

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永，郜允兵，倪润祥，潘瑜春，阎跃观，杨晶，刘孝阳，顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期  
Vol.43 No.9

目 次

- 2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征 ..... 陈其永, 鄢允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)  
面向二/三维城市形态指标的PM<sub>2.5</sub>浓度调控模拟 ..... 李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)  
减排背景下成都大气PM<sub>2.5</sub>碳质组分特征 ..... 陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)  
青岛秋冬季PM<sub>1</sub>中金属元素污染特征及健康风险评估 ..... 刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轶, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)  
港口地区大气PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 庾雄, 王海铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)  
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析 ..... 张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)  
北京市生物源一次气溶胶数浓度变化特征及影响因素 ..... 梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)  
北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析 ..... 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)  
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源 ..... 周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠钧, 张智胜, 陶俊(4497)  
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果 ..... 何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)  
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比 ..... 武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)  
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析 ..... 宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)  
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险 ..... 许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)  
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子 ..... 剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐(4543)  
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性 ..... 陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)  
不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源 ..... 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)  
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 ..... 高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)  
不同配置绿色屋顶径流水水质特征及综合评价 ..... 章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)  
紫外活化过硫酸盐降解磷酸氯喹 ..... 李阳, 许玻珲, 邓琳, 罗伟(4597)  
微气泡臭氧化预处理实际制药废水去除SS和有机物性能 ..... 刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)  
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响 ..... 陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)  
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响 ..... 郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)  
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含phoD基因细菌群落的影响 ..... 夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)  
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响 ..... 宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)  
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响 ..... 袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)  
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化 ..... 孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)  
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响 ..... 翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘瀛男, 张荣涛, 杨立宾(4674)  
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性 ..... 赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐(4684)  
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制 ..... 龚志伟, 马杰, 苏超, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)  
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响 ..... 刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵晓芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)  
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响 ..... 王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)  
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析 ..... 李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基(4727)  
IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析 ..... 赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)  
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响 ..... 郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)  
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 ..... 王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)  
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析 ..... 张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)  
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价 ..... 孟晓飞, 郭俊海, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)  
典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价 ..... 沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)  
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析 ..... 汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)  
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应 ..... 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)  
稻田落干过程砷甲基化效率变化与关键影响因素分析 ..... 张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)  
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应 ..... 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)  
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响 ..... 宋佳杰, 徐鄱阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)  
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田温室气体排放的影响 ..... 张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)  
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测 ..... 李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)  
小型养殖塘水体中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O浓度的时空变化特征及影响因素 ..... 石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)  
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响 ..... 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)  
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征 ..... 商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)  
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析 ..... 张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)  
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用 ..... 马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)  
《环境科学》征订启事(4512) 《环境科学》征稿简则(4735) 信息(4696, 4790, 4887)

# 北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析

孟祥来<sup>1,2</sup>, 孙扬<sup>1\*</sup>, 廖婷婷<sup>3</sup>, 张琛<sup>1,2</sup>, 张成影<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院大气物理研究所创新转化基地, 淮南 232000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 成都信息工程大学大气科学学院, 高原大气与环境四川省重点实验室, 成都 610225)

**摘要:** 精细化的挥发性有机物(VOCs)组分特征和来源分析,可以为科学有效地进行臭氧( $O_3$ )污染防控提供支持。利用2020年夏季7~8月北京城区点位监测的小时分辨率VOCs在线数据,分析高 $O_3$ 浓度时段和低 $O_3$ 浓度时段环境受体中VOCs化学特征和臭氧生成潜势(OFP),并利用正定矩阵因子分解(PMF)模型进行精细化源解析。结果表明,观测期间监测点 $\varphi$ [总大气挥发性有机物(TVOCs)]平均值为 $12.65 \times 10^{-9}$ ,高 $O_3$ 时段和低 $O_3$ 时段 $\varphi$ (TVOCs)平均值分别为 $13.44 \times 10^{-9}$ 和 $12.33 \times 10^{-9}$ ,OFP分别为 $107.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $99.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。观测期间 $O_3$ 生成受VOCs控制,芳香烃的反应活性最高,对OFP贡献排名前三的组分均为异戊二烯、甲苯和间/对-二甲苯。低 $O_3$ 时段环境受体中VOCs的主要来源包括汽车排放(26.4%)、背景排放(15.7%)、溶剂使用(13.0%)、汽修(12.8%)、二次生成源(9.7%)、生物质燃烧(6.1%)、印刷行业(5.7%)、液化天然气(LNG)燃料车(5.5%)和植被排放(5.0%),其中背景排放、二次生成和印刷行业源在近年来北京VOCs源解析研究中少有讨论。高 $O_3$ 时段汽修源和二次生成源贡献分别较低 $O_3$ 时段上升了3.4%和2.6%,汽车排放仍是北京城区最主要的VOCs贡献源。植被排放源从07:00开始上升,在午后达到最高;背景排放源的贡献变化较小;汽车排放和LNG燃料车排放源呈现早晚高峰特征,下午时贡献相对较低。

**关键词:** 臭氧( $O_3$ ); 挥发性有机化合物(VOCs); 源解析; 臭氧生成潜势(OFP); 夏季

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4484-13 DOI: 10.13227/j.hjkx.202112041

## Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer

MENG Xiang-lai<sup>1,2</sup>, SUN Yang<sup>1\*</sup>, LIAO Ting-ting<sup>3</sup>, ZHANG Chen<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng-ying<sup>1,3</sup>

(1. Innovation Transformation Base, Institute of Atmospheric Physics, Huainan 232000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Plateau Atmospheric and Environment Key Laboratory of Sichuan Province, School of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** Refined characterization of volatile organic compound (VOCs) components and source apportionment can provide scientific and effective support for ozone ( $O_3$ ) pollution prevention and control. Using hourly-resolution VOCs online data monitored at urban sites in Beijing from July to August in 2020, the chemical characteristics of VOCs and ozone formation potential (OFP) in environmental receptors during high and low ozone concentration periods were analyzed, and refined source apportionment was conducted with a positive matrix factorization (PMF) model. The results showed that the average  $\varphi$ [total volatile organic compounds (TVOCs)] at the monitoring sites during the observation period was  $12.65 \times 10^{-9}$ , and the  $\varphi$ (TVOCs) during the high and low ozone concentration periods were  $13.44 \times 10^{-9}$  and  $12.33 \times 10^{-9}$ , respectively, with an OFP of  $107.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $99.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. Ozone production was controlled by VOCs, with the highest reactivity of aromatic hydrocarbons and the top three species contributing to OFP being isoprene, toluene, and *m/p*-xylene. The main sources of VOCs in environmental receptors during low  $O_3$  periods included vehicular emissions (26.4%), background emissions (15.7%), solvent using (13.0%), auto repair (12.8%), secondary generation sources (9.7%), biomass combustion (6.1%), printing industry (5.7%), LNG-fueled vehicles (5.5%), and vegetation emissions (5.0%), of which background emissions, secondary generation, and printing industry sources have been little discussed in recent studies of VOCs source apportionment in Beijing. The contribution of auto repair sources and secondary generation sources increased by 3.4% and 2.6%, respectively, during the high  $O_3$  periods compared to those during the low  $O_3$  periods, and vehicular emissions remained the most significant source of VOCs contribution in the urban area of Beijing. Vegetation emissions rose from 07:00 pm and reach a maximum in the late afternoon. The contribution of background emission sources was less variable; vehicular emissions and LNG-fueled vehicle sources showed a morning and evening peak, with a relatively low contribution in the afternoon.

**Key words:** ozone ( $O_3$ ); volatile organic compounds (VOCs); source apportionment; ozone formation potential (OFP); summer

近年来,中国近地面臭氧( $O_3$ )浓度呈逐年上升趋势, $O_3$ 污染事件频繁发生, $O_3$ 已成为现阶段制约环境改善的重要因素之一<sup>[1]</sup>。2021年中国出台的“十四五”规划也将 $O_3$ 及其前体物列为改善空气质量重点关注的污染物<sup>[2]</sup>。有研究表明, $O_3$ 污染会对人类健康和生态环境等造成不利影响<sup>[3~6]</sup>。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为 $O_3$ 的关键前体物,是大气对流层中重要的痕量组分之

一<sup>[7,8]</sup>。有研究证实中国大部分城市的 $O_3$ 污染均属于VOCs控制<sup>[5,9,10]</sup>,因此,进行环境受体中VOCs的化学特征分析和来源解析对 $O_3$ 污染的有效防控非常关键。

收稿日期: 2021-12-04; 修订日期: 2022-01-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0214003, 2016YFA0602004)

作者简介: 孟祥来(1995~),男,博士研究生,主要研究方向为大气臭氧及VOCs污染防治,E-mail: mengxianglai@dq.cern.ac.cn

\*通信作者,E-mail:suny@mail.iap.ac.cn

当前国内外关于 VOCs 的研究主要包括 VOCs 的化学特征与来源解析、O<sub>3</sub> 与二次有机气溶胶生成潜势<sup>[11~14]</sup> 和健康风险评估<sup>[15~17]</sup> 等方面。例如李陵等<sup>[11]</sup> 对重庆市主城区 VOCs 进行观测与分析,发现含氧挥发性有机物(OVOC)和烯烃对臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)具有较大贡献,当地主要 VOCs 来源包括二次生成源、机动车尾气源和工业排放源。黄烯茜等<sup>[15]</sup> 对上海市城郊大气 VOCs 进行了长期采样分析, OFP 计算和健康风险评估结果表明,当地最主要的活性物种为芳香烃,VOCs 的总致癌风险值高于可接受限值,长期暴露可能有致癌风险。随着仪器设备的发展,大量新型在线大气化学监测仪器投入使用,使高时间分辨率、稳定、连续的 VOCs 数据在线观测成为可能,如在线质量浓度(mass concentration, MC)与在线质谱(mass spectrometric, MS)技术<sup>[18]</sup> 等,这对精细化进行 VOCs 的化学特征分析和来源解析具有重要作用。张栋等<sup>[17]</sup> 和王文美等<sup>[19]</sup> 的研究利用在线测得的小时分辨率 VOCs 监测数据,分析其化学特征、反应活性和污染来源,发现烯烃和芳香烃对 OFP 的贡献较高,VOCs 主要排放源包括汽车排放、液化石油气(LPG)/油气挥发和溶剂使用等。但是,当前针对不同 O<sub>3</sub> 污染形式进行精细化的 VOCs 特征分析研究仍十分有限,不利于环境受体中 VOCs 和 O<sub>3</sub> 的精细防治与管控。

北京是中国的首都,也是中国的政治文化中心。然而,北京市 O<sub>3</sub> 和 VOCs 污染情况不容乐观。余益军等<sup>[20]</sup> 的研究发现,北京市 2013~2018 年 O<sub>3</sub> 最大日 8 h 滑动平均的年均升高速率达到 1.59  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,

其中污染物排放对升高速率贡献了 90.4%。近年来,对北京市环境受体中 VOCs 的分析研究不在少数。例如 Li 等<sup>[21]</sup> 的研究发现汽车尾气(39.95%)、天然气/液化石油气(22.04%)和工业源(20.64%)是北京地区 VOCs 的主要贡献源。Zhan 等<sup>[22]</sup> 的研究发现烯烃和芳香烃对北京市夏季 OFP 的贡献分别占 56.8% 和 30.3%。Zhang 等<sup>[14]</sup> 对北京市夏季 VOCs 进行了观测与分析,发现乙烯、乙醛、丙烯和间/对二甲苯对 OFP 的贡献最高,工业源(30.24%)、溶剂使用(24.62%)和油气挥发(15.59%)是观测期间 VOCs 污染的主要来源。但是,目前少有研究应用在线观测数据针对北京市 O<sub>3</sub> 污染时段和非 O<sub>3</sub> 污染时段进行时间精细化的 VOCs 特征分析。因此,本文利用高时间分辨率的 VOCs 在线监测数据,针对北京市城区 2020 年夏季高 O<sub>3</sub> 时段和低 O<sub>3</sub> 时段,分析 VOCs 的化学特征、OFP 和排放来源,以期对北京市城区 O<sub>3</sub> 污染的防治与管控提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 观测点位与采样时间

监测点位于北京城区东三环北路与农展馆南路交叉口东北,农业展览馆附近(39.94°N, 116.46°E, 图 1),采样器距地面约 4~5 m,周围无明显遮挡物,站点处于典型的城镇区域。根据历史空气质量监测数据,夏季为北京市 O<sub>3</sub> 污染高发时期<sup>[20]</sup>,故本研究选取夏季 7~8 月作为典型时段进行分析。本研究的观测时段为 2020 年 7 月 1 日~2020 年 8 月 31 日。

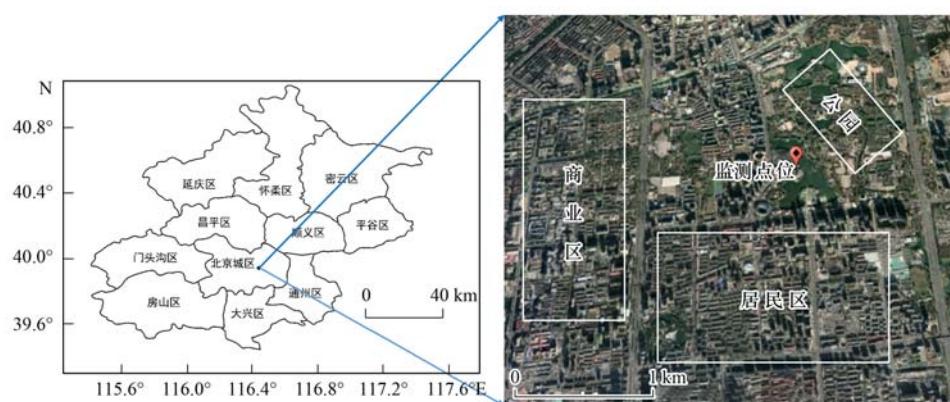


图 1 监测点位示意

Fig. 1 Map of monitoring site

### 1.2 VOCs 监测物种

利用一套在线低温冷阱预浓缩和气相色谱质谱联用系统(GC-MS/FID)进行采样和样品分析。该系统可以自动采集空气样品并进行在线测量,采样时

间分辨率为 1 h。采样期间,对所有环境空气样品,共定量出 107 种 VOCs,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、16 种芳香烃、35 种卤代烃和 14 种 OVOC、乙炔及二硫化碳。在线监测系统的具体指标可见文献

[23]. 采样期间严格执行质量控制与保证措施, 每日通过分析标准气体进行单点校准标样, 每周对仪器进行日常维护, 并定期远程登陆仪器在线监测平台, 检查仪器运行分析情况。

### 1.3 正定矩阵因子分解模型(PMF)

美国环保署( Environmental Protection Agency, EPA)开发的应用广泛的 PMF 5.0 模型原理如下式<sup>[24,25]</sup>:

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

式中,  $i$  为样本数,  $j$  为观测的化学物种数,  $p$  为因子数,  $\mathbf{x}_{ij}$  为样本  $i$  中组分  $j$  的浓度,  $\mathbf{g}_{ik}$  为第  $k$  个源对样本  $i$  的贡献,  $\mathbf{f}_{kj}$  为第  $k$  个排放源中组分  $j$  的含量,  $\mathbf{e}_{ij}$  为残差。

PMF 的解是根据不确定度迭代计算使目标函数  $Q$  值达到最小:

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

式中,  $\mathbf{u}_{ij}$  为样本  $i$  中组分  $j$  的不确定度, 利用最低检测限(MDL)数据应用如下公式计算<sup>[26,27]</sup>:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{ij} &= (5/6) \times \text{MDL}_j \quad (\mathbf{x}_{ij} \leq \text{MDL}_i) \\ \mathbf{u}_{ij} &= 0.05 \times \mathbf{x}_{ij} + \text{MDL}_j \quad (\mathbf{x}_{ij} > \text{MDL}_i) \end{aligned}$$

### 1.4 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势(OFP)用于评估 VOCs 产生 O<sub>3</sub> 的能力. 即在研究中假设不考虑其他物种的影响下, 观测的 VOCs 对 O<sub>3</sub> 形成产生的最大影响. 本研究采用下式计算 VOCs 的 OFP 值<sup>[28]</sup>,

$$\text{OFP}_i = \text{con}(i) \times \text{MIR}_i$$

式中,  $\text{con}(i)$  为组分  $i$  的浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\text{MIR}_i$  为组分  $i$  的最大增量反应性 (maximum increment reactivity, MIR), 具体数据可于文献[29]查得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 北京市夏季 O<sub>3</sub> 超标日分析

从北京市环境保护监测中心网站提取观测期间北京市空气质量数据, 整理计算 O<sub>3</sub> 日最大 8 h 浓度平均值, 根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012), 将 O<sub>3</sub> 日最大 8 h 浓度平均值大于 160  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  的日期定为高 O<sub>3</sub> 浓度时段, 其余日期为低 O<sub>3</sub> 浓度时段, 并在后续以此分类进行分析比对. 高 O<sub>3</sub> 浓度时段具体日期及相应 O<sub>3</sub> 浓度如表 1 所示.

图 2 和表 2 展示了观测期间采样点的气象参数, 包括温度、相对湿度和大气压强, 表 3 分别展示了 O<sub>3</sub> 浓度与气象参数间的相关系数. 可以看出, 观测期间 O<sub>3</sub> 浓度与温度和相对湿度存在显著的相关

性, 并且和风速存在一定的正相关关系. 高 O<sub>3</sub> 时段伴随着较高的温度、较低的相对湿度及大气压强, 并且与气象参数的相关性更加明显. 有研究表明, 太阳辐射是影响 O<sub>3</sub> 光化学生成的重要因素, 而强太阳辐射往往导致较高的温度, 因此温度和 O<sub>3</sub> 浓度间呈正相关关系<sup>[30,31]</sup>. 此外, 对 O<sub>3</sub> 浓度的分析结果表明, 当 O<sub>3</sub> 小时浓度高于 200  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  时, 有 93.5% 时刻的温度高于 30℃, 进一步验证了高温有利于 O<sub>3</sub> 的光化学反应生成.

表 1 观测期间(2020 年)高 O<sub>3</sub> 浓度时段具体日期及相应 O<sub>3</sub> 浓度

Table 1 Specific dates of high ozone concentration days during the observation period and the corresponding ozone concentrations in 2020

日期(月-日)	O <sub>3</sub> 日最大 8 h 浓度平均值 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
07-01	191.3
07-06	167.4
07-08	169.9
07-16	164.8
07-20	191.2
07-22	178.9
08-09	164.4
08-11	191.2
08-14	165.1
08-25	173.5

对北京市 O<sub>3</sub> 的历史研究结果表明<sup>[32,33]</sup>, 较高的相对湿度不利于 O<sub>3</sub> 的生成, 这主要由于高湿条件会促进 O<sub>3</sub> 的干沉降, 从而降低空气中的 O<sub>3</sub> 浓度; 并且在水汽充足时, 出现云的可能性较大, 消光效应衰减到达近地面的紫外辐射, 使光化学反应减弱; 同时, 高湿条件下, 水汽中 ·OH 和 HO<sub>2</sub>· 等自由基能快速将 O<sub>3</sub> 分解为 O<sub>2</sub>, 导致 O<sub>3</sub> 浓度降低<sup>[34]</sup>. 综合以上原因, 观测期间 O<sub>3</sub> 浓度和相对湿度间存在负相关关系.

图 3 为观测期间的风玫瑰图, 圆圈内的百分数代表了不同风向的频率, 可以看出, 当地主要盛行偏南风和偏北风, 而在高 O<sub>3</sub> 时期, 盛行风向主要为偏南风. Li 等<sup>[35]</sup>的研究发现, 每年夏季北京地区受暖季焚风的影响, 南部干燥的热空气导致该区域温度升高, 在一定程度上加速了 O<sub>3</sub> 生成的光化学反应, 这也与何超等<sup>[30]</sup> 和欧盛菊等<sup>[32]</sup> 对北京地区 O<sub>3</sub> 和气象因素的研究结果类似.

### 2.2 VOCs 体积分数水平和变化特征

本研究将观测期间 107 种 VOCs 在线监测数据按烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、OVOC、卤代烃和有机硫分为 7 类. 表 4 展示了观测期间不同 O<sub>3</sub> 浓度时段 VOCs 各类体积分数和占比, 图 4 给出了不同 O<sub>3</sub> 浓度下 VOCs 体积分数排名前 10 的组分. 低 O<sub>3</sub> 时段  $\varphi$  [总大气挥发性有机物(TVOCs)] 为 12.33 ×

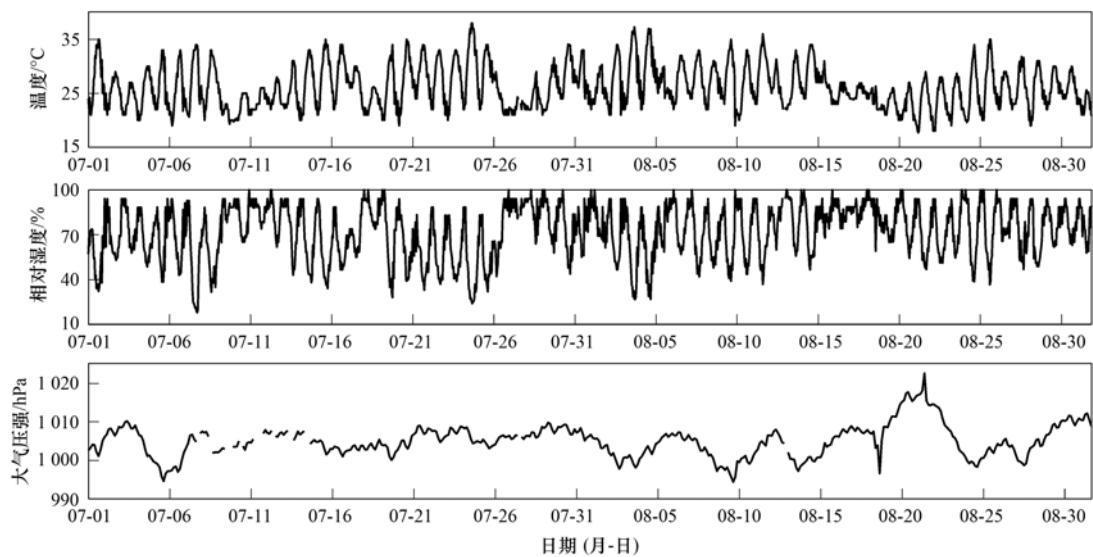


图 2 观测期间气象参数

Fig. 2 Meteorological parameters during the observation period

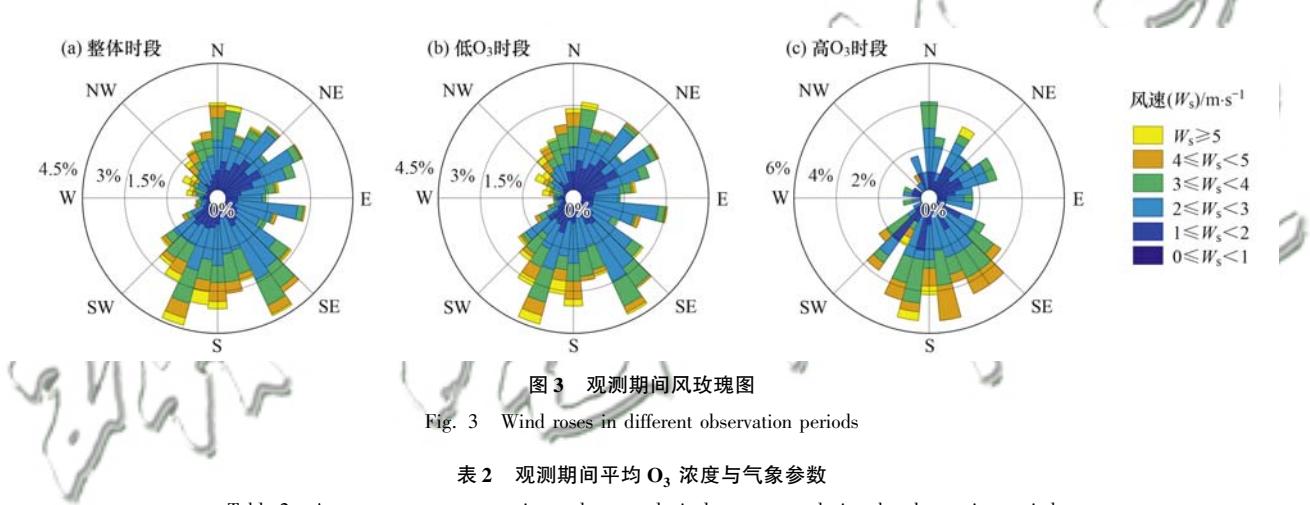
图 3 观测期间风玫瑰图  
Fig. 3 Wind roses in different observation periods表 2 观测期间平均  $O_3$  浓度与气象参数

Table 2 Average ozone concentration and meteorological parameters during the observation period

项目	$\rho(O_3)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	温度/℃	相对湿度/%	大气压强/hPa	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
整体	90.9	26.2	72.3	1 005.0	2.01
低 $O_3$ 时段	85.5	25.9	73.7	1 005.6	2.00
高 $O_3$ 时段	119.0	27.9	64.9	1 002.4	2.02

表 3 观测期间  $O_3$  浓度与气象参数相关性

Table 3 Correlation coefficients between ozone concentration and meteorological parameters during the observation period

项目	温度	相对湿度	大气压强	风速
整体	0.74	-0.72	-0.25	0.37
低 $O_3$ 时段	0.70	-0.70	-0.22	0.35
高 $O_3$ 时段	0.83	-0.79	-0.11	0.42

$10^{-9}$ , 排名前 3 的物质分别为乙烷 (11.7%)、甲苯 (9.7%) 和二氯甲烷 (8.0%); 高  $O_3$  时段  $\varphi(\text{TVOCs})$  较低  $O_3$  时段上升 9.0%, 为  $13.44 \times 10^{-9}$ , 排名前 3 的物质包括二氯甲烷 (9.7%)、甲苯 (7.9%) 和异戊二烯 (7.5%). 观测期间  $\varphi(\text{TVOCs})$  平均值为  $12.65 \times 10^{-9}$ . 与低  $O_3$  时段相比, 高  $O_3$  时段卤代烃和 OVOC 的占比分别升高了 5.8% 和

表 4 观测期间不同  $O_3$  浓度时段 VOCs 各类体积分数和占比

Table 4 Volume fractions and percentages of VOC species at different ozone concentrations during the observation period

项目	高 $O_3$ 时段		低 $O_3$ 时段	
	体积分数 $\times 10^{-9}$	占比/%	体积分数 $\times 10^{-9}$	占比/%
烷烃	2.68	19.9	3.30	26.8
烯烃	1.42	10.5	1.61	13.1
炔烃	0.52	3.9	0.20	1.6
芳香烃	2.24	16.6	2.42	19.6
OVOC	1.30	9.7	0.76	6.1
卤代烃	4.97	37.0	3.85	31.2
二硫化碳	0.31	2.3	0.19	1.5
TVOOC	13.44		12.33	

3.6%, 烷烃、烯烃和芳香烃的占比分别降低了 6.9%、2.6% 和 3.0%, 这与王艺璇等<sup>[36]</sup>在天津市郊的观测结果相反, 天津市郊大气中的烷烃和烯烃主

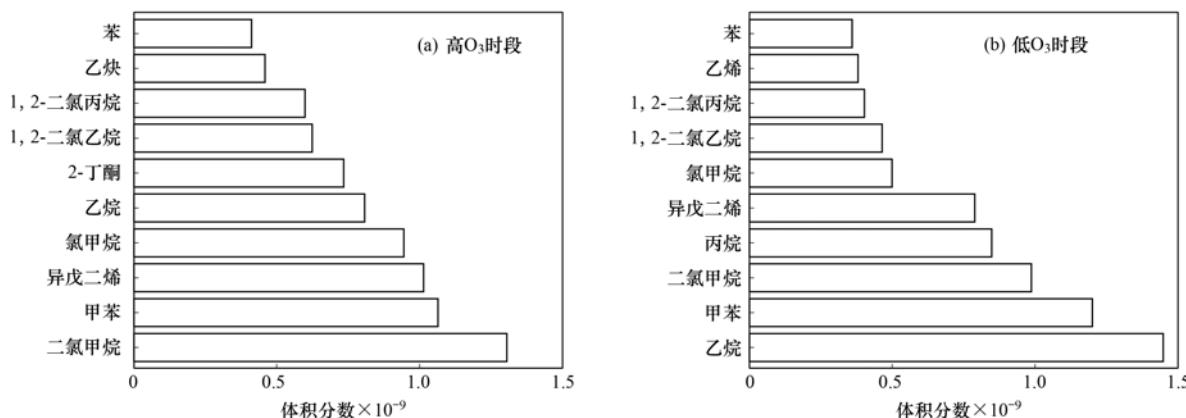
图 4 观测期间不同 O<sub>3</sub> 浓度下 VOCs 体积分数排名前 10 的组分

Fig. 4 Top ten VOCs species with the highest volume fraction at different ozone concentrations during the observation period

要来自于石化工业源和液化石油气,而北京相关行业占比较低<sup>[21,37]</sup>. 大气中卤代烃的主要来源有汽修行业和制药行业等<sup>[38,39]</sup>, OVOC 则大量来自于二次转化<sup>[40,41]</sup>, 充足的光照会加快 OVOC 的生成, 这表明北京城区高 O<sub>3</sub> 浓度的发生可能与相关工业排放和气象条件的变化有关。

与近 3 年来发表的北京市 VOCs 研究结果相比, 如 Li 等<sup>[21]</sup>于 2018 年的研究 [29.12 × 10<sup>-9</sup>,  $\varphi$ (TVOCs), 下同]、Yang 等<sup>[42]</sup>于 2017 年的研究 (30.27 × 10<sup>-9</sup>)、张博韬等<sup>[43]</sup>于 2016 年的研究 (48.93 × 10<sup>-9</sup>) 和 Liu 等<sup>[44]</sup>于 2015 年的研究 (44.0 × 10<sup>-9</sup>), 本研究观测到的  $\varphi$ (TVOCs) 较低 (12.65 × 10<sup>-9</sup>), 但其中卤代烃占比明显增加, 近年来北京市城区的  $\varphi$ (TVOCs) 整体呈下降趋势。与近 3 年来发表的中国其他城市夏季 VOCs 研究结果相比, 北京城区  $\varphi$ (TVOCs) 处于较低水平, 近似于天津市郊<sup>[45]</sup> (13.9 × 10<sup>-9</sup>), 低于济南市<sup>[46]</sup> (29.39 × 10<sup>-9</sup>)、南京市<sup>[47]</sup> (52.05 × 10<sup>-9</sup>) 和上海市<sup>[48]</sup> (23.8 × 10<sup>-9</sup>)。近年来北京市采取一系列结构减排和工程减排措施, 严格执行文献[49,50]的要求, 并出台工业涂装、汽车制造、电子和石化等工业行业系列标准和技术规范<sup>[51]</sup>, 使 VOCs 排放水平得到了一定程度的控制。

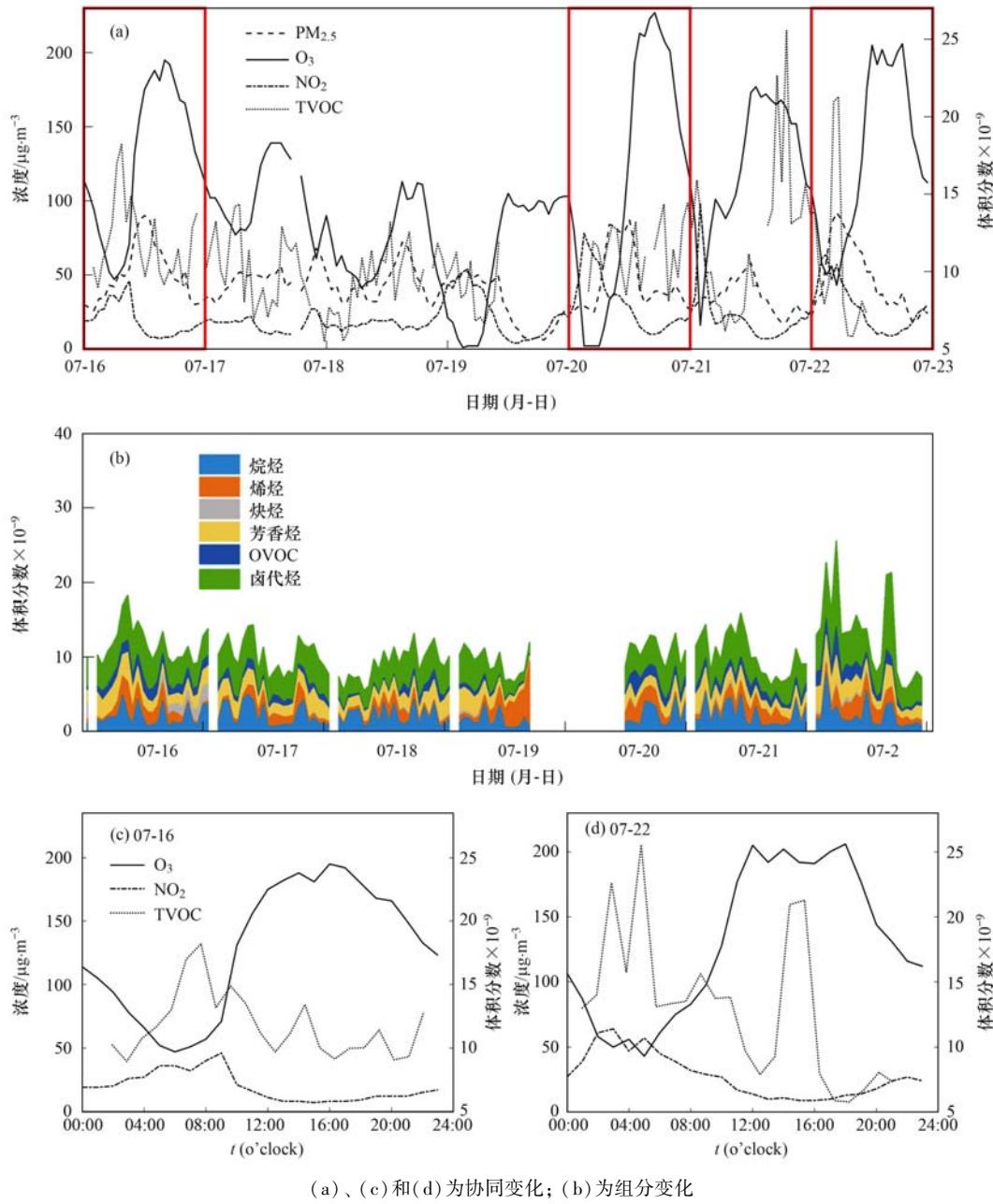
在持续两个月的在线观测期间, 共有 10 个高 O<sub>3</sub> 浓度日期, 而 7 月 16 ~ 22 日这一周包含 3 个, 因此这一时期对于研究北京市城区夏季 O<sub>3</sub> 和 VOCs 的问题具有一定代表性。图 5 展示了这一观测时期内 O<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)和 TVOC 的协同变化及该时期内 VOCs 各组分的变化情况, 其中红色框为高 O<sub>3</sub> 时段, O<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和 NO<sub>2</sub> 纵坐标对应浓度, TVOCs 纵坐标对应体积分数。可以看出, TVOCs 与 NO<sub>2</sub> 的变化趋势基本一致, 整体呈现夜间高午时低的特征, 与 O<sub>3</sub> 变化趋势相反。虽然夜间 VOCs 排放源减少, 但气象条件相对稳定, 污染物不易扩散<sup>[52]</sup>,

且夜间 VOCs 与大气中自由基的反应减弱, 易造成污染物累积。白天由于太阳辐射和温度升高, O<sub>3</sub> 前体物的光化学反应逐渐增加, 导致前体物浓度降低, O<sub>3</sub> 浓度升高。图 5(c) 和 5(d) 展示了两个高 O<sub>3</sub> 日期(7 月 16 日和 7 月 22 日)中各污染物的协同变化, 各物质变化趋势整体与前文分析情况相同, 但是在 7 月 22 日 15:00 ~ 16:00, 卤代烃体积分数的不寻常升高导致  $\varphi$ (TVOCs) 出现高值, 这可能是由与卤代烃排放相关的汽修行业等的不规律排放造成。连续的在线观测有助于研究人员对污染物时间序列的精确分析, 并对其变化趋势进行准确判断。

### 2.3 臭氧生成的敏感性分析

O<sub>3</sub> 前体物发生光化学反应产生的日最大值与前体物 VOCs 和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)初始浓度的比值关系密切<sup>[32]</sup>。通过计算 VOCs 与 NO<sub>x</sub> 的比值, 可以定性判断大气 O<sub>3</sub> 的生成是受 VOCs 控制还是 NO<sub>x</sub> 控制。光化学生成 O<sub>3</sub> 反应始于·OH 与 VOCs 反应, 此过程中 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 争夺·OH, 在一个特定的 VOCs/NO<sub>x</sub> 下, ·OH 与 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 的反应速率相等, 此时产生的 O<sub>3</sub> 浓度最高; 低于该比值时, ·OH 和 NO<sub>x</sub> 反应占主导地位, O<sub>3</sub> 生成对 VOCs 敏感, 反之对 NO<sub>x</sub> 敏感, VOCs/NO<sub>x</sub> 临界值一般为 5.5<sup>[53]</sup>。本研究中污染物数据仅监测 NO<sub>x</sub> 中的 NO<sub>2</sub>, 因此 VOCs/NO<sub>x</sub> 中的 NO<sub>x</sub> 不包括一氧化氮(NO), 使得 VOCs/NO<sub>x</sub> 较实际值偏高。图 6 展示了观测期间 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 初始体积分数(06:00), 结果显示, 观测期间 VOCs/NO<sub>x</sub> 在 0.24 ~ 1.75 之间, 均值为 0.74, 小于 5.5, 表明北京市城区·OH 和 NO<sub>x</sub> 反应占主导地位, O<sub>3</sub> 生成对 VOCs 敏感。

VOCs 的 OFP 值可以合理地评估 VOCs 参与光化学反应生成 O<sub>3</sub> 的能力<sup>[21]</sup>。图 7 展示了观测期间不同 O<sub>3</sub> 浓度时段 VOCs 对应的 OFP 占比和排名前 10 的组分。由于异戊二烯的 OFP 显著高于其他组



(a)、(c)和(d)为协同变化; (b)为组分变化

图 5 观测期间主要污染物协同变化及 VOCs 各组分变化

Fig. 5 Synergistic changes in major pollutants and changes in each component of VOCs during the observation period

分,故在图中单独进行分类分析。可以看出,OFP 贡献前 10 的组分主要包括异戊二烯、甲苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、乙烯、1-戊烯和1,2,4-三甲苯等,前 10 组分及其对应的 OFP 贡献的相似性表明观测期间排放源的种类相对稳定。低 O<sub>3</sub> 时段环境受体中 TVOCs 对应的 OFP 为 99.2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , VOCs 物种活性大小为:芳香烃 > 其他烯烃 > 异戊二烯 > 烷烃 > OVOC > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫,其中 OFP 排名前 3 的组分分别为异戊二烯(25.0%)、甲苯(18.2%)和间/对-二甲苯(11.5%),OFP 贡献前 10 的组分对 OFP 的贡献率之和达 69.4%;高 O<sub>3</sub> 时段 OFP 较低 O<sub>3</sub> 时段上升 8.5%,为 107.6  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,VOCs 物种活性大小为:芳香烃 > 其他烯烃 > OVOC > 异戊二烯

> 烷烃 > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫, OFP 排名前 3 的组分相同,均为异戊二烯(27.6%)、甲苯(15.2%)和间/对-二甲苯(8.4%),OFP 贡献前 10 的组分对 OFP 的贡献率之和为 68.8%,说明夏季植被排放和与苯系物相关的溶剂使用源对 O<sub>3</sub> 的生成贡献较大<sup>[38,54]</sup>。因此,对其中人为源,即与苯系物排放相关的源的管控,可以有效降低北京地区夏季 O<sub>3</sub> 浓度,这也和 Li 等<sup>[21]</sup>的研究结果相似。和低 O<sub>3</sub> 时段相比,高 O<sub>3</sub> 时段芳香烃对应的 OFP 占比降低了 10.7%,OVOC 和卤代烃对应的 OFP 占比升高了 5.1% 和 4.8%,表明光化学生成及汽修行业等卤代烃源对高 O<sub>3</sub> 浓度时的贡献较大,据此可建议当地在晴朗午后对汽修等重点行业进行针对性管控,从源

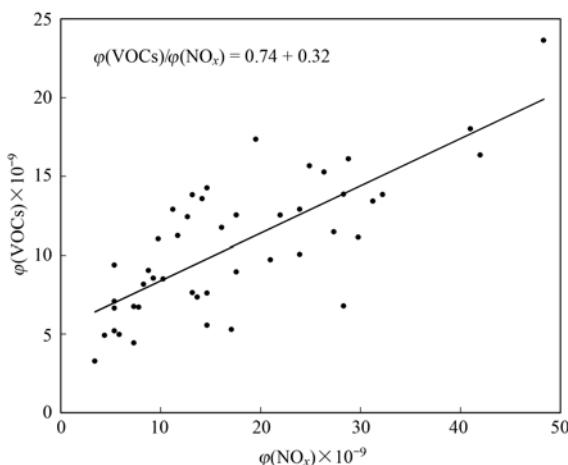


图 6 北京市城区观测期间 VOCs 与 NO<sub>x</sub> 初始体积分数关系

Fig. 6 Correlation between VOCs and NO<sub>x</sub> initial volume fraction during the observation period in urban areas of Beijing

头对 VOCs 和 O<sub>3</sub> 污染进行防治。

#### 2.4 VOCs 活性组分

对 O<sub>3</sub> 生成中的关键组分而言, 异戊二烯主要来自于植被排放, 排放强度与温度和光照强度密切相关<sup>[54,55]</sup>. 有研究表明, 机动车尾气中也含有一定浓度的异戊二烯<sup>[56,57]</sup>. 图 8 展示了 VOCs 活性组分在不同时段的体积分数小时变化, 可以看出, 不论高 O<sub>3</sub> 日和低 O<sub>3</sub> 日, 在白天都可以清楚观察到  $\varphi$ (异戊二烯) 的峰值. 同时, PMF 源解析结果也表明, 环境受体中的异戊二烯 84.1% 来自于植被排放. 农业展览馆是一座具有中国传统风格的园林式大型展览

馆, 观测站点位于其中, 且东北方向为朝阳公园, 因此可以推测展览馆和公园周边的植被排放对监测站点的异戊二烯贡献较大. BTEX(苯、甲苯、乙苯和二甲苯) 是溶剂使用和汽车排放等源的示踪物<sup>[58,59]</sup>. PMF 源解析结果表明环境受体中的 BTEX 18.4% 来自于溶剂使用, 26.4% 来自于汽车排放, 18.0% 来自于汽修行业中的溶剂涂料等. 和低 O<sub>3</sub> 时段相比, 高 O<sub>3</sub> 日中前半天  $\varphi$ (BTEX) 较高, 而后半天  $\varphi$ (BTEX) 较低(图 8), 这与 Liu 等<sup>[44]</sup>在北京城区的研究结果相似. 表明在高 O<sub>3</sub> 时段, 从凌晨开始累积起较高的  $\varphi$ (BTEX), 白天这些组分在大气中发生光化学反应, 晚间较低的  $\varphi$ (BTEX) 说明在高 O<sub>3</sub> 时段中有更多的苯系物在日间被消耗. 因此为了降低环境受体中的 O<sub>3</sub> 浓度, 不仅要控制总 VOCs 的排放强度, 还应考虑具有高化学活性的个别物种.

#### 2.5 PMF 源解析

本研究采用美国 EPA PMF5.0 模型对北京市夏季环境受体中 VOCs 在线观测数据进行源解析, 分别试验 4~10 个因子, 根据 Q 值评估和  $F_{peak}$  分析, 并结合实际排放源的调研和解析因子的可解释性, 最终确定 9 个因子时源解析结果最佳.

PMF 模型解析得到的源谱结果如图 9 所示, 对其中各因子进行分析, 汽油车排放的示踪物为 C2~C5 烷烃和苯等<sup>[58,60]</sup>. 此外, 2,2,4-三甲基戊烷、3-甲基戊烷和甲基环戊烷也是汽油车的潜在 VOCs 示

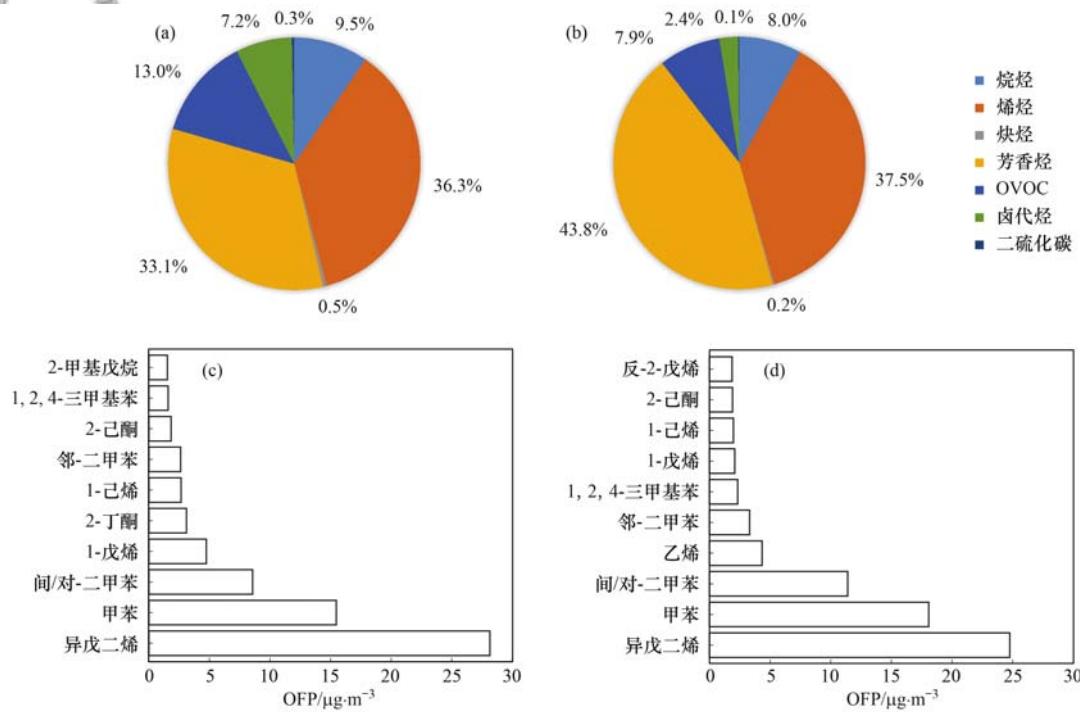


图 7 观测期间不同 O<sub>3</sub> 浓度下 VOCs 组分对应的 OFP 占比和排名前 10 物种

Fig. 7 Percentage of OFP corresponding to VOCs at different ozone concentrations during the observation period and the top ten species

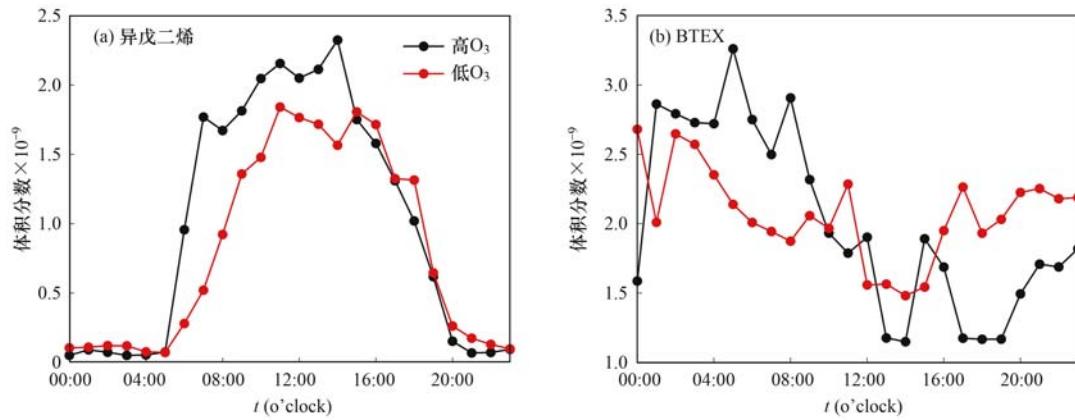
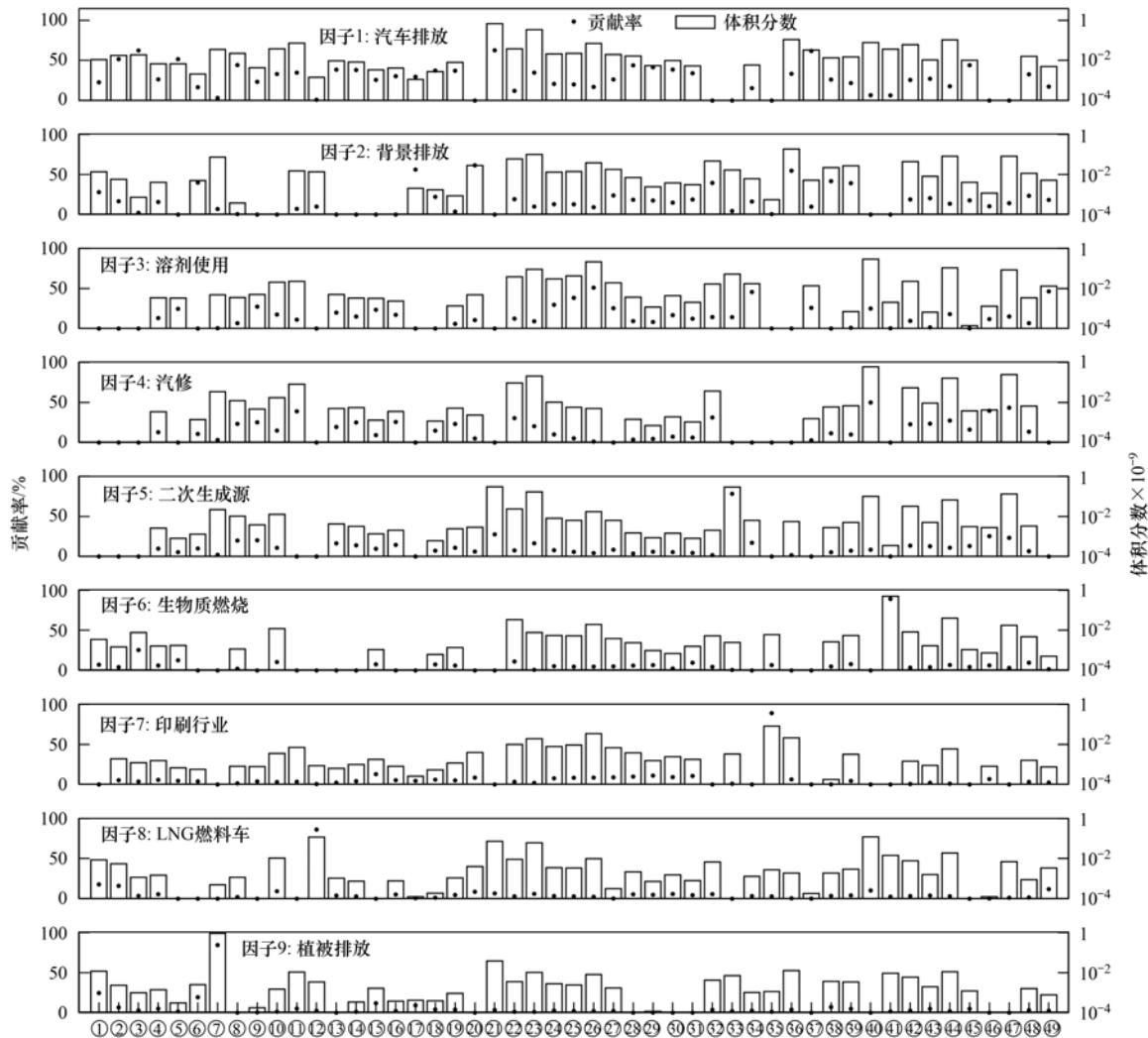


图 8 观测期间 VOCs 活性组分体积分数日变化

Fig. 8 Diurnal variations in volume fractions of some reactive VOC species during the observation period



①乙烷, ②丙烷, ③异丁烷, ④乙烯, ⑤反-2-戊烯, ⑥1-戊烯, ⑦异戊二烯, ⑧甲基环戊烷, ⑨己烷, ⑩3-甲基戊烷, ⑪2-甲基戊烷, ⑫2,3-二甲基丁烷, ⑬甲基环己烷, ⑭正庚烷, ⑮3-甲基己烷, ⑯2-甲基己烷, ⑰2,4-二甲基戊烷, ⑱2,3,4-三甲基戊烷, ⑲2,2,4-三甲基戊烷, ⑳1-己烯, ㉑乙炔, ㉒苯, ㉓甲苯, ㉔乙苯, ㉕邻-二甲苯, ㉖间-对-二甲苯, ㉗乙烯, ㉘1,2,4-三甲基苯, ㉙1,2,3-三甲基甲苯, ㉚间-乙基甲苯, ㉛对-乙基甲苯, ㉜二硫化碳, ㉝2-丁酮, ㉞4-甲基-2-戊酮, ㉟乙酸乙酯, ㉟氟利昂 11, ㉟氟利昂 114, ㉟氟利昂 113, ㉟四氯化碳, ㉟二氯甲烷, ㉟氯甲烷, ㉟三氯甲烷, ㉟1,1,2-三氯乙烷, ㉟1,2-二氯乙烷, ㉟1,1-二氯乙烷, ㉟氯乙烷, ㉟1,2-二氯丙烷, ㉟四氯乙烯, ㉟顺-1,2-二氯乙烯

图 9 北京城区夏季 VOCs 源谱

Fig. 9 VOCs source profiles in Beijing urban areas in summer

踪剂<sup>[61]</sup>.这些物种均在第一个因子中具有较高占

比,因此,因子 1 被视为汽油车排放. 环境空气源排

放的背景浓度主要示踪物为氟利昂 11、氟利昂 113、氟利昂 114 和四氯化碳<sup>[62~65]</sup>. 氟利昂在大气中的寿命很长, 例如, 氟利昂 11 在大气中的寿命约为 55 a<sup>[66]</sup>, 故而因子 2 可以视作区域气团充分混合的结果——背景排放源. 因子 3 含有较高占比的甲苯、乙苯、邻-二甲苯和间/对-二甲苯等芳香族物质, 它们是溶剂使用的示踪物<sup>[58,59,67]</sup>, 常用于油漆涂料、板材装饰和化工溶剂等. 因子 4 的主要示踪物为二氯甲烷、二氯乙烷和二氯丙烷等卤代烃. 二氯甲烷是一种以高溶解性能著称的多功能和强力的氯化物溶剂, 常用于汽修行业中的脱除涂料、金属清洗和抛光, 也在制药行业、化工行业中作为加工溶剂被广泛使用<sup>[38,39]</sup>. 但制药行业通常也排放一定比例的苯系物<sup>[68]</sup>, 且二氯乙烷、二氯丙烷也是汽修行业排放 VOCs 的主要组分<sup>[69,70]</sup>, 故而此因子判定为汽修行业. 丁酮是正丁烷和异戊烷的氧化产物, 是典型二次生成源的示踪剂<sup>[71,72]</sup>, 故因子 5 可以被识别为二次生成源. 氯甲烷是环境中最丰富的卤代烃, 是生物质燃烧源特有的排放物种<sup>[73~75]</sup>, 故因子 6 被识别为生物质燃烧源. 印刷行业的示踪物为乙酸乙酯. 乙酸乙酯是一种用途广泛的精细化工产品, 可用于溶解硝化纤维素、油墨和油脂等, 广泛用于油墨、胶粘剂等的生产中, 是胶版印刷和凹版印刷工艺中

最丰富的化合物之一<sup>[76]</sup>. 故而因子 7 被识别为印刷行业. 因子 8 含有较高占比的 2,3-二甲基丁烷, 以及一定组分的乙烷、丙烷. Song 等<sup>[61]</sup>研究了以汽油为燃料和以液化天然气(liquefied natural gas, LNG)为燃料的汽车的 VOCs 排放, 结果表明, 2,3-二甲基丁烷是区分 LNG 燃料车辆和汽油车的关键示踪剂. 第 9 个因子被识别为植被排放, 其代表示踪物为异戊二烯<sup>[54,55]</sup>, 且该因子贡献的日变化随时间变化, 在午后达到峰值. 与近年来北京市 VOCs 源解析研究结果相比<sup>[14,21,42,44,77~80]</sup>, 本研究定量解析出之前少有研究的贡献源——背景排放、二次生成和印刷行业, 这与在线观测仪器对卤代烃和 OVOC 的有效监测有关, 表明多方法在线观测手段对 VOCs 源解析等研究的开展具有良好的促进作用.

不同时期各源类对环境受体中 VOCs 贡献的相对比如图 10 所示. 低 O<sub>3</sub> 时段中对 VOCs 贡献占比由高到低的源依次为: 汽车排放(26.4%)、背景排放(15.7%)、溶剂使用(13.0%)、汽修(12.8%)、二次生成源(9.7%)、生物质燃烧(6.1%)、印刷行业(5.7%)、LNG 燃料车(5.5%)和植被排放(5.0%). 与低 O<sub>3</sub> 时段相比, 高 O<sub>3</sub> 时段中汽修和二次生成源的占比有明显上升, 分别升高了 3.4% 和 2.6%. 源解析结果表明, 汽车排放仍是北京城区最主要的 VOCs

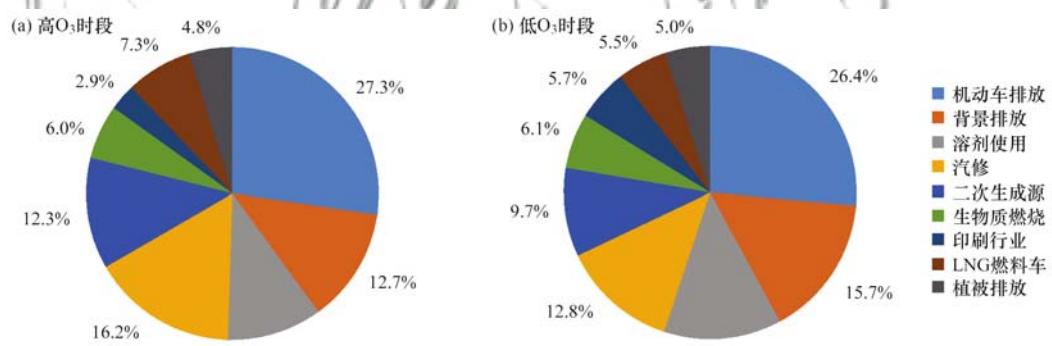


图 10 观测期间不同 O<sub>3</sub> 浓度下各排放源对 VOCs 贡献

Fig. 10 Contribution of each emission source to VOCs at different ozone concentrations during the observation period

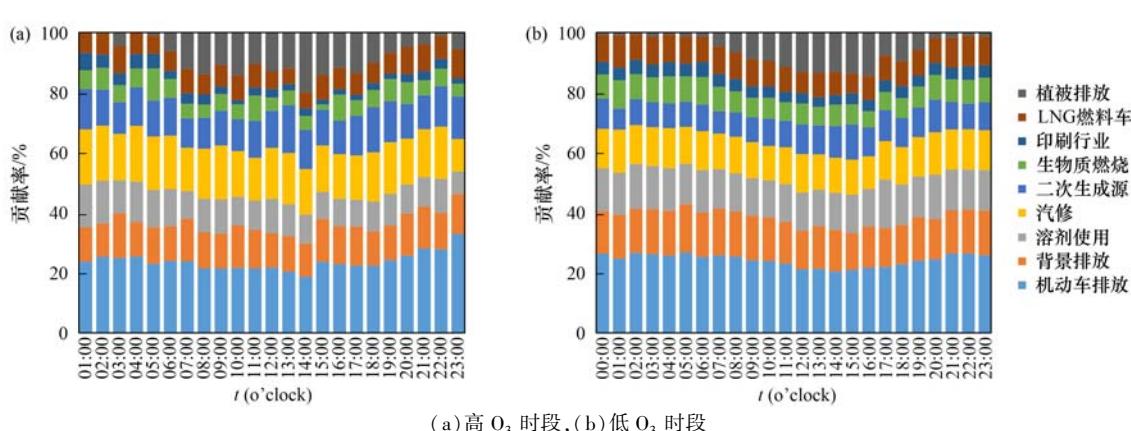


图 11 北京城区不同 O<sub>3</sub> 浓度时段 VOCs 源贡献率日变化

Fig. 11 Daily variation in VOCs source contribution at different O<sub>3</sub> concentrations in Beijing urban area

贡献源,但是在高  $O_3$  浓度时期,汽修源和与光化学反应相关的二次生成源的贡献有显著提升。

图 11 展示了北京城区不同  $O_3$  浓度时段 VOCs 源贡献率的日变化。可以看出,汽车排放和 LNG 燃料车排放源呈现早晚高峰特征,下午时的贡献相对较低。背景排放源的贡献变化较小,再次印证了对该排放源的正确识别。植被排放源从 07:00 开始上升,在午后达到最高,这与太阳辐射和大气温度的日变化密切相关。

### 3 结论

(1) 观测期间监测点  $\varphi$  (TVOCs) 为  $12.65 \times 10^{-9}$ , 高  $O_3$  时段和低  $O_3$  时段  $\varphi$  (TVOCs) 分别为  $13.44 \times 10^{-9}$  和  $12.33 \times 10^{-9}$ , 对应的 OFP 分别为  $107.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $99.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。观测期间芳香烃的反应活性最高,对 OFP 贡献排名前三的组分均为异戊二烯、甲苯和间/对-二甲苯。与低  $O_3$  时段相比,高  $O_3$  时段芳香烃对应的 OFP 占比降低了 10.7%, OVOC 和卤代烃对应的 OFP 占比升高了 5.1% 和 4.8%。

(2) 观测期间  $\text{VOCs}/\text{NO}_x$  均值为 0.74, 小于 5.5, 表明北京市城区  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{NO}_x$  反应占主导地位,  $O_3$  生成对 VOCs 敏感。异戊二烯和苯系物 BTEX 是对  $O_3$  生成贡献较大的 VOCs 活性组分, 环境受体中的异戊二烯 84.1% 来自于植被排放, BTEX 18.4% 来自于溶剂使用, 26.4% 来自于汽车排放, 18.0% 来自于汽修行业中的溶剂涂料等。

(3) 低  $O_3$  时段环境受体中 VOCs 的主要来源包括汽车排放(26.4%)、背景排放(15.7%)、溶剂使用(13.0%)、汽修(12.8%)、二次生成源(9.7%)、生物质燃烧(6.1%)、印刷行业(5.7%)、LNG 燃料车(5.5%)和植被排放(5.0%), 高  $O_3$  时段汽修源和二次生成源贡献分别较低  $O_3$  时段上升了 3.4% 和 2.6%, 汽车排放是北京城区最主要的 VOCs 贡献源。

(4) 基于在线观测手段,本研究定量解析出背景排放、二次生成和印刷行业源对夏季北京城区 VOCs 的贡献。汽车排放和 LNG 燃料车排放源呈现早晚高峰特征,下午时贡献相对较低。背景排放源的贡献变化较小。植被排放源从 07:00 开始上升,在午后达到最高,这与太阳辐射和大气温度的日变化密切相关。

### 参考文献:

- [1] 张远航, 郑君瑜, 陈长虹, 等. 中国大气臭氧污染防治蓝皮书(2020) [EB/OL]. <https://img74.hbzhan.com/4/20201016/637384586133551705645.pdf>, 2020-10-16.
- [2] 新华社. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [EB/OL]. [http://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content\\_5592681.htm](http://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm), 2021-03-12.
- [3] 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.
- [4] Anenberg S C, Miller J, Minjares R, et al. Impacts and mitigation of excess diesel-related  $\text{NO}_x$  emissions in 11 major vehicle markets [J]. Nature, 2017, **545**(7655): 467-471.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Geng F H, Zhao C S, Tang X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: a case study [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [8] Volkamer R, Jimenez J L, San Martini F, et al. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(17), doi: 10.1029/2006GL026899.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Zhuang L Y. Ground level ozone concentration characteristics and formation sensitivity in China's three agglomerations [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [12] 李陵, 李振亮, 张丹, 等. 重庆市主城区  $O_3$  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.
- [13] 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.
- [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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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, 2020, **12**(3): 230-241.
- [19] 黄烯茜, 廖浩祥, 周勇, 等. 上海城郊大气挥发性有机物污染特征、活性组分及风险评估 [J]. 环境污染与防治, 2020, **42**(2): 194-198, 203.
- [20] Huang X Q, Liao H X, Zhou Y, et al. Volatile organic

- compounds in suburban atmosphere in Shanghai: pollution characterization, activity and health risk [J]. Environmental Pollution and Control, 2020, **42**(2): 194-198, 203.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Wang F, Yu H F, Wang Z Y, et al. Review of online source apportionment research based on observation for ambient particulate matter[J]. Science of the Total Environment, 2021, **762**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144095.
- [19] 王文美, 高璟贊, 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.
- [20] 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.
- [21] Li C L, Liu Y F, Cheng B F, et al. A comprehensive investigation on volatile organic compounds (VOCs) in 2018 in Beijing, China: characteristics, sources and behaviours in response to O<sub>3</sub> formation[J]. Science of the Total Environment, 2021, **806**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150247.
- Zhan J L, Feng Z M, Liu P F, et al. Ozone and SOA formation potential based on photochemical loss of VOCs during the Beijing summer [J]. Environmental Pollution, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117444.
- [23] 邓媛元, 李晶, 李亚琦, 等. 成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5323-5333.
- Deng Y Y, Li J, Li Y Q, et al. Characteristics of ambient VOCs at the Shuangliu site in Chengdu, China, during summer and autumn [J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5323-5333.
- [24] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, **37**(1): 23-35.
- [25] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.
- [26] Norris G, Duvall R, Brown S, et al. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 2014.
- [27] Ito K, Xue N, Thurston G. Spatial variation of PM<sub>2.5</sub> chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York city [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(31): 5269-5282.
- [28] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [29] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. Riverside, CA: California Air Resources Board, 2010.
- [30] 何超, 慕航, 杨璐, 等. 中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4168-4179.
- He C, Mu H, Yang L, et al. Spatial variation of surface ozone concentration during the warm season and its meteorological driving factors in China [J]. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4168-4179.
- [31] 杨显玉, 易家俊, 吕雅琼, 等. 成都市及周边地区严重臭氧污染过程成因分析[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(5): 2000-2009.
- Yang X Y, Yi J J, Lü Y Q, et al. Characteristics and formation mechanism of a severe O<sub>3</sub> episode in Chengdu and surrounding areas [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(5): 2000-2009.
- [32] 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 等. 华北地区典型重工业城市夏季近地面 O<sub>3</sub> 污染特征及敏感性[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3085-3094.
- Ou S J, Wei W, Wang X Q, et al. Pollution characteristics and sensitivity of surface ozone in a typical heavy-industry city of the north China plain in summer [J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3085-3094.
- [33] 安俊琳, 王跃思, 孙扬. 气象因素对北京臭氧的影响[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(3): 944-951.
- An J L, Wang Y S, Sun Y. Assessment of ozone variations and meteorological effects in Beijing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, **18**(3): 944-951.
- [34] 张莉, 王冠, 陈震, 等. 唐山 O<sub>3</sub> 浓度时空变化特征及气象影响分析研究[J]. 环境科学与管理, 2019, **44**(7): 25-30.
- Zhang L, Wang G, Chen Z, et al. Temporal and spatial variation characteristics and meteorological impact analysis of O<sub>3</sub> concentration in Tangshan [J]. Environmental Science and Management, 2019, **44**(7): 25-30.
- [35] Li K, Jacob D J, Shen L, et al. Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019: anthropogenic and meteorological influences [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(19): 11423-11433.
- [36] 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 等. 天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5644-5655.
- Wang Y X, Liu B S, Wu J H, et al. Chemical characteristics and source apportionment with temporal refinement for VOCs in Tianjin suburb in summer [J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5644-5655.
- [37] Wei W, Ren Y T, Yang G, et al. Characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Beijing, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, **191**(12), doi: 10.1007/s10661-019-7813-5.
- [38] Lyu X, Guo H, Wang Y, et al. Hazardous volatile organic compounds in ambient air of China [J]. Chemosphere, 2020, **246**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125731.
- [39] 钱益斌, 钟昌琴, 杨安富, 等. 海南某化工园区大气 VOCs 组成、来源及健康风险[J]. 环境科学与技术, 2020, **43**(5): 115-123.
- Qian Y B, Zhong C Q, Yang A F, et al. Characteristics, source apportionment and health risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of a chemical industrial park in Hainan [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **43**(5): 115-123.
- [40] Chen W T, Shao M, Lu S H, et al. Understanding primary and

- secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 3047-3062.
- [41] 王琴, 邵敏, 魏强, 等. 北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3522-3530.  
Wang Q, Shao M, Wei Q, et al. Spatial and temporal variations of ambient carbonyl compounds in Beijing and its surrounding areas [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3522-3530.
- [42] Yang S D, Li X, Song M D, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds during pollution episodes and clean periods in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **799**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149491.
- [43] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4400-4407.  
Zhang B T, An X X, Wang Q, et al. Temporal variation, spatial distribution, and reactivity characteristics of air VOCs in Beijing 2015 [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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 Environmental Sciences*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- [47] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O<sub>3</sub> 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.
- [48] 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.
- [49] 北京市人民政府办公厅. 北京市人民政府办公厅关于印发市发展改革委等部门制定的《北京市新增产业的禁止和限制目录(2018 年版)》的通知 [EB/OL]. [http://www.beijing.gov.cn/zhengce/zhengcefagui/201905/t20190522\\_61514.html](http://www.beijing.gov.cn/zhengce/zhengcefagui/201905/t20190522_61514.html), 2018-09-26.
- [50] 北京市人民政府办公厅. 北京市人民政府办公厅关于印发《北京市工业污染行业生产工艺调整退出及设备淘汰目录(2017 年版)》的通知 [EB/OL]. [http://www.beijing.gov.cn/zhengce/zhengcefagui/201905/t20190522\\_60404.html](http://www.beijing.gov.cn/zhengce/zhengcefagui/201905/t20190522_60404.html), 2017-07-18.
- [51] 北京市生态环境局. 结构调整、工程治理、精细化管理减排并重 北京市工业领域 VOCs 治理成效明显 [EB/OL]. <http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/index/xxgk69/zfxxgk43/fdzdgknr2/xwfb/10891012/index.html>, 2020-11-19.
- [52] 杨晓曼, 施双双, 张晨, 等. 南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 620-629.  
Yang X M, Shi S S, Zhang C, et al. Temporal evolution and main influencing factors of black carbon aerosol in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 620-629.
- [53] 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, 2006.
- [54] Mo Z W, Shao M, Wang W J, et al. Evaluation of biogenic isoprene emissions and their contribution to ozone formation by ground-based measurements in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 1485-1494.
- [55] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [56] Christensen C S, Skov H, Palmgren F. C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **236**(1-3): 163-171.
- [57] Wagner P, Kuttler W. Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere — a case study in Essen, Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **475**: 104-115.
- [58] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(3): 489-498.
- [59] 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.
- [60] Grosjean E, Rasmussen R A, Grosjean D. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(12): 1970-1978.
- [61] Song C B, Liu Y, Sun L N, et al. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline- and liquified natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **234**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117626.
- [62] Kim E, Brown S G, Hafner H R, et al. Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5934-5946.
- [63] 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.
- [64] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, et al. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 2310-2319.
- [65] Saewa N, Thepanondh S. Source apportionment analysis of airborne VOCs using positive matrix factorization in industrial and urban areas in Thailand [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, **6**(4): 644-650.
- [66] Elkins J, Thompson T M, Swanson T H, et al. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12 [J].

- Nature, 1993, **364**(6440): 780-783.
- [67] Choi E, Choi K, Yi S M. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a Metropolitan City and a background site in South Korea: sources and health risk potentials [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(40): 7563-7573.
- [68] Cheng N N, Jing D J, Zhang C, et al. Process-based VOCs source profiles and contributions to ozone formation and carcinogenic risk in a typical chemical synthesis pharmaceutical industry in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141899.
- [69] 李洁, 谢轶嵩. 南京市汽车维修行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2018, **28**(5): 75-77.
- Li J, Xie Y S. Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from automobile maintenance industry in Nanjing[J]. Journal of EMCC, 2018, **28**(5): 75-77.
- [70] 方莉, 刘继业, 聂磊, 等. 北京市典型汽修企业 VOCs 排放特征与臭氧影响分析[J]. 环境工程, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- Fang L, Liu J Y, Nie L, et al. VOCs emission characteristics and ozone impact analysis of typical automobile repair enterprises in Beijing [J]. Environmental Engineering, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- [71] Pang X B, Mu Y J, Zhang Y J, et al. Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China[J]. Atmospheric environment, 2009, **43**(13): 2142-2147.
- [72] Kota S H, Park C, Hale M C, et al. Estimation of VOC emission factors from flux measurements using a receptor model and footprint analysis[J]. Atmospheric Environment, 2014, **82**: 24-35.
- [73] Li S L, Park M K, Jo C O, et al. Emission estimates of methyl chloride from industrial sources in China based on high frequency atmospheric observations[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2017, **74**(2): 227-243.
- [74] Blake N J, Blake D R, Sive B C, et al. Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the South Atlantic region[J]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101** (D19): 24151-24164.
- [75] Guo H, Ding A J, Wang T, et al. Source origins, modeled profiles, and apportionments of halogenated hydrocarbons in the greater Pearl River Delta region, southern China[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, **114** (S11), doi: 10.1029/2008JD011448.
- [76] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, et al. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **456-457**: 127-136.
- [77] Wang G, Cheng S Y, Wei W, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, **7**(4): 711-724.
- [78] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- Liu D, Xie Q, Zhang X, et al. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [79] Zhang H, Li H, Zhang Q Z, et al. Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing: pollution characterization, health risk assessment and source apportionment [J]. Atmosphere, 2017, **8**(3), doi: 10.3390/atmos8030061.
- [80] Wei W, Ren Y T, Yang G, et al. Characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Beijing, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, **191**(12), doi: 10.1007/s10661-019-7813-5.

### CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018 .....	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, et al. (4413)
Simulation of PM <sub>2.5</sub> Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form .....	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, et al. (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM <sub>2.5</sub> in Chengdu Under the Background of Emission Reduction .....	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, et al. (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM <sub>1</sub> During Autumn and Winter in Qingdao .....	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, et al. (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area .....	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, et al. (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin .....	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, et al. (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing .....	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, et al. (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer .....	MENG Xiang-hai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, et al. (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer .....	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, et al. (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill .....	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, et al. (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years .....	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, et al. (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin .....	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, et al. (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Bayiyangdian Lake .....	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, et al. (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors .....	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, et al. (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City .....	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, et al. (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments .....	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, et al. (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region .....	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, et al. (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations .....	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, et al. (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate .....	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, et al. (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation .....	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, et al. (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area .....	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, et al. (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation .....	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, et al. (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil .....	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, et al. (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine .....	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, et al. (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities .....	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, et al. (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River .....	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, et al. (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain .....	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, et al. (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City .....	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, et al. (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments .....	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, et al. (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials .....	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, et al. (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process .....	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, et al. (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project .....	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, et al. (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China .....	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-ji, et al. (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau .....	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, et al. (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risks in Soils of Southern Hilly Areas .....	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, et al. (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of “Five Toxic” Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou .....	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, et al. (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City .....	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, et al. (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil .....	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, et al. (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City .....	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, et al. (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass ( <i>Pennisetum purpureum</i> Schum) .....	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, et al. (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis .....	ZHANG Yue, LI Ling-ji, WEN Jiong, et al. (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings .....	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, et al. (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield .....	SONG Jia-jie, XU Xi-ying, BAI Jin-ze, et al. (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China .....	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, et al. (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangquangou Nature Reserve .....	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, et al. (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond .....	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, et al. (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup> Adsorption by Soil Around a Dressing Plant .....	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, et al. (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar .....	SHANG Cen-yao, GU Ruox-ting, ZHANG Qiang, et al. (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau .....	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, et al. (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation .....	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, et al. (4911)