

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 窦建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
亳清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥配施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势

张蕊¹, 孙雪松^{1*}, 王裕¹, 王飞², 罗志云¹

(1. 北京市生态环境保护科学研究院, 国家城市环境污染工程技术研究中心, 城市大气挥发性有机物污染防治技术与应用北京市重点实验室, 北京 100037; 2. 北京市人工影响天气中心, 中国气象局华北云降水野外科学试验基地, 云降水物理研究和云水资源开发北京市重点实验室, 北京 100089)

摘要: 为深入了解臭氧(O_3)污染高发季节大气挥发性有机物(VOCs)对 O_3 生成的影响,基于北京市2019年夏季VOCs和 O_3 高时间分辨率在线监测数据,开展VOCs变化规律、组成特征和臭氧生成潜势(OFP)研究。结果表明,大气 φ (VOCs)平均值为 $(25.12 \pm 10.11) \times 10^{-9}$,其中,烷烃是体积分数最大的组分,占总VOCs的40.41%,其次是含氧有机物(OVOCs)和烯/炔烃,分别占总VOCs的25.28%和12.90%。VOCs体积分数日变化呈双峰型,早高峰出现在06:00~08:00,烯/炔烃占比明显增加,表明机动车排放对VOCs贡献显著,而午后VOCs体积分数降低,期间OVOCs占比呈现上升趋势,下午的光化学反应和气象要素对VOCs体积分数和组成影响较大。北京市城区夏季OFP为 $154.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,贡献率较高的组分是芳香烃、OVOCs和烯/炔烃,正己醛、乙烯和间/对-二甲苯等是关键活性物种,削减机动车、溶剂使用和餐饮源排放是北京市城区夏季控制 O_3 污染的关键。乙烷/乙炔(E/E)和间-对二甲苯/乙苯(X/E)分析发现北京市城区气团老化明显,受光化学反应和区域传输的共同影响。反向轨迹研究表明,东南和西南部气团传输对烷烃和OVOCs浓度影响较大,烯烃和芳香烃则以本地源贡献为主。

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 臭氧(O_3); 日变化; 臭氧生成潜势(OFP); 城区

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-1954-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202204187

Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer

ZHANG Rui¹, SUN Xue-song^{1*}, WANG Yu¹, WANG Fei², LUO Zhi-yun¹

(1. Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, National Engineering Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal Research Institute of Eco-Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. Beijing Key Laboratory of Cloud, Precipitation and Atmospheric Water Resources, Field Experiment Base of Cloud and Precipitation Research in North China, China Meteorological Administration, Beijing Weather Modification Center, Beijing 100089, China)

Abstract: To further understand the effect of volatile organic compounds (VOCs) on ozone (O_3) formation in seasons when ozone (O_3) pollution occurs frequently, the variation in VOCs, chemical composition characteristics, and ozone formation potential (OFP) were studied, using high-resolution online monitoring data obtained in an urban site of Beijing in the summer of 2019. The results showed that the averaged total mixing ratio of VOCs was $(25.12 \pm 10.11) \times 10^{-9}$, with alkanes as the most abundant group (40.41%), followed by oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) (25.28%) and alkenes/alkynes (12.90%). The diurnal variation in VOCs concentration showed a bimodal pattern with the morning peak appearing from 06:00 to 08:00, when the proportion of alkenes/alkynes increased significantly, indicating that the vehicle exhaust contributed more to VOCs. The VOCs concentration decreased in the afternoon when the proportion of OVOCs showed an upward trend, and the photochemical reaction and meteorological factors had great influences on VOCs concentration and composition. The OFP in urban Beijing in summer was $154.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; aromatics, OVOCs, and alkenes/alkynes played dominant roles in OFP; and hexanal, ethylene, and *m/p*-xylene were the key species. The results suggested the need for the control of vehicle and solvent use and restaurants emissions to reduce the high level of O_3 in urban Beijing in summer. The diurnal variations in ethane/acetylene (E/E) and *m/p*-xylene/ethylbenzene (X/E) showed that the photochemical-aging of the air masses was obvious, which was jointly affected by photochemical reactions and regional transport. The back-trajectory results indicated a high contribution of southeastern and southwestern air masses to atmospheric alkanes and OVOCs concentration; moreover, aromatics and alkenes were mainly from local sources.

Key words: volatile organic compounds(VOCs); ozone (O_3); diurnal variation; ozone formation potential(OFP); urban

大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)具有分子量小、易挥发和光化学反应活性强等特点,可与羟基($\cdot\text{OH}$)等氧化剂、氮氧化物(NO_x)发生复杂化学反应,是光化学反应的主要参与者,臭氧(O_3)、过氧乙酰硝酸酯和二次有机气溶胶等二次污染物生成的重要前体物^[1~3],也是制约空气质量改善的关键因素之一^[4]。此外,多种VOCs具有毒性和致癌性,对人体健康构成危害^[5,6]。

近年来,我国空气质量改善明显,大气细颗粒物

浓度显著下降^[7],但 O_3 污染问题仍然突出^[8,9],夏季是我国特大城市群 O_3 浓度超标频发的典型季节^[10]。北京市作为中国首都,VOCs作为 O_3 重要前

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-07-01

基金项目: 北京市西城区优秀人才培养项目(202159,202030); 北京市生态环境保护科学研究院基金项目(Y2020-009); 北京市生态环境保护科学研究院纵向科研项目结余经费计划项目(JZ2021-002)

作者简介: 张蕊(1988~),女,硕士,助理研究员,主要研究方向为大气细颗粒物和挥发性有机物测量和来源, E-mail: zhangrui@cee.cn

* 通信作者, E-mail: sunxuesong@cee.cn

体物之一,备受关注.已有较多学者开展了北京市 VOCs 浓度水平^[11,12]、时空变化规律^[13,14]、臭氧生成潜势^[15,16]和来源^[17~19]等相关研究.王琴等^[20]系统开展了北京市 VOCs 时空分布规律研究,发现中心城区和东南区域为 VOCs 浓度高值区,中心城区烯烃对 O₃ 贡献大,而城市背景点芳香烃对 O₃ 贡献大,东南区域传输点则烯烃和芳香烃均有重要贡献.Han 等^[21]基于空气质量模型对华北地区夏季 O₃ 生成影响因素的分析表明,北京城区 O₃ 污染的形成对大气 VOCs 的变化更为敏感,是明显的 VOCs 控制区,O₃ 污染防治应以 VOCs 控制为主.因此,开展北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征研究,准确识别对 O₃ 生成贡献较大的高活性 VOCs 种类,有利于二次污染防治政策的制定,降低 O₃ 污染水平.

本研究基于 2019 年 6 月 20 日至 7 月 30 日北京市城区大气 VOCs、O₃、NO_x 和气象观测数据,分析 O₃ 前体物 VOCs 的变化规律和组成特征,识别 OFP 关键活性物种,并分析其主要来源,利用后向轨迹和特征物种比值探讨传输对 VOCs 体积分数和组成的影响,以期北京市夏季大气污染防治提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 监测地点

采样点位于北京市生态环境保护科学研究院办公楼楼顶(39°55'53"N, 116°21'20"E),采样高度距地面约 20 m,监测时间为 2019 年 6 月 20 至 7 月 30 日.该采样点位于北京市城市核心区,距离西二环路直线距离 650 m,受城市交通和居民生活来源影响明显,周边无明显工业大气污染源,具有典型城市点位特征,能够较好反映北京城区空气质量状况.

1.2 监测仪器

采用预浓缩气相色谱-质谱/氢火焰检测器(GC-MS/FID)大气挥发性有机物在线监测系统(TH-300B)对 VOCs 进行实时监测,时间分辨率为 1 h.该系统分为超低温预浓缩采样系统和 GC-MS/FID 分析系统.采样系统为武汉市天虹仪表有限公司生产,可对大气样品进行过滤、除水和除 CO₂,在 -150℃ 环境下对样品进行冷冻捕集,然后在 100℃ 环境下将样品热解析,并送入分析系统;GC-MS/FID 分析系统由安捷伦科技有限公司生产,FID 用于分析 C2~C5 的碳氢化合物,MS 用于分析 C6~C12 的碳氢化合物、芳香烃、卤代烃和含氧化合物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs).该仪器可分析 VOCs 102 种,包括 29 种烷烃、16 种芳香烃、12 种 OVOCs、13 种烯/炔烃、31 种卤代烃和

乙腈.采用美国热电公司 Thermo O₃ 分析仪(49i)、NO_x 分析仪(42i)对 O₃、NO_x 进行分钟级体积分数观测.气象观测数据如温度(*T*)、相对湿度(RH)、风向(WD)和风速(WS)来自于北京市气象台自动观测站(官园站)相关资料,官园站与采样点的直线距离 1.5 km.

1.3 质保质控

使用美国林德(Linde)标准气体在观测前后对 TH-300B 进行 5 点校准,校准体积分数梯度为 0.8×10^{-9} 、 1.6×10^{-9} 、 2.4×10^{-9} 、 4×10^{-9} 和 8×10^{-9} ,目标化合物的标准曲线相关系数均在 0.98 以上.每日 00:00 进行外标单点(2.4×10^{-9})校准,每小时进行内标物(溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯和 1-溴-4-氟苯)单点(2.4×10^{-9})校准.目标物浓度与标准浓度相对标准偏差小于 15%,以跟踪评估仪器的稳定性.

利用国家标准物质中心生产的 NO 一级钢瓶气和气体动态校准仪(Thermo,146i)对 NO_x 分析仪进行定期校准,每 3 d 进行一次零跨检查,每 9 d 进行一次 5 点校准,NO 校准体积分数梯度为 0、 10×10^{-9} 、 20×10^{-9} 、 50×10^{-9} 和 80×10^{-9} .观测前,利用 O₃ 溯源到美国国家标准与技术研究院的气体动态校准仪对 O₃ 进行线性检查.

1.4 研究方法

1.4.1 臭氧生成潜势

为充分了解大气环境中 VOCs 特性,并确定它们在光化学反应过程中对 O₃ 生成的贡献,VOCs 反应活性一直备受关注.采用最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)方法,对 VOCs 各组分臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)进行估算.选取 06:00~08:00 时段 VOCs 组分浓度参与计算^[22,23],避免活性较强的 VOCs 物种发生光化学反应而导致 OFP 低估^[24],以评估北京城区夏季大气 VOCs 对 O₃ 生成的贡献情况.OFP 计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \rho(\text{VOCs})_i \times \text{MIR}_i$$

式中,OF_{P_i} 为物种 *i* 的最大臭氧生成潜势量($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $\rho(\text{VOCs})_i$ 为物种 *i* 在 06:00~08:00 时段大气环境浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);MIR_{*i*} 为物种 *i* 的最大增量反应活性系数,MIR 值来自 Carter^[25]的报道.

1.4.2 区域传输

为了解观测期间气团传输对 VOCs 的影响,利用美国国家海洋和大气局(NOAA)研发的 HYSPLIT-4 模型进行反向轨迹分析,计算观测期间每日 00:00、06:00、12:00 和 18:00(UTC)的反向轨迹,反演时间为 72 h,高度为 100 m,轨迹模式所

采用的气象数据源于 NOAA 网站(<http://ready.arl.noaa.gov/archives.php>).

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平及组成特征

观测期间,北京市城区大气 $\varphi(\text{VOCs})$ 变化范围在 $(6.45 \sim 81.02) \times 10^{-9}$ 之间,平均值为 25.12×10^{-9} ,体积分数排名前 10 的 VOCs 物种依次为:丙酮、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯、正丁烷、二氯甲烷、异戊烷、正己醛和异丁烷,分别为 3.51×10^{-9} 、 2.94×10^{-9} 、 2.35×10^{-9} 、 1.48×10^{-9} 、 1.28×10^{-9} 、 1.19×10^{-9} 、 0.98×10^{-9} 、 0.91×10^{-9} 、 0.84×10^{-9} 和 0.73×10^{-9} , 占总 VOCs 的 64.53%. 各组分占比为烷烃(40.41%) > OVOCs (25.28%) > 烯/炔烃 (12.90%) > 卤代烃 (12.10%) > 芳香烃 (7.36%) > 乙腈(1.95%). 表 1 显示了北京市城区

各 VOCs 组分体积分数和国内其他城市同期夏季的比较,本研究 VOCs 体积分数与其他城市相比相对较低. 从各组分体积分数占比情况来看,烷烃是占比最大的 VOCs 组分,与南京 (38.61%)^[26] 和武汉 (38.80%)^[27] 等夏季城区观测结果一致,而上海^[28] OVOCs 组分占比最高,烷烃组分占比偏低,可能与不同城市采样时段和点位、能源和产业结构不同有关.

北京大气 VOCs 季节变化特征研究结果表明, VOCs 浓度水平呈现冬季高夏季低的特点,烷烃、烯炔和芳香烃同样冬高夏低,而 OVOCs 则冬夏较高,春秋稍低^[29]. 从本研究与近年来北京市城区夏季 VOCs 体积分数来看(表 1),总 VOCs 和各组分浓度水平呈现明显的下降趋势,但占比变化较小,烷烃均是占比最高的组分,浓度的降低与近年来北京市重点挥发性有机物综合治理等措施有效落实相契合.

表 1 北京与国内其他城市城区夏季 VOCs 组分对比¹⁾ $\times 10^{-9}$

Table 1 Comparison of VOCs components between urban sites in Beijing and other cities in China × 10 ⁻⁹											
城市	采样时间(年-月)	种数	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	卤代烃	OVOCs	其他	VOCs	文献
南京	2018-07 ~ 2018-08	101	13.32	3.42	1.00	3.21	5.11	7.90	0.41	34.5	[26]
武汉	2019-06 ~ 2019-07	102	26.27	3.99	1.29	8.73	16.38	10.63	0.41	67.7	[27]
上海	2018-05 ~ 2018-08	103	7.85	3.07	0.72	3.17	5.92	11.45	0.46	32.7	[28]
成都	2019-06 ~ 2019-08	97	32.94	4.86	2.87	15.68	23.42	24.23	2.8	106.8	[30]
北京	2011-06	107	23.86	9.05	— ²⁾	7.40	8.23	33.73	—	82.27	[31]
北京	2015-08	102	15.03	3.90	2.75	4.49	6.25	12.53	—	45.42	[32]
北京	2016-07	99	13.10	2.66	1.93	2.67	4.08	9.56	0.37	34.40	[33]
北京	2019-06 ~ 2019-07	102	10.15	1.79	1.45	1.85	3.04	6.35	0.49	25.12	本研究

1) 成都和武汉 VOC 组分单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 2) “—”表示文献中没有相关数据

2.2 观测期间 VOCs 和 O₃ 浓度变化

图 1 为 VOCs、O₃ 和 NO_x 体积分数和气象要素的时间序列, $\varphi(\text{VOCs})$ 、 $\varphi(\text{O}_3)$ 和 $\varphi(\text{NO}_x)$ 平均值 $\pm$ 标准差分别为 $(25.12 \pm 10.11) \times 10^{-9}$ 、 $(61.11 \pm 18.45) \times 10^{-9}$ 和 $(21.11 \pm 5.93) \times 10^{-9}$. 依据《环境

空气质量标准》(GB 3095-2012), 观测期间, O₃ 体积分数平均值的 1-h 和日最大 8-h 超标天数分别为 28 d 和 32 d. O₃ 是光化学反应生成的二次污染物, 其浓度和太阳辐射强度、温度和前体物(VOCs 和 NO_x 等)变化相关^[34,35]. O₃ 与温度呈现显著正相关($r =$

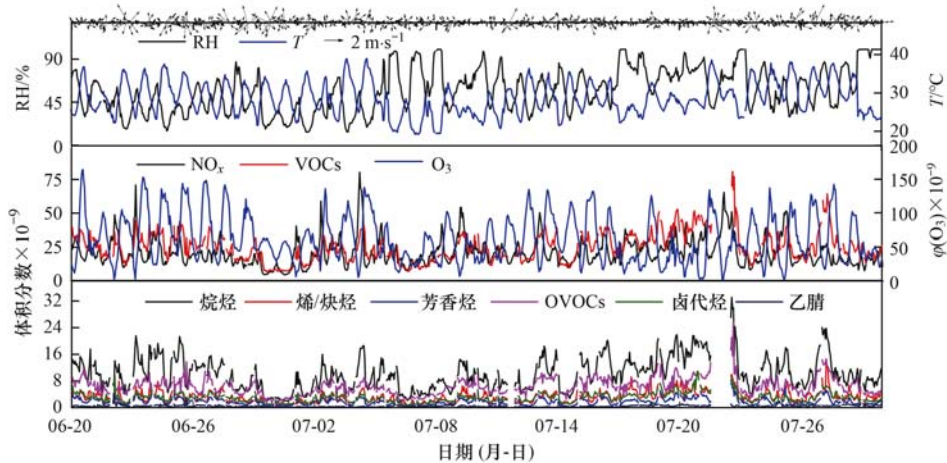


图 1 2019 年观测期间北京市城区气象要素和 VOCs、O₃ 等污染物变化趋势

Fig. 1 Time series of meteorological parameters and mixing ratios of pollutants such as O₃ and VOCs during the observation in urban Beijing in 2019

0.77, $P < 0.01$), 与 RH 呈现显著负相关 ($r = -0.62$, $P < 0.05$), 安俊琳等^[36]研究表明, 北京 6 月 O_3 与 T 和 RH 显著相关 ($r = 0.80$ 和 $r = -0.58$), 与本研究的结果一致, 表明高温和低湿的气象条件有利于 O_3 前体物的光化学反应, 生成 O_3 并累积, 从而发生 O_3 污染. 从整个观测期间来看, O_3 与前体物 VOCs 和 NO_x 变化趋势不同, 当 O_3 体积分数较高时, VOCs 和 NO_x 体积分数处于较低水平. VOCs 与 NO_x 变化基本一致, 其变化趋势与 WS 相反, 当 $WS \leq 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, $\varphi(\text{VOCs})$ 平均值为 27.22×10^{-9} , 是高速 ($WS > 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) $\varphi(\text{VOCs})$ 平均值 (21.36×10^{-9}) 的 1.3 倍, 表明 WS 对 VOCs 的扩散具有重要作用.

观测期间 VOCs、 O_3 、 NO_x 和气象要素 (T 、RH) 的平均日变化如图 2 所示, O_3 日变化呈现典型的单峰型, 峰值出现在 13:00 ~ 17:00, 与 T 日变化的峰值时间较为一致, 而 VOCs 与 NO_x 在此时间段内出现最低值. 大气中污染物浓度受源排放强度、光化学反应和气象条件 (边界层高度) 等因素的影响. 从污染物日变化趋势来看, VOCs 呈现双峰, 第一个峰值出现在早晨 08:00, $\varphi(\text{VOCs})$ 最高值为 26.75×10^{-9} . 烯/炔烃体积分数在 06:00 开始显著上升, 与机动车排放相关的乙烯和乙炔分别增长 20.77% 和 19.37%, 此时, NO_x 也呈现高峰, 表明机动车排放对 VOCs 的贡献明显增加. 随着大气辐射增强, 温度快速升高, 大量 VOCs 参与光化学反应, 同时受到大气边界层抬升的影响, VOCs 体积分数开始下降, 尤其伴随午后温度较高, 大气光化学反应增强, VOCs 和 NO_x 发生光化学反应快速消耗进而促进 O_3 生成. 从各 VOCs 组分占比情况来看, 下午芳香烃和烯烃占比下降, 而 OVOCs 显著增加, 从 12:00 的 26.35% 增

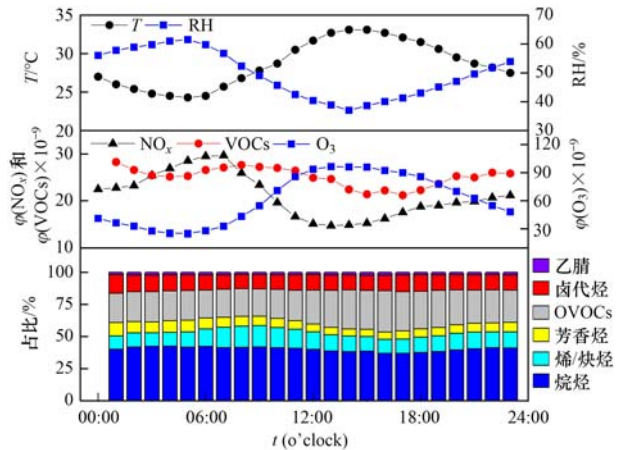


图 2 气象要素、VOCs 等污染物和各类 VOCs 组分占比日变化
Fig. 2 Diurnal variations in meteorological parameters, and mixing ratios of pollutants such as VOCs and proportions of VOCs compositions

加至 16:00 的 32.74%, 夏季午后较强的光化学反应促进了 OVOCs 的二次生成^[29]. 傍晚随着光化学反应减弱, 前体物消耗减少, 同时交通源排放增加和大气边界层高度降低, VOCs 不易消耗和扩散而逐渐累积, 导致 VOCs 体积分数开始上升且维持较高水平.

2.3 VOCs 臭氧生成潜势及关键组分识别

VOCs 组成复杂, 各种类化学结构及性质差异较大, 对 O_3 生成贡献也有所不同. OFP 可用来综合衡量不同 VOCs 组分对 O_3 生成的影响. 观测期间, 北京市城区夏季 06:00 ~ 08:00 时段大气 OFP 均值为 $154.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃、OVOCs、烯/炔烃、烷烃和卤代烃的 OFP 均值分别为 51.65、41.16、33.33、26.67 和 $1.84 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 3). 芳香烃对 OFP 贡献率达到 33.40%, 体积分数仅占总 VOCs 的 7.96%; OVOCs 和烯/炔烃对 OFP 贡献率分别为 26.62% 和 21.55%, 体积分数分别占总 VOCs 的 21.68% 和 15.37%; 相比之下, 低光化学活性的烷烃和卤代烃, 尽管其体积分数占总 VOCs 的 41.77% 和 11.32%, 其对 OFP 的贡献率相对较低, 分别为 17.24% 和 1.19%. 可见, 影响监测时段 O_3 生成的主要 VOCs 组分是芳香烃、OVOCs 和烯/炔烃.

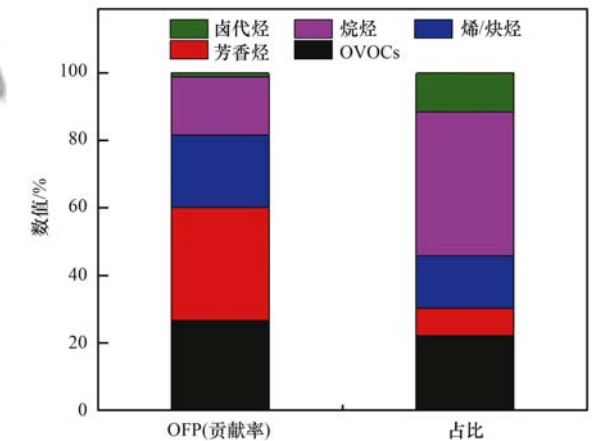


图 3 观测期间 06:00 ~ 08:00 VOCs 各组分占比和其 OFP 贡献率
Fig. 3 Percentage of VOCs composition concentration and their contributions to OFP during the observation from 06:00 to 08:00

从对 OFP 贡献率较大的 VOCs 物种来看, 前 10 名依次为正己醛、乙烯、间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯、丙烯、异戊烷、丁烯酮、正丁烷和丙醛, 图 4 呈现了观测期间 06:00 ~ 08:00 时段 10 种优势物种 OFP 及体积分数, 其 OFP 总和为 $95.33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 贡献率为 61.65%, 体积分数占总 VOCs 的 25.54%. 从优势物种来源方面来看, 乙烯和丙烯等低碳链烯烃主要来源于机动车尾气排放, 异戊烷是油气挥发的典型污染物^[37,38], 北京城区间/对-二甲苯、甲苯和邻-二甲苯等苯系物除受机动车尾气影响外, 还来

源于溶剂挥发^[39,40],以二次生成为主要来源的OVOCs^[41],正己醛是非烧烤菜系餐饮源排放的主要物种^[42,43].因此,削减机动车、溶剂使用和餐饮源排放是北京城区夏季控制O₃污染的关键.

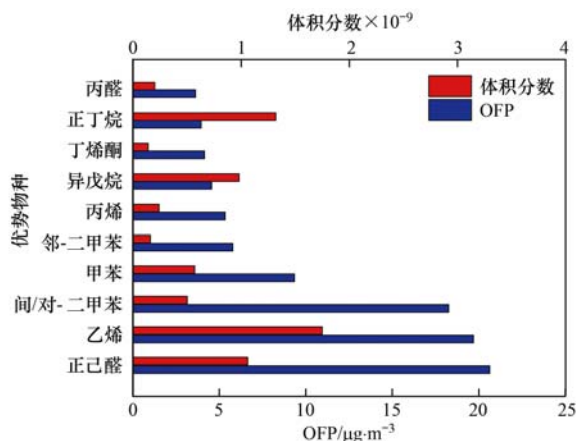


图4 观测期间06:00~08:00 OFP优势物种体积分数及 OFP

Fig. 4 Concentration and OFP of dominant OFP species during the observation from 06:00 to 08:00

2.4 气团传输对 VOCs 的影响

观测期间共得到 168 条反向轨迹曲线,对轨迹曲线进行聚类分析,得到 4 类反向轨迹(见图5).在 4 类气团中,传输距离较短的来自东南部的气团 1 和西南部的气团 3 占比相对较高,分别为 55% 和 21%,其对应的 φ (VOCs) 分别为 27.30×10^{-9} 和 25.29×10^{-9} ,而来自东北部和西北部的气团 2 和气团 4 占比较低,分别为 14% 和 9%,其对应的 VOCs 体积分数相对较低.可见,南部的气团传输对监测点 VOCs 体积分数的影响较大.

通常采用乙烷/乙炔(E/E)和间/对-二甲苯/乙苯(X/E)来评价气团老化程度和区域传输.乙烷、乙炔、间/对-二甲苯和乙苯的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率常数分别为 0.254×10^{-12} 、 0.756×10^{-12} 、 18.7×10^{-12} 和 $7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$,MIR(以O₃/VOCs计)分别为0.28、0.95、7.80和3.04 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[25].当E/E大于0.47,或者X/E明显小于3时表示气团的光化学年龄较长,存在老化现象^[44,45].E/E越大,X/E越小,老化现象越严重,传输距离越远.观测期间,E/E和X/E平均值分别为1.99和2.79,表明北京市城区气团存在远距离传输.张博韬等^[29]对北京市背景点、东南郊区点和城区点E/E的研究结果表明,城区点E/E年平均值为1.84,这与本研究的结果相一致,受到河北等外界远距离传输影响.从E/E和X/E小时平均值的日变化情况来看(图6),观测期间E/E小时平均值自05:00开始迅速降低,到08:00下降到最低值1.60,早晨机动车等人为源排放的增加,加大了大气中新鲜气体,使得气团光化学年龄较

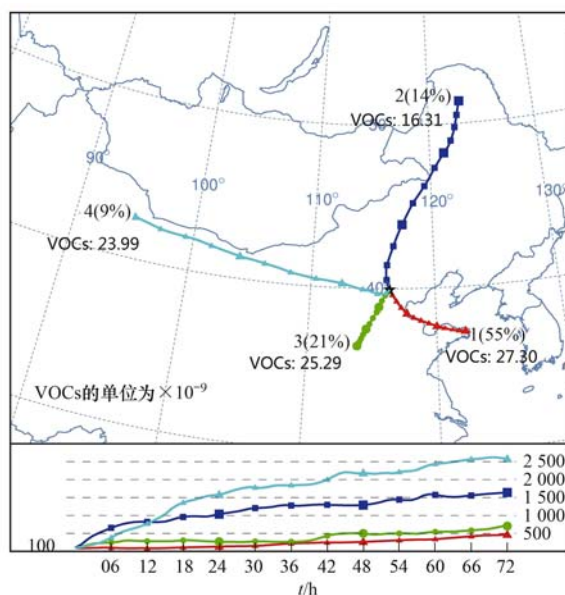
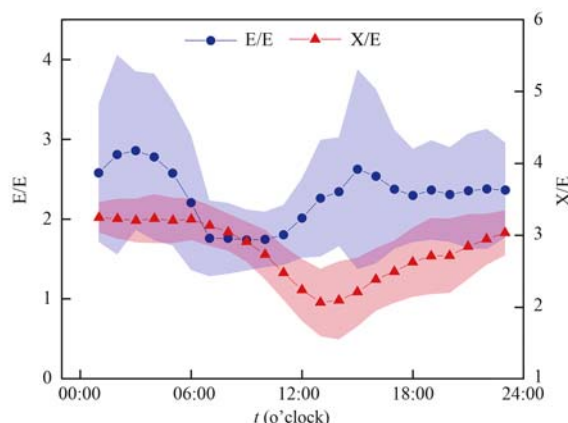


图5 观测期间72 h后向轨迹分析及各气团相应的VOCs体积分数

Fig. 5 The 72 h backward trajectories during the sampling period and VOCs concentration among the clusters

短,E/E小时平均值降低.盛久江等^[46]研究结果发现北京夏季10:00左右大气边界层开始升高,大气扩散能力增强,E/E小时平均值在11:00开始明显升高,16:00~17:00达到最大值2.62,期间,X/E小时平均值显著降低,并于13:00达到最小值2.07,且11:00~17:00 X/E小时平均值在2.07~2.50,与此同时, φ (OVOCs)达到最大值(7.02×10^{-9}),表明光化学反应和远距离传输导致气团光化学年龄增长.



阴影表示 E/E 和 X/E 小时平均值的标准偏差

图6 VOCs特征物种E/E和X/E日变化

Fig. 6 Diurnal variations in E/E and X/E

从各VOCs组分体积分数与风向和风速的关系可以看出(图7),烷烃和OVOCs在东南风和西南风的影响下体积分数较高,表明活性较低的烷烃和以二次转化生成为主的OVOCs受区域传输的影响较大,烯烃和芳香烃则在低风速($WS \leq 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)时体

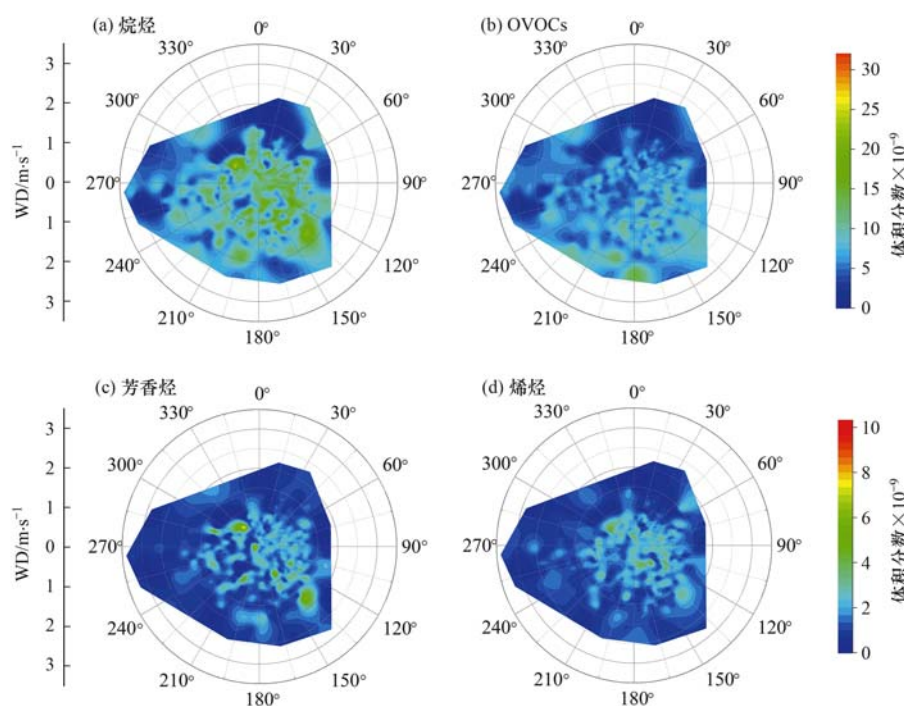


图7 VOCs 组分与风速风向关系

Fig. 7 Relationship among the mixing ratio of VOCs compositions, wind speed, and wind direction

积分数较高,显示活性较高的烯烃和芳香烃主要来自于本地源。

3 结论

(1)北京市城区夏季 $\varphi(\text{VOCs})$ 小时值变化范围为 $(6.45 \sim 81.02) \times 10^{-9}$, 平均值为 $(25.12 \pm 10.11) \times 10^{-9}$; VOCs 组分以烷烃、OVOCs 和烯/炔烃为主,分别占总 VOCs 的 40.41%、25.28% 和 12.90%,丙酮、乙烷、丙烷和乙炔等 10 种主要物种占总 VOCs 的 64.53%。

(2)VOCs 与 O_3 变化趋势相反, O_3 体积分数较高时,VOCs 较低。日变化特征表明,VOCs 呈现双峰型,烷烃、芳香烃和卤代烃占比日变化不大,烯/炔烃呈现明显早高峰特征,受机动车排放影响较大,午后 OVOCs 占比明显增加,表明夏季高温强光照促进 OVOCs 二次生成。

(3)活性分析结果表明,观测期间 06:00 ~ 08:00 时段 OFP 平均值为 $154.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,芳香烃、OVOCs、烯/炔烃对 OFP 贡献较大,贡献率分别为 33.40%、26.62% 和 21.55%。OFP 贡献前 10 物种依次为正己醛、乙烯、间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯、丙烯、异戊烷、丁烯酮、正丁烷和丙醛,削减机动车、溶剂使用和餐饮源的排放是北京城区夏季控制 O_3 污染的关键。

(4)后向轨迹研究发现,来自东南部和西南部的短距离传输气团对北京市城区 VOCs 体积分数影

响较大,尤其对活性较低的烷烃和二次转化生成的 OVOCs 体积分数影响较大,活性较高的烯烃和芳香烃则以本地源贡献为主。

参考文献:

- [1] Liu X F, Lyu X P, Wang Y, *et al.* Intercomparison of O_3 formation and radical chemistry in the past decade at a suburban site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(7): 5127-5145.
- [2] 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.
- [3] McDonald B C, de Gouw J A, Gilman J B, *et al.* Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions [J]. *Science*, 2018, **359** (6377): 760-764.
- [4] 李博伟, 黄宇, 何世恒, 等. 我国大气中挥发性有机物的分布特征 [J]. *地球环境学报*, 2017, **8**(3): 225-242.
Li B W, Huang Y, Ho S S H, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds in China [J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, **8**(3): 225-242.
- [5] 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.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric environmental chemistry* (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1992.
- [6] West J J, Cohen A, Dentener F, *et al.* What we breathe impacts our health: improving understanding of the link between air pollution and health [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(10): 4895-4904.
- [7] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, *et al.* Drivers of improved $\text{PM}_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017 [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*,

- 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [8] 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, 2018, **116**(2): 422-427.
- [9] 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.
- [10] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. 科学通报, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- Jiang M Q, Lu K D, Su R, *et al.* Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [11] Li K, Li J L, Tong S R, *et al.* Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(12): 8021-8036.
- [12] Liu Y F, Kong L W, Liu X G, *et al.* Characteristics, secondary transformation, and health risk assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2021, **12**(3): 33-46.
- [13] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, **113**: 247-254.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Li Q Q, Su G J, Li C Q, *et al.* An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137536.
- [17] 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.
- [18] 胡君, 王淑兰, 吴亚君, 等. 北京怀柔 O₃ 污染过程初始 VOCs 浓度特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(5): 766-775.
- Hu J, Wang S L, Wu Y J, *et al.* Characteristics and source analysis of initial mixing ratio of atmospheric VOCs during an ozone episode in Huairou, Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(5): 766-775.
- [19] Wang L W, Slowik J G, Tong Y D, *et al.* Characteristics of wintertime VOCs in urban Beijing: composition and source apportionment[J]. Atmospheric Environment: X, 2021, **9**, doi: 10.1016/j.aeoa.2020.100100.
- [20] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- Wang Q, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [21] Han X, Zhu L Y, Wang S L, *et al.* Modeling study of impacts on surface ozone of regional transport and emissions reductions over North China Plain in summer 2015[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(16): 12207-12221.
- [22] 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 O₃ formation[J]. Science of the Total Environment, 2022, **806**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150247.
- [23] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- Si L T, Wang H, Li Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Taiyuan[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- [24] Zhang Y N, Xue L K, Carter W P L, *et al.* Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, **21**(14): 11053-11068.
- [25] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC-07 chemical mechanism[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [26] 张子金, 林煜棋, 张煜娴, 等. 南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5673-5686.
- Zhang Z J, Lin Y C, Zhang Y X, *et al.* Source analysis and health risk assessment of toxic volatile organic compounds in Nanjing in summer and winter[J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5673-5686.
- [27] 苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 等. 武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源[J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 2966-2978.
- Su W F, Kong S F, Zheng H, *et al.* Real-time composition and sources of VOCs in summer in Wuhan[J]. Environmental Science, 2022, **43**(6): 2966-2978.
- [28] 严茹莎, 王红丽, 黄成, 等. 上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3577-3584.
- Yan R S, Wang H L, Huang C, *et al.* Characteristics and control strategies on summertime peak ozone concentration in Shanghai[J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3577-3584.
- [29] 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.
- [30] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- [31] 印丽媛. 华北地区不同类型站点大气挥发性有机物 (VOCs) 特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- Yin L Y. Investigation on atmospheric volatile organic compounds of different types of stations in North China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012.
- [32] Li J, Wu R R, Li Y Q, *et al.* Effects of rigorous emission controls on reducing ambient volatile organic compounds in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016,

- 557-558; 531-541.
- [33] 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.
- [34] 王占山, 李云婷, 安欣欣, 等. 2006~2015 年北京市不同地区 O₃ 浓度变化[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 1-8.
Wang Z S, Li Y T, An X X, *et al.* Variation of O₃ concentration in different regions of Beijing from 2006- 2015 [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 1-8.
- [35] 唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 等. 基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 2917-2927.
Tang Y X, Yao Q, Cai Z Y, *et al.* Exploring formation of ozone in typical cities in Beijing-Tianjin-Hebei region using process analysis [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 2917-2927.
- [36] 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.
- [37] Guo H, Wang T, Blake D R, *et al.* Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(13): 2345-2359.
- [38] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, **39**(4): 507-511.
Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [39] 刘奇琛, 黄婧, 郭新彪. 北京市大气挥发性有机物(VOCs)的污染特征及来源[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(3): 49-61.
Liu Q C, Huang J, Guo X B. Pollution characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(3): 49-61.
- [40] 方莉, 刘文文, 陈丹妮, 等. 北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4395-4403.
Fang L, Liu W W, Chen D N, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds(VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4395-4403.
- [41] Bakeas E B, Argyris D I, Siskos P A. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(5): 805-813.
- [42] 蒋宝, 孙成一, 白画画, 等. 油烟净化器对餐饮 VOCs 排放和光化学特征的影响[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(5): 2040-2047.
Jiang B, Sun C Y, Bai H H, *et al.* Influence of fume purifier on VOCs emission characteristics and photochemical reaction of catering [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(5): 2040-2047.
- [43] 崔彤, 程婧晨, 何万清, 等. 北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1523-1529.
Cui T, Cheng J C, He W Q, *et al.* Emission characteristics of VOCs from typical restaurants in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1523-1529.
- [44] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(2): 367-376.
Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [45] Kumar A, Singh D, Kumar K, *et al.* Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **613-614**: 492-501.
- [46] 盛久江, 王飞, 李霞, 等. 北京城区夏冬两季 VOCs 时间变化和光化学特征的质子转移反应飞行时间质谱(PTR-TOF-MS)观测[J]. *环境化学*, 2019, **38**(7): 1590-1599.
Sheng J J, Wang F, Li X, *et al.* The temporal variation and photochemical characters of VOCs in summer and winter of Beijing based on PTR-TOF-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(7): 1590-1599.

CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)