

目次(卷终)

基于气象条件指数的我国重点区域 PM _{2.5} 和臭氧复合污染气象影响评估	杨欣, 杨元琴, 李红, 高健, 牛军捷, 储王辉, 刘世杰, 陈义珍, 何友江, 赵好希 (6433)
“2+26”城市 PM _{2.5} 与气象因子的尺度依存关系及影响因素分析	吴舒祺, 金团团, 郑冬阳, 顾杨吻, 赵文吉 (6441)
武汉军运会前后大气 PM _{2.5} 化学组分和来源	刘世豪, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 祁士华 (6452)
2016~2020年邯郸市冬季 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	牛红亚, 高娜娜, 鲍晓磊, 胡伟, 胡德豪, 吴春苗, 马心怡, 纪晓腾, 樊景森, 王金喜 (6463)
渭南市冬季 PM _{2.5} 化学组成及来源解析	郭景宁, 李小飞, 余锋, 张蕊, 高月, 杨雯 (6474)
长三角城郊冬季 PM _{2.5} 中铵盐的形成过程及来源解析	项妍琨, 曹芳, 张雯洪, 范美益, 章炎麟 (6486)
上海城区硝基芳香族化合物的化学组成及特征分析	杨露, 马英歌, 郁建珍, 吴宇航, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 黄成, 童张法 (6495)
吕梁市 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评估	牟玲, 刘紫叶, 李杨勇, 李雪梅, 李晓帆, 刘添, 冯传阳, 姜辛 (6508)
广西背景大气中生物质燃烧对碳质气溶胶组成和吸光性的影响	吴星麒, 曹芳, 洪一航, 邢佳莉 (6518)
南京北郊大气棕碳吸光特性、来源及其季节变化特征	陈星州, 崔世杰, 张运江, 先久坤, 王镜雯, 汪俊峰, 盖鑫磊 (6529)
京津冀地区“煤改电”对 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	张茹婷, 陈传敏, 刘松涛, 吴华成, 周卫青, 李朋 (6541)
基于化学损耗修正的青岛胶州市环境 VOCs 来源解析	孔翠丽, 吴雨彤, 顾瑶, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 刘保双 (6551)
聊城市城区夏季 VOCs 污染特征及来源解析	李万勇, 黄浩瑜, 王艳振, 朱子博, 王一秋, 高艳珊, 彭娜娜, 伦小秀, 黄亮, 冯如帆, 菅月诚, 王强 (6564)
基于三维空气质量模型的淄博市臭氧及前体物来源解析	张馨心, 赵秀颖, 黄凌, 薛金, 卞锦婷, 王杨君, 李莉 (6576)
中国高温下臭氧抑制事件的时空特征及其影响因素	欧林冲, 陈伟华, 伍永康, 吴乐敏, 王雪梅 (6586)
基于无人机的城市大气颗粒物与臭氧污染探测与溯源研究进展	曲雅微, 王体健, 袁成, 吴昊 (6598)
京津冀地区机动车细颗粒物污染的健康影响分析	郝永佩, 宋晓伟, 宋晓东, 王京伟, 程鹏 (6610)
中国水泥行业通过 CCUS 技术的减排潜力评估	魏宁, 刘胜男, 魏凤, 李小春 (6621)
钢铁行业生命周期碳排放核算及减排潜力评估	宋晓璐, 杜帅, 邓陈宁, 谢明辉, 沈鹏, 赵慈, 陈忱, 刘晓宇 (6630)
珠江三角洲二氧化碳源汇演变特征及驱动因素	胡景心, 沙青娥, 刘慧琳, 张雪驰, 郑君瑜 (6643)
东莞市低碳路径下加速电气化对 CO ₂ 和污染物协同减排影响	吴乐敏, 陈丙寅, 欧林冲, 白玉洁, 刘可旋, 王伟文, 彭勃, 王雪梅 (6653)
县域尺度下长株潭地区城市化与碳排放的关系	刘贤赵, 李阳 (6664)
城市草坪温室气体排放特征及影响因素	陈丽涵, 刘硕, 林溢, 郭娜, 臧昆鹏, 陈圆圆, 李嘉鑫, 邱珊珊, 卿雪梅, 洪海祥, 蒋凯, 熊浩宇, 方双喜 (6680)
双视角下中国畜牧业甲烷排放的温室效应	刘舒乐, 严薇, 高庆先, 马占云 (6692)
中国典型流域有机磷酸酯的污染特征与风险评估	赵江陆, 路海健, 吕佳佩, 杨江涛, 罗莹, 曹渺, 孙善伟, 郭昌胜, 徐建 (6700)
黄河下游悬河段饮用水源地土壤重金属污染、来源及健康风险	彭超月, 任翀, 申浩欣, 王艳锋, 段海静, 王玉龙, 李旭辉, 刘德新, 马建华 (6710)
黄河干流沉积物重金属的赋存形态特征及污染评价	王依滴, 欧阳威, 刘连华, 陆中桂 (6720)
土地利用结构与空间格局对鄱阳湖流域中小河流水质的影响	温嘉伟, 王鹏, 黄高翔, 张华, 聂明华, 丁明军, 折远洋 (6728)
内蒙古典型湖泊水环境特征及水质评价	王欣远, 潘保柱, 王立新, 刘铁军, 廖梓龙, 韩语, 杨子杰 (6744)
锡林河上游雨季降水、河水和地下水转化关系	孙金, 王怡璇, 杨璐, 段利民, 褚少杰, 张桂馨, 张波, 刘廷玺 (6754)
西北盐湖流域地下水水化学特征及控制因素	艳艳, 高瑞忠, 刘廷玺, 房丽晶, 王银龙 (6767)
巴里坤-伊吾盆地平原区地下水污染风险评价	刘钰, 曾妍妍, 周金龙, 闫志云, 白凡 (6778)
亚硫酸氢盐强化微量 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解扑热息痛	莫苗婷, 聂淑华, 晏彩霞, 丁明军, 陈诗瑶, 聂明华 (6790)
污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星	郑大洋, 邹佳丽, 徐皓, 王滕, 石宇翔, 陈永健, 李彬阳, 王亚宜, 冯沁, 吴敏 (6801)
NaHCO ₃ 活化荞麦皮生物炭对碘酸钾的吸附	魏红, 赵江娟, 景立明, 钮金芬, 付冉, 董莹 (6811)
竹基 N、P 共掺杂活性炭的制备及其铜离子吸附性能	王贵龙, 刘艳艳, 江荣源, 李思敏, 林冠峰, 卢贝丽, 黄彪, 陈燕丹 (6823)
西南高山峡谷区植被变化及影响因素分析	赖金林, 齐实, 崔冉冉, 廖瑞恩, 唐颖, 李鹏 (6833)
生物炭施用对农田土壤团聚体及有机碳影响的整合分析	孟艳, 沈亚文, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (6847)
农田土壤碳循环过程及其量化方法	孙昭安, 朱彪 (6857)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机碳组分的影响	牟芝熠, 沈育伊, 曹杨, 王紫卉, 陈运霜, 滕秋梅, 黄科朝, 毛馨月, 徐广平 (6869)
喀斯特地区植被恢复下土壤活性有机碳与碳库管理指数的演变特征	蔡华, 舒英格, 王昌敏, 廖远行, 罗秀龙, 龙慧, 李雪梅 (6880)
中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评估	陈丽红, 曹莹, 李强, 孟甜, 张森 (6894)
基于 MGWR 的土壤 pH 值空间建模及其影响因素分析	赵明松, 陈宣强, 徐少杰, 邱士其, 王世航 (6909)
某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析	张军, 李旭, 刘磊玉, 李雨茹 (6921)
重庆典型在产石化场地土壤污染特征及来源解析	张渝蓉, 罗帅, 陈媛, 曹军, 刘斌, 刘元元 (6933)
高垦殖丘陵区不同类型农用地土壤中抗生素抗性基因分布特征	陈瑞, 程建华, 唐翔宇 (6947)
有机肥配施生物炭对果园土壤反硝化微生物和酶活性的影响	邓正昕, 高明, 熊子怡, 王莹燕, 谢军, 王子芳 (6955)
有机肥处理对旱地红壤细菌群落及玉米生产力的影响	林婷婷, 郑洁, 朱国繁, 梁璐, 杨叶钰萍, 刘佳, 徐勤松, 孙波, 蒋瑞琴 (6965)
微塑料和镉复合污染对狼尾草根际土壤微生物群落结构和功能的影响	段莉阳, 张玉, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (6973)
设施番茄种植年限对土壤理化性质及微生物群落的影响	赵阳阳, 刘银双, 宋瑶, 张晓旭, 贾振华, 黄亚丽 (6982)
3 种氧化剂对焦化场地多环芳烃的修复效果与土著微生物的响应关系	李伟, 王伟伟, 孟祥宇, 孙英杰, 王亚楠, 李书鹏, 杨乐巍, 刘鹏, 刘渊文 (6992)
河北省不同盐渍化土壤类型的微生物多样性与种群结构	刘银双, 牛宏进, 赵阳阳, 孙宏勇, 陈晓波, 黄亚丽 (7004)
玉米根际微生物氮磷转化的功能基因组学分析	汪香君, 姜美彤, 李森, 倪浩为, 孙波, 梁玉婷 (7014)
外源菌剂联合柠檬酸强化龙葵修复土壤镉污染	王楷, 王丽, 王一钲, 游梦, 梁婷, 邹茸, 范洪黎 (7024)
1 株肠杆菌与硫酸盐联合施用对水稻积累镉的影响	张朴心, 姚俊帆, 刘玉玲, 张威宇, 尹雪斐, 铁柏清 (7036)
《环境科学》第 44 卷(2023 年)总目录	(7045)
《环境科学》征订启事(6507)	
《环境科学》征稿简则(6620)	
信息(6743, 6846, 6856)	

基于化学损耗矫正的青岛胶州市环境 VOCs 来源解析

孔翠丽¹, 吴雨彤², 顾瑶², 宋江邦¹, 孟赫³, 石来元³, 刘保双^{2*}

(1. 青岛市生态环境局胶州分局, 青岛 266300; 2. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350; 3. 山东省青岛市生态环境监测中心, 青岛 266003)

摘要: 臭氧已成为影响我国环境空气质量的重要污染物之一, 准确解析环境臭氧及其前体物 VOCs 的关键源类及其贡献对于有效防控臭氧污染具有重要作用。因此, 利用光化学年龄参数方法估算了青岛胶州市 2021 年 1 月 1 日至 2 月 28 日在线 VOCs 监测数据的初始浓度, 矫正环境 VOCs 物种的光化学损耗; 并利用正定矩阵因子分解 (PMF) 和臭氧生成潜势 (OFP) 模型进行了环境 VOCs 及其 OFP 来源解析研究, 以期对青岛市环境臭氧污染的防控提供数据支撑。结果表明, 研究期间青岛市环境 ρ (TVOCs) 和 OFP 的平均值分别为 $65.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $176.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 其中丙烷浓度 ($12.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和占比 (18.9%) 最高, 而间/对-二甲苯的 OFP ($24.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 及占比 (13.9%) 最高。研究期间 TVOCs 的初始浓度为 $153.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其光化学损耗率达到 63.8%。烯烃是光化学损耗率 (92.1%) 最高的 VOCs 物种, 其中异戊二烯的光化学损耗率达到 98.6%, 明显高于其它 VOCs 物种。基于初始浓度的来源解析 (IC-PMF) 结果来看, 液化石油气 (24.2%)、溶剂使用 (17.8%)、天然气和石化相关企业排放 (16.6%)、汽油挥发 (13.2%)、燃烧和汽油车排放 (12.2%)、植物排放 (8.6%) 及柴油车排放 (7.4%) 是青岛胶州市环境 VOCs 主要的贡献源类。相比于 IC-PMF 的解析结果, 基于观测浓度的解析结果 (OC-PMF) 中植物排放贡献被低估了 38.9%, 天然气和石化相关企业排放的贡献低估了 28.5%; 其贡献的低估量明显高于其它源类。相比春节前, 春节期间汽油挥发对于 VOCs 贡献显著增加; 相比春节期间, 春节后溶剂使用、燃烧和汽油车排放对于 VOCs 贡献增加最为明显。研究期间环境臭氧生成的主要贡献源类为溶剂使用 (31.3%)、天然气和石化相关企业排放 (16.1%)、植物排放 (14.5%) 和燃烧和汽油车排放 (13.2%)。春节期间不同时期臭氧生成首要贡献源类表现出明显差异。春节前溶剂使用的贡献浓度最高 ($71.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 春节期间汽油挥发是最高的贡献源类 ($34.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 而春节后植物排放是最高的贡献源类 ($39.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

关键词: 挥发性有机化合物 (VOCs); 初始浓度; 光化学损耗; 正定矩阵因子分解 (PMF); 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)12-6551-13 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202212008

Source Apportionment of Ambient VOCs in Qingdao Based on Photochemical Loss Correction

KONG Cui-li¹, WU Yu-tong², GU Yao², SONG Jiang-bang¹, MENG He³, SHI Lai-yuan³, LIU Bao-shuang^{2*}

(1. Jiaozhou Branch of Qingdao Ecology and Environment Bureau, Qingdao 266300, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 3. Qingdao Eco-environment Monitoring Center of Shandong Province, Qingdao 266003, China)

Abstract: Ozone was one of the major pollutants affecting the environmental air quality in China. The accurate apportionment of key sources and their contributions of ambient ozone and its precursor VOCs played an important role in the effective prevention and control of ozone pollution. Therefore, this study utilized the photochemical-age-based parameterization method to estimate the initial concentrations of ambient VOCs data collected from January 1 to February 28, 2021 in Jiaozhou, Qingdao and corrected the photochemical losses of ambient VOC species. The positive matrix factorization (PMF) and ozone formation potential (OFP) models were used to conduct source apportionment of ambient VOCs and their OFPs so as to provide data support for the prevention and control of ozone pollution in Qingdao. The results showed that the average values of ambient ρ (TVOCs) and OFP in Qingdao during the study period were $65.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $176.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Propane had the highest concentration ($12.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and percentage (18.9%), whereas *m/p*-xylene had the highest OFP ($24.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and percentage (13.9%). The mean initial concentration of TVOCs during the study was $153.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and its photochemical loss rate reached 63.8%. Alkenes were the VOC species with the highest photochemical loss rate (92.1%), and the photochemical loss rate of isoprene reached 98.6%, which was substantially higher than that of other VOC species. According to the source apportionment results of initial concentrations (IC-PMF), liquefied petroleum gas (24.2%), solvent use (17.8%), natural gas and petrochemical-related enterprises (16.6%), gasoline volatilization (13.2%), combustion and gasoline vehicle emissions (12.2%), biogenic emissions (8.6%), and diesel vehicle emissions (7.4%) were the main contributing sources of the ambient VOCs in Jiaozhou. Compared with the apportioned results of IC-PMF, the contribution of biogenic emissions was underestimated by 38.9% in the apportioned results based on observed concentrations (OC-PMF), and the contribution of natural gas and petrochemical-related enterprises was underestimated by 28.5%, and the underestimations of their contributions were substantially higher than those of other sources. Compared with that before the Spring Festival, the contribution of gasoline volatilization to ambient VOCs increased markedly during the Spring Festival, whereas the contributions of solvent use, combustion, and gasoline vehicle emissions to ambient VOCs increased most significantly after the Spring Festival. The main contributing sources of ambient ozone during the study period were solvent use (31.3%), natural gas and petrochemical-related enterprises (16.1%), biogenic emissions (14.5%), and combustion and gasoline vehicle emissions (13.2%). The primary contributors of ambient ozone in different Spring Festival periods showed substantial differences. Before the Spring Festival, solvent use had the highest contribution ($71.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), and gasoline

收稿日期: 2022-12-01; 修订日期: 2023-03-03

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG2021301); 国家自然科学基金项目 (42177085)

作者简介: 孔翠丽 (1980 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为环境监测及环境污染防治, E-mail: 1302585883@qq.com

* 通信作者, E-mail: lbsnankai@foxmail.com

volatilization was the highest contributor during the Spring Festival ($34.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), whereas biogenic emissions after the Spring Festival were the highest contributor ($39.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Key words: volatile organic compounds (VOCs); initial concentration; photochemical loss; positive matrix factorization (PMF); source apportionment

我国环境臭氧 (O_3) 污染形势日趋严峻^[1], 已成为影响环境空气质量的重要污染物之一^[2]. 挥发性有机化合物 (VOCs) 是 O_3 形成的关键前体物^[3], 会对人体健康及气候变化产生十分不利的影响^[4,5]. 环境 VOCs 来源非常复杂^[6], 主要包括人为源和天然源^[7]. 准确地解析环境 VOCs 主要排放源类对于环境 VOCs 以及 O_3 污染的有效防控具有重要作用.

近年来, 环境 VOCs 的来源解析研究受到广泛关注^[8], 其来源解析方法主要包括受体模型 (如 PMF、CMB 和 PCA/MLR)^[9~11]、光化学年龄参数方法^[12,13] 以及物种特征比值 (T/B 或 i/n) 方法^[14,15] 等. Yang 等^[16] 梳理了 2015 ~ 2021 年国内外环境 VOCs 来源解析技术方法及存在的关键问题, 发现正定矩阵因子分解 (positive matrix factorization, PMF) 模型是当前主流的来源解析方法. 例如, An 等^[17] 通过 PMF 解析了南京市的 VOCs 来源, 发现车辆排放和液化石油气及天然气是主要的 VOCs 贡献源类; Han 等^[18] 通过 PMF 解析了天津市环境 VOCs 的主要来源, 发现机动车排放是主要的 VOCs 贡献源类; 李佳荫等^[19] 对苏州市 VOCs 进行来源解析, PMF 结果表明液化石油气是贡献最高的源类; 熊鸿斌等^[20] 通过 PMF 对淮南市 VOCs 来源进行了识别, 发现工业源对淮南市 VOCs 的贡献最高. 尽管如此, 目前大多数报道均是利用直接观测的 VOCs 数据进行来源解析研究^[21~23]. 由于 VOCs 从排放源通过扩散传输到达受体点位经历了强烈的光化学损耗^[24]; 因此, 基于直接观测数据的源解析难以准确地量化 VOCs 的排放源贡献. 为了降低光化学损耗对于环境 VOCs 来源解析的影响, 在利用 PMF 进行源解析时, 已有研究往往选择活性相对较低的 VOCs 物种纳入模型进行计算^[12,24]. 但由于很多源标志物种的活性往往也较高 (如植物排放的标志物种异戊二烯)^[25], PMF 解析时无法将其排除在模型的输入物种之外. 因此, 这种方法难以有效降低光化学损耗对于 VOCs 来源解析结果的影响.

另一种方法是利用光化学年龄参数方法, 通过估算环境 VOCs 物种的初始浓度 (即未经历光化学损耗的从源排放扩散传输到大气环境中的 VOCs 物种浓度), 矫正光化学损耗的影响, 从而利用 PMF 更加准确地解析环境 VOCs 的排放源及其贡献^[26,27]. 例如, 罗瑞雪等^[28] 估算了环境 VOCs 的初始浓度并

利用 PMF 解析了天津市夏季环境 VOCs 的贡献源类, 发现化工排放和溶剂使用是主要的贡献源. Yang 等^[12] 利用初始 VOCs 浓度数据解析了天津市郊区环境 VOCs 的主要源类, 发现相比于观测浓度的解析结果, 柴油车和汽油车的贡献明显增加. Wang 等^[29] 根据初始 VOCs 浓度和观测浓度解析上海 VOCs 的主要贡献源类, 发现具有高反应性物种的源贡献被低估, 如生物排放源和化工源等. Zheng 等^[30] 根据估算的初始浓度数据解析了武汉市 VOCs 的主要贡献源类, 发现工业源和溶剂使用源的贡献被低估程度较高. 尽管如此, 目前考虑矫正 VOCs 光化学损耗而进行环境 VOCs 来源解析的研究仍然十分有限.

青岛市是我国北方大型的沿海城市, 近年来 O_3 污染形势不容乐观^[31,32]. 前期, 刘锐泽等^[33] 利用观测数据进行了青岛市环境 VOCs 的来源解析研究, 发现液化石油气和二次生成源是主要的贡献源类. 陈珊^[34] 开展了青岛市环境 VOCs 来源解析研究, 发现液化石油气的贡献占比达到 52.2%. 贾智海等^[35] 对青岛市夏季的环境 VOCs 进行了来源解析, 发现液化石油气、天然气和汽油挥发是主要贡献源类. 尽管如此, 相关研究均未考虑环境 VOCs 物种的光化学损耗, 其解析结果尚难以准确地反映 VOCs 排放源类的实际影响. 基于此, 本研究拟利用光化学年龄参数方法估算环境 VOCs 物种的初始浓度, 矫正光化学损耗影响, 从而进行青岛胶州市春节期间 (2021 年 1 月 1 日至 2 月 28 日) 环境 VOCs 及其臭氧生成潜势 (OFP) 的来源解析研究, 以为青岛胶州市环境 VOCs 以及 O_3 污染的有效防控提供一定的数据支撑.

1 材料与方法

1.1 观测点位与采样时间

2021 年 1 月 1 日至 2 月 28 日, 本研究在山东青岛胶州市九龙空气质量监测站 (36.23°N , 120.04°E , 图 1) 监测了小时分辨的环境 VOCs 数据. 监测点位位于胶州市城区东南部郊区, 周围分布有居民区、村庄以及交通干道; 同时监测点位东南方向 22 ~ 33 km 存在多家大型石化工业企业. 本研究的监测时期位于 2021 年春节时期, 其中 2021 年 1 月 1 日至 2 月 10 日为春节前, 2021 年 2 月 11 ~ 17 日为春节期间, 而 2021 年 2 月 18 ~ 28 日为春节后.

1.2 环境 VOCs 在线监测

本研究采用法国 Chromato-SUD 公司生产的在线 VOC 分析仪 (airmoVOC C2 ~ C6/C6 ~ C12) 对青岛胶州市 58 种环境 VOCs 物种进行了监测(包含 28 种烷烃、13 种烯烃、16 种芳香化合物和 1 种炔烃). 其中 C2 ~ C6 为低碳分析模块, C6 ~ C12 为高碳分析模块. 分析仪器使用 FID 检测器, 并以氢气为载气; VOCs 通过 FID 检测器燃烧产生正负离子, 产生的电子信号转换为色谱图, 以此进行定性和定量分析. 监测期间每月进行一次五点标准曲线的绘制与更新, 相关系数均在 0.9 以上; 并使用 VOCs 标

准气体进行每日单点校准, 物种浓度偏差不超过 10%. 此外, 每天进行日常维护, 峰窗漂移校准, 并修正监测数据. 监测期间的气象参数和风向玫瑰图见表 1 和图 2 所示, 风速、温度和相对湿度的平均值分别为 $1.4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 5.7°C 和 64.7% , 主要盛行东南、西南和西北风.

表 1 监测期间气象参数				
Table 1 Meteorological parameters during the monitoring period				
参数指标	研究期间	春节前	春节期间	春节后
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1.4	1.3	1.8	1.5
温度/ $^{\circ}\text{C}$	5.7	4.8	5.8	7.6
湿度/ $\%$	64.7	63.9	76.0	60.5

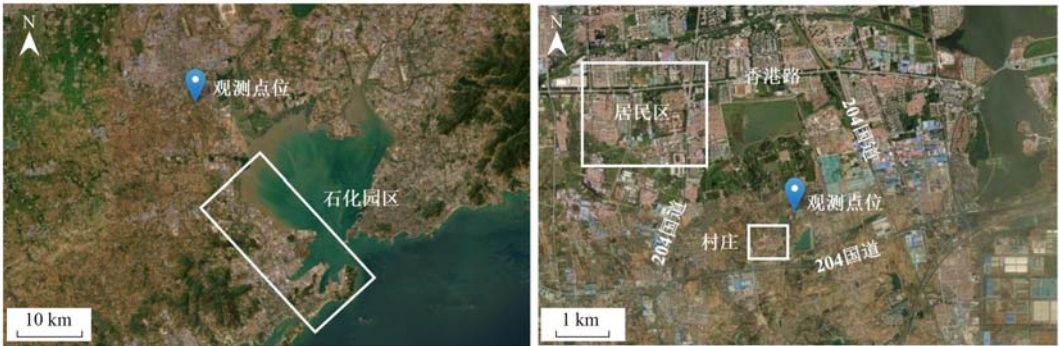


图 1 监测点位示意
Fig. 1 Map of the monitoring site

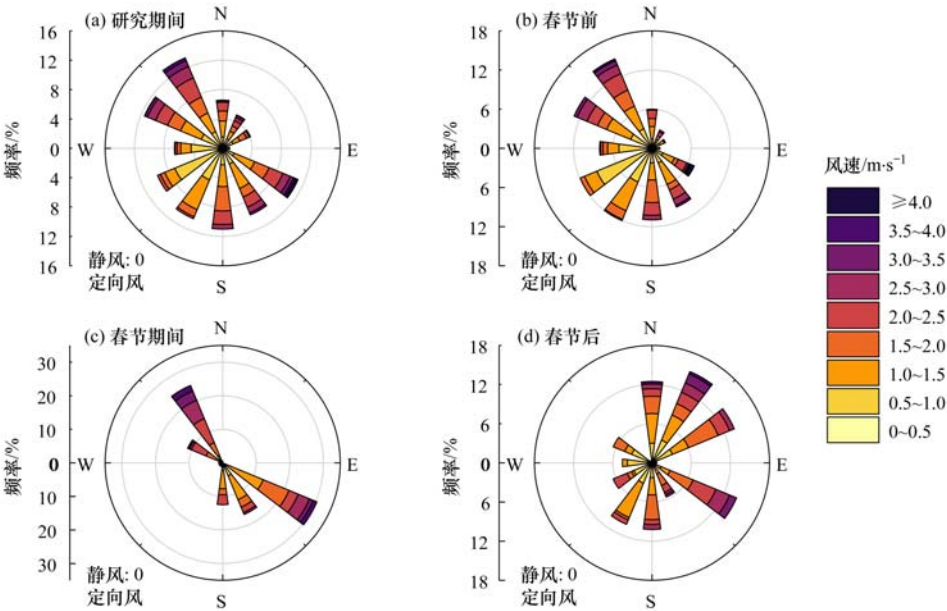


图 2 研究期间风向玫瑰图
Fig. 2 Wind roses during the study period

1.3 VOCs 初始浓度估算方法

大气 VOCs 的化学损耗假设主要是与 $\cdot\text{OH}$ 的光化学反应^[29]. 为了降低环境 VOCs 的光化学损失对源解析的影响, 本文使用基于光化学年龄的参数方法, 估算青岛胶州市环境 VOCs 的初始浓度. 选取具有较高同源性 ($R^2 = 0.97$) 的乙苯 (E) 和间/对二甲

苯 (X) 的初始比值 (E/X), 来估算环境 VOCs 物种的初始浓度. 乙苯的反应活性较低, 其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数为 $7.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; 而间/对二甲苯的羟基化学反应活性较高, 其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数为 $18.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 该值由间-二甲苯 [$23.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 和对-二甲

苯 $[14.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}]$ 的平均值得到^[36]; 环境 VOCs 初始浓度的计算公式为:

$$\Delta t = \frac{1}{[\cdot\text{OH}] \times (k_E - k_X)} \times \left[\ln\left(\frac{E}{X}\right)_{t=0} - \ln\left(\frac{E}{X}\right)_{t=t} \right] \quad (1)$$
$$[\text{VOC}_i]_{0,t} = [\text{VOC}_i]_t / \exp(-k_i[\cdot\text{OH}]\Delta t) \quad (2)$$

式中, $[\text{VOC}_i]_t$ 为 t 时刻 VOC 物种 i 的观测浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $[\text{VOC}_i]_{0,t}$ 为 t 时刻 VOC 物种 i 的初始浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); k_i 为 VOC_i 的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, 具体见文献^[36]; k_E 为乙苯的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数; k_X 为间/对-二甲苯的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数; Δt 为反应时间, 即气团的光化学年龄; $(E/X)_{t=0}$ 为乙苯和间/对-二甲苯的初始浓度之比.

本文参考罗瑞雪^[28]和奇奕轩^[37]的初始比值 (E/X) 计算方法进行估算. 通过分析 E/X 的日变化趋势发现(图 3), E/X 在夜间(21:00 ~ 02:00)存在最低值且变化不大(即 0.32 ~ 0.33). 因此, 本研究选取 21:00 ~ 02:00 时间段之间的数据来估算 E/X 初始值. 研究期间该时间段内不同百分位数的 E/X

如表 2 所示, 小于或等于 20th 分位数时对应的乙苯和间/对-二甲苯的相关性 (R^2) 最高, 且相应的 E/X 平均值仅为 0.23, 基本为最低值. 因此, 本研究将 0.23 作为 E/X 初始值来计算气团的光化学年龄. 根据研究期间青岛市的日出日落时间, 本研究计算了 07:00 ~ 17:00 日间 VOC 物种的初始浓度; 而晚上 18:00 ~ 06:00 的观测数据由于低的光化学损耗, 故假定为初始浓度数据. 因此, 本研究的初始浓度数据包括估算的白天初始浓度数据和晚上的观测浓度数据.

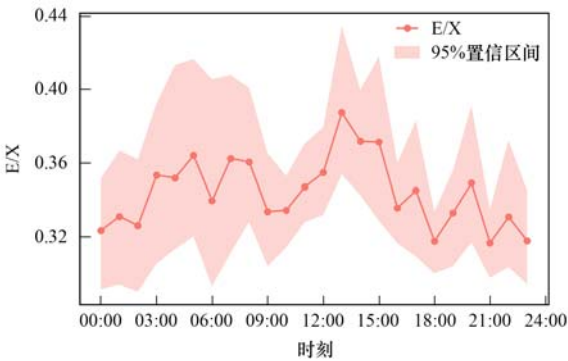


图 3 研究期间 E/X 的日变化
Fig. 3 Diurnal variation in E/X ratios during study period

表 2 晚间 21:00 ~ 02:00 时间段不同百分位数对应的 E/X 平均值及线性回归参数

Table 2 Average E/X ratios and linear regression parameters corresponding to different percentiles between 21:00 and 02:00			
百分位数	小于或等于相应百分位数对应的 E/X 平均值	小于或等于相应百分位数的 E 和 X 相关性 R^2	小于或等于相应百分位数 E 和 X 的线性回归斜率
10 th	0.21	0.983 2	4.19
20 th	0.23 ¹⁾	0.998 9	3.89
30 th	0.24	0.998 7	3.80
40 th	0.25	0.997 7	3.74
50 th	0.26	0.996 3	3.69
60 th	0.26	0.994 7	3.59
70 th	0.27	0.994 2	3.59
80 th	0.28	0.992 7	3.59
90 th	0.29	0.989 4	3.58

1) 小于或等于 20th 分位数时, E 和 X 相关性最高, 在此条件下得到 E 与 X 的初始浓度比值为 0.23

1.4 臭氧生成潜势

由于不同的 VOCs 物种具有不同的大气反应活性; 因此对 O_3 生成的贡献也具有较大差异性^[38,39]. VOCs 的臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 用来衡量 VOCs 对 O_3 生成的相对贡献^[40,41], 本文采用 Carter^[42] 提出的最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 法进行 VOC 物种 OFP 的计算, 具体公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (3)$$

$$\text{OFP} = \sum \text{OFP}_i \quad (4)$$

式中, OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的 MIR 系数, 本文采用 Carter^[42] 和 Venecek

等^[43]报道的 MIR 数值(见表 3), 估算 VOCs 物种 i 生成 O_3 的潜力. OFP 为全部 VOCs 物种的 O_3 生成潜势之和.

1.5 正定矩阵因子分解(PMF)模型

本文利用美国 EPA PMF 5.0 模型进行环境 VOCs 的源解析分析, 其原理如下所示:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \cdot F_{kj} + e_{ij} \quad (5)$$

式中, X_{ij} 第 i 个样本中第 j 个物种的浓度, G_{ik} 为第 k 个因子对第 i 个样本的贡献, F_{kj} 为第 k 个因子中第 j 个物种的含量, e_{ij} 为第 i 个样本中第 j 个物种的残差, p 为因子数量.

表 3 不同 VOCs 物种的 k_{OH} 、MIR 和 MDL 值¹⁾

Table 3 The k_{OH} , MIR, and MDL values of different VOCs species

物种	$k_{OH} \times 10^{12}$ / $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$	MIR / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	MDL / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	物种	$k_{OH} \times 10^{12}$ / $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$	MIR / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	MDL / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
乙烷	0.248	0.321	0.067	丙烯	26.3	10.8	0.027
丙烷	1.09	0.563	0.026	反-2-丁烯	64	12.5	0.035
异丁烷	2.12	1.3	0.026	1-丁烯	31.4	9.3	0.025
正丁烷	2.36	1.33	0.028	顺-2-丁烯	56.4	12.2	0.042
环戊烷	4.97	2.37	0.014	1,3-丁二烯	66.6	11.5	/
异戊烷	3.6	1.65	0.026	反-2-戊烯	67	9.74	0.028
正戊烷	3.8	1.56	0.065	1-戊烯	31.4	6.92	0.027
2,2-二甲基丁烷	2.23	1.3	0.039	顺-2-戊烯	65	9.62	0.02
甲基环戊烷	5.68	2.23	0.029	异戊二烯	100	9.71	0.027
环己烷	6.97	1.81	0.04	1-己烯	37	5.47	0.047
2,3-二甲基丁烷	5.78	1.09	0.014	2-甲基-1-戊烯	63	4.73	/
2-甲基戊烷	5.2	1.77	0.021	苯	1.22	0.787	0.039
3-甲基戊烷	5.2	2.09	0.024	甲苯	5.63	4.02	0.038
正己烷	5.2	1.55	0.042	乙苯	7	3.11	0.042
2,4-二甲基戊烷	4.77	1.76	0.048	间/对-二甲苯	18.7	6.99	0.038
2,3-二甲基戊烷	7.15	1.55	0.041	邻-二甲苯	13.6	7.17	0.033
2-甲基己烷	6.89	1.19	0.028	异丙苯	6.3	2.58	0.037
3-甲基己烷	7.17	1.91	0.04	正丙苯	5.8	2.15	0.044
2,2,4-三甲基戊烷	3.34	1.38	0.041	间-乙基甲苯	18.6	6.7	0.055
正庚烷	6.76	1.37	0.042	对-乙基甲苯	11.8	4.28	0.037
甲基环己烷	9.64	1.86	0.041	1,3,5-三甲苯	56.7	9.35	0.036
2,3,4-三甲基戊烷	6.6	1.2	0.043	邻-乙基甲苯	11.9	5.33	0.038
2-甲基庚烷	8.31	1.37	0.041	1,2,4-三甲苯	32.5	7.88	0.044
3-甲基庚烷	8.59	1.53	0.038	1,2,3-三甲苯	32.7	9.86	0.047
正辛烷	8.11	1.15	0.041	间-二乙苯	/	6.3	0.053
正壬烷	9.7	1.03	0.032	对-二乙苯	/	4.18	0.045
正癸烷	11	0.926	0.045	苯乙烯	58	1.7	0.046
十一烷	12.3	0.849	0.059	氯苯	/	0.351	/
乙烯	8.52	8.64	0.026	乙炔	0.756	0.944	0.025

1) k_{OH} 的数值来自文献[36,42], MIR 的数值来自文献[42,43], MDL 的数值来自文献[44]

通过最小化目标函数 Q 值的推导出因子贡献和因子谱,公式为:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\mu_{ij}} \right]^2 \tag{6}$$

式中, μ_{ij} 为第 i 个样本中第 j 个物种的不确定性; n

和 m 分别表示样本数量和物种数量.

本研究中缺失值用相应物种的中位数代替,其不确定性为四倍的中位数. 小于或等于检出限 (MDLs) 数据的不确定性设置为 5/6 的 MDLs, 而大于检出限数据的不确定性的计算公式为:

$$\text{Unc.} = \sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \tag{7}$$

式中, Unc. 为不确定性; Error Fraction 为误差系数, 主要来自于在线监测仪器的分析误差; concentration 为 VOCs 物种浓度. 本研究中 TVOCs 也作为指标纳入 PMF 计算, 并设定其为总变量 (total variable), 其不确定为 4 倍的 TVOCs 浓度.

1.6 OFP 来源解析

本研究参考王艺璇等^[45]构建的方法, 估算不同排放源的 OFP. 首先是利用 PMF 计算的各因子贡献浓度乘以各因子谱中各 VOCs 物种含量, 获得不同因子对于 VOCs 物种的贡献浓度. 其次是根据因子中 VOCs 物种贡献浓度, 利用 OFP 的计算公式(3), 计算得到该因子中 VOCs 物种的 OFP, 所有物种 OFP 加和则代表该因子的 OFP. 最后是基于第二步的结果, 获

得青岛胶州市春节期间 OFP 的来源解析结果.

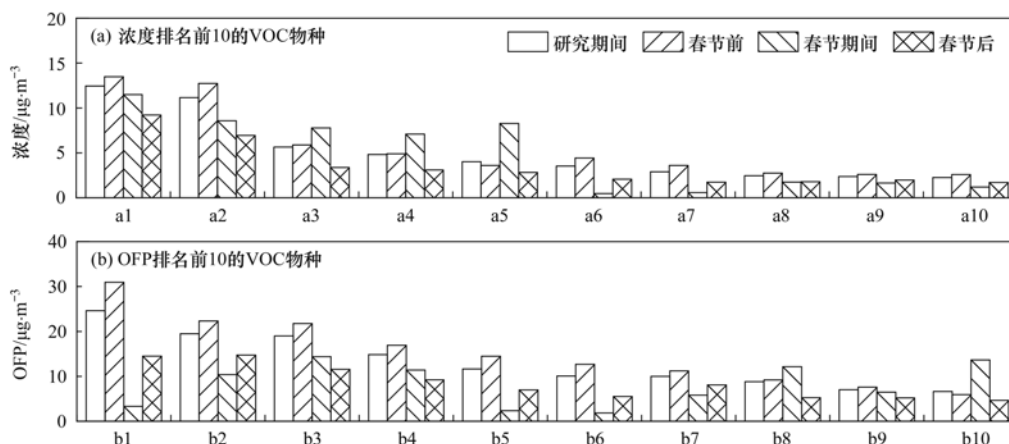
2 结果与讨论

2.1 环境 VOCs 物种及 OFP 的变化特征

研究期间青岛胶州市环境受体中 ρ (TVOCs) 平均值为 $65.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中烷烃的浓度和占比最高, 分别达到 $46.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 70.1%. 芳香烃和烯烃浓度、占比分别为 $12.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $6.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、18.3% 和 10.6%. 相比于其它 VOCs 物种, 炔烃的浓度和占比最低为 $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 1.0%. 相较于其它城市冬季环境 VOCs 浓度, 本研究要明显低于晋城市 ($93.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[46] 和石家庄市 ($187.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[47], 但与天津市的较为接近 (66.9

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[48]. 从具体物种来看(图4), 丙烷是浓度和占比最高的 VOCs 物种, 其浓度和占比分别为 $12.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 18.9%; 其次为正丁烷、正戊烷、异丁烷和异戊烷, 浓度分别为 11.1、5.6、4.8 和 $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 TVOCs 的 16.9%、8.6%、7.3% 和 6.1%. 由于丙烷、正丁烷和异丁烷主要来自于液化石油气^[24,49], 而正戊烷和异戊烷主要来源于汽油挥发^[50], 可能说明这些源在春节期间的贡献相对较高. 本研究期间 TVOCs 的总 OFP 达到 176.7

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中间/对-二甲苯的 OFP 最高, 为 $24.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占比达到 13.9%; 其次为乙烯、丙烯、正丁烷和甲苯; 其 OFP 分别为 19.5、19.0、14.8 和 $11.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占到总 OFP 的 11.1%、10.8%、8.4% 和 6.6%. 间/对-二甲苯和甲苯主要来源于溶剂使用^[17,51], 乙烯和丙烯主要来源于石化相关企业排放^[52,53], 正丁烷主要来源于液化石油气的挥发^[49], 可能说明这些源对于青岛胶州环境臭氧的生成存在明显的影响.



a1. 丙烷, a2. 正丁烷, a3. 正戊烷, a4. 异丁烷, a5. 异戊烷, a6. 间/对-二甲苯, a7. 甲苯, a8. 乙烷, a9. 苯, a10. 乙烯; b1. 间/对-二甲苯, b2. 乙烯, b3. 丙烯, b4. 正丁烷, b5. 甲苯, b6. 邻-二甲苯, b7. 顺-2-丁烯, b8. 正戊烷, b9. 丙烷, b10. 异戊烷

图4 研究期间观测浓度和 OFP 排名前 10 的 VOCs 物种

Fig. 4 Top-ten VOC species with the highest concentrations and OFP during the study period

春节前、春节期间和春节后 ρ (TVOCs) 平均值分别为 72.8、59.0 和 $44.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 春节期间, 间/对-二甲苯、甲苯和乙烯的浓度明显低于春节前, 相较于春节前分别下降了 89.3%、83.8% 和 53.4%; 而春节期间的异戊烷、异丁烷和正戊烷的浓度显著高于春节前, 相较于春节前分别升高了 129.7%、44.6% 和 32.2%. 由于间/对-二甲苯、甲苯主要来源于溶剂使用^[51,52], 而乙烯主要来源于石化企业排放^[53], 因此春节期间浓度的下降可能与春节放假溶剂使用以及石化相关企业生产活动下降有关. 同时, 异戊烷和正戊烷主要来源于汽油挥发^[50], 而异丁烷主要来源于液化石油气^[49]; 可能说明春季期间这些源的影响有所增加. 春节后间/对-二甲苯和甲苯浓度明显增加, 相较于春节期间分别升高了 338.9% 和 198.4%. 同时, 春节后苯和乙烯浓度也有所升高, 这可能与春节后企业的复工复产有关. 春节前、春节期间以及春节后 VOCs 的总 OFP 分别为 202.0、120.5 和 $118.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 春节期间, 间/对-二甲苯、邻-二甲苯和甲苯的 OFP 相比春节前显著降低, 分别下降了 89.3%、85.5% 和 83.8%; 而异戊烷和正戊烷相比春节前升明显高, 分别升高了 129.7% 和

32.2%. 苯系物主要来源于溶剂使用^[51,54], 而异戊烷和正戊烷主要来源于汽油挥发^[50], 说明春节期间汽油挥发源对臭氧生成的影响可能会增加, 而溶剂使用源对臭氧生成的影响可能有所降低. 春节后间/对-二甲苯、邻-二甲苯和甲苯的 OFP 明显升高, 相比于春节期间分别增长了 338.9%、199.8% 和 198.4%; 而异戊烷和正戊烷要低于春节期间, 分别下降了 65.9% 和 56.7%.

2.2 环境 VOCs 物种的光化学损耗特征

本研究期间白天 (07:00 ~ 17:00) 环境受体 TVOCs 的初始浓度为 $153.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其光化学损耗达到 $97.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 损耗率高达 63.8%. 不同 VOCs 物种光化学损耗浓度和占比见图 5 所示, 相比于其它 VOCs 物种, 其中烯烃的光化学损耗浓度和损耗率最高, 分别为 $75.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 92.1%. 芳香烃的光化学损耗浓度和损耗率次之, 分别达到 $13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 56.9%; 而烷烃的光化学损耗浓度和损耗率分别为 $8.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 17.1%. 相比之下, 乙炔的光化学损耗浓度和损耗率最低, 仅为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 9.6%. Gao 等^[55] 和王红丽^[56] 在北京和上海的研究中也发现烯烃是损耗占比最高的 VOCs 物种, 这与本文的研究结果一致. 从具体物种来看, 相比于其

它 VOCs 物种, 异戊二烯的光化学损耗浓度和损耗率最高, 分别达到 $20.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 98.6%; 顺-2-丁烯的损耗浓度和损耗率次之, 分别为 $15.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 94.9%。由于烯烃和芳香烃具有较高化学反应活性^[29], 因此损耗浓度及损耗率较高的 VOC 物种主

要为烯烃和芳香烃。由于异戊二烯主要来源于植物排放^[57,58], 而汽油车对顺-2-丁烯贡献较大^[59], 同时石化相关企业也会排放大量烯烃^[53,60], 芳香烃主要来源于溶剂使用相关企业^[51,54], 表明这些源的影响可能被明显低估。

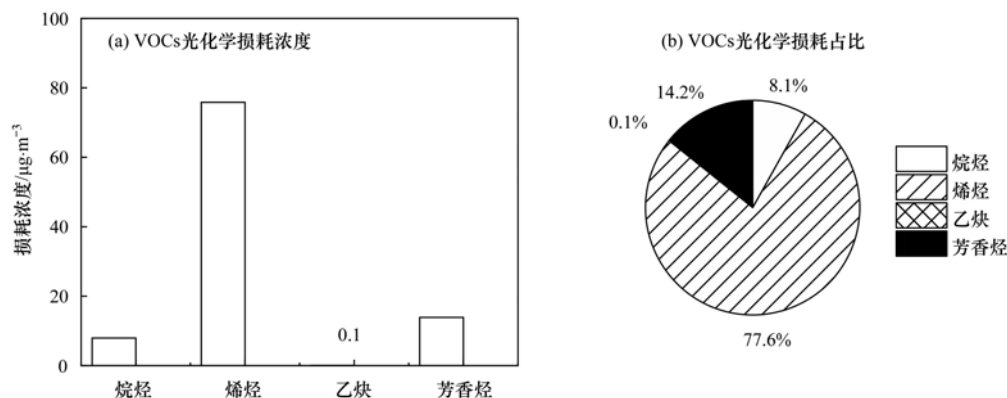


图5 研究期间环境 VOCs 的光化学损耗浓度和占比

Fig. 5 Photochemical loss concentrations and percentages of ambient VOCs during the study period

2.3 基于化学损耗矫正的 VOCs 来源解析

2.3.1 因子数选择及因子识别

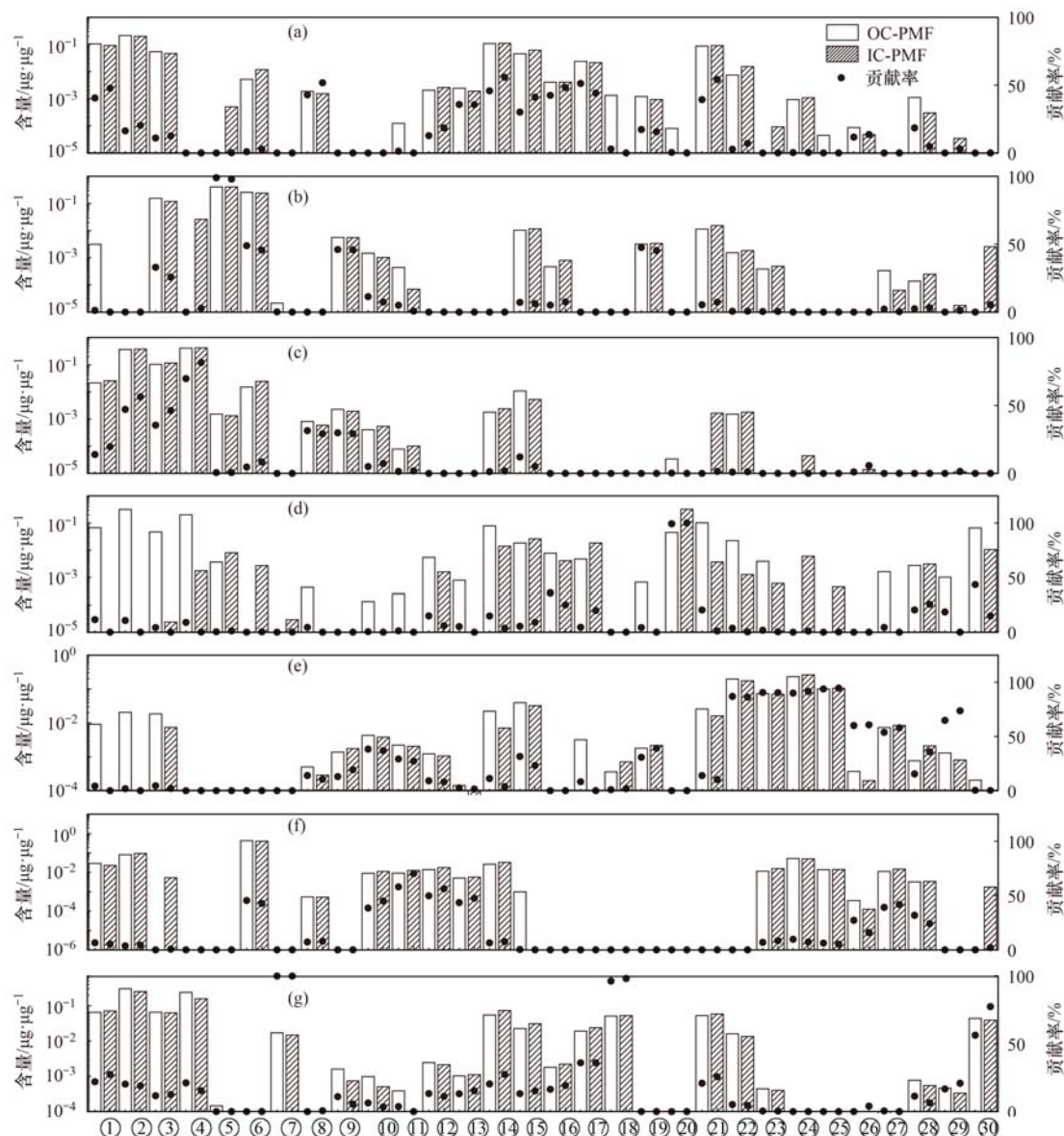
本文使用美国 EPA PMF 5.0 模型对青岛胶州市 2021 年 1 月 1 日至 2 月 28 日观测的 VOCs 数据以及初始浓度数据进行来源解析研究, 其解析结果被定义为 OC-PMF 和 IC-PMF 的结果, 纳入 PMF 模型中分析物种的主要选择标准为: ①选取具有较强来源指示性的物种; ②选取具有较高浓度的物种; ③选取大气光化学反应活性相对较弱的物种。因此, 本文选取: 乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、2-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、乙烯、丙烯、反-2-丁烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、1-戊烯、异戊二烯、苯、甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、苯乙烯和乙炔共 30 种 VOC 物种。根据实际排放源调研以及 PMF 模型的多次运算调整, 最终选取 7 个因子作为输入因子数进行运算。本研究 OC-PMF 和 IC-PMF 计算结果的 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ 分别为 0.93 和 0.94, Bootstrap (BS) 检验结果均为 80% 以上的因子被重新映射, 运算结果合理。

本文中 OC-PMF 和 IC-PMF 计算的因子谱如图 6 所示。因子 1 中乙烷、乙烯、反-2-丁烯、1-丁烯和苯的贡献率最高, 同时该因子中乙烷、乙烯和苯的含量较高。乙烷是天然气的标志性组分^[61,62], 而乙烯、反-2-丁烯、1-丁烯和苯主要来源于石化企业排放^[53,63]; 因此, 因子 1 被识别为天然气和石化相关企业排放。因子 2 中异戊烷和正戊烷的贡献率和含量最高; 异戊烷和正戊烷是汽油挥发的标志性组

分^[50]; 因此, 因子 2 被识别为汽油挥发。因子 3 中丙烷、异丁烷和正丁烷的贡献率和含量最高; 丙烷、异丁烷和正丁烷是液化石油气的标志性组分^[49,64]; 故因子 3 被识别为液化石油气。因子 4 中异戊二烯的贡献率最高, 异戊二烯为植物排放的标志性组分^[65,66]; 因此, 因子 4 识别为植物排放。因子 5 中甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和苯乙烯的贡献率最高; 同时, 甲苯、乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯的含量也最高; 芳香烃主要来源于溶剂使用^[51,52], 故因子 5 被识别为溶剂使用。因子 6 中正辛烷、正壬烷、正癸烷和正十一烷的贡献率最高, 高碳烷烃主要来源于柴油车排放^[12,67], 故因子 6 被识别为柴油车排放。因子 7 中 2-甲基戊烷、顺-2-丁烯和乙炔的贡献率最高, 顺-2-丁烯和乙炔的含量也较高; 2-甲基戊烷是汽油车排放的标志性物种^[12,68], 同时汽油车也会排放大量顺-2-丁烯^[59], 乙炔是燃烧源的标志性物种^[69]; 故因子 7 被识别为燃烧和汽油车排放混合源。

2.3.2 来源解析结果

本研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 的源解析结果见图 7 所示。基于 IC-PMF 的解析结果可见, 液化石油气的贡献浓度和占比分别达到 $19.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 24.2%, 显著高于其它源类的贡献; 这可能与监测点位周边村庄居民的生活使用密切相关 (图 1)。溶剂使用、天然气和石化相关企业排放、汽油挥发、燃烧和汽油车排放的贡献浓度和占比分别为 $14.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 17.8%、 $13.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 16.6%、 $10.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 13.2%、 $9.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 12.2%。相比之



(a) 因子1:天然气和石化相关企业排放,(b) 因子2:汽油挥发,(c) 因子3:液化石油气,(d) 因子4:植物排放,(e) 因子5:溶剂使用,(f) 因子6:柴油车排放,(g) 因子7:燃烧和汽油车排放; ①乙烷,②丙烷,③异丁烷,④正丁烷,⑤异戊烷,⑥正戊烷,⑦2-甲基戊烷,⑧2,3-二甲基戊烷,⑨正庚烷,⑩正辛烷,⑪正壬烷,⑫正癸烷,⑬正十一烷,⑭乙烯,⑮丙烯,⑯反-2-丁烯,⑰1-丁烯,⑱顺-2-丁烯,⑲1-戊烯,⑳异戊二烯,㉑苯,㉒甲苯,㉓乙苯,㉔间/对-二甲苯,㉕邻-二甲苯,㉖1,3,5-三甲苯,㉗1,2,4-三甲苯,㉘1,2,3-三甲苯,㉙苯乙炔,㉚乙炔

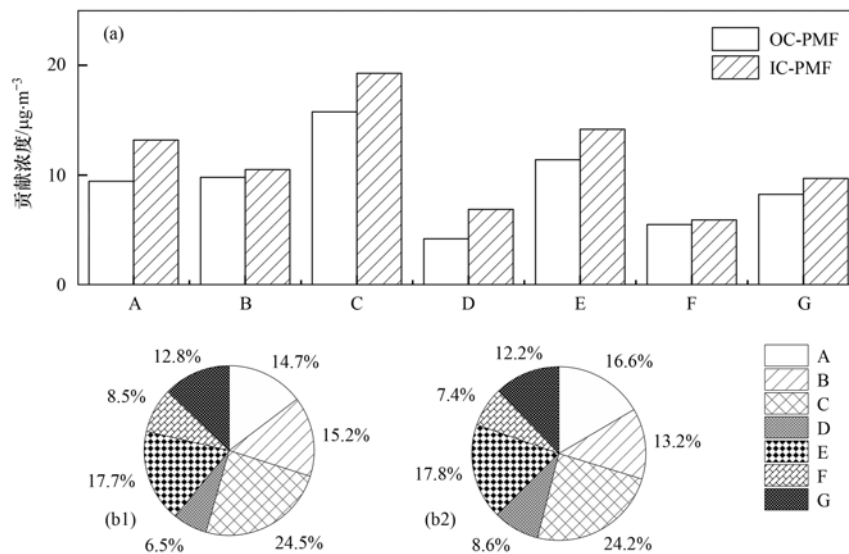
图6 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 计算的因子谱

Fig. 6 Factor profiles calculated by OC-PMF and IC-PMF during the study period

下,植物排放和柴油车排放的贡献相对较低,其贡献浓度和占比分别为 $6.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 8.6% 、 $5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 7.4% . 值得注意的是,OC-PMF 的解析结果中植物排放的贡献浓度仅为 $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比于 IC-PMF 的结果被低估了 38.9% ,被低估程度显著高于其它源类;这可能与植物排放的异戊二烯反应活性较高有关^[29,58]. OC-PMF 结果中天然气和石化相关企业排放源的贡献浓度为 $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比于 IC-PMF 的结果被低估了 28.5% ,可能与该因子谱中乙烯、反-2-丁烯、1-丁烯和苯等烯烃和芳香烃类物种的反应活性较高有关^[29] (如图6). 除此之外,OC-PMF 中溶剂使用、液化石油气以及燃烧和汽油车排

放混合源的贡献浓度分别为 11.4 、 15.8 和 $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比于 IC-PMF 的结果分别被低估了 19.6% 、 18.2% 和 15.0% . OC-PMF 中柴油车排放和汽油挥发的贡献浓度分别为 $5.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比于 IC-PMF 的结果分别被低估了 7.1% 和 6.7% ,这可能与柴油车排放的主要组分为正辛烷、正壬烷、正癸烷和正十一烷,汽油挥发的主要组分是异戊烷和正戊烷(图6)、而这些烷烃的反应活性较低有关^[36].

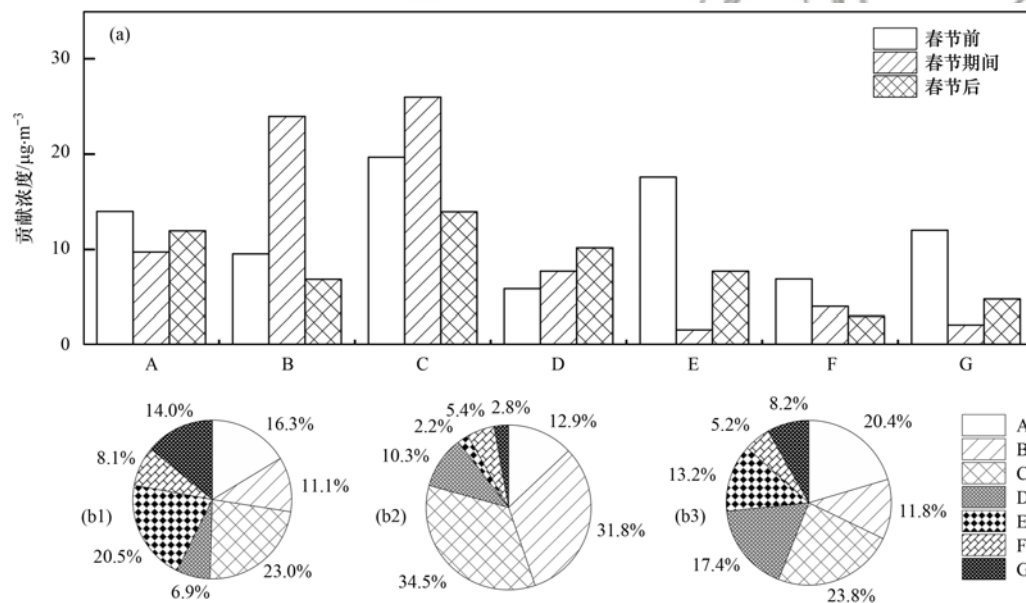
基于 IC-PMF 解析的结果可见(图8),研究期间不同阶段液化石油气的贡献均最高,这可能与春节期间周边村庄居民居家导致液化石油气的使用量增



(a) OC-PMF 和 IC-PMF 的源贡献浓度, (b1) OC-PMF 的源贡献占比, (b2) IC-PMF 的源贡献占比; A. 天然气和石化相关企业排放, B. 汽油挥发, C. 液化石油气, D. 植物排放, E. 溶剂使用, F. 柴油车排放, G. 燃烧和汽油车排放

图 7 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 计算的源贡献浓度和占比

Fig. 7 Contributions and percentages of emission sources estimated from OC-PMF and IC-PMF during the study period



(a) 不同阶段 IC-PMF 解析的源贡献浓度, (b1) 春节前源贡献占比, (b2) 春节期间源贡献占比, (b3) 春节后源贡献占比; A. 天然气和石化相关企业排放, B. 汽油挥发, C. 液化石油气, D. 植物排放, E. 溶剂使用, F. 柴油车排放, G. 燃烧和汽油车排放

图 8 春节时期不同阶段 IC-PMF 解析的源贡献的变化

Fig. 8 Changes in contributions of emission sources estimated from IC-PMF during different Spring Festival stages

大有关. 春节前液化石油气、汽油挥发和植物排放的贡献浓度和占比分别为 $19.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 23.0% 、 $9.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 11.1% 及 $5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 6.9% , 而春季期间上述源类的贡献浓度和占比明显增加, 分别达到 $26.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 34.5% 、 $23.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 31.8% 及 $7.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 10.3% , 其中汽油挥发贡献增加得最为显著. 春节前溶剂使用、天然气和石化相关企业排放、燃烧和汽油车排放、柴油车排放的贡献浓度和占比分别为 $17.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 20.5% 、 $14.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 16.3% 、 $12.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 14.0% 、

$6.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 8.1% , 春节期间这些源的贡献浓度和占比显著下降, 其中溶剂使用、燃烧和汽油车排放混合源下降幅度最为明显, 这可能与春节期间工业以及交通活动显著下降密切相关. 相比于春节期间, 春节后溶剂使用、燃烧和汽油车排放、植物排放及天然气和石化相关企业排放源的贡献均明显增加, 其中溶剂使用贡献增加幅度最为显著, 这可能与春节后工业企业复工复产密切相关. 另外, 春节后较高的气温也可能是溶剂使用源贡献增加的重要因素. 值得注意的, 从春节前到春节后, 植物排放的贡

献一直表现出增加的趋势,春节后其贡献浓度和占比分别达到 $10.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 17.4% 。

2.4 OFP 来源解析结果

本研究估算的不同排放源类对于 OFP 的贡献见图 9 所示。可以看出,溶剂使用是青岛胶州市春节期间臭氧生成贡献最高的源类,其 OFP 达到 $57.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占到总 OFP 的 31.3% 。其次为天然气和石化相关企业排放混合源及植物排放,其 OFP 分别达到 $29.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $26.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总 OFP 的 16.1% 和 14.5% 。相比于其它源类,柴油车排放的 OFP 最低,仅为 $9.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占到总 OFP 的 5.4% 。

春节前溶剂使用是 OFP 最高的贡献源类,其 OFP 达到 $71.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占到总 OFP 的 35.4% 。其次为天然气和石化相关企业排放、燃烧和汽油车排放,其 OFP 分别达到 $31.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $29.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总 OFP 的 15.5% 和 14.8% 。春节期间汽油挥发是 OFP 最高的贡献源类,其 OFP 达到 $34.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 OFP 的 26.0% 。其次为植物排放和液化石油气,其 OFP 分别为 $29.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总 OFP 的 22.5% 和 20.9% 。与春节前相比,春节期间汽油挥发、液化石油气和植物排放的 OFP 明显增加,其中汽油挥发的 OFP 增加最为明显,而其余源类的 OFP 均明显降低。春节后植物排放是 OFP 最高的贡献源类,达到 $39.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 其次为溶剂使用及天然气和石化相关企业排放,其 OFP 分别为 $31.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $26.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总 OFP 的 22.5% 和 19.2% 。春节后柴油车排放的 OFP 最低,仅为 $5.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 OFP 的 3.7% 。相较于春节期间,春节后除了汽油挥发、液化石油气和柴

油车排放的 OFP 明显降低外,其余源类的对于 OFP 的贡献均显著增加,其中溶剂使用增加最为显著;这可能与春节后工业企业的复工复产密切相关。

3 结论

(1) 青岛胶州市春节期间环境 $\rho(\text{TVOCs})$ 平均值为 $65.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中丙烷、正丁烷、正戊烷、异丁烷和异戊烷是主导物种,液化石油气和汽油挥发影响可能较为明显。环境 TVOCs 的 OFP 达到 $176.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中: 间/对-二甲苯、乙烯、丙烯、正丁烷和甲苯是 OFP 最高的贡献物种,溶剂使用、石化相关企业排放源和液化石油气可能对臭氧生成有显著影响。

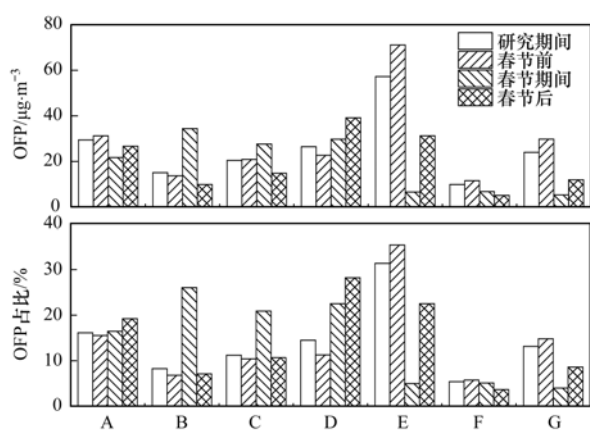
(2) 春节期间 TVOCs 日间初始浓度为 $153.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其光化学损耗率达到 63.8% ; 其中烯烃光化学损耗率最高 (92.1%), 其次为芳香烃 (56.9%)。异戊二烯是损耗浓度及损耗率最高的物种,而顺-2-丁烯次之,植物排放的影响可能被明显低估。

(3) 基于 IC-PMF 的结果可知,液化石油气 (24.2%)、溶剂使用 (17.8%)、天然气和石化相关企业排放 (16.6%)、燃烧和汽油车排放 (12.2%)、汽油挥发 (13.2%)、植物排放 (8.6%) 及柴油车排放 (7.4%) 是 VOCs 主要贡献源类。相比于 IC-PMF 的结果,植物排放贡献被低估了 38.9% , 天然气和石化相关企业排放贡献低估了 28.5% , 其低估量明显高于其它源类。春节期间不同阶段液化石油气的贡献均最高,其它源的贡献在不同阶段的变化较为明显。

(4) 溶剂使用是青岛胶州市春节期间臭氧生成贡献最高的源类,其 OFP 达到 $57.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 OFP 的 31.3% 。其次为天然气和石化相关企业排放混合源及植物排放。与春节前相比,春节期间汽油挥发、液化石油气和植物排放的 OFP 明显增加,其中汽油挥发的 OFP 增加最为明显。春节后植物排放是 OFP 最高的贡献源类,其次为溶剂使用及天然气和石化相关企业排放。

参考文献:

- [1] Zhao C K, Sun Y, Zhong Y P, *et al.* Spatio-temporal analysis of urban air pollutants throughout China during 2014-2019[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2021, **14**(10): 1619-1632.
- [2] Li J, Hao Y F, Simayi M, *et al.* Verification of anthropogenic VOC emission inventory through ambient measurements and satellite retrievals[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(9): 5905-5921.
- [3] Ehn M, Thornton J A, Kleist E, *et al.* A large source of low-volatility secondary organic aerosol[J]. Nature, 2014, **506**(7489): 476-479.



A. 天然气和石化相关企业排放, B. 汽油挥发, C. 液化石油气, D. 植物排放, E. 溶剂使用, F. 柴油车排放, G. 燃烧和汽油车排放

图 9 春节期间不同阶段 IC-PMF 估算的不同源类对 OFP 的贡献和占比

Fig. 9 Source contributions and percentages of emission sources to ozone formation potential estimated based the results of IC-PMF at different Spring Festival stages

- [4] Campbell P, Zhang Y, Yan F, *et al.* Impacts of transportation sector emissions on future U. S. air quality in a changing climate. Part II: air quality projections and the interplay between emissions and climate change [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 918-930.
- [5] Gong Y, Wei Y J, Cheng J H, *et al.* Health risk assessment and personal exposure to volatile organic compounds (VOCs) in metro carriages- a case study in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1432-1438.
- [6] Warneke C, McKeen S A, de Gouw J A, *et al.* Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **11** (D10), doi: 10.1029/2006jd007930.
- [7] Borbon A, Gilman J B, Kuster W C, *et al.* Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(4): 2041-2057.
- [8] Mozaffar A, Zhang Y L. Atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in China: a review [J]. *Current Pollution Reports*, 2020, **6**(3): 250-263.
- [9] Su Y C, Chen W H, Fan C L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) by positive matrix factorization (PMF) supported by model simulation and source markers-using petrochemical emissions as a showcase [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **254**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.016.
- [10] Moussa S G, Staehler R M, You Y, *et al.* Fugitive emissions of volatile organic compounds from a tailings pond in the oil sands region of Alberta [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(19): 12831-12840.
- [11] Jia C H, Mao X X, Huang T, *et al.* Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **169**: 225-236.
- [12] Yang T, Liu B S, Yang Y, *et al.* Improved positive matrix factorization for source apportionment of volatile organic compounds in vehicular emissions during the Spring Festival in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **303**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119122.
- [13] Zhu B, Huang X F, Xia S Y, *et al.* Biomass-burning emissions could significantly enhance the atmospheric oxidizing capacity in continental air pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117523.
- [14] Abeleira A, Pollack I B, Sive B, *et al.* Source characterization of volatile organic compounds in the Colorado northern front range metropolitan area during spring and summer 2015 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122** (6): 3595-3613.
- [15] Thera B T P, Dominutti P, Öztürk F, *et al.* Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19** (23): 15131-15156.
- [16] Yang Y, Liu B S, Hua J, *et al.* Global review of source apportionment of volatile organic compounds based on highly time-resolved data from 2015 to 2021 [J]. *Environment International*, 2022, **165**, doi: 10.1016/j.envint.2022.107330.
- [17] An J L, Wang J X, Zhang Y X, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in an urban environment at the Yangtze River Delta, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, **72**(3): 335-348.
- [18] Han M, Lu X Q, Zhao C S, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds in urban and suburban Tianjin, China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2015, **32**(3): 439-444.
- [19] 李佳荫, 周明, 宁森, 等. 苏州市大气 VOCs 特征及来源解析 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2022, **58**(4): 771-781.
- [19] Li J Y, Zhou M, Ning M, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs in Suzhou, China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2022, **58**(4): 771-781.
- [20] 熊鸿斌, 马啸, 王海云. 淮南市 O₃ 污染期间 VOCs 污染特征及来源分析 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2022, **45**(9): 1232-1239.
- [20] Xiong H B, Ma X, Wang H Y. Pollution characteristics and source analysis of VOCs during O₃ pollution in Huainan City [J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 2022, **45**(9): 1232-1239.
- [21] Jain V, Tripathi S N, Tripathi N, *et al.* Seasonal variability and source apportionment of non-methane VOCs using PTR-TOF-MS measurements in Delhi, India [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **283**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119163.
- [22] Fukusaki Y, Kousa Y, Umehara M, *et al.* Source region identification and source apportionment of volatile organic compounds in the Tokyo Bay coastal area, Japan [J]. *Atmospheric Environment: X*, 2021, **9**, doi: 10.1016/j.aeaoa.2021.100103.
- [23] Sadeghi B, Pouyaei A, Choi Y, *et al.* Influence of seasonal variability on source characteristics of VOCs at Houston industrial area [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **277**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119077.
- [24] Gu Y, Liu B S, Dai Q L, *et al.* Multiply improved positive matrix factorization for source apportionment of volatile organic compounds during the COVID-19 shutdown in Tianjin, China [J]. *Environment International*, 2022, **158**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106979.
- [25] Huang Y S, Hsieh C C. Ambient volatile organic compound presence in the highly urbanized city: source apportionment and emission position [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **206**: 45-59.
- [26] Yuan B, Shao M, de Gouw J, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117** (D24), doi: 10.1029/2012jd018236.
- [27] He Z R, Wang X M, Ling Z H, *et al.* Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8801-8816.
- [28] 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.
- [28] 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.
- [29] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric*

- Environment, 2013, **80**: 488-498.
- [30] Zheng H, Kong S F, Chen N, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds: implications to reactivity, ozone formation, and secondary organic aerosol potential [J]. Atmospheric Research, 2021, **249**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105344.
- [31] 杨帆, 王体健, 束蕾, 等. 青岛沿海地区一次臭氧重污染过程的特征及成因分析[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(11): 3565-3580.
- Yang F, Wang T J, Shu L, *et al.* Characteristics and mechanisms for a heavy O₃ pollution episode in Qingdao coastal area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(11): 3565-3580.
- [32] 薛莲, 徐少才, 孙萌, 等. 气象要素及前体物对青岛市臭氧浓度变化的影响[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 179-185.
- Xue L, Xu S C, Sun M, *et al.* Effect of meteorological factors and precursors on the change of ambient air ozone concentrations in Qingdao[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 179-185.
- [33] 刘锐泽, 方渊, 张韬, 等. 青岛市夏季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 环境工程技术学报, 2021, **11**(6): 1041-1048.
- Liu R Z, Fang Y, Zhang T, *et al.* Characteristics and source analysis of VOCs pollution in summer in Qingdao[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, **11**(6): 1041-1048.
- [34] 陈珊. 青岛沿海大气中典型挥发性有机物的污染特征及氧化过程研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2022.
- Chen S. Study on the pollution characteristics of typical atmospheric volatile organic compounds in a coastal site at Qingdao and their oxidation processes [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2022.
- [35] 贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 等. 青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析[J]. 环境科学, 2023, **44**(4): 1962-1973.
- Jia Z H, Gu Y, Kong C L, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment for VOCs during the ozone pollution episodes and non-ozone pollution periods in Qingdao [J]. Environmental Science, 2023, **44**(4): 1962-1973.
- [36] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [37] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017.
- Qi Y X. Pollution characteristics and influence factors of ozone and its precursors in northern rural area of Beijing [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2017.
- [38] 关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 等. 沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献[J]. 环境科学, 2023, **44**(7): 3779-3787.
- Guan L, Su C C, Ku Y Y, *et al.* Composition characteristics of volatile organic compounds and associated contributions to secondary pollution in Shenyang industrial area in summer [J]. Environmental Science, 2023, **44**(7): 3779-3787.
- [39] 孙雪松, 张蕊, 王裕, 等. 北京市城区秋季 O₃ 污染过程 VOCs 污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2023, **44**(2): 691-698.
- Sun X S, Zhang R, Wang Y, *et al.* Ambient VOCs characteristics and reactivity during O₃ pollution in autumn in urban Beijing [J]. Environmental Science, 2023, **44**(2): 691-698.
- [40] 陈纯, 李嘉鑫, 廉洁, 等. 河南省典型炭素企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. 环境科学学报, 2022, **42**(11): 383-394.
- Chen C, Li J X, Lian J, *et al.* Analysis of VOCs emission characteristics and ozone formation potential of typical carbon enterprises in Henan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, **42**(11): 383-394.
- [41] 饶芝茜, 赵豆豆, 母康生, 等. 遂宁市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2022, **38**(3): 96-104.
- Rao Z H, Zhao D D, Mu K S, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Suining in summer [J]. Environmental Monitoring in China, 2022, **38**(3): 96-104.
- [42] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [43] Venecek M A, Carter W P L, Kleeman M J. Updating the SAPRC maximum incremental reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010 [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2018, **68**(12): 1301-1316.
- [44] 张利慧. 2017-2019 年北京市城区春季环境空气中 VOCs 污染特征及来源变化[D]. 太原: 中北大学, 2020.
- Zhang L H. Pollution characteristics and source changes of atmospheric VOCs in spring of Beijing urban area from 2017 to 2019 [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [45] 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**: 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.
- [46] 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 等. 晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4042-4050.
- Yang F, Yan Y L, Ge Y F, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in winter in Jincheng [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4042-4050.
- [47] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- Wang S, Cui J S, Feng Y P, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs and O₃ in Shijiazhuang [J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- [48] 高璟贇, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. 环境科学, 2021, **42**(1): 55-64.
- Gao J Y, Xiao Z M, Xu H, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 [J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 55-64.
- [49] Lai C H, Chang C C, Wang C H, *et al.* Emissions of liquefied petroleum gas (LPG) from motor vehicles [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(7): 1456-1463.
- [50] 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.
- [51] 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.

- [52] 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.
- [53] Rhew R C, Deventer M J, Turnipseed A A, *et al.* Ethene, propene, butene and isoprene emissions from a ponderosa pine forest measured by relaxed eddy accumulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(21): 13417-13438.
- [54] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [55] Gao J, Zhang J, Li H, *et al.* Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account- a case study in a typical urban area in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 791-804.
- [56] 王红丽. 上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3159-3167.
- [57] Li Y D, Yin S S, Yu S J, *et al.* Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126283.
- [58] Chang K H, Chen T F, Huang H C. Estimation of biogenic volatile organic compounds emissions in subtropical island-Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **346**(1-3): 184-199.
- [59] 张露露, 蒋卫兵, 张元勋, 等. 上海市青浦区大气挥发性有机化合物的特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**: 3550-3561.
Zhang L L, Jiang W B, Zhang Y X, *et al.* The characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Qingpu Shanghai, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3550-3561.
- [60] Kim S J, Kwon H O, Lee M I, *et al.* Spatial and temporal variations of volatile organic compounds using passive air samplers in the multi-industrial city of Ulsan, Korea [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 5831-5841.
- [61] Lyu X P, Chen N, Guo H, *et al.* Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 200-209.
- [62] Vinciguerra T, Yao S, Dadzie J, *et al.* Regional air quality impacts of hydraulic fracturing and shale natural gas activity: evidence from ambient VOC observations [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **110**: 144-150.
- [63] 熊超, 李建军, 杨复沫, 等. 成都市冬季重污染过程中挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境污染与防治*, 2020, **42**: 590-596, 603.
Xiong C, Li J J, Yang F M, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of VOCs during a heavy pollution process in winter in Chengdu [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, **42**(5): 590-596, 603.
- [64] Guo H, Zou S C, Tsai W Y, *et al.* Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2711-2721.
- [65] Li Z Y, Ho K F, Yim S H L. Source apportionment of hourly-resolved ambient volatile organic compounds: influence of temporal resolution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **725**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138243.
- [66] Tan Y, Han S W, Chen Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) at a coastal site in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **777**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146241.
- [67] 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.
- [68] Deng C X, Jin Y J, Zhang M, *et al.* Emission characteristics of VOCs from on-road vehicles in an urban tunnel in Eastern China and predictions for 2017-2026 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(12): 3025-3034.
- [69] Zhang F, Shang X N, Chen H, *et al.* Significant impact of coal combustion on VOCs emissions in winter in a North China rural site [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137617.

CONTENTS

Meteorological Impact Assessment of PM _{2.5} and O ₃ Complex Pollution in Key Regions of China Based on Meteorological Conditions Index	YANG Xin, YANG Yuan-qin, LI Hong, <i>et al.</i>	(6433)
Scale Dependence Between PM _{2.5} and Meteorological Factors and Its Influencing Factors in “2+26” Cities	WU Shu-qi, JIN Jian-nan, ZHENG Dong-yang, <i>et al.</i>	(6441)
Chemical Constituents and Sources of PM _{2.5} Around the Wuhan Military Games Period	LIU Shi-hao, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(6452)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution During Winter in Handan City from 2016 to 2020	NIU Hong-ya, GAO Na-na, BAO Xiao-lei, <i>et al.</i>	(6463)
Chemical Compositions and Sources of PM _{2.5} in Weinan City	GUO Jing-ning, LI Xiao-fei, YU Feng, <i>et al.</i>	(6474)
Analysis of Formation Processes and Sources of PM _{2.5} Ammonium During Winter and Summer in Suburban Area of the Yangtze River Delta	XIANG Yan-kun, CAO Fang, ZHANG Wen-qi, <i>et al.</i>	(6486)
Chemical Composition and Characterization of Nitroaromatic Compounds in Urban Areas of Shanghai	YANG Lu, MA Ying-ge, YU Jian-zhen, <i>et al.</i>	(6495)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} , Liliang City	MU Ling, LIU Zi-ye, LI Yang-yong, <i>et al.</i>	(6508)
Effect of Biomass Burning on Carbonaceous Aerosol Composition and Light Absorption in Guangxi Regional Background Site	WU Xing-qi, CAO Fang, HONG Yi-hang, <i>et al.</i>	(6518)
Characteristics of Light Absorption, Sources, and Seasonal Variation of Atmospheric Brown Carbon in Northern Nanjing	CHEN Xing-zhou, CUI Shi-jie, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i>	(6529)
Health Benefit Assessment of Coal-to-electricity Policy on PM _{2.5} Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHANG Ru-ting, CHEN Chuan-min, LIU Song-tao, <i>et al.</i>	(6541)
Source Apportionment of Ambient VOCs in Qingdao Based on Photochemical Loss Correction	KONG Cui-li, WU Yu-tong, GU Yao, <i>et al.</i>	(6551)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Liaocheng in Summer	LI Wan-yong, HUANG Hao-yu, WANG Yan-zhen, <i>et al.</i>	(6564)
Source Analysis of Ozone and Its Precursors in Zibo Based on 3-D Air Quality Model	ZHANG Xin-xin, ZHAO Xiu-ying, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(6576)
Spatio-temporal Characteristics and Influencing Factors of Ozone Suppression Events Under High Temperature in China	OU Lin-chong, CHEN Wei-hua, WU Yong-kang, <i>et al.</i>	(6586)
Review of UAV-based Atmospheric Fine Particulate Matter and Ozone Pollution Detection and Source Localization	QU Ya-wei, WANG Ti-jian, YUAN Cheng, <i>et al.</i>	(6598)
Health Impact Analysis of Fine Particulate Pollution from Vehicles in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Yong-pei, SONG Xiao-wei, ZHU Xiao-dong, <i>et al.</i>	(6610)
Assessment of Emission Reduction Potential of CO ₂ Capture, Geological Utilization, and Storage in Cement Industry of China	WEI Ning, LIU Sheng-nan, WEI Feng, <i>et al.</i>	(6621)
Life Cycle Carbon Emission Accounting and Emission Reduction Potential Assessment of Steel Industry	SONG Xiao-cong, DU Shuai, DENG Chen-ning, <i>et al.</i>	(6630)
Evolution Characteristics and Driving Forces of Carbon Dioxide Emissions and Sinks in the Pearl River Delta Region, China	HU Jing-xin, SHA Qing-e, LIU Hui-lin, <i>et al.</i>	(6643)
Impact of Accelerated Electrification Under the Low Carbon Path in Dongguan City on the Coordinated Emission Reduction of CO ₂ and Pollutants	WU Le-min, CHEN Bing-yin, OU Lin-chong, <i>et al.</i>	(6653)
Relationship Between Urbanization and Carbon Emissions in the Chang-Zhu-Tan Region at the County Level	LIU Xian-zhao, LI Yang, <i>et al.</i>	(6664)
Characteristics and Influencing Factors of Greenhouse Fluxes from Urban Lawn	CHEN Li-han, LIU Shuo, LIN Yi, <i>et al.</i>	(6680)
Dual-Perspective Analysis of the Warming Effect of the Methane Emissions from Animal Husbandry in China	LIU Shu-le, YAN Wei, CAO Qing-xian, <i>et al.</i>	(6692)
Pollution Level and Risk Assessment of OPEs in Typical River Basins of China	ZHAO Jiang-lu, LU Hai-jian, LÜ Jia-pei, <i>et al.</i>	(6700)
Soil Heavy Metal Contamination, Sources, and Health Risk of Typical Drinking Water Sources in the Suspended Reach of the Lower Yellow River	PENG Chao-yue, REN Chong, SHEN Hao-xin, <i>et al.</i>	(6710)
Fraction Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Yellow River Mainstream	WANG Yi-di, OUYANG Wei, LIU Lian-hua, <i>et al.</i>	(6720)
Influence of Land Use Structure and Spatial Pattern on Water Quality of Small and Medium-sized Rivers in Poyang Lake Basin	WEN Jia-wei, WANG Peng, HUANG Gao-xiang, <i>et al.</i>	(6728)
Water Environment Characteristics and Water Quality Assessment of Typical Lakes in Inner Mongolia	WANG Xin-yuan, PAN Bao-zhu, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(6744)
Relationship Between Precipitation, River Water, and Groundwater Conversion in the Upper Reaches of Xilin River During the Rainy Season	SUN Jin, WANG Yi-xuan, YANG Lu, <i>et al.</i>	(6754)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in the Northwest Salt Lake Basin	YAN Yan, GAO Rui-zhong, LIU Ting-xi, <i>et al.</i>	(6767)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	LIU Yu, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(6778)
Bisulfite Promoted Minute Fe ²⁺ -Activated Peroxydisulfate for Paracetamol Degradation	MO Xi-ting, NIE Shu-hua, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(6790)
Degradation of Ciprofloxacin by Activating Peroxymonosulfate with Sludge Biochar	ZHENG Da-yang, ZOU Jia-li, XU Hao, <i>et al.</i>	(6801)
Adsorption of Iopamidol by NaHCO ₃ -activated Buckwheat Biochar	WEI Hong, ZHAO Jiang-juan, JING Li-ming, <i>et al.</i>	(6811)
Preparation of Bamboo-based N, P Co-doped Activated Carbon and Its Lanthanum Ion Adsorption Performance	WANG Gui-long, LIU Yan-yan, JIANG Rong-yuan, <i>et al.</i>	(6823)
Analysis of Vegetation Change and Influencing Factors in Southwest Alpine Canyon Area	LAI Jin-lin, QI Shi, CUI Ran-ran, <i>et al.</i>	(6833)
Effect of Biochar on Agricultural Soil Aggregates and Organic Carbon: A Meta-analysis	MENG Yan, SHEN Ya-wen, MENG Wei-wei, <i>et al.</i>	(6847)
Carbon Cycling Processes in Croplands and Their Quantification Methods	SUN Zhao-an, ZHU Biao, <i>et al.</i>	(6857)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Carbon Component in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	MOU Zhi-yi, SHEN Yu-yi, CAO Yang, <i>et al.</i>	(6869)
Evolution Characteristics of Soil Active Organic Carbon and Carbon Pool Management Index Under Vegetation Restoration in Karst Area	CAI Hua, SHU Ying-ge, WANG Chang-min, <i>et al.</i>	(6880)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Environmental Media in China	CHEN Li-hong, CAO Ying, LI Qiang, <i>et al.</i>	(6894)
Spatial Prediction Modeling for Soil pH Based on Multiscale Geographical Weighted Regression (MGWR) and Its Influencing Factors	ZHAO Ming-song, CHEN Xuan-qiang, XU Shao-jie, <i>et al.</i>	(6909)
Characteristics and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Around a Coal-fired Power Plant	ZHANG Jun, LI Xu, LIU Lei-yu, <i>et al.</i>	(6921)
Characteristics of Soil Pollution and Source Analysis of Typical Pollutants in the Petrochemical Site	ZHANG Yu-rong, LUO Shuai, CHEN Yuan, <i>et al.</i>	(6933)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes Distribution in Different Types of Agricultural Land Soils in Highly Cultivated Hilly Areas	CHEN Rui, CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6947)
Effects of Organic Fertilizer Combined with Biochar on Denitrifying Microorganisms and Enzyme Activities in Orchard Soil	DENG Zheng-xin, GAO Ming, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i>	(6955)
Effects of Organic Fertilization on Bacterial Community and Maize Productivity in Dryland Red Soil	LIN Ting-ting, ZHENG Jie, ZHU Guo-fan, <i>et al.</i>	(6965)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Cadmium on Microbial Community Structure and Function of <i>Pennisetum hybridum</i> Rhizosphere Soil	DUAN Li-yang, ZHANG Yu, REN Xue-min, <i>et al.</i>	(6973)
Effects of Tomato Planting Years on Soil Physical and Chemical Properties and Microbial Communities	ZHAO Yang-yang, LIU Yin-shuang, SONG Yao, <i>et al.</i>	(6982)
Remediation of Three Oxidants on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coking Contaminated Soil and Its Response to Indigenous Microorganisms	LI Wei, WANG Hua-wei, MENG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6992)
Microbial Diversity and Population Structure of Different Salinized Soil Types in Hebei Province	LIU Yin-shuang, NIU Hong-jin, ZHAO Yang-yang, <i>et al.</i>	(7004)
Functional Genomics Analysis of Nitrogen and Phosphorus Transformation in Maize Rhizosphere Microorganisms	WANG Xiang-jun, JIANG Mei-tong, LI Sen, <i>et al.</i>	(7014)
Remediation of Soil Cadmium Contamination by <i>Solanum nigrum</i> L. Enhanced by the Combination of Exogenous Bacteria and Citric Acid	WANG Kai, WANG Li, WANG Yi-kun, <i>et al.</i>	(7024)
Effect of Combined Application of an <i>Enterobacter</i> and Sulfur Fertilizer on Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice	ZHANG Pu-xin, YAO Jun-fan, LIU Yu-ling, <i>et al.</i>	(7036)