

目次

加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例	杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)
基于不同电力需求的中国减排降碳协同增效路径	向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)
城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用	张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)
基于可解释性机器学习的城市 O_3 驱动因素挖掘	董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)
基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析	朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)
基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O_3 来源解析	王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)
基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测	朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)
2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析	李婷苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)
夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响	杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)
气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别	杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)
2000~2021 年成渝城市群 $PM_{2.5}$ 时空变化及驱动机制多维探测	徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)
基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 $PM_{2.5}$ 小时浓度估算	吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)
2013~2021 年邢台 $PM_{2.5}$ 重污染过程输送和增长特性	江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)
基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源	朱书慧 (3760)
机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征	于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢峰, 曹芳, 章炎麟 (3771)
沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献	关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)
疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估	云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)
西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势	王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)
淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价	徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)
雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应	王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)
流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例	刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)
南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化	郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)
闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析	杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)
金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素	燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)
嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性	竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郭伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)
水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响	王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)
典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探	吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)
太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响	俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)
基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算	张有福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)
千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别	俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)
沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征	李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)
外秦淮河底泥污染及疏浚效果	张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)
新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为	葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)
镉砷在针铁矿界面共吸附的相互作用机制	苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)
环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H_2O_2 氧化水中有机微污染物	刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)
Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制	朱敬林, 汪舒 (3990)
微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征	谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)
中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价	王静, 魏恒, 潘波 (4006)
渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价	蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)
基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例	方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)
乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价	范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039)
荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制	黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)
近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展	赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)
改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展	吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)
沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析	赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)
两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果	梁欣冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)
秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响	王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)
秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质	赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)
基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断	黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)
地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价	张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)
浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险	张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)
生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响	刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)
低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响	周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡延江 (4170)
沼液施用对麦茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响	乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)
大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征	刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)
马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响	姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)
《环境科学》征订启事(3648)	
《环境科学》征稿简则(3659)	
信息(3714, 4150, 4178)	

沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献

关璐¹, 苏枰², 库盈盈¹, 胡建林³, 于兴娜^{1*}

(1. 南京信息工程大学中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 辽宁省沈阳生态环境监测中心, 沈阳 110013; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 利用 2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区大气挥发性有机物 (VOCs) 的观测数据, 研究沈阳市夏季工业区大气 VOCs 的组成特征并初步判断其来源, 并利用最大增量反应活性 (MIR) 和气溶胶生成系数 (FAC) 法分别估算该地大气 VOCs 的臭氧生成潜势 (OFP) 及二次有机气溶胶生成潜势 (AFP). 结果表明, 观测期间沈阳市工业区 ρ (总 VOCs) 平均值为 $41.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔分别占总 VOCs 浓度的 48.50%、14.08%、15.37% 和 22.05%. 浓度排名前 10 的物种累计占总 VOCs 浓度的 69.25%, 其中大部分为 C2~C5 的烷烃, 还包括乙炔、乙烯和部分芳香烃. 总 VOCs 整体上呈现出早晚浓度高、中午浓度低的日变化特征, 峰值分别出现在 06:00 和 22:00, 11:00~16:00 处于较低水平. 由甲苯/苯 (T/B) 和异戊烷/正戊烷的比值判断工业区主要受机动车尾气排放、溶剂使用、燃烧源和 LPG/NG 的影响. 工业区大气 VOCs 的总 AFP 为 $41.43 \times 10^{-2} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中芳香烃的贡献最大; 总 OFP 贡献值为 $117.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中烯烃对 OFP 的贡献最大.

关键词: 沈阳; 挥发性有机物 (VOCs); 工业区; 臭氧生成潜势 (OFP); 二次有机气溶胶生成潜势 (AFP)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-3779-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206182

Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer

GUAN Lu¹, SU Cong-cong², KU Ying-ying¹, HU Jian-lin³, YU Xing-na^{1*}

(1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Shenyang Ecological and Environmental Monitoring Center of Liaoning Province, Shenyang 110013, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of High Technology for Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Based on the observation data of volatile organic compounds (VOCs) in the industrial area of Shenyang during the summer of 2019 and 2020, the composition characteristics and sources of VOCs were preliminarily studied. The ozone formation potential (OFP) and aerosol formation potential (AFP) of VOCs were also estimated using the max incremental reactivity (MIR) and aerosol formation coefficient (FAC) methods, respectively. The results showed that the average concentration of VOCs was $41.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the proportions of alkanes, olefins, aromatics, and acetylene were 48.50%, 14.08%, 15.37%, and 22.05%, respectively. The top ten species of VOCs were primarily C2-C5 alkanes, also including acetylene, ethylene, and some aromatics, accounting for 69.25% of the total VOCs. VOCs showed obvious diurnal variation characteristics with a high concentration in the morning and evening (at 06:00 and 22:00) and a low concentration in the afternoon (11:00-16:00). According to the value of toluene/benzene (T/B) and isopentane/n-pentane, the atmosphere of the industrial area was mainly affected by vehicle exhaust emissions, solvent use, combustion sources, and LPG/NG. The total AFP of VOCs was up to $41.43 \times 10^{-2} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and aromatics were the largest contributor. The total OFP of VOCs reached $117.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, in which the alkenes contributed the most.

Key words: Shenyang; volatile organic compounds (VOCs); industrial area; ozone formation potential (OFP); aerosol formation potential (AFP)

大气挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 通常是指在标准状况下, 饱和蒸气压较高、沸点较低、相对分子质量小且常温常压下易挥发的有机化合物. 其种类繁多, 主要包括烃类、卤代烃、含氧有机化合物和含氮有机化合物等, 不同种类的 VOCs 的光化学反应活性也不相同. 一次排放的 VOCs 和氮氧化物 (NO_x) 可以通过光化学反应生成臭氧 (O_3), 是 O_3 形成的关键前体物^[1]. 近些年来, 我国 O_3 污染问题日渐严重, 尤其是在夏季, 这已经成为影响我国许多地区环境空气质量的关键问题^[2]. 同时 VOCs 还是二次有机气溶胶 (SOA) 形成

的重要前体物^[3], 对环境空气质量有直接影响. 因此 VOCs 对臭氧污染和霾污染起到至关重要的作用. 部分 VOCs 组分还对人体有毒有害. 大气 VOCs 来源复杂, 主要包括自然源和人为源. 自然源主要是植物排放, 人为源主要包括机动车尾气、工业排放和溶剂使用等^[4]. 虽然自然源是 VOCs 的一大重要

收稿日期: 2022-06-16; 修订日期: 2022-09-16

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0214604); 国家自然科学基金项目 (41775154); 江苏省“六大人才高峰”项目 (JNHB-057)

作者简介: 关璐 (1999~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学. E-mail: 785519855@qq.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

来源,但是近年来随着各大城市的飞速发展,在人口集中和工业化程度较高的地区,人为源排放的 VOCs 量远超过自然源的排放量^[5],尤其是工业区的排放,已经成为大气 VOCs 特别重要的来源之一. 因此研究 VOCs 浓度变化特征以及对二次污染物生成的贡献,特别是围绕工业区开展相关的研究,对解决当前大气污染问题有着重要的意义.

到目前为止,已有很多学者对我国不同地区的大气 VOCs 开展了不同程度的研究. 孙瑞等^[6]研究发现徐州市大气中 VOCs 的组成以醛酮类及烷烃为主,浓度季节变化为:春季 > 夏季 > 秋季; 景盛翱等^[7]通过计算杭州市大气·OH 的消耗速率(L^{OH})及臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)来比较该地不同种类 VOCs 的反应活性; 高亢等^[8]利用气溶胶生成系数(FAC)法计算芜湖市二次有机气溶胶生成潜势(aerosol formation potential, AFP),发现芳香烃对二次有机气溶胶(SOA)贡献率最高,烷烃次之; 乔月珍等^[9]利用特征物比值法,通过计算连云港大气 T/B(甲苯/苯)值来初步判断该地大气 VOCs 的污染来源,发现溶剂使用和机动车排放是该地大气 VOCs 的主要来源. 从目前情况来看,工业排放已成为大气 VOCs 的重要来源,因此对工业区 VOCs 的研究显得尤为重要. 于广河等^[10]对深圳北部典型工业区进行观测来分析 VOCs 的污染特征,发现该地的芳香烃、OVOC 以及烷烃对 OFP 贡献最大,且甲苯与乙醛在夜间出现浓度峰值,说明该工业区可能存在夜间排放的情况. 冯云霞^[11]研究了某石化工业区 VOCs 的排放特征和对二次污染的贡献和来源,发现控制该工业区内化工企业的排放有利于降低该地的 VOCs 排放及其对大气 SOA 的贡献. 王男^[12]通过对沈阳市某化工园区 VOCs 的研究发现,该区域 VOCs 的体积分数与国内其他城市比相对较高,且该区域要加强对石油工业的管控.

总体来说,现有的研究大多集中在长三角^[13,14]、珠三角^[15~17]和京津冀^[18,19]等经济发达地区,相比之下我国东北地区大气 VOCs 的研究相对较少. 沈阳市作为东北老工业基地和辽宁省省会,随着城市和工业的快速发展,其大气污染形势也愈加复杂,二次污染问题也越来越突出. 由于夏季气温高,光照辐射强,因此光化学反应更为剧烈,更易生成 O_3 等二次污染物; 且从沈阳市已有的研究来看,对该地工业区大气 VOCs 的研究相对较少^[20,21]; 王男等^[22]的研究表明沈阳市大气 VOCs 的污染情况主要受该地工业区的影响,因此为了更深入了解沈阳市大气 VOCs 的污染特征及其对二次污染的影响,本文选取 2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区

站点对大气 VOCs 污染特征及反应活性展开研究,以期沈阳市大气污染防治工作提供思路.

1 材料与方法

1.1 观测时间与地点

本研究利用沈阳市工业区站点 2019 年和 2020 年两年的 6 月 1 日至 8 月 31 日的大气 VOCs 在线观测数据,对该地大气污染状况进行研究. 采用的数据为每天 24 h 连续观测得到,时间分辨率为 1 h. 站点坐落于沈阳市经济技术开发区化学工业园内(图 1),站点距地高度为 9 m. 该化工园区位于沈阳市区西部,化工园区南北宽约 4 km,东西长约 6 km,总占地面积约为 24 km²,整体为从东北向西南走向的长方形,浑蒲总干渠从化工园区中部穿过. 园内共有 45 家已投产企业,各企业分布较为密集,包括精细化工企业、橡胶制品企业、机械加工企业和其他企业,以上企业会产生大量工业废水和废气,且园区内还会有大型运输车辆排放尾气.



红色标记表示站点

图 1 工业区站点及周边环境示意

Fig. 1 Schematic diagram of industrial area station and surrounding environment

1.2 观测仪器

观测仪器为德国 AMA 公司生产的 GC5000 在线气相色谱仪,该仪器包括两个分析系统(GC5000VOC 和 GC5000BTX 分析仪)、一台校准设备(DIM200VOC 校准仪)和其他辅助设备. GC5000VOC 分析仪用来分析 C2 ~ C5 等沸点低的碳氢化合物,GC5000BTX 分析仪负责分析 C6 ~ C12 等沸点高的碳氢化合物. 两个分析系统均用到氢火

焰离子化检测器法 (FID), 采样流量为 $10 \sim 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 丙烷和苯的最低检出限分别为 0.05×10^{-9} 和 0.03×10^{-9} . 两台分析仪每周靠 DIM200VOC 校准仪来进行校准维护. 每周需进行一次全系统空白检查来保证数据的可靠性. 用美国 Spectra Gases 公司生产的 PAMS-58 标准气, 每周选取日常浓度平均值做一次单点检查, 每次通标样品与之前定标时的标准样品保留时间差异需在 $\pm 5\%$ 及 1min 以内. 分析仪除了由于故障需要维护等原因导致缺失部分数据外, 观测期间有效数据占 93% 以上.

1.3 数据分析方法

1.3.1 二次有机气溶胶生成潜势 (AFP) 计算方法

二次有机气溶胶 (SOA) 是悬浮在空气中的固体或液体微粒, 是由天然源和人为源排放的 VOCs 通过气-粒分配和大气氧化等过程产生的^[23,24]. 这部分 VOCs 物种对 SOA 的生成贡献用二次有机气溶胶生成潜势 (AFP) 来表示, 常用气溶胶生成系数 (FAC) 法来计算不同 VOCs 物种的 AFP. 本研究基于 Grosjean 的烟雾箱实验^[25], 用 FAC 法来估算夏季沈阳市工业区大气中 VOCs 的 SOA 生成潜势 (AFP). 其计算公式如下:

$$\text{AFP}_i = \text{VOC}_{i0} \times \text{FAC}_i \quad (1)$$

式中, AFP_i 为 VOCs 中物种 i 的二次有机气溶胶生成潜势; FAC_i 为 VOCs 中物种 i 的 SOA 的生成系数. VOC_{i0} 为 VOCs 物种 i 排放的初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 而观测到的 VOCs 浓度是在大气中参与反应后的 VOC_{i1} , $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 两者的换算公式如下:

$$\text{VOC}_{i1} = \text{VOC}_{i0} \times (1 - \text{FVOC}_{ri}) \quad (2)$$

式中, FVOC_{ri} 为 VOCs 物种 i 参与反应的质量分数, %. 公式 (1) 和 (2) 中的 FAC 和 FVOC_r 值均来源于 Grosjean 等^[25,26] 的研究.

1.3.2 臭氧生成潜势 (OFP) 的计算

不同 VOCs 物种大气反应活性不同, 其对 O_3 生

成所作的贡献也不同. 不同 VOCs 物种对 O_3 生成的贡献常用臭氧生成潜势 (OFP) 来衡量. OFP 值与 VOCs 物种的最大增量反应活性 (MIR) 和该物种在大气中的浓度有关. 其计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOCs}]_i \times \text{MIR}_i$$

式中, $[\text{VOCs}]_i$ 为 VOCs 物种 i 的实测浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的最大增量反应活性. 其中, VOCs 各物种的 MIR 值均来自 Carter^[27] 的研究.

2 结果与讨论

2.1 沈阳市工业区夏季 VOCs 浓度组成特征

沈阳市工业区 2019 年和 2020 年夏季 (6 ~ 8 月) VOCs 各组分浓度均值如表 1 所示. 本研究共监测到 56 种 VOCs, 其中烷烃 29 种、烯烃 10 种、芳香烃 16 种和乙炔. 观测期间 ρ (总 VOCs) 月平均值为 $41.66 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 ρ (烷烃)、 ρ (烯烃)、 ρ (芳香烃) 和 ρ (乙炔) 分别为 20.20、5.86、6.40 和 $9.18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占总 VOCs 浓度的 48.50%、14.08%、15.37% 和 22.05%. 可见, 烷烃的浓度和占比明显高于其他组分, 其占比接近 50%; 其中烷烃组分中浓度较大的物种为乙烷、丙烷、异丁烷和正丁烷等; 烯烃和芳香烃的浓度及占比较为接近, 占比约为 15%. 虽然观测到的炔烃只有乙炔, 但是乙炔的浓度比其它组分里的单个物种浓度要高很多, 其占比达到了 22.05%.

2020 年夏季 ρ (总 VOCs) 平均值比 2019 年高 $7.45 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 且各组分浓度平均值均高于 2019 年, 其中烷烃组分高出的最多, 为 $3.86 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 图 2 分别表示两年夏季 VOCs 各组分的占比情况. 从中可以看出, 两年夏季 VOCs 各组分的占比分布相似. 但 2020 年夏季芳香烃和乙炔较 2019 年占比更小, 这可能与 2020 年夏季该工业区涂料和石油化工等行业以及化石燃料燃烧排放量减小有关^[28,29].

表 1 沈阳市夏季工业区 VOCs 物种浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

种类	2019 年				2020 年			
	6 月	7 月	8 月	平均值	6 月	7 月	8 月	平均值
烷烃	16.50	17.25	21.06	18.27	18.86	24.49	23.04	22.13
烯烃	4.52	5.08	5.58	5.06	3.62	6.35	10.02	6.67
乙炔	5.26	8.66	11.37	8.43	13.14	8.72	7.95	9.93
芳香烃	4.28	4.61	9.58	6.16	7.02	9.17	3.76	6.65
总计	30.57	35.61	47.60	37.93	42.64	48.74	44.77	45.38

浓度排名前 10 的 VOCs 物种如图 3 所示. 沈阳市夏季工业区浓度平均值排名前 10 的物种累计占总 VOCs 浓度的 69.25%, 其中大部分为 C2 ~ C5 的烷烃, 还包括乙炔、乙烯和部分芳香烃. C2 ~ C5 的烷烃主要来源于机动车尾气和汽油挥发^[28]; 乙烷

还是天然气中的重要成分, 丙烷、异丁烷和正丁烷又是液化石油气排放的重要指示物种. 乙炔主要来自于燃烧源^[29]及石油化工的排放, 沈阳市工业区浓度排名第一的乙炔可能是工业区内存在固定排放源. 乙烯主要来源于燃烧过程源、机动车排放及石

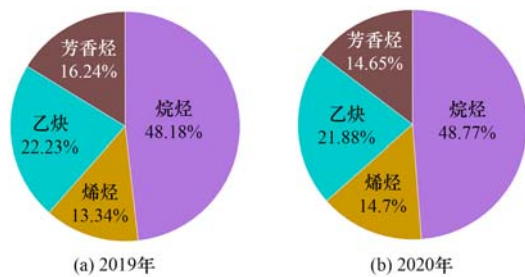
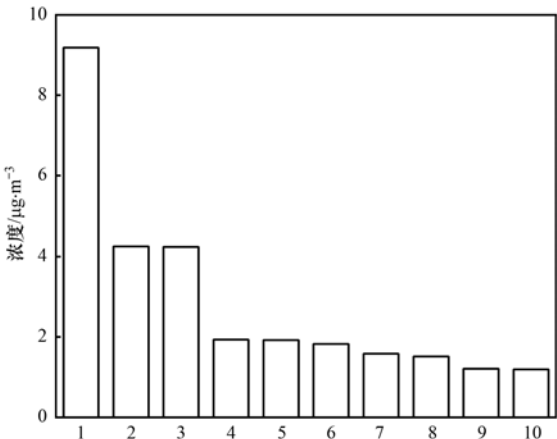


图 2 沈阳市工业区 2019 年和 2020 年夏季 VOCs 各组分占比
Fig. 2 Proportion of VOCs components in Shenyang industrial area in summer of 2019 and 2020

石油化工等的排放；甲苯和间/对-二甲苯主要来源于溶剂涂料挥发源和机动车排放^[28]。说明监测站点周围可能主要受机动车排放、燃烧过程、石油化工排放和溶剂涂料使用影响。

沈阳市与其他城市工业区 VOCs 浓度水平的对比情况见表 2。可以看出,在所列的城市中,除厦门市工业区外,其他城市的工业区烷烃在总 VOCs 中的占比都是最高的,尤其是上海市和淄博市,烷烃占比达 60% 以上;而厦门市工业区占比最大的组分则为芳香烃,其占比接近 50%;其次是烷烃,芳香烃和烷烃总占比为 93.63%。与表 2 中其他城市工业区

相比较,沈阳市工业区大气 VOCs 浓度较低,与上海市工业区 VOCs 浓度水平接近。而淄博市工业区大气 VOCs 浓度是沈阳的 6 倍多。值得注意的是,沈阳的乙炔占比明显高于其他工业区,这可能与该工业区的燃烧和石油化工排放量在所有污染排放量中的占比较高有关。



1. 乙炔, 2. 乙烷, 3. 丙烷, 4. 异丁烷, 5. 正丁烷, 6. 乙烯, 7. 甲苯, 8. 间/对-二甲苯, 9. 正戊烷, 10. 异戊烷

图 3 沈阳市夏季工业区浓度排名前 10 VOCs 物种
Fig. 3 Top ten VOCs with the highest concentration in Shenyang summer industrial area

表 2 沈阳市工业区与其他城市工业区 VOCs 浓度水平比较¹⁾

Table 2 Comparison of VOCs concentration between Shenyang industrial area and other industrial areas								
研究区域	年份	VOCs 物种数量	$\rho(\text{VOCs})$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	烷烃占比 /%	烯烃占比 /%	芳香烃占比 /%	炔烃占比 /%	文献
沈阳	2019 ~ 2020	56	41.66	48.50	14.08	15.37	22.05	本研究
淄博	2019	57	275.07	63.05	19.92	15.94	1.09	[30]
上海	2017	57	40.70	66.20	25.90 (包含炔烃)	7.90	/	[31]
厦门	2014	48	120.88	44.95	6.38	48.68	/	[32]

1) “/”表示文献中没有相关数据

2.2 沈阳市工业区夏季 VOCs 日变化特征

图 4 表示 2019 年和 2020 年两年夏季沈阳市工业区大气总 VOCs 及各组分的日变化规律。可以看出,除乙炔和芳香烃组分外,总 VOCs 与烷烃和烯烃组分整体上都呈现出早晚浓度高、中午浓度低的变化趋势。在 00:00 ~ 06:00 时,由于工业区夜间排放的积累以及边界层高度相对较低,污染物不易发生扩散,使得这个时段浓度处于比较高的状态,于 06:00 前后达到一个峰值, ρ (总 VOCs) 峰值为 $106.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。随着白天气温升高,太阳辐射增强,导致 VOCs 与空气中 NO_x 发生的光化学反应增强,使得 VOCs 浓度下降,同时白天边界层高度相对较高,污染物易发生扩散,工厂排放的 VOCs 及其中的烷烃和烯烃组分得到稀释,导致其在 11:00 ~ 16:00 均处于较低的浓度水平。随后,由于太阳辐射

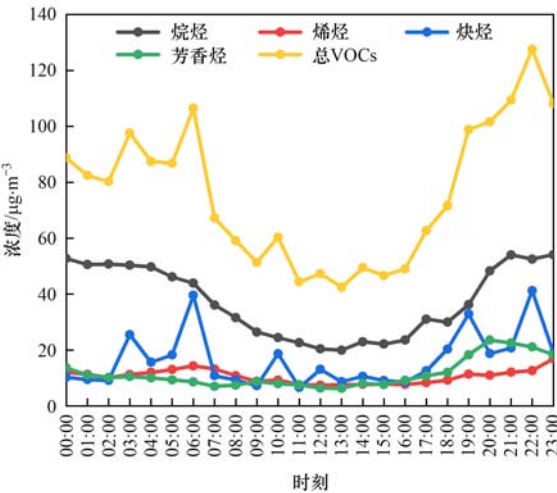


图 4 沈阳市夏季工业区大气 VOCs 浓度日变化特征
Fig. 4 Diurnal variation in VOCs concentration in Shenyang summer industrial area

减弱使得光化学反应减弱,以及边界层高度降低,工厂排放的污染物不易消耗和扩散,外加晚高峰时段机动车尾气排放增多,从而导致 VOCs 浓度再次升高,于夜晚 22:00 前后达到峰值, ρ (总 VOCs) 峰值为 $127.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,较高浓度的 VOCs 一直持续到次日清晨.相比之下,芳香烃浓度不高,日变化特征也与上述组分不同,其早晨和白天的浓度都一直保持着较低水平,而傍晚的浓度逐渐升高,于夜晚 20:00 达到峰值,这可能是由于该工业区在傍晚的涂料溶剂挥发量变大造成芳香烃在夜晚浓度出现高值,建议该工业区在傍晚时段合理使用涂料溶剂并控制使用量;而乙炔则不规则地出现多个峰值,由于乙炔主要来自于燃烧过程及石油化工的排放,所以这可能与工厂的不定时燃烧过程以及石油的生产与排放有关.

2.3 特征物比值法初步判断 VOCs 来源

大气中的 VOCs 来源复杂,且不同排放源产生的 VOCs 化学组分也不相同^[33]. VOCs 组分中,有一些物种的反应速率与 $\cdot\text{OH}$ 相似,这些特征物种的比值可以用来初步判断部分 VOCs 物种的污染来源^[34,35],目前已被国内外研究广泛使用.比如,用甲苯/苯(T/B)可以判别机动车尾气的影响,异戊烷/正戊烷用于判断燃烧过程源的排放特征^[36].

环境空气中甲苯的主要来源为溶剂和涂料的挥发,也来源于机动车的排放^[37],苯的主要来源为汽车尾气、生物质燃烧和煤燃烧等燃烧源^[20].因此本研究采用甲苯/苯(T/B)来初步判断机动车尾气对该地 VOCs 的影响程度.已有研究表明,当 $T/B > 2$

时,溶剂挥发等其他排放源为主要贡献;当 $T/B < 2$ 时机动车尾气排放为主要贡献源^[35];其中,隧道实验中得到 T/B 比值为 1.52^[4],生物质燃烧源的 T/B 比值为 0.21 ~ 0.64^[38].图 5(a)为 2019 年和 2020 年夏季沈阳市大气 T/B 月变化情况.沈阳市工业区大气 T/B 的比值范围在 1.14 ~ 3.30 之间,两年夏季的总均值为 2.02,说明这两年工业区夏季主要受机动车尾气排放和溶剂挥发等排放源的共同影响.其中,这两年的 6 月和 8 月 T/B 比值相差较大.与 2019 年 6 月相比,2020 年 6 月大气 VOCs 受溶剂挥发等其他源影响更大;而 2019 年 8 月大气 VOCs 的主要贡献源为溶剂挥发等其他排放源,2020 年 8 月大气 VOCs 主要来源为机动车尾气.

戊烷主要来源于机动车尾气排放、燃料、液体汽油的挥发和天然气排放.正戊烷和异戊烷的理化性质相似,可以用它们的体积分数比值初步判断燃烧源对该地影响情况^[34].当异戊烷/正戊烷的比值为 0.56 ~ 0.80 左右时,燃烧源为主要贡献源;当比值约为 2.93 时,机动车排放贡献较大;液化石油气/天然气(LPG/NG)为主要贡献源时比值为 1.5 ~ 3.0;汽油挥发为主要贡献时比值为 1.8 ~ 4.6^[39].图 5(b)表示 2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区大气异戊烷/正戊烷月变化情况.可以看出,沈阳市工业区异戊烷/正戊烷比值变化范围为 0.84 ~ 1.19,2019 年和 2020 年的平均比值非常接近,分别为 1.05 和 0.99,且这两年中对应的每个月的比值也相差较小,说明夏季沈阳市工业区可能受到燃烧源和 LPG/NG 的共同影响.

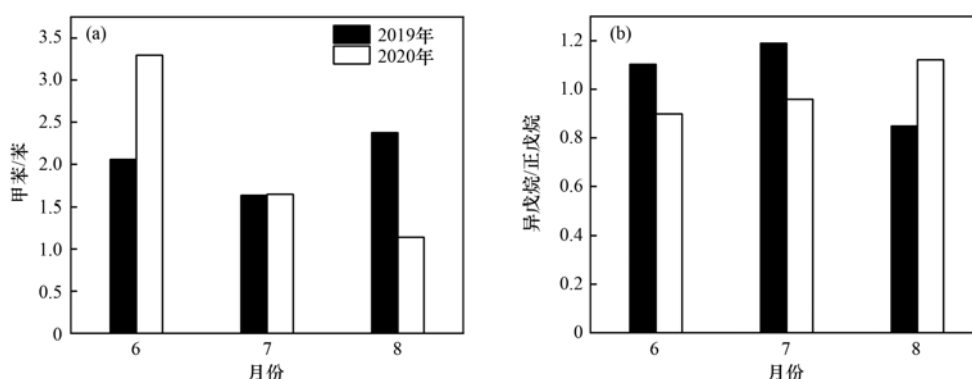


图5 沈阳市夏季工业区大气特征物比值月变化

Fig. 5 Monthly variation in characteristic ratio in Shenyang summer industrial area

2.4 VOCs 二次有机气溶胶生成潜势

本研究观测的 56 种 VOCs 物种中有 27 种对 SOA 有生成潜势,其中有 11 种烷烃、1 种烯烃和 15 种芳香烃.表 3 给出了对 SOA 生成贡献较大的部分 VOCs 物种的浓度平均值、对应的 SOA 生成潜势及其占比.

总体来说,对 SOA 生成有贡献的 ρ (VOCs) 平均值为 $9.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占总 VOCs 的 22.64%,总 SOA 生成潜势为 $41.43 \times 10^{-2} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃、烯烃和芳香烃的 SOA 生成量分别占 SOA 总生成量的 6.41%、4.92% 和 88.67%.对比 VOCs 各组分的浓度情况来看,质量分数为 48.50% 的烷烃对 SOA 的

贡献率仅为 6.41%;而质量分数仅为 15.37% 的芳香烃对 SOA 的贡献率却高达 88.67%,说明沈阳市夏季工业区对 SOA 生成影响最大的 VOCs 物种为芳香烃.对大气 SOA 生成贡献排名前 5 的 VOCs 物种分别为间/对-二甲苯(25.95%)、甲苯(23.41%)、乙苯(8.28%)、邻-二甲苯(7.34%)和异戊二烯(4.92%).甲苯、乙苯和二甲苯等苯系物主要来源于涂料溶剂使用和工业生产过程的排放,异戊二烯虽大部分来源于陆生植物的排放,但也来源于工业排放^[40].因此,要有效控制沈阳市工业区大气 SOA 的生成,应把重点放在对涂料溶剂使用和工业生产排放的管控上.

表 3 部分 VOCs 物种的浓度平均值和 AFP

物种	浓度平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	AFP $\times 100$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	AFP 占比 /%
异戊二烯	0.61	2.04	4.92
苯	0.65	1.44	3.48
甲苯	1.58	9.70	23.41
乙苯	0.54	3.43	8.28
邻-二甲苯	0.45	3.04	7.34
间/对-二甲苯	1.51	10.75	25.95
邻-乙基甲苯	0.13	0.95	2.29
间-乙基甲苯	0.12	1.10	2.66
1,3,5-三甲苯	0.11	1.23	2.97
对-二乙基苯	0.08	0.95	2.29

2.5 夏季沈阳市工业区臭氧生成潜势

为了检验夏季沈阳市工业区 VOCs 对臭氧生成的影响,本研究利用最大增量反应活性系数(MIR)计算了 VOCs 各物种的臭氧生成潜势(OFP).其中各物种的 MIR 值来自文献[27].图 6 给出了 VOCs 各组分对 OFP 贡献率的情况.从中可知,2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区大气总 VOCs 的 OFP 贡献为 $117.59\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃、烯烃、乙炔和芳香烃的 OFP 分别为 18.09、58.35、8.72 和 $32.44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占总 OFP 的 15.38%、49.62%、7.42% 和 27.58%.烯烃对 OFP 贡献最大,芳香烃次之.烷烃虽然在沈阳市大气 VOCs 中浓度和占比均较高,但其对 OFP 的贡献仅为烯烃的 31%.本研究结果与银川工业区的宁东采样点研究结果相似^[41];而同为银川工业区的永宁采样点主要 OFP 贡献组分则以长链烷烃和烯烃为主,与本研究结果相差较大,这种结果是由不同种类的工业排放源和不同强度的污染物排放所造成.

从图 7 可以看出,2019 年和 2020 年夏季 VOCs 各组分对 OFP 贡献率分布相似,每年各组分对 OFP 的贡献率仍然是烯烃最大,芳香烃次之.两年的烷烃对 OFP 贡献率都为 15% 左右,乙炔的贡献率也相差

甚小.但 2020 年的烯烃组分对 OFP 的贡献率高于 2019 年,为 53%,而 2019 年则不足 50%,说明在制定 2020 年夏季沈阳市工业区臭氧防控策略时,应加大对烯烃组分 VOCs 的控制力度.

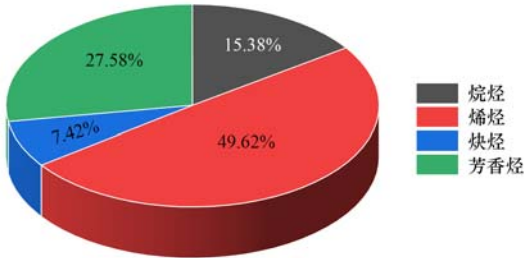


图 6 VOCs 各组分对 OFP 贡献率的情况
Fig. 6 Contribution rate of VOCs to OFP

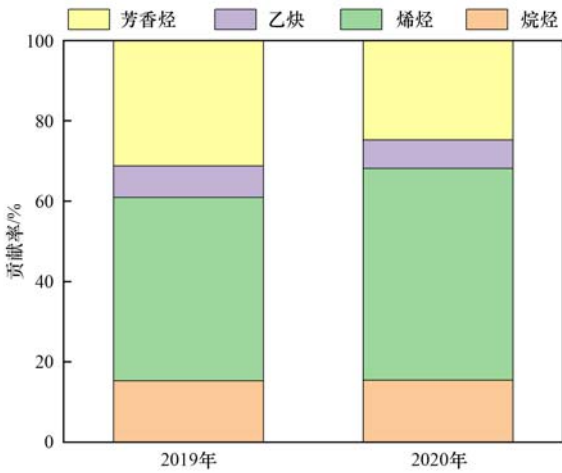


图 7 2019 和 2020 年夏季大气 VOCs 各组分对 OFP 贡献率
Fig. 7 Contribution rate of VOCs to OFP
in summer of 2019 and 2020

图 8 为 OFP 贡献排名前 10 的物种.可以看出,沈阳市夏季工业区 OFP 贡献排名前 10 的物种为乙烯、间/对-二甲苯、丙烯、乙炔、顺-2-丁烯、异戊二烯、正丁烯、邻-二甲苯、反-2-戊烯和 1-己烯,占总 OFP 贡献率的 64.56%,主要为 C2~C6 的烯烃和 C8 的芳香烃,可见,对该地臭氧影响显著的组分是烯烃和芳香烃.乙炔由于其浓度很高,所以对 OFP 的贡献也较为显著.虽然浓度排名前 10 的物种里有一半及以上的物种都是烷烃,但对 OFP 贡献排名前 10 的物种中并没有出现烷烃,推测是由于烷烃产生臭氧的光化学反应活性较弱,因此不易反应生成臭氧.对比图 3 发现,在浓度排名前 10 的物种中,乙烯排名第 6,而对 OFP 的贡献率却最大,达到 16.41%,这是由于较高的乙烯浓度以及乙烯具有较强的光化学反应活性共同导致.间/对-二甲苯浓度排名第 8,但对 OFP 贡献排名第 2.顺-2-丁烯、异戊二烯、正丁烯、邻-二甲苯、反-2-戊烯和 1-己烯的浓度虽然较低,但它们对 OFP 的贡献排名却进入前 10 位.可

见,这些烯烃和芳香烃的浓度虽然不是很高,有些甚至很低,但它们对 OFP 贡献却很大,主要归因于它们具有较强的化学反应活性。

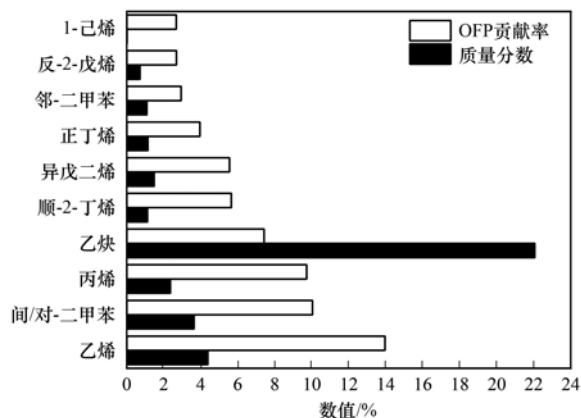


图8 OFP 贡献排名前10 物种及其质量分数

Fig. 8 Top ten species contributing to OFP and their mass fraction of VOCs

图9为VOCs各组分OFP日变化情况。可以看出,VOCs的OFP日变化特征与总VOCs的浓度日变化特征相似,即呈现06:00和22:00达到较大值,而在13:00出现较低值的状态。通过对VOCs浓度的日变化特征分析,这种OFP的变化特征同样受工业源的排放、光化学反应强度和边界层高度等影响。同时,烯烃仍然是OFP日变化贡献的最主要组分,芳香烃次之。综上,要控制该地臭氧浓度时,首先控制烯烃和芳香烃组分VOCs,同时重点关注该地区浓度高且光化学反应活性高的VOCs物种,如乙烯、乙炔和间/对-二甲苯等。乙烯主要来源为机动车尾气、燃烧源和石油化工排放,间/对-二甲苯主要来自涂料使用,因此控制该地的机动车尾气排放、石油化工排放、燃烧源排放和涂料的使用,均可以有效减少沈阳市工业区的臭氧污染。此外,2020年夏

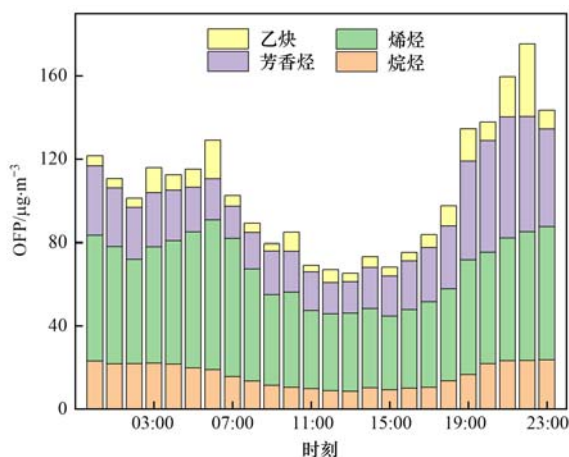


图9 夏季沈阳市工业区大气VOCs各组分OFP日变化

Fig. 9 Diurnal variation in OFP of VOCs in Shenyang summer industrial area

季顺-2-丁烯因浓度较2019年增大而对OFP贡献值较高,故2020年在烯烃组分中还应重点关注顺-2-丁烯的排放。

3 结论

(1) 沈阳市夏季工业区大气 ρ (总VOCs)平均值为 $41.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔分别占48.50%、14.08%、15.37%和22.05%,烷烃占比明显高于其他组分,烯烃和芳香烃的占比较为接近。浓度排名前10的物种有C2~C5烷烃、乙炔、乙烯和部分芳香烃,说明该地主要受机动车排放、燃烧过程、石油化工排放和溶剂涂料使用的影响。

(2) 总VOCs以及烷烃和烯烃组分浓度呈现早晚高、中午低的日变化特征。总VOCs浓度峰值分别出现在06:00和22:00,在11:00~16:00处于较低浓度水平。芳香烃日均浓度较低,且在夜晚20:00取得峰值;乙炔由于受工厂不定时燃烧过程及石油生产排放的影响,不规律地出现多个峰值。

(3) 采用特征物比值法对VOCs来源进行初步判断,发现T/B(甲苯/苯)的比值在1.14~3.30之间,均值为2.02;异戊烷/正戊烷的比值在0.84~1.19之间,均值为1.02。这些结果说明夏季沈阳市工业区大气VOCs主要受到机动车尾气排放、溶剂的使用、燃烧源和LPG/NG的共同影响。

(4) 芳香烃是对该地AFP贡献最大的组分,控制涂料溶剂使用和工业生产排放会减少该地芳香烃的排放,从而减轻夏季沈阳市工业区的霾污染。烯烃是该地对OFP贡献最大的组分,芳香烃次之;而乙炔由于浓度高,其对OFP的贡献值也不可忽视。综合来看,控制该地的燃烧源排放、机动车尾气排放、石油化工排放和涂料溶剂的使用,都可以有效减少该地的臭氧污染。

参考文献:

- [1] Zhou M M, Jiang W, Gao W D, *et al.* A high spatiotemporal resolution anthropogenic VOC emission inventory for Qingdao City in 2016 and its ozone formation potential analysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **139**: 147-160.
- [2] 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 等. 阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
- [3] Niu Y Y, Liu Z C, Li R M, *et al.* Characteristics, source apportionment, and environmental impact of volatile organic compounds in summer in Yangquan[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
- [4] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2624-2639.
- [5] 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.
- [5] 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 等. 柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 65-74.
Liu Q, Lu X L, Zeng P, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Liuzhou [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 65-74.
- [6] 孙瑞, 邓国庆. 徐州市城区大气挥发性有机物的污染特征和臭氧生成潜势研究[J]. *环境科学与管理*, 2022, **47**(3): 130-134.
Sun R, Deng G Q. Pollution characteristics of atmospheric volatile organic compounds and ozone formation potential in Xuzhou city [J]. *Environmental Science and Management*, 2022, **47**(3): 130-134.
- [7] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
Jing S A, Gao Y Q, Shen J D, *et al.* Characteristics and reactivity of ambient VOCs in urban Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- [8] 高亢, 章慧, 刘梦迪, 等. 芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4885-4894.
Gao K, Zhang H, Liu M D, *et al.* Characteristics, atmospheric reactivity, and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4885-4894.
- [9] 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 630-637.
Qiao Y Z, Chen F, Li H P, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds (VOCs) in summer and autumn in different functional zones of Lianyungang, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 630-637.
- [10] 于广河, 林理量, 夏士勇, 等. 深圳市工业区 VOCs 污染特征与臭氧生成敏感性[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(5): 1994-2001.
Yu G H, Lin L L, Xia S Y, *et al.* The characteristics of VOCs and ozone formation sensitivity in a typical industrial area in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(5): 1994-2001.
- [11] 冯云霞. 石化工业区 VOCs 排放特征及其对二次污染形成的贡献[J]. *石油炼制与化工*, 2022, **53**(6): 120-127.
Feng Y X. Characteristics of VOCs emission from a petrochemical industry area and associated contributions to secondary pollution [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2022, **53**(6): 120-127.
- [12] 王男. 沈阳市某化工园区环境空气中挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. *辽宁化工*, 2022, **51**(2): 239-243.
Wang N. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in ambient air of a chemical industrial park in Shenyang city [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2022, **51**(2): 239-243.
- [13] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
Cao M Y, Lin Y C, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [14] 金丹. 上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 132-139.
Jin D. Role of atmospheric VOCs in ozone formation in summer in Shanghai suburb [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 132-139.
- [15] 武彩虹. 广州城市地区大气挥发性有机物(VOCs)反应活性贡献研究[D]. 广州: 暨南大学, 2021.
- [16] 颜敏, 黄晓波, 张文忠, 等. 深圳大气挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势[J]. *环境科学与技术*, 2021, **44**(2): 57-65.
Yan M, Huang X B, Zhang W Z, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds in Shenzhen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **44**(2): 57-65.
- [17] 宋锴, 俞颖, 陆思华, 等. 珠海市秋季大气挥发性有机物变化趋势和大气化学反应活性[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(7): 2323-2332.
Song K, Yu Y, Lu S H, *et al.* Variation and reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in autumn of Zhuhai [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(7): 2323-2332.
- [18] 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.
- [19] 梁思远, 王帅, 高松, 等. 北京市城区挥发性有机物污染特征及其对臭氧影响分析[J]. *中国环境监测*, 2021, **37**(6): 21-30.
Liang S Y, Wang S, Gao S, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and its impact on O₃ formation in Beijing urban area [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, **37**(6): 21-30.
- [20] 杜寒冰, 王男, 任万辉, 等. 沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5656-5662.
Du H B, Wang N, Ren W H, *et al.* Pollution characteristics and reactivity of volatile organic compounds in Shenyang [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5656-5662.
- [21] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2777-2785.
Liu Y T, Peng Y, Bai Z P, *et al.* Characterization of atmospheric volatile organic compounds in Shenyang, China [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2777-2785.
- [22] 王男, 刘闽, 林宏, 等. 沈阳市环境空气中挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2021, **37**(5): 41-52.
Wang N, Liu M, Lin H, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs in Shenyang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, **37**(5): 41-52.
- [23] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [24] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 4987-5005.
- [25] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**

- (6): 953-963.
- [26] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [27] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [M]. California: California Air Resources Board Contract, 2010.
- [28] 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.
- [29] 库盈盈, 任万辉, 苏枫枫, 等. 沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5201-5209.
- Ku Y Y, Ren W H, Su C C, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in different functional zones of Shenyang, China[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5201-5209.
- [30] 甘浩, 徐勃, 张向炎, 等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(1): 20-29.
- Gan H, Xu B, Zhang X Y, *et al.* Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(1): 20-29.
- [31] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 4901-4908.
- Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 4901-4908.
- [32] 徐慧, 邓君俊, 邢振雨, 等. 厦门不同功能区 VOCs 的污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(9): 2701-2709.
- Xu H, Deng J J, Xing Z Y, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Xiamen [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2701-2709.
- [33] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(12): 4348-4353.
- [34] 李凯, 潘宁, 梅如波, 等. 泰安市大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境化学*, 2022, **41**(2): 482-490.
- Li K, Pan N, Mei R B, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Taian [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(2): 482-490.
- [35] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. VOCs 比值法的应用研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, **41**(12): 122-130.
- Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al.* Progress in the research of application of VOCs ratio method [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, **41**(12): 122-130.
- [36] 高千卓. 运城市大气挥发性有机物特征及来源研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
- [37] 叶露, 邵菁菁, 俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 624-633.
- Ye L, Tai J J, Yu H M. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the automobile industrial park of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 624-633.
- [38] 段玉森. 基于 SOA 和 O₃ 生成潜势的上海市 VOCs 优控物种研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 138-147.
- Duan Y S. Study on the priority species of VOCs based on SOA and O₃ formation potential [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 138-147.
- [39] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Policy*, 2014, **38**: 180-191.
- [40] 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.
- [41] 马陈焜, 王章玮, 刘建军, 等. 银川都市圈大气挥发性有机物的污染特征及臭氧生成潜势初步分析[J]. *环境化学*, 2022, **41**(3): 801-812.
- Ma C H, Wang Z W, Liu J J, *et al.* Preliminary analysis of pollution characteristics of ambient volatile organic compounds and ozone formation potential in Yinchuan metropolitan area [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(3): 801-812.

CONTENTS

Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region	YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)
Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China	XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)
Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance	ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)
Revealing Driving Factors of Urban O ₃ Based on Explainable Machine Learning	DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)
Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology	ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)
Analysis of O ₃ Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model	WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)
Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM	ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)
Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province	LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)
Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China	DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)
Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020	YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)
Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM _{2.5} Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021	XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)
Estimation of PM _{2.5} Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model	WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)
Transmission and Growth Characteristics of Severe PM _{2.5} Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei	JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers	ZHU Shu-hui (3760)
Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles	YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)
Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer	GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)
Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area	YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)
Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an	WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)
Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei	XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)
Spatial-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area	WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)
Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City	LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)
Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang	ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin	YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River	YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)
Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River	ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)
Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction	WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)
Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas	WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)
Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region	YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)
Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches	ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)
Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region	YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)
Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River	LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)
Sediment Pollution and Dredging Effect of Waqinhui River	ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)
Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)
Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite	SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H ₂ O ₂ and Oxidize Organic Micropollutants in Water	LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)
Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid)	ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)
Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics	XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)
Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China	WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)
Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing	JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)
Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province	FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi	FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)
Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)
Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review	ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059)
Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review	LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)
Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis	ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)
Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)
Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation	WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)
Application of Desulphurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta	ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)
Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA	HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)
Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)
Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province	ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)
Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i>	LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)
Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk	ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4170)
Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period	QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong	LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)
Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning	YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)