种相关性和邻-二甲苯与乙苯的日变化分析

Fig. 5 Species correlation of some VOCs and diurnal variation in *o*-xylene and ethylbenzene

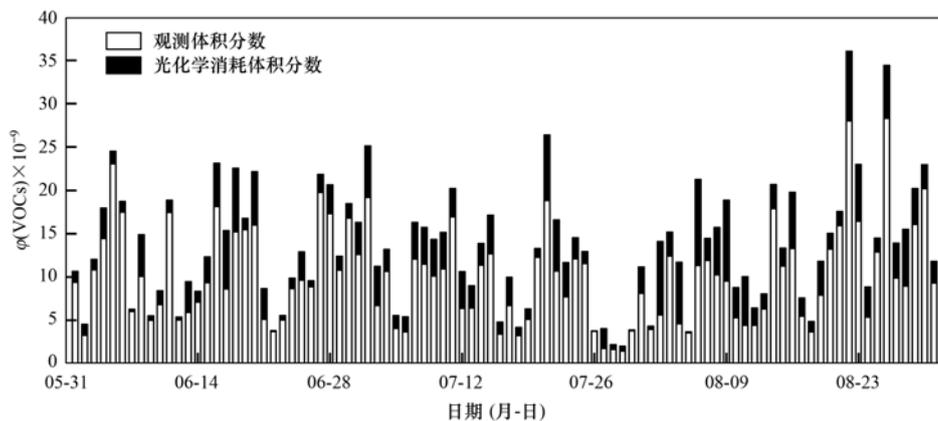
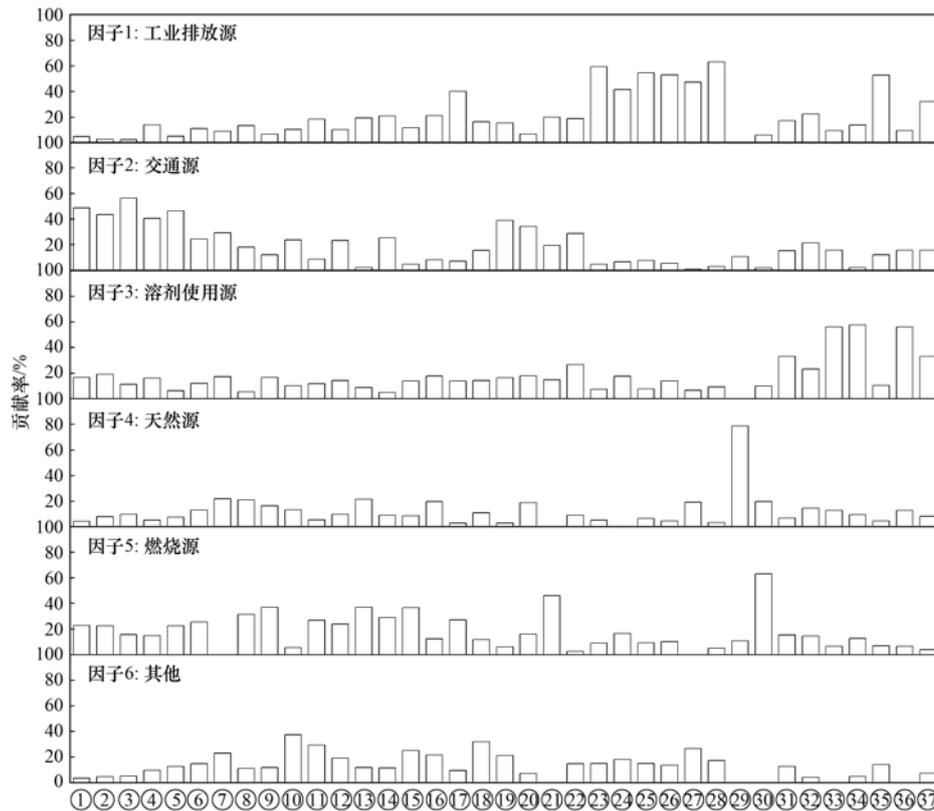


图 6 VOCs 观测体积分数和光化学消耗体积分数的日均值

Fig. 6 Daily average of VOCs observed volume fraction and photochemical consumption volume fraction

2.5 PMF 源解析

利用 PMF 模型对 2020 年夏季大连市大气 VOCs 来源进行解析,选取 37 种样本缺失少、示踪意义明确的组分进行模型计算.输入初始浓度数据,经过模型多次拟合,选取 6 个因子时计算结果较为稳定,模型运算参数 $Q_{\text{ture}}/Q_{\text{robust}}$ 为 1.05,各因子中 VOCs 组分贡献率如图 7 所示.



①乙烷, ②丙烷, ③异丁烷, ④正丁烷, ⑤异戊烷, ⑥正戊烷, ⑦环戊烷, ⑧2-甲基戊烷, ⑨正己烷, ⑩2,4-二甲基戊烷, ⑪环己烷, ⑫2-甲基己烷, ⑬3-甲基己烷, ⑭2,2,4-三甲基戊烷, ⑮正庚烷, ⑯甲基环己烷, ⑰2,3,4-三甲基戊烷, ⑱正辛烷, ⑲正壬烷, ⑳正癸烷, ㉑乙烯, ㉒丙烯, ㉓反-2-丁烯, ㉔1-丁烯, ㉕顺-2-丁烯, ㉖反-2-戊烯, ㉗1-戊烯, ㉘顺-2-戊烯, ㉙异戊二烯, ㉚乙炔, ㉛苯, ㉜甲苯, ㉝乙苯, ㉞间/对-二甲苯, ㉟苯乙烯, ㊱邻-二甲苯, ㊲1,2,4-三甲苯

图 7 2020 年夏季 VOCs 来源因子谱图

Fig. 7 Factor profiles of VOCs sources for summer in 2020

异丁烷和正丁烷是 LPG/NG 汽车尾气排放的特征标志物,异戊烷是汽油车尾气的标志物,癸烷是柴油车尾气的标志物^[8],因此因子 2 识别为机动车尾气源.因子 3 中芳香烃类化合物如苯、甲苯、乙苯和间/对-二甲苯等贡献率较大,苯系物是有机溶剂的主要成分,主要用作油漆、粘合剂、油墨和清洗剂等^[39~41],故因子 3 识别为溶剂使用源.因子 4 中异戊二烯的贡献率达到了 78%,远高于其他物种,异戊二烯是天然源排放 VOCs 的重要标志物^[42],因子 4 识别为天然源.因子 5 中乙烯和乙炔的贡献率较高,乙烯和乙炔是化石燃料和生物质燃烧的重要示踪物^[8,43],故因子 5 识别为燃烧源.因子 6 中,2,4-二甲基戊烷、环己烷、正辛烷等都有一定的贡献率,可能来自其他排放源.由于本研究没有监测到

因子 1 中反-2-丁烯和 1-丁烯等烯烃类及苯乙烯、1,2,4-三甲苯和 2,3,4-三甲基戊烷有较高的贡献率,这些物种均为工业源排放的 VOCs 特征组分,苯乙烯是石油化工排放的典型物种^[38],2,3,4-三甲基戊烷主要用于有机合成,因此因子 1 识别为工业排放源.因子 2 中 $C_3 \sim C_5$ 的短链烷烃贡献率最大,同时正癸烷、乙烯和丙烯贡献率也相对较大,丙烷、

OVOC,而 $C_2 \sim C_4$ 醛酮组分、甲基丙烯醛和甲基乙基酮是二次生成源类的主要标志物^[44,45],故对二

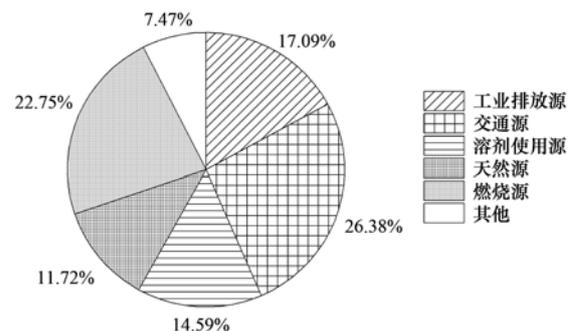


图 8 2020 年夏季主要污染源对 VOCs 的贡献率

Fig. 8 Contribution rate of main pollution sources to VOCs in summer 2020

次生成源类不做讨论。

图 8 为 VOCs 各来源的贡献率情况, 它们对总 VOCs 的贡献率依次为交通源(26.38%)、燃烧源(22.75%)、工业排放源(17.09%)、溶剂使用源(14.59%)、天然源(11.72%)和其他源(7.47%)。

3 结论

(1) 2020 年夏季大连市 $\varphi(\text{VOCs})$ 平均值为 $(10.21 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, 其中烷烃占比为 66.35%, 烯烃为 11.89%, 炔烃为 7.75%, 芳香烃为 14.01%。

(2) VOCs 和 NO_x 的日变化趋势基本一致, 呈现夜间高, 白天低的特征, 而 O_3 变化趋势与之相反。

(3) 烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃对 OFP 贡献率分别为 30.46%、22.35%、1.98% 和 45.21%, 对 L_{OH} 的贡献率分别为 34.53%、37.57%、2.29% 和 25.61%。综合考虑物种活性, 确定甲苯、乙烯、间/对-二甲苯、1-己烯、正丁烷、异戊烷、正戊烷和异戊二烯是影响大连市大气 VOCs 的关键物种。优先控制烯烃和芳香烃类化合物的排放是改善大连市夏季 O_3 污染的关键。

(4) 大连市夏季初始 $\varphi(\text{VOCs})$ 约为 13.28×10^{-9} , 比观测 VOCs 高出 30.07%。

(5) 大气 VOCs 来源主要为交通源(26.38%)、燃烧源(22.75%)、工业排放源(17.09%)、溶剂使用源(14.59%)和天然源(11.72%), 交通源和燃烧源排放是大连市夏季 O_3 防控的重点污染源。

参考文献:

- [1] Lu X, Hong J Y, Zhang L, *et al.* Severe surface ozone pollution in China: a global perspective [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, **5**(8): 487-494.
- [2] Ding A J, Fu C B, Yang X Q, *et al.* Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1 yr data at the SORPES station [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5813-5830.
- [3] Li K, Jacob D J, Liao H, *et al.* Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(2): 422-427.
- [4] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2574-2583.
- [5] Xue L K, Wang T, Gao J, *et al.* Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(23): 13175-13188.
- [6] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [7] Zhang Q, Yuan B, Shao M, *et al.* Variations of ground-level O_3 and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(12): 6089-6101.
- [8] 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.
- [9] 王文美, 高璟赞, 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.
- [10] Zhang C, Liu X G, Zhang Y Y, *et al.* Characteristics, source apportionment and chemical conversions of VOCs based on a comprehensive summer observation experiment in Beijing [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12**(3): 230-241.
- [11] 赵乐, 刘新军, 范莉茹, 等. 石家庄夏季典型时段臭氧污染特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2019, **35**(4): 78-84.
Zhao L, Liu X J, Fan L R, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs during summer typical periods in Shijiazhuang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, **35**(4): 78-84.
- [12] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
Jing S A, Gao Y Q, Shen J D, *et al.* Characteristics and reactivity of ambient VOCs in Urban Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- [13] Liu Y H, Wang H L, Jing S G, *et al.* Strong regional transport of volatile organic compounds (VOCs) during wintertime in Shanghai megacity of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **244**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117940.
- [14] Han C, Liu R R, Luo H, *et al.* Pollution profiles of volatile organic compounds from different urban functional areas in Guangzhou China based on GC/MS and PTR-TOF-MS: atmospheric environmental implications [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **214**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116843.
- [15] Yu D, Tan Z F, Lu K D, *et al.* An explicit study of local ozone budget and NO_x -VOCs sensitivity in Shenzhen China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117304.
- [16] And R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [17] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [18] Yuan B, Shao M, De Gouw J, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D24), doi: 10.1029/2012JD018236.
- [19] Shao M, Wang B, Lu S H, *et al.* Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(2): 514-519.
- [20] McKeen S A, Liu S C, Hsie E Y, *et al.* Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: a model perspective [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2087-2109.
- [21] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1993, **18**(2): 183-194.
- [22] EPA. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0

- Fundamentals and User Guide [EB/OL]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf, 2021-12-28.
- [23] Brown S G, Eberly S, Paatero P, *et al.* Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 626-635.
- [24] 林旭, 严仁嫦, 金嘉佳, 等. 基于 SOA 和 O₃ 生成潜势的杭州市 PM_{2.5} 和 O₃ 协同控制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 1799-1807.
- Lin X, Yan R C, Jin J J, *et al.* Coordinated control of PM_{2.5} and O₃ in Hangzhou based on SOA and O₃ formation potential[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 1799-1807.
- [25] 陈苗, 李成柳, 黄宜耀, 等. 汕头市挥发性有机物变化特征及 O₃ 污染成因研判[J]. *环境污染与防治*, 2020, **42**(12): 1515-1522.
- Chen M, Li C L, Huang Y Y, *et al.* Study on the changing characteristics of volatile organic compounds and the cause of O₃ pollution in Shantou city [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, **42**(12): 1515-1522.
- [26] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, *et al.* Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- [27] 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.
- [28] 王男, 刘闯, 林宏, 等. 沈阳市环境空气中挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2021, **37**(5): 41-52.
- Wang N, Liu M, Lin H, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs in Shenyang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, **37**(5): 41-52.
- [29] 曹小聪, 吴晓晨, 徐文帅, 等. 三亚市大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源解析[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(8): 1812-1824.
- Cao X C, Wu X C, Xu W S, *et al.* Pollution characterization, ozone formation potential and source apportionment of ambient VOCs in Sanya, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(8): 1812-1824.
- [30] Haagen-Smit A J, Fox M M. Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust [J]. *Air Repair*, 1954, **4**(3): 105-136.
- [31] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [32] Carter W. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 80-117.
- [33] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **168**: 112-124.
- [34] Nakashima Y, Kamei N, Kobayashi S, *et al.* Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(4): 468-475.
- [35] Parrish D D, Stohl A, Forster C, *et al.* Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112**(D10), doi: 10.1029/2006JD007583.
- [36] 王怡然. 基于光化学损失校正的挥发性有机化合物 (VOCs) 来源解析方法优化及应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- Wang Y R. Optimization and application of volatile organic compounds (VOCs) source apportionment based on correction of photochemical loss [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [37] 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.
- [38] Jobson B T, Berkowitz C M, Kuster W C, *et al.* Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: influence of the petrochemical industry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**(D24), doi: 10.1029/2004JD004887.
- [39] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- Wei W, Wang S X, Hao J M. Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from paint uses in China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- [40] 闫磊, 黄银芝, 高松, 等. 杭州湾北岸 36 种挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(3): 536-546.
- Yan L, Huang Y Z, Gao S, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of 36 volatile organic compounds on the north coast of Hangzhou Bay [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(3): 536-546.
- [41] 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.
- [42] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, **100**(D5): 8873-8892.
- [43] Baker A K, Beyersdorf A J, Doezema L A, *et al.* Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 170-182.
- [44] 袁斌. 挥发性有机物 (VOCs) 化学转化的量化表征及其应用研究 [D]. 北京: 北京大学, 2012.
- [45] 李陵, 李振亮, 张丹, 等. 重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3595-3603.
- Li L, Li Z L, Zhang D, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs during ozone pollution period in the main urban area of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3595-3603.

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 Corncob 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)