

目次

“大气十条”实施期间南京市PM_{2.5}化学组成与来源的演变特征 陈培林, 郭蓉, 王勤耕 (1)

河南省北部区域霾污染过程中城市和农村点位PM_{2.5}组分差异 王申博, 王玲玲, 范相阁, 王楠, 马双良, 张瑞芹 (11)

廊坊市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析 朱淑贞, 佟洁, 鲍丰, 孙浩 (20)

天津市采暖季不同气团来向PM_{2.5}中重金属污染特征及健康风险评价 李立伟, 邓小文, 肖致美, 元洁, 杨宁, 郭小龙, 白宇 (30)

基于多属性决策方法的太原市冬季街道尘土中潜在有害元素关键来源解析 邓文博, 刘文娟 (38)

北京市PM_{2.5}-O₃复合污染数值响应解析 刘添强 (48)

长三角区域人为源活性挥发性有机物高分辨率排放清单 田俊杰, 丁祥, 安静宇, 李旻, 王鑫, 黄成 (58)

南京北郊工业乡村混合区秋季边界层VOCs垂直分布特征 王泰, 朱彬, 施双双, 安俊琳, 唐贵谦, 徐家平 (66)

广西柳城县VOCs组分特征、来源及其对臭氧生成的敏感性 吴影, 莫招育, 吴琴琴, 陆嘉晖, 毛敬英, 陈雪梅, 粟少丽, 覃纹, 刘慧琳, 韦敏 (75)

城市臭氧污染特征与高影响气象因子:以苏州为例 何琰, 林惠娟, 曹舒娅, 宋璟璐, 孙伟, 熊宇 (85)

华北平原周县人为源氨排放清单及分布特征 康嘉慧, 孟凡磊, 刘学军, 许稳 (94)

WRF模式最优参数化方案在不同空气质量模式中的应用 杨景朝, 蒋兴文, 伯鑫, 王刚, 冯勇 (104)

西安市春季生物气溶胶的分布特征和健康影响 魏军强, 杨柳, 沈振兴, 王秀茹 (118)

青岛近海不同天气下生物气溶胶中细菌浓度及存活率分布特征 魏文淑, 祁建华, 常成 (127)

中国沉积物多环芳烃的时空分布及驱动因子 黄柱良, 蔡家伟, 王儒威 (138)

长江口近岸地区抗生素抗性基因与微生物群落分布特征 徐秋鸿, 刘曙光, 娄厦, Larisa Dorzhieva Radnaeva, Elena Nikitina, Makhinov Aleksei Nikolavich, Araruna José Tavares, 金宇辰, 李鑫 (158)

人类活动影响下的高原湿地四环素类抗生素抗性基因赋存与微生物群落共线性 秦荣, 喻庆国, 刘振亚, 王行 (169)

我国东南地区饮用水源地多种农药的赋存特征及健康风险评估 何姝, 董慧峰, 任南琪 (180)

珠海市中部主要供水水库沉积物重金属时空分布与风险评价 王思瑞, 张坤锋, 昌盛, 张茉莉, 付青 (189)

苏州水网地区河道底泥的重金属分布特征与污染风险 郑敏慧, 白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 杨婷, 张冰, 金军 (198)

长三角典型城郊流域生物可降解性有机质的分布及影响因素 吴文雨, 马菁晨, 杨磊, 李敏, 唐剑锋 (210)

过水性湖泊水质长期演变趋势及驱动因素:以骆马湖为例 黄雪滢, 高鸣远, 王金东, 王明明, 陈思恩, 龚志军, 王腊春, 蔡永久 (219)

渭河微塑料污染现状与风险评价 山泽萱, 张妍, 张成前, 时鹏, 张鑫 (231)

不同颜色聚碳酸酯塑料对附着藻类生长和群落结构的影响 王梦雪, 尹思成, 王振方, 陈锦贤, 张玮, 王丽卿 (243)

苦草叶表附和浮游细菌群落多样性格局及其影响因素 张梅婷, 刘晋仙, 苏嘉贺, 柴宝峰 (252)

基于16S rRNA测序技术的青藏高原河流细菌群落多样性 璩伟卿, 张博美, 黄雪, 任泽, 高红凯 (262)

基于eDNA的硅藻群落时空异质性及生态健康评价 姜山, 张颜, 李飞龙, 张效伟 (272)

三峡库区澎溪河河段间水华程度差异及其机制 罗晓佼, 张妍, 黄伟, 胡鹏飞, 谭炳圆, 张磊 (282)

自然降雨下蔬菜土壤侵蚀及氮素流失特征 宁嘉丽, 黄艳芬, 李桂芳, 陈钊柱, 王坚桦 (293)

绿色、蓝色和蓝-绿屋顶径流水质特征 章孙逊, 张守红, 闫婧, 王恺, 杨航, 王任重, 张文龙, 李华林 (303)

基于地理探测器的山西省2000~2020年NPP时空变化特征及驱动力分析 邵嘉豪, 李晶, 闫星光, 马天跃, 张瑞 (312)

2000~2020年西南地区植被NDVI时空变化及驱动机制探究 徐勇, 戴强玉, 黄雯婷, 盘钰春, 郑志威, 郭振东 (323)

青海湖周边地区表层土壤重金属含量和抗性基因丰度及相关性 胡石磊, 瞿剑里, 章丽, 赵美蓉 (336)

四川盆地典型农耕地土壤重金属含量、污染及其影响因素 刘属灵, 吴梅, 刘志远, 刘双燕, 刘永林, 赵家宇, 刘怡 (347)

宁夏引黄灌区农田土壤重金属生态风险评价及来源解析 陈林, 马琨, 马建军, 王金保, 李虹, 贾彪, 倪细炉, 马进福, 梁翔宇 (356)

铜冶炼场周边土壤重金属污染特征与风险评价 彭驰, 刘旭, 周子若, 姜智超, 郭朝晖, 肖细元 (367)

西南地区典型土壤酸化特征及其与重金属形态活性的耦合关系 凌云, 刘汉燧, 张小婷, 魏世强 (376)

外源Cd在不同类型土壤中的稳定化特征 王港, 余海英, 黄化刚, 张路, 左洪菊 (387)

基于有效硒的富硒土壤阈值及有效硒的影响因素 王莹, 马彦斌, 王泽晶 (395)

基于成土母质分区的土壤-作物系统重金属累积特征与健康风险评价 陈子万, 许晶, 侯召雷, 彭敏, 杨帆, 陈杰, 徐永强, 杨树云, 李家云, 于林松 (405)

贵州省旱地土壤和玉米As含量特征及其种植安全性评估 黄凤艳, 周浪, 宋波, 虎瑞, 吴勇, 王佛鹏, 张云霞 (415)

象草与苦楝/构树间作修复矿区重金属污染土壤潜力 王小慧, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 王小燕 (426)

1株高耐性肠杆菌的筛选及对镉、砷同步钝化 尹雪斐, 刘玉玲, 伍德, 黄蔚铭, 张朴心, 铁柏清 (436)

黄土陵区人工刺槐林土壤有机碳矿化特征及其与有机碳组分的关系 朱玉帆, 刘伟超, 李佳欣, 苏玉博, 简俊楠, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (444)

设施农业土壤磷素累积迁移转化及影响因素 方兵, 陈林, 王阳, 祝亚飞, 王瑞, 宋桂芳, 刘俊, 杨斌, 张世文 (452)

优化秸秆管理提高玉米农田碳氮效率与经济效益 王良, 钱欣, 高英波, 张慧, 刘开昌, 陈国庆, 李宗新 (463)

缓控释肥深施对黏性土壤麦田氮素去向的影响 侯朋福, 薛利祥, 袁文胜, 曹帅, 刘颖多, 薛利红, 杨林章 (473)

黄河下游冲积平原轮作休耕农田土壤真菌群落结构与功能 南镇武, 刘柱, 孟维伟, 代红翠, 徐杰, 王娜, 刘灵艳, 王旭清, 刘开昌 (482)

红壤区退化林地表土真菌群落结构对土壤改良措施的响应 管鸿智, 黄荣珍, 王金平, 朱丽琴, 邹显花, 姬绍晖, 林丽靖, 房焕英, 杨梦佳, 廖迎春 (494)

半干旱-亚湿润干旱沙区樟子松根内真菌群落结构和功能时空动态特征 赵珮杉, 郭米山, 高广磊, 丁国栋, 张英, 任悦 (502)

基于QMEC分析的青藏高原不同类型冰川前缘地土壤微生物功能潜力 张洁洁, Anders Priemé, 陈显轲, 周汉昌, 张沁唯, 庄绪亮, 秦翔, 庄国强, 马安周 (512)

中国主粮作物生物炭产量效应的Meta分析 于滨杭, 姬建梅, 王丽学, 刘静, 高欢, 刘丹 (520)

生物炭影响抗生素在土壤中环境行为的Meta分析 李经涵, 张建强, 夏丽琼, 郑世界, 杨红薇, 何杨 (531)

不同农作物秸秆原料制备生物炭特性及重金属浸出行为 李家康, 邱春生, 赵佳奇, 王晨晨, 刘楠楠, 王栋, 王少坡, 孙力平 (540)

中国县城碳排放时空演变与异质性 宋苑震, 曾坚, 王森, 梁晨 (549)

近20年重庆市主城区碳排放的时空动态演进及其重心迁移 向书江, 杨春梅, 谢雨琦, 王丹, 王子芳, 高明 (560)

中国1991~2018年突发环境事件时空特征及影响因素 余光辉, 王非凡, 刘贤赵, 李文慧, 向云波 (572)

季铵盐抗菌剂在环境中的迁移转化行为及其毒性效应 张利兰, 覃存立, 钱瑶, 易美玲 (583)

《环境科学》征订启事(29) 《环境科学》征稿简则(57) 信息(443, 481, 530)

南京北郊工业乡村混合区秋季边界层 VOCs 垂直分布特征

王泰^{1,2,3}, 朱彬^{1,2,3*}, 施双双^{1,2,3}, 安俊琳^{1,2,3}, 唐贵谦⁴, 徐家平⁵

(1. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 南京 210044; 2. 气象灾害教育部重点实验室, 南京 210044; 3. 国家综合气象观测专项试验外场, 南京 210044; 4. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理与大气化学国家重点实验室(LAPC), 北京 100029; 5. 江苏省气候中心, 南京 210009)

摘要: 利用2020年秋季南京北郊低对流层(0~1 000 m) VOCs 探空实验数据, 分析了该地区 VOCs 垂直廓线分布及其日变化、光化学反应性等特征。结果表明, $\varphi(\text{VOCs})$ 随高度升高而降低 ($72.1 \times 10^{-9} \pm 28.1 \times 10^{-9} \sim 56.4 \times 10^{-9} \pm 24.8 \times 10^{-9}$)。各高度上烷烃占比最大(68%~75%), 其次为芳香烃(10%~12%)、卤代烃(10%~11%)、烯烃(3%~7%)和乙炔(2%)。边界层日变化对 VOCs 廓线影响较大, 早晚较低的边界层致使 VOCs 在近地面累积, 而在上部体积分数较低; 午后 VOCs 的垂直分布则较均匀。上午光化学活性强(弱)的烯烃(烷烃)等的体积分数占比随高度升高而减小(增加), 说明高层的 VOCs 光化学老化显著。午后 VOCs 各组分占比及其 OFP 在低对流层内垂直分布则较均匀。受周边不同来源气团影响, 各高度 $\varphi(\text{VOCs})$ 及组分占比差异明显, 工业气团在 200~400 m; 高度间 $\varphi(\text{VOCs})$ 随高度升高, 芳香烃占比增大; 城区气团 $\varphi(\text{VOCs})$ 垂直负梯度最大, 近地面 $\varphi(\text{VOCs})$ 较高, 芳香烃较丰富; 乡村气团的烷烃垂直分布均匀且占比随高度逐渐升高; 公路交通气团的近地面 $\varphi(\text{VOCs})$ 较高, 烷烃占比最大。

关键词: 南京; 挥发性有机化合物(VOCs); 垂直分布; 光化学活性; 源识别

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)01-0066-09 DOI: 10.13227/j.hjx.202202133

Vertical Distribution Characteristics of Boundary Layer Volatile Organic Compounds in Autumn in the Mixed Industrial and Rural Areas over the Northern Suburb of Nanjing

WANG Tai^{1,2,3}, ZHU Bin^{1,2,3*}, SHI Shuang-shuang^{1,2,3}, AN Jun-lin^{1,2,3}, TANG Gui-qian⁴, XU Jia-ping⁵

(1. Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Nanjing 210044, China; 3. Outfield of National Comprehensive Meteorological Observation Special Experiment, Nanjing 210044, China; 4. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry(LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 5. Jiangsu Climate Center, Nanjing 210009, China)

Abstract: Based on the sounding data of VOCs in the lower troposphere (0-1 000 m) in the northern suburb of Nanjing in the autumn of 2020, the vertical profile distribution, diurnal variation, and photochemical reactivity of VOCs in this area were analyzed. The results showed that the volume fraction of VOCs decreased with the increase in height ($72.1 \times 10^{-9} \pm 28.1 \times 10^{-9} - 56.4 \times 10^{-9} \pm 24.8 \times 10^{-9}$). Alkanes at all heights accounted for the largest proportion (68%-75%), followed by aromatics (10%-12%), halohydrocarbons (10%-11%), alkenes (3%-7%), and acetylene (2%). The diurnal variation of the boundary layer had a great influence on the VOCs profile. The lower boundary layer in the morning and evening caused the volume fraction of VOCs to accumulate near the ground and lower in the upper layer. The vertical distribution of VOCs was more uniform in the afternoon. In the morning, the volume fraction proportion of alkenes (alkanes) with strong (weak) photochemical reactivity decreased (increased) with the increase in height, indicating that the photochemical aging of VOCs in the upper layer was significant. In the afternoon, the vertical distribution of VOCs volume fraction and OFP in the lower troposphere were more uniform. Affected by the surrounding air masses with different sources, the volume fraction and component proportion of VOCs at each height were significantly different. The alkanes in rural air masses were vertically evenly distributed, and the proportion increased gradually with the height. The vertical negative gradient of VOCs volume fraction in the urban air mass was the largest, the volume fraction of VOCs near the ground was high, and it was rich in aromatics. The proportion of aromatics increased with the increase in VOCs volume fraction between 200-400 m height of industrial air mass. The near-surface VOCs volume fraction of the highway traffic air mass was high, and alkanes accounted for the largest proportion.

Key words: Nanjing; volatile organic compounds(VOCs); vertical distribution; photochemical reactivity; source identification

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 在太阳辐射作用下通过光化学反应生成臭氧(O₃)等气态污染物和二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA), 是形成 O₃ 和 SOA 的前体物^[1]. 近年来, 我国细颗粒物(PM_{2.5})浓度显著下降, 但 VOCs 的排放量增加^[2]且臭氧浓度随之升高^[3], 由 VOCs 引起的大气环境复合污染问题严峻^[4], 因

此需要深入认识 VOCs 特性和加强排放控制。

国内外诸多学者对 VOCs 地面浓度水平、时空

收稿日期: 2022-02-19; 修订日期: 2022-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(42021004, 92044302); 江苏省自然科学基金青年科学基金项目(BK20181100)

作者简介: 王泰(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 VOCs 垂直探测, E-mail: 448488219@qq.com

* 通信作者, E-mail: binzhu@nuist.edu.cn

分布特征、化学反应活性和来源解析等方面进行了研究. VOCs 来源主要为交通源、溶剂源、燃烧源和植物排放, 其中异戊烷可作为典型汽油挥发示踪物; 正己烷和正癸烷来源于柴油车尾气的排放^[5]; 环己烷来源于石油化工厂的排放^[6]; 芳香烃($C_7 \sim C_9$)来源于溶剂使用^[7]; 氯甲烷可作为海洋源的示踪因子^[8]; 异戊二烯来源于植物排放^[9]. 受以上不同排放源影响, 城市不同功能区 VOCs 浓度差异较大, 王琴等^[10]的研究发现, 北京工业园区各类 VOCs 浓度最高, 其中芳香烃浓度比城市背景点高 95%, 比中心城区高 43%; 中心城区烷烃和烯烃浓度较高; 城市背景点低碳烷烃和烯烃浓度最低. 各地区 VOCs 浓度还存在季节差异, 中国北方城市冬季 VOCs 浓度最高, 主要受采暖煤炭燃烧排放影响^[11], 而南方城市则是秋季 VOCs 浓度最高, 如芜湖市和成都市, 主要受秋季气温和大气稳定度较高影响, VOCs 易挥发且不易扩散^[12,13]. 日本本州岛中南岸港市名古屋 VOCs 浓度冬高夏低, 主要受烷烃浓度变化的影响^[14]. VOCs 浓度日变化受早晚交通高峰和边界层演变影响, 呈早晚双峰分布^[15,16]. 不同城市的烷烃($C_2 \sim C_5$)浓度均占主导地位, 其中关键活性 VOCs 组分为烯烃、芳香烃^[16,17]. 林旭等^[18]的研究发现南京北郊地区烯烃对臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)的季节影响为秋高夏低, 芳香烃则为秋冬高、春夏低. 上述研究表明, 由于所处的 VOCs 源排放环境和气象条件的不同, 各地区 VOCs 浓度、组成及来源存在显著差异.

受观测条件的制约, 大量的观测局限于近地面的 VOCs 研究分析, 而缺乏高时空分辨率的垂直探空观测, 因此迫切需要了解行星边界层(planetary boundary layer, PBL)内 VOCs 的分布特征及光化学反应性. 有限的 VOCs 垂直研究表明, VOCs 浓度随高度的升高普遍降低^[19~21], 受逆温层的影响, 常在层内积聚^[22]. Wu 等^[23,24]通过对石家庄地区冬夏季 VOCs 探空研究发现, 稳定边界层中 VOCs 浓度垂直降幅较对流边界层中更大; 在组分变化方面, 烷烃的比例随高度的升高而增加, 烯烃、卤代烃和乙炔的比例则下降, 芳香烃的比例几乎保持不变. Koßmann 等^[25]的观测发现, 随高度升高, 高反应活性(与 $\cdot OH$ 反应速率常数大)的异戊烷比低反应活性的乙烷下降更快. Zhang 等^[26]通过对上海郊区低对流层 VOCs 物种的光化学反应性研究发现, 不同高度 OFP 的优势物种分别是烯烃(50~350 m)、芳香烃(350~700 m)和烯烃(700~1 000 m).

目前国内仅有少量针对华北地区、华东的上海等地区的垂直探空观测和研究, 南京作为长三角经

济区西部的核心城市, 产业体系综合, VOCs 排放源复杂, 但在该地区还尚未开展过 VOCs 垂直观测研究. 前人开展地基研究发现南京秋季 VOCs 浓度较高, 且秋季 VOCs 对臭氧生成有显著贡献^[18], 故在秋季开展观测研究更具代表性. 本研究利用无人机探测平台对南京北郊(工业乡村混合区)秋季低对流层(0~1 000 m)的 VOCs 浓度进行了为期 29 d 的垂直观测, 探讨该地区 VOCs 垂直廓线分布及其日变化、光化学反应性等特征, 以期控制大气光化学污染提供数据分析和决策依据.

1 材料与方法

1.1 观测站点和仪器介绍

观测点位于南京江北新区智能制造产业园($32^{\circ}26'N, 118^{\circ}72'E$), 以高科技产品研发为主, VOCs 直接排放小. 观测点的东北部 1.6 km 处和东部 3.8 km 处各一个公路交通枢纽, 东部 6.6 km 处为扬子石化工业区, 其东南向约 20 km 为南京主城区, 西侧均为乡村区(图 1), 该观测点可代表工业乡村混合区域^[27,28].

VOCs 探空系统主要由外场采集和实验室分析两部分组成. 外场采集模块包括微型气泵、Tedlar 取样气囊(日本岛津), 实验室分析仪器包括大气挥发性有机物快速在线监测系统 TH-300B(中国武汉天虹环保工业有限公司)和气相色谱-质谱/火焰离子化检测器(GS-MS/FID, 日本岛津 2010SE). 外场采集前, 使用高纯度氮气对所有气囊进行清洗并用真空泵抽空. 采样期间, 利用无人机搭载采集设备以 200 m 高度分辨率将 1 000 m 内的气体采集入对应的气囊, 采样流量为 $2 L \cdot min^{-1}$, 取样时间为 1 min. 本研究采集时间为 2020-10-18~2020-11-15 每日 08:00、14:00 和 20:00. 实验室分析时利用 TH-300B 系统进行预浓缩, 然后进行 GS-MS/FID 分析. 该系统设计有两个通道, FID 通道和 MS 通道. 进入 FID 气体通道的样品在 $-50^{\circ}C$ 下冷凝和脱水, 然后通过 CO_2 吸附管去除 CO_2 . 最后, 在 $-150^{\circ}C$ 温度下, 通过 PLOT 毛细管柱捕获 $C_2 \sim C_5$ 碳氢化合物. 在 MS 气体通道中, 样品在 $-20^{\circ}C$ 温度下冷凝和脱水. 然后, 在 $-150^{\circ}C$ 温度下, 通过钝化后的空毛细管柱捕获 $C_6 \sim C_{12}$ 碳氢化合物和卤代烃. 进样后, 捕集管快速加热至 $120^{\circ}C$ 导致 VOCs 的热脱附, 然后热脱附的 VOCs 被氮气带入两个色谱柱进行分离, 完成其定性与定量分析^[29]. 通常, 完整的检测周期为 1 h. 共测量了 87 种组分, 包括 28 种烷烃、12 种烯烃、16 种芳香烃和 30 种卤代烃及乙炔.

气象探空数据由 GPS 气象探空小球获得, 分辨



底图取自百度地图

图1 观测实验的站点位置及周边环境

Fig. 1 Site location and surrounding environment of observation experiment

率为 1 s, 探测小球投放时间与 VOCs 采集时间一致。

1.2 资料处理与方法模型

原始资料存在数据不连续和野点等问题, 故要对原始数据进行数据处理。原则为: ①去除人为因素和仪器波动等造成的明显超出合理范围的野点; ②去除缺测的观测数据; ③根据方差检验, 去除个别峰值和奇异峰值, 判断为:

$$|x_i - x| > 2.5\sigma \quad (1)$$

式中, x_i 为测量值, x 为观测值的平均值, σ 为标准差。Lu 等^[30]的垂直观测研究使用该原则进行数据处理。观测共获得 288 个原始样本, 处理后共保留了 238 个有效样本, 占总样本的 83%, 有效垂直廓线共 63 条, 其中 08:00、14:00 和 20:00 时分别获得 20、23 和 20 条。

不同 VOCs 组分的反应活性也不同, 研究中通常利用 Carter^[31]提出的最大增量反应活性 (MIR) 对臭氧生成潜势 (OFP) 进行计算。MIR 表示在给定气团的 VOCs 混合物中, 改变单位特定 VOCs 所引起的臭氧生成或损耗, 它既考虑了不同 VOCs 物种动力学反应性差异, 也考虑了机制反应性差异。OFP 的计算公式如下:

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

式中, MIR_i 为 VOCs 中物种 i 的臭氧最大增量反应活性, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 各物种 MIR 数值可参见文献 [32]; $[\text{VOCs}]_i$ 为 VOCs 物种 i 的体积分数, $\times 10^{-9}$ 。

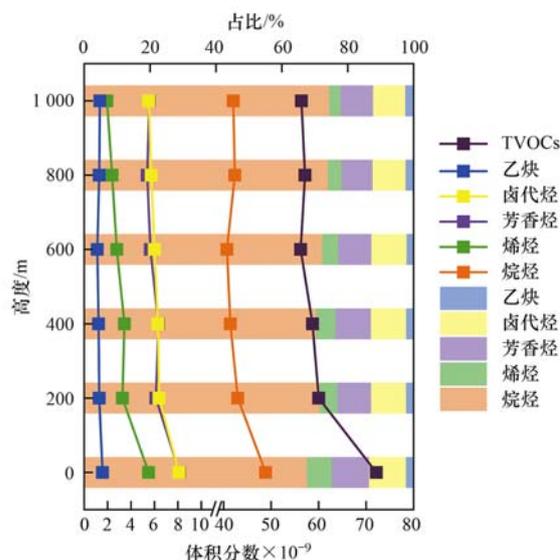
为了明确观测点的气团输送路径, 使用拉格朗日混合粒子轨迹 (hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory model, HYSPLIT) 模型 (版本

5.0.0) 进行了气团来源模拟。时间分辨率为 6h, 模拟时长为 24 h。

2 结果与讨论

2.1 垂直分布基本特征及日变化特征

图 2 为观测期间 VOCs 体积分数平均值廓线和各组分占比。总 VOCs (TVOCs) 体积分数在地表最高, 平均值为 $(72.1 \pm 28.1) \times 10^{-9}$, 随高度升高而逐渐降低, 且不同高度区间的下降率不同, 0 ~ 200 m 下降了 16.8%, 下降率为 $6.1 \times 10^{-9} \text{ hm}^{-1}$; 200 ~ 600 m 缓慢下降了 6.3%, 下降率为 $0.9 \times 10^{-9} \text{ hm}^{-1}$; 600 ~ 1000 m 体积分数几乎不变。在低层 (0



点线对应体积分数, 堆积柱状对应占比

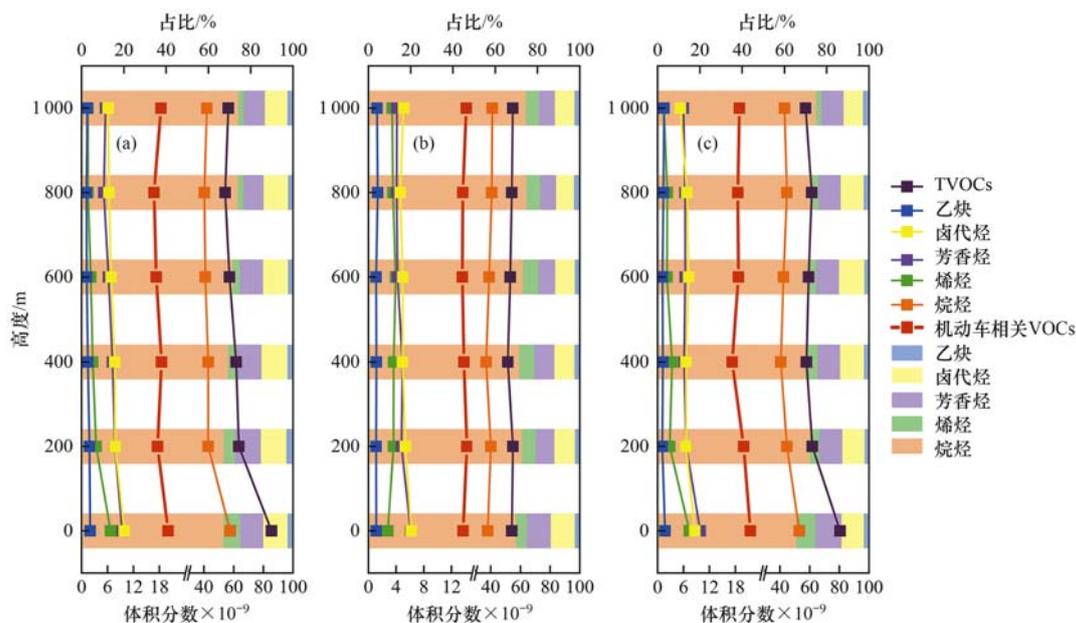
图2 VOCs 体积分数平均值廓线和各组分占比

Fig. 2 Vertical profiles of the average volume fraction of VOCs and proportion of each component

~200 m), 各组分的降低幅度均较大, 降幅最大的是烯烃(40.7%)、依次是芳香烃(24.7%), 卤代烃(21%)和烷烃(12%)。在 200~1000 m, 各组分体积分数降幅均变小, 与 TVOCs 垂直分布类似。乙炔体积分数从地表到1000 m处几乎保持不变, 与其光化学活性弱有关。整体上各高度的烷烃所占比例最大(约 70%), 对 TVOCs 体积分数的垂直分布影响较大, 其中异戊烷和异丁烷是各高度体积分数最高的组分, 与 Wu 等^[24]的研究结果相似。其次, 烷烃占比从地表的 68% 增加到1000 m 的 75%, 烯烃占比从地表的 7% 减少至1000 m 的 3%, 而卤代烃、芳香烃和乙炔占比变化不大。

图 3 为 08:00、14:00 和 20:00 的 VOCs 体积分数平均值廓线和各组分占比。14:00 由于湍流增强,

边界层呈不稳定状态, 垂直扩散条件好, 从地表到 1000 m 的 TVOCs 体积分数分布均匀, 各高度的体积分数与 08:00 和 20:00 相比为低, 垂直方向上各组分占比无明显变化。08:00 和 20:00 TVOCs 体积分数的垂直分布特征与图 2 的 TVOCs 结果类似, 都显示地面体积分数高, 约 83×10^{-9} , 低层(0~200 m)的体积分数降幅较大, 200 m 以上体积分数变化不显著。考虑到 08:00 和 20:00 受早晚高峰机动车排放影响, 将机动车排放的示踪物, 如异戊烷、正戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷, 归类为机动车相关 VOCs^[33,34]。08:00 地面上机动车 VOCs 体积分数占总烷烃体积分数的 34.7%, 20:00 为 41.5% 比 08:00 的高, 说明夜间稳定边界层对其垂直扩散存在不利影响。



(a)08:00, (b)14:00, (c)20:00; 点线对应体积分数, 堆积柱状对应占比;

机动车相关 VOCs: 异戊烷、正戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷^[33,34]

图 3 08:00、14:00 和 20:00 的 VOCs 体积分数平均值廓线和各组分占比

Fig. 3 Vertical profiles of the average volume fraction of VOCs and proportion of each component at 08:00, 14:00, and 20:00

进一步探究白天(08:00 和 14:00)和夜间(20:00)边界层高度对 VOCs 体积分数的影响, 本研究引入标准化高度(H_s), 用于确定采集数据的各高度点相对于边界层的位置, 计算方法如下^[35]:

$$H_s = (h/H_{PBL}) - 1 \quad (3)$$

式中, h 为 VOCs 的离地高度, H_{PBL} 为该时刻边界层高度, 通过同步观测的气象要素探空数据计算得到: 在白天(08:00~17:00), 刚开始出现虚位温跳跃的逆温层底部被认为是边界层顶的高度; 而在夜间(23:00~05:00)选取近地逆温层的顶部作为边界层高度^[36]。由公式(3), 地表 H_s 为 -1, 边界层顶部为 0, 边界层以上为正值。

如图 4(a)所示, 随高度的升高, 白天 H_{PBL} 以下

($H_s \leq 0$) VOCs 体积分数的下降幅度较 H_{PBL} 以上($H_s > 0$) 要小; 白天边界层内的 VOCs 充分混合, 致使 VOCs 体积分数垂直分布较均匀。边界层以上 VOCs 的体积分数平均值是边界层以内 VOCs 体积分数平均值的 82%。

如图 4(b)所示, 随高度的升高, 夜间 H_{PBL} 以下($H_s \leq 0$)的 VOCs 体积分数垂直负梯度比白天的要大, 主要因为夜间稳定边界层内垂直扩散条件差, 地表 VOCs 积累加剧。 H_{PBL} 以上($H_s > 0$)的残余层仍维持白天的性状, VOCs 体积分数的垂直分布较均匀。夜间边界层以上的 VOCs 体积分数平均值是边界层以内 VOCs 体积分数平均值的 69.5%。

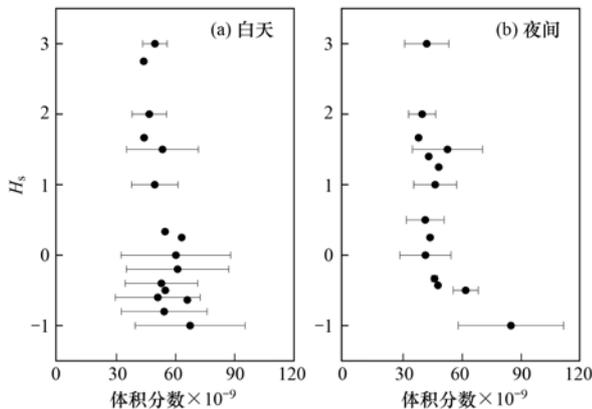


图4 观测的昼夜 VOCs 沿标准化高度的体积分数垂直廓线

Fig. 4 Vertical volume fraction profile of observed diurnal VOCs along the standardized height

2.2 VOCs 光化学反应性的垂直变化特征

白天(08:00和14:00)太阳辐射作用下,有利

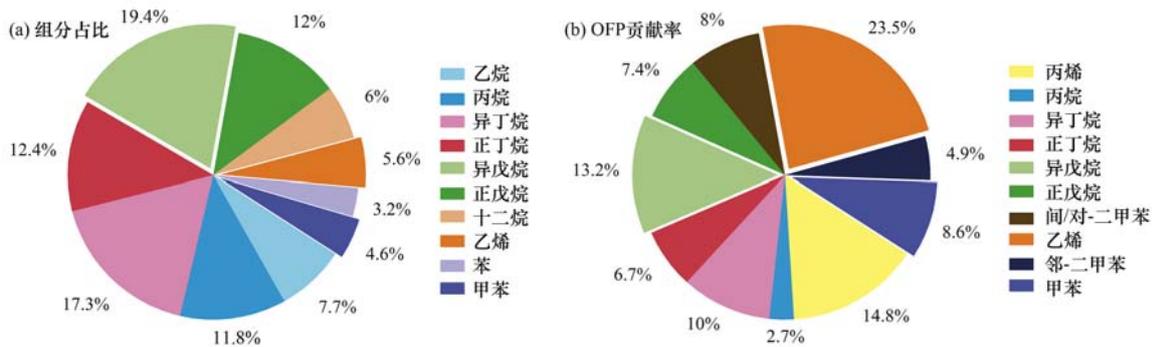


图5 地面 VOCs 体积分数占比前 10 名的组分和 OFP 贡献率前 10 名的 VOCs 组分

Fig. 5 Top ten VOCs components in the volume fraction of ground VOCs and the top ten VOCs components in the contribution rate of OFP

为进一步分析 VOCs 光化学反应性的垂直分布特性,选取各组分中代表性物种(异戊烷、乙烯和甲苯)建立体积分数平均值垂直廓线.如图 6 所示,08:00 乙烯体积分数在 400 m 以下随高度降幅较大(60.4%),400 m 以上保持较低的体积分数值($0.8 \times 10^{-9} \pm 0.4 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-9} \pm 0.6 \times 10^{-9}$),且随高度升高其体积分数占比则从 4% 减少到 2%.对应的乙烯 OFP 在 400 m 以下很大($26.4 \times 10^{-9} \pm 16.8 \times 10^{-9} \sim 34.2 \times 10^{-9} \pm 17.2 \times 10^{-9}$),说明由于乙烯的光化学反应性强,在低空较快地反应消耗.08:00 异戊烷体积分数在 400 m 以下变化不大,400 ~ 800 m 随高度略降低(11.4%),800 ~ 1 000 m 随高度增加(20.6%),且随高度升高其体积分数占比从 12% 增大到 21%.异戊烷的化学反应性弱,寿命较长、体积分数较高,在 400 m 以上异戊烷在 OFP 贡献中占主导地位.同时,间/对-二甲苯和乙苯的比值(X/E)在高层显著小于 3(0.37),说明高层气团老化程度高^[37].而 08:00 甲苯光化学反应性也较强,但是由于乙烯体积分数占比减小得更快,以致于其体积分数占比变化不明显.14:00 乙烯、甲苯和异

于 VOCs 经光化学反应生成臭氧.地面不同 VOCs 组分的体积分数有差异,光化学活性差别也较大,图 5 分别显示了地面 VOCs 体积分数占比前 10 名的组分和 OFP 贡献率前 10 名的 VOCs 组分.如图 5(a),白天地面体积分数占比较高的物种分别有异戊烷(19.4%)、异丁烷(17.3%)、正丁烷(12.4%)、正戊烷(12%)和丙烷(11.8%)等,共占 TVOCs 体积分数的 70.1%;如图 5(b),OFP 较大的物种有乙烯(23.5%)、丙烯(14.8%)、异戊烷(13.2%)、异丁烷(10%)和甲苯(8.6%)等,共占总 OFP 的 77%.比较发现,烷烃中异戊烷的体积分数占比最高,但光化学反应性弱,其 OFP 贡献率有所降低.烯烃和芳香烃中 OFP 贡献率最靠前的分别是乙烯和甲苯,尽管体积分数占比低(只占 5.6% 和 4.6%),但光化学反应性强.

戊烷体积分数及其 OFP 垂直分布较均匀,乙烯的 OFP 在各高度上均最大,主要受边界层高度抬高,湍流混合作用增强的影响.综上所述,由于受地表新鲜 VOCs 直接排放影响较小,且上午边界层较低、发展较慢,高层的 VOCs 可能更多地来自外源老化的 VOCs,因此观测的高层 VOCs 样本更有区域代表性.而午后 14:00,湍流混合作用加强,VOCs 在低对流层内体积分数及其 OFP 垂直分布则较均匀,观测的 VOCs 相对较新鲜.

2.3 不同功能区 VOCs 的垂直分布特征

利用 HYSPLIT-5 模型计算各观测时次 24 h 的后向轨迹.为判断低对流层内 VOCs 潜在来源方向,利用该模型的聚类分析方法,将轨迹高度设定为 500 m,90 条的轨迹被分为四类,如图 7 所示.1 号气团来自观测点的东部,贡献最大(38%),其次是来自观测点东南向的 4 号气团(28%)、西北向的 3 号气团(19%)及东北向的 2 号气团(16%).不同城市功能区的 VOCs 排放源特征存在差异^[10],结合气团来向和观测点的周边环境,将该四类不同来向的气团按编号顺序分为工业区方向、交通枢纽方向、

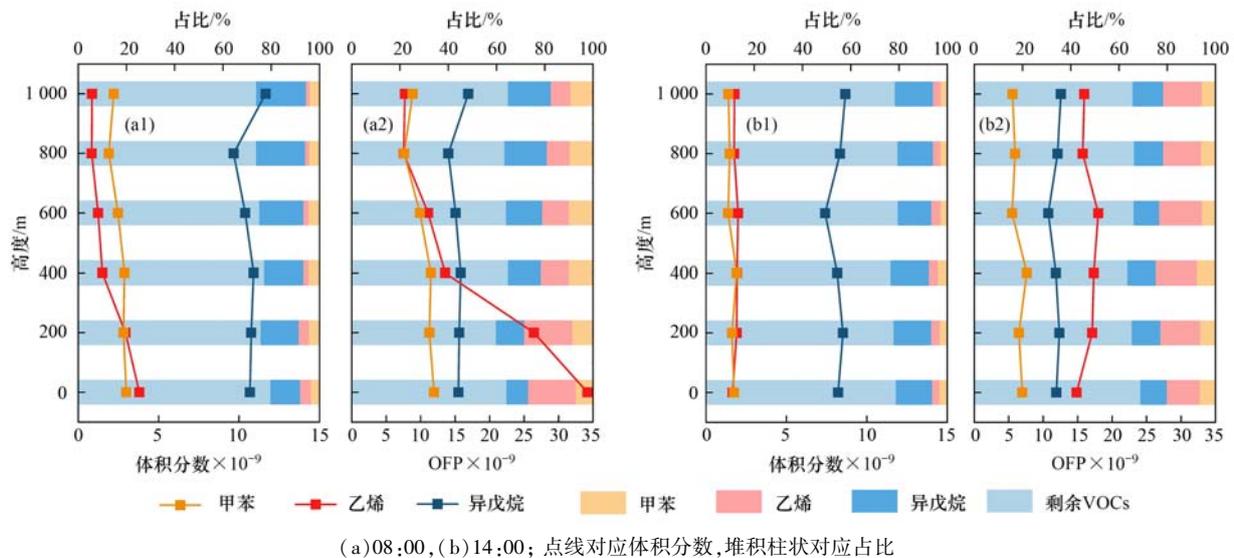
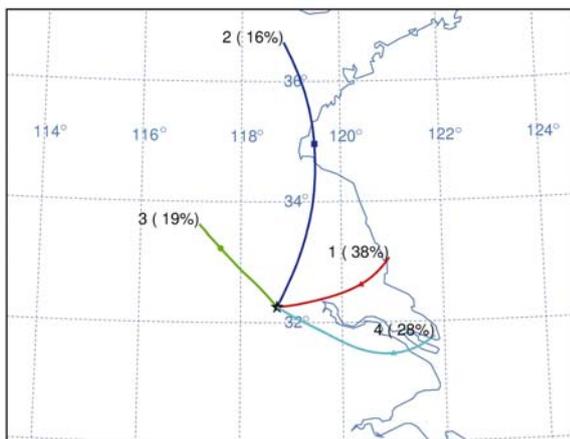


图 6 08:00 和 14:00 典型 VOCs 组分体积分数和 OFP 的垂直廓线及其占比

Fig. 6 Vertical profiles and proportions of typical VOCs component volume fractions and OFP at 08:00 and 14:00.



仅显示 18 h 内的轨迹

图 7 2020-10-17 ~ 2020-11-15 期间的 24 h 后向轨迹聚类分析

Fig. 7 Cluster analysis of 24-hour backward trajectory from October 17, 2020 to November 15, 2020

乡村方向和城区方向。

根据聚类分析结果选出对应工业区方向的 25 条垂直廓线(08:00、14:00 和 20:00 分别为 9、8 和 8 条),其 VOCs 体积分数平均值廓线如图 8(a)。Zhang 等^[38]整理了大量 VOCs 源谱数据,得到苯系物来源的三角形源识别区,如图 9 中的彩色线围成的区域,该方法得到较广泛应用^[39,40]。参考该源识别区,本研究观测的各高度平均后的苯、甲苯和乙苯三者的比值(B/T/E)见图 9。近地面甲苯和苯的比值(T/B)在 1~2 之间,该类气团主要源自机动车尾气排放^[41],这可能受雍庄交通枢纽和较密集公路影响。地表 VOCs 体积分数较高,且烷烃占比高达 70%,具有汽车尾气排放特征。200~400 m 高度间,随高度的升高,VOCs 体积分数逐渐上升,芳香烃体积分数及占比均有所增加,该高度间 T/B 值超过 2,

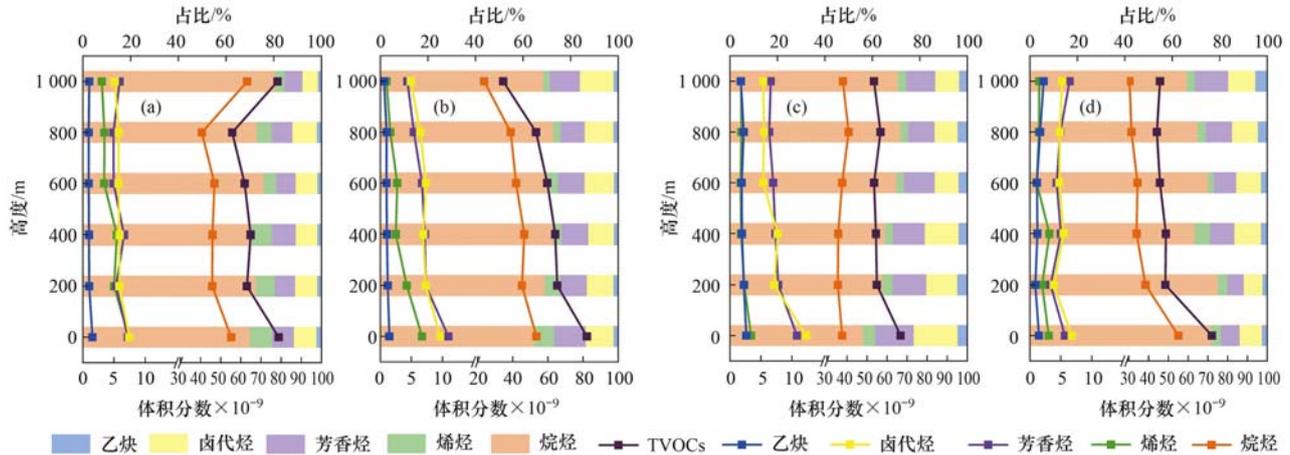
该处主要受化工厂高架排放源影响^[42]。800 m 高度以上,烷烃占比超过 80%,化学活性高的 VOCs 组分体积分数占比明显下降,间/对-二甲苯和乙苯的比值(X/E)也很小,该处气团可能受老化气团传输的影响。在高空 1 000 m 的 T/B 值接近 3,指示该气团为工业排放源主导^[43]。

同理选出来自城区方向的 19 条垂直廓线(08:00、14:00 和 20:00 分别为 7、6 和 6 条)。图 9 显示来自城区的廓线在各高度(高度标记略)B/T/E 的比值大部分位于机动车排放区域。图 8(b)显示地表 VOCs 体积分数较高,受早晚高峰交通排放影响较大。同时受溶剂挥发影响^[44],近地面芳香烃体积分数及其占比较高。VOCs 体积分数的垂直负梯度较其他气团为最大,乙炔体积分数垂直分布较均匀。随高度升高,烷烃占比逐渐降低,卤代烃占比升高,这可能与其长寿命有关。

来自乡村区域方向的 13 条垂直廓线(08:00、14:00 和 20:00 分别为 5、4 和 4 条),其平均 VOCs 廓线如图 8(c)。如图 9 所示,来自乡村区域的廓线在各高度(高度标记略)B/T/E 的比值均靠近生物质燃烧特征区。随高度升高,VOCs 体积分数呈缓慢降低趋势,烷烃、乙炔体积分数垂直分布较均匀,芳香烃、卤代烃和烯烃体积分数呈下降趋势;烷烃占比随高度的升高而增加,烯烃、卤代烃占比则降低,芳香烃、乙炔占比垂直分布较均匀,与 Wu^[24]等在乡村地区观测结果一致。

来自交通枢纽方向的 6 条垂直廓线(08:00、14:00 和 20:00 分别为 2、2 和 2 条),其平均 VOCs 廓线如图 8(d)。如图 9 所示,该类廓线各高度(高度标记略)B/T/E 的比值均位于机动车排放区域。与

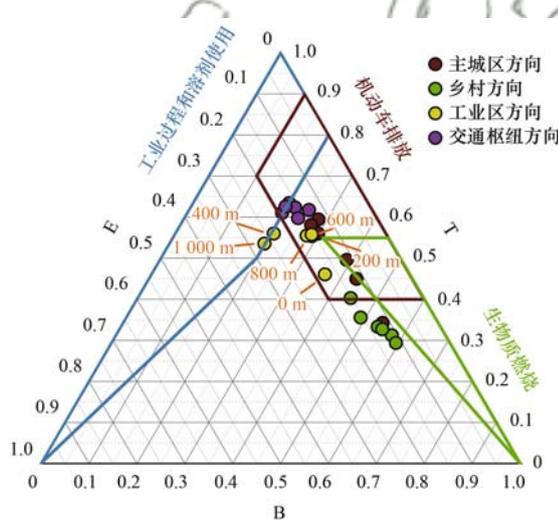
工业源方向的近地面 VOCs 特征类似,该方向近地面 VOCs 体积分数较高,烷烃占比超过 75%. 400 m 高度以上随高度升高,烯烃占比减小,芳香烃的占比略有增大,卤代烃占比的垂直分布较均匀,乙炔随高度的升高占比增加.



(a)工业区,(b)主城区,(c)乡村区,(d)交通枢纽;点线对应体积分数,堆积柱状对应占比

图 8 来自不同城市功能区的 VOCs 体积分数平均垂直廓线和各组分占比

Fig. 8 Vertical profiles of the average volume fraction of VOCs and proportion of each component from different urban functional areas



只标出了来自工业区样本的采样高度

图 9 不同城市功能区的各高度苯/甲苯/乙苯 (B/T/E) 的比值

Fig. 9 Ratio of benzene/toluene/ethylbenzene at different heights in different urban functional areas

3 结论

(1) $\varphi(\text{VOCs})$ 随高度升高而降低 ($72.1 \times 10^{-9} \pm 28.1 \times 10^{-9} \sim 56.4 \times 10^{-9} \pm 24.8 \times 10^{-9}$), 且不同高度区间的降幅不同, 0 ~ 200 m 降幅最大. 各高度烷烃占比最大 (68% ~ 75%), 其次为芳香烃 (10% ~ 12%)、卤代烃 (10% ~ 11%)、烯烃 (3% ~ 7%) 和乙炔 (2%).

(2) 该地区秋季 VOCs 垂直分布具有明显的日变化特征, 早晚较低的边界层和机动车排放高峰影响致使近地层出现 VOCs 堆积, 而在上部体积分数

随高度的升高, 乡村、城区及交通枢纽方向的 X/E 的比值均为下降趋势, 故高层气团更加光化学老化, 而来自工业区的 VOCs 气团, 受近距离工业区 (6.6 km) 排放及远距离输送的影响, X/E 值随高度波动较大 (图略).

较低; 午后 VOCs 的垂直分布则较均匀. 通过 VOCs 沿标准化高度的垂直分布发现, 边界层以下, 随着高度升高, 夜间 VOCs 体积分数负梯度比白天大; 边界层以上, 昼夜 VOCs 体积分数垂直分布较均匀.

(3) 08:00 光化学反应性强的烯烃, 体积分数占比随高度的升高而减小; 光化学反应性弱的烷烃, 体积分数占比反而增大, 在高层 OFP 的贡献中占主导地位, 说明高层的 VOCs 可能更多地来自外源老化的 VOCs, 高层 VOCs 样本更有区域代表性. 14:00 湍流混合作用加强, VOCs 在低对流层内体积分数及其 OFP 垂直分布则较均匀.

(4) 受周边不同功能区气团影响, 各高度 $\varphi(\text{VOCs})$ 及组分占比差异明显. 乡村气团的烷烃垂直分布均匀且占比随高度逐渐升高; 城区气团 $\varphi(\text{VOCs})$ 垂直负梯度最大, 近地面 $\varphi(\text{VOCs})$ 较高, 含芳香烃较丰富; 工业气团 200 ~ 400 m 高度间 $\varphi(\text{VOCs})$ 随高度逐渐升高, 芳香烃占比增大; 公路交通气团的近地面 $\varphi(\text{VOCs})$ 较高、烷烃较其他功能区气团占比最大.

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 1582-1596.
- [3] Sun L, Xue L K, Wang T, et al. Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16 (16): 10637-

- 10650.
- [4] Sun W, Shao M, Granier C, *et al.* Long-term trends of anthropogenic SO₂, NO_x, CO, and NMVOCs emissions in China [J]. *Earth's Future*, 2018, **6**(8): 1112-1133.
- [5] 曹梦瑶, 林煜祺, 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.
- [6] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **168**: 112-124.
- [7] 李娟, 李成柳, 郭岩, 等. 汕头市城区大气 VOCs 来源解析及其对臭氧生成的影响 [J]. *环境保护科学*, 2021, **47**(2): 145-152.
- Li J, Li C L, Guo Y, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds and its influence on ozone formation in urban area of Shantou [J]. *Environmental Protection Science*, 2021, **47**(2): 145-152.
- [8] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [9] Chen W H, Guenther A B, Wang X M, *et al.* Regional to global biogenic isoprene emission responses to changes in vegetation from 2000 to 2015 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(7): 3757-3771.
- [10] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- Wang Q, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 印红玲, 袁彬蔚, 叶芝祥, 等. 成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 386-393.
- Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 386-393.
- [14] Saito S, Nagao I, Kanzawa H. Characteristics of ambient C₂-C₁₁ non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(29): 4384-4395.
- [15] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- Si L T, Wang H, Li Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Taiyuan [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- [16] 林旭, 陈超, 叶辉, 等. 杭州秋季大气 VOCs 变化特征及化学反应活性研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 196-204.
- Lin X, Chen C, Ye H, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of VOCs in different functional zones of Hangzhou in autumn [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 196-204.
- [17] 何丽, 罗萌萌, 潘巍, 等. 成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(8): 2840-2845.
- He L, Luo M M, Pan W, *et al.* Characteristics and forming potential of secondary organic aerosols of volatile organic compounds during an air pollution episode in autumn Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(8): 2840-2845.
- [18] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(4): 976-986.
- Lin X, Zhu B, An J L, *et al.* Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(4): 976-986.
- [19] Sangiorgi G, Ferrero L, Perrone M G, *et al.* Vertical distribution of hydrocarbons in the low troposphere below and above the mixing height: tethered balloon measurements in Milan, Italy [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12): 3545-3552.
- [20] Schnitzhofer R, Norman M, Wisthaler A, *et al.* A multimethodological approach to study the spatial distribution of air pollution in an Alpine valley during wintertime [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(10): 3385-3396.
- [21] Wöhmschimmel H, Márquez C, Mugica V, *et al.* Vertical profiles and receptor modeling of volatile organic compounds over Southeastern Mexico City [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(27): 5125-5136.
- [22] Vo T D H, Lin C, Weng C E, *et al.* Vertical stratification of volatile organic compounds and their photochemical product formation potential in an industrial urban area [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **217**: 327-336.
- [23] Wu S, Tang G Q, Wang Y H, *et al.* Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104930.
- [24] Wu S, Tang G Q, Wang Y H, *et al.* Vertical evolution of boundary layer volatile organic compounds in summer over the North China Plain and the differences with winter [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2021, **38**(7): 1165-1176.
- [25] Koßmann M, Vogel H, Vogel B, *et al.* The composition and vertical distribution of volatile organic compounds in southwestern Germany, eastern France and northern Switzerland during the TRACT Campaign in September 1992 [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1996, **21**(5-6): 429-433.
- [26] Zhang K, Xiu G L, Zhou L, *et al.* Vertical distribution of volatile organic compounds within the lower troposphere in late spring of Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **186**: 150-157.
- [27] Xia L, Cai C J, Zhu B, *et al.* Source apportionment of VOCs in a suburb of Nanjing, China, in autumn and winter [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2014, **71**(3): 175-193.
- [28] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- Yang H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Source apportionment of VOCs

- in the Northern Suburb of Nanjing in summer[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- [29] 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.
- [30] Lu Y, Zhu B, Huang Y, *et al.* Vertical distributions of black carbon aerosols over rural areas of the Yangtze River Delta in winter[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **661**: 1-9.
- [31] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [32] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales[M]. Riverside, California: California Air Resources Board, 2010.
- [33] Liu C T, Ma Z B, Mu Y J, *et al.* The levels, variation characteristics, and sources of atmospheric non-methane hydrocarbon compounds during wintertime in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(17): 10633-10649.
- [34] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al.* VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **141**: 560-570.
- [35] Ferrero L, Mocnik G, Ferrini B S, *et al.* Vertical profiles of aerosol absorption coefficient from micro-Aethalometer data and Mie calculation over Milan [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(14): 2824-2837.
- [36] Liu S Y, Liang X Z. Observed diurnal cycle climatology of planetary boundary layer height[J]. *Journal of Climate*, 2010, **23**(21): 5790-5809.
- [37] Zhang J, Wang T, Chameides W L, *et al.* Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hong Kong, Southern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(16): 4983-4996.
- [38] Zhang Z, Zhang Y L, Wang X M, *et al.* Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(11): 6669-6687.
- [39] 罗达通, 张青梅, 刘湛, 等. 长株潭城区8月VOCs污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3463-3472.
Luo D T, Zhang Q M, Liu Z, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in August, Chang-Zhu-Tan urban area[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3463-3472.
- [40] Zhu H L, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **190**: 232-240.
- [41] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 617-638.
- [42] Xu Y W, Zhu B, Shi S S, *et al.* Two inversion layers and their impacts on PM_{2.5} concentration over the Yangtze River Delta, China[J]. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 2019, **58**(11): 2349-2362.
- [43] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, *et al.* Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: exposure levels, source implications and health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 792-800.
- [44] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111**(D11), doi: 10.1029/2005JD006481.

CONTENTS

Evolution of PM _{2.5} Chemical Composition and Sources in Nanjing During the Implementation of the APPCAP	CHEN Pei-lin, GUO Rong, WANG Qin-geng (1)
Differences in PM _{2.5} Components Between Urban and Rural Sites During Heavy Haze Event in Northern Henan Province	WANG Shen-bo, WANG Ling-ling, FAN Xiang-ge, <i>et al.</i> (11)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particles in Langfang in Autumn and Winter	ZHU Shu-zhen, TONG Jie, BAO Feng, <i>et al.</i> (20)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} of Different Air Masses During Heating Season in Tianjin	LI Li-wei, DENG Xiao-wen, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (30)
Analysis of Critical Source of Potentially Harmful Elements in Urban Road Dust During Winter in Taiyuan Based on Multiple Attribute Decision Making Method	DENG Wen-bo, LIU Wen-juan (38)
Numerical Response Analysis of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Beijing	LIU Tian-qiang (48)
High-resolution Emission Inventory of Reactive Volatile Organic Compounds from Anthropogenic Sources in the Yangtze River Delta Region	TIAN Jun-jie, DING Xiang, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (58)
Vertical Distribution Characteristics of Boundary Layer Volatile Organic Compounds in Autumn in the Mixed Industrial and Rural Areas over the Northern Suburb of Nanjing	WANG Tai, ZHU Bin, SHI Shuang-shuang, <i>et al.</i> (66)
Characterization of Ambient Volatile Organic Compounds, Source Apportionment, and the Ozone-NO _x -VOC Sensitivities in Liucheng County, Guangxi	WU Ying, MO Zhao-yu, WU Qin-qin, <i>et al.</i> (75)
Characteristics of Ozone Pollution and High-impact Meteorological Factors in Urban Cities: A Case of Suzhou	HE Yan, LIN Hui-juan, CAO Shu-ya, <i>et al.</i> (85)
Emission Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia in Quzhou County, North China Plain	KANG Jia-hui, MENG Fan-lei, LIU Xue-jun, <i>et al.</i> (94)
Application of WRF Optimal Parameterization Scheme for Different Air Quality Models	YANG Jing-chao, JIANG Xing-wen, BO Xin, <i>et al.</i> (104)
Distribution Characteristics and Health Effects of Bioaerosols in Spring over Xi'an City	WEI Jun-qiang, YANG Liu, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (118)
Distribution of Bacterial Concentration and Viability in Atmospheric Bioaerosols Under Different Weather Conditions in the Coastal Region of Qingdao	WEI Wen-shu, QI Jian-hua, CHANG Cheng (127)
Spatiotemporal Distribution and Driving Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Inland Sediments of China	HUANG Zhu-liang, CAI Jia-wei, WANG Ru-wei (138)
Distributions of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in the Nearshore Area of the Yangtze River Estuary	XU Qiu-hong, LIU Shu-guang, LOU Sha, <i>et al.</i> (158)
Co-occurrence of Tetracycline Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Plateau Wetlands Under the Influence of Human Activities	QIN Rong, YU Qing-guo, LIU Zhen-ya, <i>et al.</i> (169)
Occurrence and Health Risk Assessment of Multiple Pesticides in Drinking Water Sources of Southeast China	HE Shu, DONG Hui-yu, REN Nan-qi (180)
Spatiotemporal Distribution and Pollution Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Main Water Supply Reservoirs in Central Zhuhai City	WANG En-rui, ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, <i>et al.</i> (189)
Distribution Characteristics and Pollution Risk of Heavy Metals in River Sediment of Suzhou Water Network Area, China	ZHENG Min-hui, BAI Dong-rui, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (198)
Distribution of Biodegradable Dissolved Organic Matter and Its Affecting Factors in a Typical Peri-urban Watershed in Yangtze River Delta	WU Wen-yu, MA Jing-sheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (210)
Long-term Succession Patterns and Driving Factors of Water Quality in a Flood-pulse System Lake: A Case Study of Lake Luoma, Jiangsu Province	HUANG Xue-ying, GAO Ming-yuan, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (219)
Microplastic Pollution Status and Ecological Risk Evaluation in Weihe River	SHAN Ze-xuan, ZHANG Yan, ZHANG Cheng-qian, <i>et al.</i> (231)
Effects of Different Colored Polycarbonate Plastics on Growth and Community Structure of Periphytic Algae	WANG Meng-xue, YIN Si-cheng, WANG Zhen-fang, <i>et al.</i> (243)
Diversity Patterns and Influencing Factors of Epibiotic in <i>Vallisneria natans</i> and Planktonic Bacteria Communities	ZHANG Mei-ting, LIU Jin-xian, SU Jia-he, <i>et al.</i> (252)
Bacterial Community and Diversity of River Ecosystems on the Qinghai-Tibet Plateau Based on 16S rRNA Gene Sequencing	QU Wei-qing, ZHANG Bo-mei, HUANG Xue, <i>et al.</i> (262)
Spatial and Temporal Heterogeneity and Ecological Health Evaluation of Diatom Community Based on eDNA	JIANG Shan, ZHANG Yan, LI Fei-long, <i>et al.</i> (272)
Severity Differences and Mechanisms of Algal Blooms Among Sections in Pengxi River of the Three Gorges Reservoir	LUO Xiao-jiao, ZHANG Xing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (282)
Characteristics of Soil Erosion and Nitrogen Loss in Vegetable Field Under Natural Rainfall	NING Jia-li, HUANG Yan-hui, LI Gui-fang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Green, Blue, and Blue-green Roofs on Runoff Quality	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (303)
Analysis of Spatiotemporal Variation Characteristics and Driving Forces of NPP in Shanxi Province from 2000 to 2020 Based on Geodetector	SHAO Jia-hao, LI Jing, YAN Xing-guang, <i>et al.</i> (312)
Spatio-temporal Variation in Vegetation Cover and Its Driving Mechanism Exploration in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, DAI Qiang-yu, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (323)
Heavy Metal Content and Resistance Gene Abundance and Related Properties in the Surface Soil around Qinghai Lake	HU Shi-lei, QU Jian-li, ZHANG Li, <i>et al.</i> (336)
Soil Heavy Metal Content, Pollution, and Influencing Factors in Typical Farming Area of Sichuan Basin	LIU Shu-ling, WU Mei, LIU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (347)
Risk Assessment and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils of Yellow River Irrigation Area of Ningxia	CHEN Lin, MA Kun, MA Jian-jun, <i>et al.</i> (356)
Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil Around Copper Smelting Sites	PENG Chi, LIU Xu, ZHOU Zi-ruo, <i>et al.</i> (367)
Characteristics of Typical Soil Acidification and Effects of Heavy Metal Speciation and Availability in Southwest China	LING Yun, LIU Han-yi, ZHANG Xiao-ting, <i>et al.</i> (376)
Stabilization Characteristics of Exogenous Cd in Different Types of Soil	WANG Gang, YU Hai-ying, HUANG Hua-gang, <i>et al.</i> (387)
Threshold of Se-rich Soil Based on Available-Se and Influencing Factors of Available-Se	WANG Ying, MA Yan-bin, WANG Ze-jing (395)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop System Based on Soil Parent Material Zoning	CHEN Zi-wan, XU Jing, HOU Zhao-lei, <i>et al.</i> (405)
Characteristics and Planting Safety Assessment of As Content in Dryland Soil and Maize in Guizhou Province	HUANG Feng-yan, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i> (415)
Potential of Intercropping <i>Pennisetum purpureum</i> Schum with <i>Melia azedarach</i> L. and <i>Broussonetia papyrifera</i> for Phytoremediation of Heavy-metal Contaminated Soil around Mining Areas	WANG Xiao-hui, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (426)
Inactivation of Cd and As by an <i>Enterobacter</i> Isolated from Cd and As Contaminated Farmland Soil	YIN Xue-fei, LIU Yu-ling, WU De, <i>et al.</i> (436)
Mineralization Characteristics of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Organic Carbon Components in Artificial <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest in Loess Hilly Region	ZHU Yu-fan, LIU Wei-chao, LI Jia-xin, <i>et al.</i> (444)
Accumulation, Migration, and Transformation of Soil Phosphorus in Facility Agriculture and Its Influencing Factors	FANG Bing, CHEN Lin, WANG Yang, <i>et al.</i> (452)
Optimizing Straw Management to Enhance Carbon and Nitrogen Efficiency and Economic Benefit of Wheat-Maize Double Cropping System	WANG Liang, QIAN Xin, GAO Ying-bo, <i>et al.</i> (463)
Effect of Deep Fertilization with Slow/Controlled Release Fertilizer on N Fate in Clayey Soil Wheat Field	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YUAN Wen-sheng, <i>et al.</i> (473)
Structure and Function of Soil Fungal Community in Rotation Fallow Farmland in Alluvial Plain of Lower Yellow River	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, MENG Wei-wei, <i>et al.</i> (482)
Response of Topsoil Fungal Community Structure to Soil Improvement Measures in Degraded Forest of Red Soil Region	GUAN Hong-zhi, HUANG Rong-zhen, WANG Jin-ping, <i>et al.</i> (494)
Temporal and Spatial Variations in Root-associated Fungi Associated with <i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> in the Semi-arid and Dry Sub-humid Desertified Regions of Northern China	ZHAO Pei-shan, GUO Mi-shan, GAO Guang-lei, <i>et al.</i> (502)
QMEC-based Analysis of the Soil Microbial Functional Potentials across Different Tibetan Plateau Glacier Forelands	ZHANG Jie-jie, Anders Priemé, CHEN Xian-ke, <i>et al.</i> (512)
Meta Analysis on Yield Effect of Biochar for Staple Crops in China	YU Bin-hang, JI Jian-mei, WANG Li-xue, <i>et al.</i> (520)
Effects of Biochar on Antibiotic Environmental Behaviors in Soil: A Meta-analysis	LI Jing-han, ZHANG Jian-qiang, XIA Li-qiong, <i>et al.</i> (531)
Properties of Biochars Prepared from Different Crop Straws and Leaching Behavior of Heavy Metals	LI Jia-kang, QIU Chun-sheng, ZHAO Jia-qi, <i>et al.</i> (540)
Spatial-temporal Evolution and Heterogeneity of Carbon Emissions at County-level in China	SONG Yuan-zhen, ZENG Jian, WANG Sen, <i>et al.</i> (549)
Spatiotemporal Dynamic Evolution and Gravity Center Migration of Carbon Emissions in the Main Urban Area of Chongqing over the Past 20 Years	XIANG Shu-jiang, YANG Chun-mei, XIE Yu-qi, <i>et al.</i> (560)
Spatiotemporal Characteristics and Influencing Factors of Environment Emergency Incident in China from 1991 to 2018	YU Guang-hui, WANG Fei-fan, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (572)
Migration, Transformation, and Toxicity of Quaternary Ammonium Antimicrobial Agents in the Environment	ZHANG Li-jan, QIN Cun-li, QIAN Yao, <i>et al.</i> (583)