

目次

基于机器学习的珠三角秋季臭氧浓度预测	陈镇, 刘润, 罗征, 薛鑫, 汪瑶, 赵志军 (1)
粤港澳大湾区大气PM _{2.5} 浓度的遥感估算模型	代园园, 龚绍琦, 张存杰, 闵爱莲, 王海君 (8)
典型输送通道城市冬季PM _{2.5} 污染与传输变化特征	代武俊, 周颖, 王晓琦, 齐鹏 (23)
郑州市夏季PM _{2.5} 中二次无机组分污染特征及其影响因素	和兵, 杨洁茹, 徐艺斐, 袁明浩, 翟诗婷, 赵长民, 王申博, 张瑞芹 (36)
重庆典型城区冬季碳质气溶胶的污染特征及来源解析	彭超, 李振亮, 向英, 王晓宸, 汪凌韬, 张晟, 翟崇治, 陈阳, 杨复沐, 翟天宇 (48)
2022年8月成渝两地臭氧污染差异影响因素分析	陈木兰, 李振亮, 彭超, 邓也, 宋丹林, 谭钦文 (61)
2020年“三连击”台风对我国东部地区O ₃ 污染的影响分析	花丛, 尤媛, 王峰, 张碧辉 (71)
北京城区夏季VOCs初始体积分数特征及来源解析	张博韬, 景宽, 王琴, 安欣欣, 鹿海峰, 王陈婧, 王友峰, 刘保献 (81)
机动车减排降碳综合评价体系综述	范朝阳, 佟惠, 梁晓宇, 彭剑飞 (93)
基于LEAP模型的长三角某市碳达峰情景	杨峰, 张贵驰, 孙佑, 谢放尖, 揣小伟, 孙瑞玲 (104)
广东省船舶二氧化碳排放驱动因素与减排潜力	翁淑娟, 刘颖颖, 唐凤, 沙青娥, 彭勃, 王辉嘉, 陈诚, 张雪驰, 李京洁, 陈豪琪, 郑君瑜, 宋献中 (115)
给水厂典型工艺碳排放特征与影响因素	张翔宇, 胡建坤, 马凯, 高欣慰, 魏月华, 韩宏大, 李克勋 (123)
中国饮用水中砷的分布特征及基于伤残调整寿命年的健康风险评价	窦殿程, 齐媛, 肖淑敏, 苏高新, 郭宇新 (131)
太湖水体和沉积物中有机磷酸酯的时空分布和风险评价	张成诺, 钟琴, 栾博文, 周涛, 顾帆, 李伟飞, 邹华 (140)
水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价	张楷文, 张海燕, 孔聪, 顾润润, 田良良, 杨光昕, 王媛, 陈凤, 沈晓盛 (151)
长江朱沱断面磷浓度与通量变化及来源解析	姜保峰, 谢卫民, 黄波, 刘旻璇 (159)
珠江河口地表水锰氧化物对磷的“载-卸”作用	李睿, 梁作兵, 伍祺瑞, 杨晨晨, 田帝, 高磊, 陈建耀 (173)
富春江水库浮游植物功能群变化的成因	张萍, 王炜, 朱梦圆, 国超旋, 邹伟, 许海, 朱广伟 (181)
合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制	陈雯, 吴亚, 张宏鑫, 刘怀庆 (194)
新疆车尔臣河流域绿洲带地下水咸化与污染主控因素	李军, 欧阳宏涛, 周金龙 (207)
京津冀地区生态系统健康时空演变及其影响因素	李魁明, 王婉燕, 姚罗兰 (218)
近30年辽河三角洲生态系统服务价值时空演变及影响因素分析	王耕, 张芙蓉 (228)
光伏电站建设对陆地生态环境的影响:研究进展与展望	田政卿, 张勇, 刘向, 陈生云, 柳本立, 吴纪华 (239)
大兴安岭林草交错带植被NDVI时空演变及定量归因	石淞, 李文, 曲琛, 杨子仪 (248)
西南地区不同类型植被NPP时空演变及影响因素探究	徐勇, 郑志威, 孟禹弛, 盘钰春, 郭振东, 张炎 (262)
不同海拔梯度下极端气候事件对松花江流域植被NPP的影响	崔嵩, 贾朝阳, 郭亮, 付强, 刘东 (275)
基于InVEST与CA-Markov模型的昆明市碳储量时空演变与预测	帕茹克·吾斯曼江, 艾东, 方一舒, 张益宾, 李牧, 郝晋琨 (287)
基于PLUS-InVEST模型的酒泉市生态系统碳储量时空演变与预测	石晶, 石培基, 王梓洋, 程番苑 (300)
长江下游沿江平原土壤发育过程中碳库分配动态	胡丹阳, 张欢, 宿宝巍, 张娅璐, 王永宏, 纪佳辰, 杨洁, 高超 (314)
漓江流域喀斯特森林土壤有机碳空间分布格局及其驱动因子	申楷慧, 魏识广, 李林, 储小雪, 钟建军, 周景钢, 赵毅 (323)
不同土地利用方式对岩溶区土壤有机碳组分稳定性的影响	陈坚淇, 贾亚男, 贺秋芳, 江可, 陈畅, 叶凯 (335)
紫色土丘陵区坡地柑橘园土壤碳氮的空间分布特征	李子阳, 陈露, 赵鹏, 周明华, 郑静, 朱波 (343)
氮添加与凋落物处理对橡胶林砖红壤有机碳组分及酶活性的影响	薛欣欣, 任常琦, 罗雪华, 王文斌, 赵春梅, 张永发 (354)
重庆化肥投入驱动因素、减量潜力及环境效应分析	梁涛, 赵敬坤, 李红梅, 王妍, 曹中华, 张务帅, 王孝忠, 郭超仪, 石孝均, 陈新平 (364)
中国土壤中全氟和多氟烷基物质的分布、迁移及管控研究进展	刘浩然, 邢静怡, 任文杰 (376)
基于多源辅助变量和随机森林模型的耕地土壤重金属含量空间分布预测	解雪峰, 郭炜炜, 濮励杰, 缪源卿, 蒋国俊, 张建珍, 徐飞, 吴涛 (386)
基于源导向的农用地土壤重金属健康风险评估及优先控制因子分析	马杰, 葛森, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 蒋月, 周林 (396)
铜陵某废弃硫铁矿矿区土壤重金属污染特征及来源解析	李如忠, 刘宇昊, 黄言欢, 吴鸿飞 (407)
天水市主城区公交站地表灰尘重金属来源解析及污染评价	李春艳, 王新民, 王海, 吕晓斌 (417)
基于大田试验的土壤-水稻镉对不同调理剂的响应	唐乐斌, 刘新彩, 宋波, 马丽钧, 黄凤艳 (429)
腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与水稻安全临界阈值	胡秀芝, 宋毅, 王天雨, 蒋珍芬, 魏世强 (439)
生物炭与铁钙材料对镉砷复合污染农田土壤的修复	吴秋产, 吴骥子, 赵科理, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣 (450)
人体微塑料污染特征及健康风险研究进展	马敏东, 赵洋尘, 朱龙, 王伟平, 康玉麟, 安立会 (459)
聚苯乙烯微塑料联合镉污染对土壤理化性质和生菜(<i>Lactuca sativa</i>)生理生态的影响	牛佳瑞, 邹勇军, 简敏菲, 黄楚红, 李金燕, 穆霞, 刘淑丽 (470)
转录组分析植物促生细菌缓解高粱微塑料和重金属复合污染胁迫机制	刘泳岐, 赵超禹, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (480)
微塑料对土壤中养分和镉淋失的影响	赵群芳, 褚龙威, 丁原红, 王发园 (489)
微塑料和非对土壤化学性质、酶活性及微生物群落的影响	刘沙沙, 秦建桥, 吴贤格 (496)
民勤荒漠绿洲过渡带人工梭梭林土壤细菌群落结构及功能预测	王安林, 马瑞, 马彦军, 吕彦勋 (508)
不同灌溉水盐度下土壤真菌群落对生物炭施用的响应	郑志玉, 郭晓雯, 闵伟 (520)
厨余垃圾有机肥对土壤微生物活性及功能的影响	刘美灵, 汪益民, 金文豪, 王永冉, 王嘉和, 柴一博, 彭丽媛, 秦华 (530)
土壤真菌群落结构对辣椒长期连作的响应特征	陈芬, 余高, 王谢丰, 李廷亮, 孙约兵 (543)
叶面喷施硅肥对再生水灌溉水稻叶际细菌群落结构及功能基因的影响	梁胜贤, 刘春成, 胡超, 崔二苹, 李中阳, 樊向阳, 崔丙健 (555)
昌黎县海域细菌群落和抗生素抗性基因分析	王秋水, 程波, 刘悦, 邓婕, 徐岩, 孙朝徽, 袁立艳, 左嘉, 司飞, 高丽娟 (567)
基于高通量定量PCR与高通量测序技术研究城市湿地公园抗生素抗性基因污染特征	黄福义, 周曙屹, 潘婷, 周昕原, 苏建强, 张炯 (576)
城区第四系沉积柱中抗生素的垂向分布特征及环境影响因素	刘可, 童蕾, 甘翠, 王逸文, 张嘉越, 何军 (584)
氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制	刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 沙新龙, 温小菊, 钱彬彬, 陈建, 谷成刚 (594)
CO ₂ 气氛热解与硝酸改性的生物炭Pb ²⁺ 吸附性能对比	江豪, 陈瑞芝, 朱自洋, 王琳, 段文斌, 陈芳媛 (606)

北京城区夏季 VOCs 初始体积分数特征及来源解析

张博韬^{1,2}, 景宽^{1,2}, 王琴^{1,2}, 安欣欣^{1,2*}, 鹿海峰^{1,2}, 王陈婧^{1,2}, 王友峰^{1,2}, 刘保献^{1,2}

(1. 北京市生态环境监测中心, 北京 100048; 2. 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要: 为明确北京市夏季 VOCs 体积分数特征及来源, 在 2022 年 5 ~ 8 月对北京城区 VOCs 开展了连续监测并利用光化学比值法计算了初始体积分数。结果表明: ①研究期间, 北京城区初始 $\varphi(\text{TVOCs})$ 为 $(30.0 \pm 11.5) \times 10^{-9}$, 其中含氧 VOCs 和烷烃占比达到 34.2% 和 33.2%, 体积分数较高的物种是丙酮、乙烷、乙醛和丙烷等低碳物质。②北京城区初始 TVOCs 体积分数略微呈现单峰变化趋势, 11:00 达到峰值, 下午略有降低。③各排放物质中对 O_3 生成贡献较大的主要是异戊二烯、乙醛、正丁醛和乙烯等物质, 而对二次有机气溶胶生成贡献较大的主要是甲苯、异戊二烯、间/对-二甲苯和乙苯物质。④基于初始体积分数的 PMF 解析发现, 老化背景及二次源(30%)对北京市 VOCs 贡献率最高, 机动车源(25%)则是最主要的一次人为源, 此外溶剂及燃油挥发源贡献率 16%, 燃烧源贡献率 11%, 工业过程源贡献率 9%, 天然源贡献率 9%。⑤影响北京市的人为源主要来自东部和南部区域, 天然源则来自西部和西北部区域。研究显示, 应进一步削减机动车排放, 开展区域联防联控降低整个区域 VOCs 水平是最终控制北京市 VOCs 的有效手段。

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 北京; 初始体积分数; 来源解析; 浓度权重轨迹(CWT)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0081-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202212199

Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer

ZHANG Bo-tao^{1,2}, JING Kuan^{1,2}, WANG Qin^{1,2}, AN Xin-xin^{1,2*}, LU Hai-feng^{1,2}, WANG Chen-jing^{1,2}, WANG You-feng^{1,2}, LIU Bao-xian^{1,2}

(1. Beijing Municipal Ecological Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing 100048, China)

Abstract: To clarify the characteristics and source apportionment of the VOCs initial mixing ratio in Beijing in summer, continuous monitoring of VOCs was conducted in the Beijing urban area from May to August 2022, and the initial mixing ratio was calculated using the photochemical ratio method. The results showed that: ① during the study period, initial $\varphi(\text{TVOCs})$ in the Beijing urban area were $(30.0 \pm 11.5) \times 10^{-9}$, in which the proportion of VOCs and alkanes containing oxygen reached 34.2% and 33.2%, respectively. The species with high volume fractions were low carbon substances such as acetone, ethane, acetaldehyde, and propane. ② The initial TVOCs mixing ratio in Beijing showed a slightly unimodal trend, reaching the peak at 11:00 and slightly decreasing in the afternoon. ③ Isoprene, acetaldehyde, n-butanol, and ethylene were the major contributors to the generation of O_3 , whereas toluene, isoprene, m-paraxylene, and ethylbenzene were the major contributors to the generation of secondary organic aerosols. ④ Based on the initial mixing ratio of PMF analysis, it was found that aging background and secondary sources (30%) contributed the most to VOCs in Beijing, and motor vehicle sources (25%) were the main primary human sources. In addition, solvent and fuel volatile sources contributed 16%, combustion sources contributed 11%, industrial process sources contributed 9%, and natural sources contributed 9%. ⑤ The anthropogenic sources of Beijing were mainly from the eastern and southern regions, whereas the natural sources were from the western and northwestern regions. This research showed that vehicle emissions should be further reduced, and regional joint prevention and control to reduce VOCs in the whole region is an effective means to control VOCs in Beijing.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); Beijing; initial mixing ratio; source apportionment; concentration-weighted trajectory (CWT)

当前我国重点区域大气污染物以 O_3 污染及 $\text{PM}_{2.5}$ 污染为主, 而挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是大气光化学反应的主要参与者, 是 O_3 及 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前体物。有研究认为 VOCs 除致癌作用外^[1-5], 还会被大气中 $\cdot\text{OH}$ 等氧化, 产生后续复杂的大气化学反应, 最终造成 O_3 及二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的污染。所以针对 VOCs 进行分析研究对最终降低 O_3 及 $\text{PM}_{2.5}$ 污染水平意义重大。

近年来不同研究者针对各地 VOCs 污染情况进行了研究, 有学者认为北京环境空气中 VOCs 以烷烃为主^[6-8], 但烯烃和芳香烃活性较大, VOCs 来源主要是机动车尾气源、燃烧源、溶剂使用源和油气挥发

源。文献[9~12]对天津 VOCs 进行分析认为机动车尾气、油气挥发和工业过程是天津市最主要的 VOCs 来源。有研究认为廊坊市 VOCs 主要来自机动车尾气和溶剂使用^[13,14]。刘新军等^[15]认为雄安新区 VOCs 主要来自工业过程、溶剂使用和机动车尾气。王成辉等^[16]研究表明成都市 VOCs 主要来自机动车排放。此外工业过程源、溶剂使用源和油气挥发源也有一定贡献, 各类源的占比在不同季节有所差异^[17-20]。王倩^[21]研究认为上海 VOCs 来源以移动源、燃烧源和溶

收稿日期: 2022-12-26; 修订日期: 2023-03-09

基金项目: 北京市科技计划项目 (Z211100004321006)

作者简介: 张博韬 (1988 ~), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为挥发性有机物监测分析, E-mail: zbt881109@163.com

* 通信作者, E-mail: anxinxin2002@163.com

剂源为主,在臭氧污染过程不同阶段各种源贡献也有较大差异.古颖纲等^[22]研究表明广东珠三角地区VOCs除机动车源、油气挥发源和溶剂使用源贡献较大以外,植物源及老化背景源也有一定贡献,且各类源受到近年来疫情防控等因素影响较明显^[23~25].任义君等^[26]对郑州VOCs开展研究也认为油气挥发源、机动车尾气源、燃烧源和溶剂使用源是最主要的VOCs来源^[27~29].此外随着VOCs监测物种的扩充,VOCs中二次源的研究也逐渐完善,李陵等^[30]研究表明二次源的贡献甚至超出部分一次源^[31,32].整体来看VOCs来源主要以机动车排放、油气挥发、溶剂使用、燃烧排放和工业过程源为主,天然源也有一定贡献,部分研究中还得到了二次源和老化背景源等贡献情况.整体来看绝大部分研究基于环境空气实际监测情况进行分析,但由于VOCs存在光化学损耗,尤其在夏季损耗十分显著,对监测数据直接进行分析不确定性较大.

本研究利用北京城区夏季VOCs监测数据,通过光化学比值法重新计算各类VOCs初始体积分数,并基于初始体积分数分析相关VOCs变化特征、来源贡献及传输方向,力争准确评估北京城区夏季VOCs情况,旨在为进一步做好VOCs减排以及O₃及PM_{2.5}协同控制打下基础.

1 材料与方法

1.1 点位选择与采样时间

采样点位于三环内核心区的北京市生态环境监测中心楼顶超级站,距地面高度约20 m.点位周边以办公楼与住宅为主,无明显排放源干扰.该点位可以较好反映北京市城区VOCs的变化情况.点位具体位置见图1.

本研究时间选择环境温度较高,光照较强的夏

季.具体采样时间为2022年5月1日至8月31日,为北京市主要臭氧及光化学污染高发季节,对该时段VOCs特征、活性及来源进行分析研究对控制北京夏季臭氧污染有较大意义.



图1 采样点位置示意

Fig. 1 Sampling site position

1.2 样品采集及质保质控

监测设备选用鹏宇昌亚公司生产的ZF-PKU-VOC1007,时间分辨率为1 h,每个样品采集时间30 min,每日00:00进行外标审核.待测气体经过前处理后进入-150℃的捕集井中被固定,采样结束后捕集井迅速升高温度到100℃,同时载气带走捕集井中物质进入色谱柱进行分离,分离后物质进入FID和MS中进行定量分析,然后捕集井再降温到-150℃重复上述流程.监测物种包括烷烃、烯烃、乙炔、芳香烃、卤代烃和含氧VOCs共100种VOCs,具体物种见表1.设备运行维护和校准按照《国家环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》中相关规定进行.

另外研究中使用的无机气体监测数据均来自北京市生态环境监测中心超级站,相关质保质控工作均严格按照HJ818要求进行.

表1 研究期间测量物种
Table 1 Species monitored during the study

类别	监测物种
烷烃(29种)	乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷、异戊烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、甲基环戊烷、正己烷、环己烷、2,4-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷和正十二烷
烯烃(11种)	乙烯、丙烯、反式-2-丁烯、1-丁烯、顺式-2-丁烯、1,3-丁二烯、1-戊烯、反式-2-戊烯、顺式-2-戊烯、异戊二烯和1-己烯
炔烃(1种)	乙炔
芳香烃(17种)	苯、甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、异丙苯、正丙基苯、间-乙基甲苯、对-乙基甲苯、邻-乙基甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、间-二乙基苯和对-二乙基苯
卤代烃(28种)	氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、氯乙烷、二氯乙烯、二氯甲烷、顺-1,2-二氯乙烯、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、一溴二氯甲烷、反-1,3-二氯丙烯、顺-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烷、二溴乙烷、氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、氯化苄、氟里昂-114、氟里昂-11和氟里昂-113
含氧VOCs(13种)	乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛、甲基叔丁基醚、异丁烯醛、正丁醛、甲基乙烯基酮、丁酮、2-戊酮、戊醛、3-戊酮和己醛
其他(1种)	乙腈

1.3 光化学比值法和初始 VOCs 计算方法

使用光化学物种比值法计算各 VOCs 初始体积分数. 有研究表明夏季新鲜的 VOCs 主要通过 $\cdot\text{OH}$ 进行反应消耗^[33,34], 各 VOCs 消耗速度相差较大. 利用相近来源且 $\cdot\text{OH}$ 消耗速度相差明显的两种物质比值取对数, 计算反应时间与 $\cdot\text{OH}$ 体积分数的乘积 $\Delta t[\cdot\text{OH}]$, 之后按照不同物质的 $\cdot\text{OH}$ 结合速率计算每种物质的初始体积分数 $[\text{VOC}_j]_0$, 具体公式如下.

$$[\text{VOC}_j]_0 = \frac{[\text{VOC}_j]_t}{e^{-k_j[\cdot\text{OH}]\Delta t}} \quad (1)$$

$$\Delta t[\cdot\text{OH}] = \frac{\ln \frac{[C_0]}{[B_0]} - \ln \frac{[C_t]}{[B_t]}}{k_C - k_B} \quad (2)$$

式中, $[\text{VOC}_j]_t$ 为 VOC_j 体积分数的观测值, 10^{-9} ; $[\text{VOC}_j]_0$ 为 VOC_j 初始体积分数, 10^{-9} ; k_j 为 VOC_j 的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; $[\cdot\text{OH}]$ 为 $\cdot\text{OH}$ 的平均分子密度, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; Δt 为反应时间, s; k_B 和 k_C 分别为物质 B 和 C 的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; B_0 和 C_0 为物质 B 和 C 的初始体积分数, 10^{-9} ; B_t 和 C_t 为 t 时刻物质 B 和 C 的体积分数, 10^{-9} . 在确定 B 和 C 时, B 和 C 应为具有同源性的烃类物质, 且与 $\cdot\text{OH}$ 结合速率有较大差异. B 和 C 的体积分数比值应有明显的日变化特征并在白天有明显的比值下降趋势. 经过数据筛选, 选择间/对-二甲苯和乙苯进行计算, 二者为同分异构体, 具有较强同源性, 且 Atkinson 等^[34]研究表明二者的 $\cdot\text{OH}$ 结合速率相差较大, 分别为 $k_{\text{乙苯}} = 7.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_{\text{间/对-二甲苯}} = 18.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$. 二者比值的日变化如图 2 所示, 其中 01:00 ~ 06:00 比值相对较高且稳定, 故选用每日 01:00 ~ 06:00 比值的平均值为初始时刻比值, 计算当日 07:00 ~ 19:00 的 VOCs 初始体积分数.

由于光化学比值法的限制, 该方法不适用于计算异戊二烯初始体积分数, 因为异戊二烯主要来自植物排放, 中午温度高光照强时异戊二烯排放较高, 上述比值法会大大高估异戊二烯初始体积分数, 所以利用异戊二烯连续反应模型进行测算, 即利用公式(3)得到 $\Delta t[\cdot\text{OH}]$, 代入式(2)得到异戊二烯初始体积分数.

$$\frac{[\text{MACR}]_t}{[\text{ISOP}]_t} = \frac{0.23k_{\text{ISOP}}}{k_{\text{ISOP}} - k_{\text{MACR}}} \left[e^{(k_{\text{ISOP}} - k_{\text{MACR}})[\cdot\text{OH}]\Delta t} - 1 \right] \quad (3)$$

式中, $[\text{MACR}]_t$ 为异丁烯醛在 t 时刻的体积分数, 10^{-9} ; $[\text{ISOP}]_t$ 为异戊二烯在 t 时刻的体积分数, 10^{-9} ; k_{ISOP} 和 k_{MACR} 为异戊二烯和异丁烯醛的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$.

由于含氧 VOCs 在大气中同时存在生成和消耗

过程, 难以准确量化其消耗量, 所以本研究采用胡君等^[8]的处理方式, 将含氧 VOCs 实测体积分数视为初始体积分数. 而卤代烃和乙腈在大气中活性较低, 故本研究不考虑其光化学损耗.

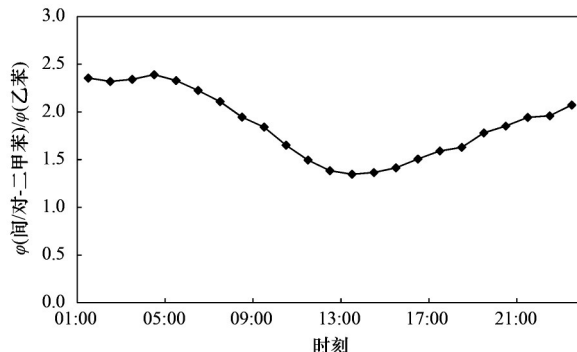


图 2 间/对-二甲苯与乙苯体积分数比值的日变化情况

Fig. 2 Diurnal variation in the mixing ratio of *m/p*-xylene to ethylbenzene

1.4 臭氧生成潜势

为研究 VOCs 各物种活性及对 O_3 生成的贡献, 利用 VOCs 初始体积分数及最大增量反应 (maximum incremental reactivity, MIR) 对臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 进行计算, 从而判断 VOCs 中各物质活性, 其计算方式见式(4).

$$\text{OFP}_j = \text{VOCs}_j \times \text{MIR}_j \quad (4)$$

式中, MIR_j 系数从 Carter^[35]研究中获取, 其代表单位质量的 VOCs 物种 j 改变引起的 O_3 生成, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; VOCs_j 为物种 j 的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; OFP_j 为物种 j 的 OFP, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.5 二次有机气溶胶生成潜势

为研究 VOCs 对二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的贡献, 并获取重点物种, 利用 VOCs 初始体积分数和 FAC 生成系数法估算 SOA 生成潜势. 按照 Grosjean 等^[36,37]研究近似认为 SOA 生成只在白天发生, 且 VOCs 只与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 SOA, SOA 生成潜势计算公式如下:

$$\text{SOA}_{ij} = \text{VOCs}_{0j} \times \text{FAC}_j \quad (5)$$

式中, SOA_{ij} 为物种 j 的 SOA 生成潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; VOCs_{0j} 为物种 j 的初始质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; FAC_j 为 SOA 生成系数, %; FAC 系数从 Grosjean 等^[36,37]研究获得. 其中异戊二烯和苯在早期研究中认为不是 SOA 前体物, Grosjean 等^[36,37]研究中并没有给出相关 FAC 系数, 该研究采用吕子峰等^[38]研究的成果^[39], 异戊二烯和苯 FAC 均为 2%.

1.6 PMF 模式方法

PMF 基本思路是把样品数据分解成为因子贡献矩阵与因子源谱矩阵的乘积, 利用目标函数 Q 来减小

残差与不确定性,计算公式:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (6)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (7)$$

式中, x_{ij} 为样品 i 中 VOCs 物种 j 的体积分数, 10^{-9} ; g_{ik} 为源 k 对样品 i 的贡献率, %; f_{kj} 为源 k 中 VOCs 物种 j 的体积分数, 10^{-9} ; p 为源的数量, 个; u_{ij} 为样品 i 中物种 j 的不确定度, 10^{-9} ; e_{ij} 为残差. 模型目标是寻求 Q 值的最小化解, 从而确定污染源成分谱和贡献率. 其中 PMF 5.0 由 EPA 官网下载.

对 u_{ij} 的计算方法见式(8)和式(9).

$$u_{ij} = \sqrt{(EF_{ij} \times x_{ij})^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (x_{ij} \geq MDL) \quad (8)$$

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times MDL \quad (x_{ij} < MDL) \quad (9)$$

式中, EF_{ij} 为误差分数, 即样品 i 中 VOCs 物种 j 的测量误差占物种 j 体积分数的比例, %; MDL 为检出限, 10^{-9} .

选取初始体积分数较高、相对稳定、有示踪性且相关性较强的 VOCs 物种 23 个连同 TVOC 一起输入 PMF 模型进行解析, 所选物种见表 2. 反复运行模型 20 次, 最终确定因子数为 6. 此时各物质残差基本在 $-3 \sim 3$ 之间, 且各因子可以被较好解释. 应用引导程序运行 (bootstrap runs) 随机取 50 个样本在相关的 R 值为 0.6 下检验解析结果的稳定性, 所有引导程序因子 (bootstrapped factors) 与所判定因子匹配率均超过 96%, 表明解析结果具有良好的稳定性.

表 2 进入 PMF 模型的 VOCs 物种
Table 2 VOCs species in a PMF model

编号	VOCs 物种	编号	VOCs 物种	编号	VOCs 物种
1	乙烷	9	正戊烷	17	甲基乙烯基酮
2	乙烯	10	异戊二烯	18	苯
3	丙烷	11	二氯甲烷	19	正庚烷
4	丙烯	12	2-甲基戊烷	20	甲苯
5	异丁烷	13	3-甲基戊烷	21	乙苯
6	正丁烷	14	甲基叔丁基醚	22	间/对-二甲苯
7	乙炔	15	正己烷	23	邻-二甲苯
8	异戊烷	16	异丁烯醛		

1.7 后向轨迹及浓度权重轨迹计算方法

为了解站点周边气团来源方向和输送途径, 使用混合单粒子拉格朗日综合轨迹 (HYSPLIT) 模型进行了气团后向轨迹模拟, 以站点上方 100 m 为起点, 利用 NOAA 气象数据计算了研究期间倒推 24 h 气团后向轨迹, 共得到轨迹 2 944 条.

基于后向轨迹结果匹配受体点测量数据, 可以进行浓度权重轨迹分析. 首先创建 CWT 网格, 网格分辨率为 $0.4^\circ \times 0.4^\circ$, 共计 2 550 个网格, 总计轨迹条数 2 944 条, 共计 70 656 个节点, 相关计算公式如下.

$$CWT_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M (C_l \times \tau_{ijl})}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \quad (10)$$

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00, & n_{ij} \geq 3n_{ave}, \\ 0.70, & 1.5n_{ave} \leq n_{ij} < 3n_{ave}, \\ 0.42, & n_{ave} \leq n_{ij} < 1.5n_{ave}, \\ 0.17, & n_{ij} < n_{ave}. \end{cases} \quad (11)$$

$$WCWT_{ij} = W_{ij} \times CWT_{ij} \quad (12)$$

式中, CWT_{ij} 为网格 (i, j) 的轨迹平均体积分数, 10^{-9} ; C_l 为轨迹 l 经过网格 (i, j) 时对应的污染物体积分数, 10^{-9} ; τ_{ijl} 为轨迹 l 经过网格 (i, j) 时的停留时间, h; M 为总轨迹数, 条; n_{ave} 为平均每个格子中节点数, 个; W_{ij} 为网格 (i, j) 所分配的权重系数. $WCWT_{ij}$ 为网格 (i, j) 的轨迹权重体积分数.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 实测体积分数及初始体积分数特征分析

本研究中用 TVOC 代表所监测的 100 种 VOCs 体积分数的和, 研究期间实测 φ (TVOCs) 为 $(27.9 \pm 10.2) \times 10^{-9}$, 其中含氧 VOC 占比最高, 为 36.8%, 烷烃占比为 34.7%, 卤代烃占比 12.6%, 烯烃占比 6.3%, 乙炔占比 4.3%, 芳香烃占比 4.2%, 乙腈占比 1.1%. 实测体积分数较高的物种主要是丙酮、乙烷、乙醛和丙烷等低碳 VOCs 为主. 对比王琴等^[40,41]在 2014~2015 年在北京城区的研究结果, TVOC 下降近 30%, 除含氧 VOCs 以外各组分均有明显降低, 表明近年来北京市产业结构调整, 污染企业外迁以及 VOCs 精准防控取得了显著成效, 一次源明显下降. 但同时应注意含氧 VOCs 体积分数略有上升, 占比从 20% 左右上升到 36.8%, 表明当前北京城区受到 VOCs 二次转化及区域老化的影响较大.

同期基于光化学比值法计算的初始 φ (TVOCs) 为 $(30.0 \pm 11.5) \times 10^{-9}$, 含氧 VOC 依旧占比最高, 为 34.2%, 烷烃占比为 33.2%, 卤代烃占比 11.7%, 烯烃占比 11.3%, 芳香烃占比 4.5%, 乙炔占比 4.0%, 乙腈占比 1.1%. 其中烯烃和芳香烃占比上升, 表明实测体积分数中烯烃及芳香烃活性较高, 损耗相对较多. 尤其烯烃占比上升幅度更大, 达到了 79.4%, 同时其他类别组分占比相应降低. 而初始体积分数较高的物种依然是丙酮、乙烷、乙醛和丙烷等低碳

VOCs 为主。

TVOC 的光化学损耗为 7.1%，其中光化学损耗比例较高的物种主要是 C₃ 以上烯烃和三甲苯与苯乙烯等芳香烃。各类别 VOCs 中烯烃的光化学损耗达到 48.6%，芳香烃为 14.2%，该两类物种光化学损耗较多。而烷烃和乙炔的光化学损耗只有 2.7% 和 1.3%。结合各物种体积分数发现，光化学损耗较高的物种中除丙烯和异戊二烯以外实测体积分数

普遍低于 0.1×10^{-9} ，而实测体积分数较高的物种相对较稳定，受到光化学损耗影响有限。但对于研究部分典型示踪物种而言，采用初始体积分数开展研究可以更准确地评估其体积分数水平和变化规律，尤其天然源的示踪物异戊二烯的光化学损耗达到 73.1%，采用初始体积分数开展研究可以更准确评价天然源的影响。主要物种体积分数和光化学损耗情况见表 3。

表 3 主要物种体积分数及光化学损耗情况
Table 3 Mixing ratio and photochemical loss of major species

实测			初始			光化学损耗	
物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	占比/%	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	占比/%	物种	损耗/%
丙酮	5.0	16.9	丙酮	5.0	16.8	顺式-2-戊烯	92.3
乙烷	3.2	10.8	乙烷	3.2	10.8	反式-2-戊烯	88.6
乙醛	2.3	7.6	乙醛	2.3	7.6	反式-2-丁烯	88.5
丙烷	2.1	7.1	丙烷	2.2	7.2	1,3-丁二烯	84.5
正丁烷	1.3	4.5	正丁烷	1.4	4.6	顺式-2-丁烯	82.4
二氯甲烷	1.2	4.0	乙烯	1.2	4.0	1,3,5-三甲苯	75.9
乙炔	1.2	4.0	二氯甲烷	1.2	4.0	异戊二烯	73.1
乙烯	1.1	3.6	乙炔	1.2	4.0	苯乙烯	72.2
异戊烷	0.8	2.8	异戊二烯	1.0	3.2	1-己烯	51.7
正丁醛	0.8	2.8	异戊烷	0.9	2.9	1-丁烯	48.5
异丁烷	0.8	2.6	正丁醛	0.8	2.8	1-戊烯	43.3
氯甲烷	0.7	2.5	异丁烷	0.8	2.7	1,2,3-三甲苯	42.6
丁酮	0.5	1.6	氯甲烷	0.7	2.5	1,2,4-三甲苯	39.0
正戊烷	0.4	1.5	正戊烷	0.5	1.6	丙烯	33.2
氟利昂 11	0.4	1.4	丁酮	0.5	1.6	间-乙基甲苯	21.1
丙醛	0.4	1.4	甲苯	0.4	1.4	间/对-二甲苯	18.6
甲苯	0.4	1.4	氟利昂 11	0.4	1.4	正十一烷	15.3
甲基乙炔基酮	0.4	1.3	丙醛	0.4	1.4	正十二烷	15.2
乙腈	0.3	1.1	甲基乙炔基酮	0.4	1.3	邻-二甲苯	14.6
苯	0.3	1.0	丙烯	0.3	1.1	邻-乙基甲苯	14.5
1,2-二氯乙烷	0.3	1.0	乙腈	0.3	1.1	对-乙基甲苯	14.4
异戊二烯	0.3	0.9	苯	0.3	1.0	正癸烷	13.8
丙烯	0.2	0.7	1,2-二氯乙烷	0.3	0.9	甲基环己烷	11.7
甲基叔丁基醚	0.2	0.7	反式-2-丁烯	0.3	0.9	3-甲基庚烷	11.2
异丁烯醛	0.2	0.7	甲基叔丁基醚	0.2	0.7	壬烷	11.2
氯仿	0.2	0.6	异丁烯醛	0.2	0.7	乙烯	11.1
间/对-二甲苯	0.2	0.5	间/对-二甲苯	0.2	0.7	2-甲基庚烷	11.0
正己烷	0.2	0.5	氯仿	0.2	0.6	正辛烷	9.9
己醛	0.1	0.5	正己烷	0.2	0.6	甲基环戊烷	9.2
其他物种	≤ 0.1	≤ 0.5	其他物种	≤ 0.1	≤ 0.5	其他物种	≤ 9.0
烷烃	9.7	34.7	烷烃	9.9	33.2	烷烃	2.7
烯烃	1.7	6.3	烯烃	3.4	11.3	烯烃	48.6
乙炔	1.2	4.3	乙炔	1.2	4.0	乙炔	1.3
芳香烃	1.2	4.2	芳香烃	1.3	4.5	芳香烃	14.2
卤代烃	3.5	12.6	卤代烃	3.5	11.7	卤代烃	—
含氧 VOC	10.3	36.8	含氧 VOC	10.3	34.2	含氧 VOC	—
乙腈	0.3	1.1	乙腈	0.3	1.1	乙腈	—
TVOC	27.9	100.0	TVOC	30.0	100.0	TVOC	7.1

1)“—”表示未计算光化学损耗

特征物种比值可以粗略判断源的情况,其中甲苯与苯的体积分数之比(T/B)经常用来快速辨别污染源,王红果等^[42]研究认为燃烧源排放的物质T/B小于1,溶剂源排放的T/B显著高于2,而交通源排放的T/B略小于2. 测量期间实测体积分数和初始体积分数下T/B平均值分别为1.3和1.4,差别不大. 表明甲苯与苯受到交通源的影响以外,还同时受到多种源的共同影响.

异戊烷与正戊烷以及异丁烷与正丁烷的体积分数比值也可以指示主要来源,林理量等^[43]认为汽油挥发蒸气中异戊烷与正戊烷的比值在1.5~3.0之间,异丁烷与正丁烷的比值在0.5~0.7之间. 本研究中实测体积分数和初始体积分数下异戊烷与正戊烷的比值均为1.9,异丁烷与正丁烷的比值均为0.6,数据表明研究时段C₄和C₅的烷烃主要来自汽油蒸气挥发.

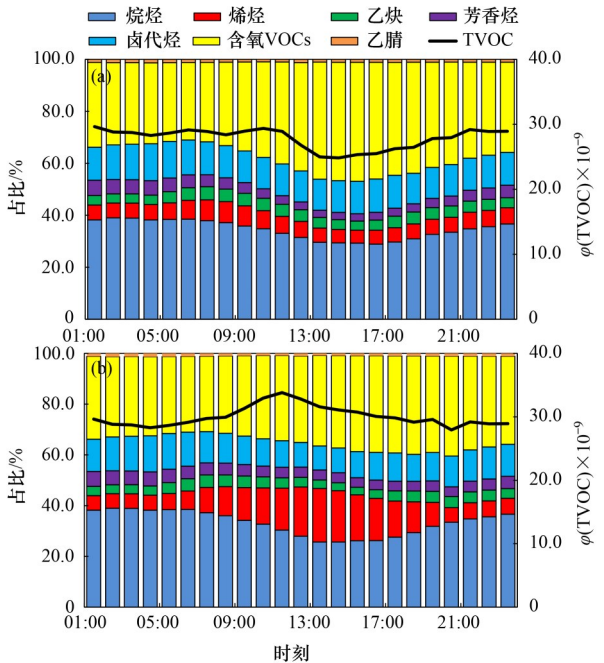
2.2 VOCs 实测体积分数及初始体积分数日变化规律

实测各类别VOCs日变化情况如图3(a),具有夜间体积分数高,午后体积分数低的变化特点,这与文献[40,41]的结果较为一致. 其夜高昼低的变化主要与午后光化学损耗较强,扩散条件较为有利相关. 各类别物种中含氧VOCs占比呈现白天高夜间低的变化规律,卤代烃和乙腈全天占比基本一致,而烷烃、烯烃、乙炔和芳香烃占比均呈现白天低夜间高的变化规律,其中烯烃和芳香烃占比的变化幅度更大. 其原因主要是含氧VOCs主要来自二次转化,午后高温度高光照导致其占比上升;卤代烃和乙腈相对活性较低,全天占比变化不大;而烷烃、烯烃、乙炔和芳香烃在午后均会受到光化学损耗影响,其中烯烃和芳香烃受到的影响更显著.

通过计算得到的VOCs初始体积分数日变化见图3(b). 变化呈现小幅度的单峰规律,其中在11:00达到峰值,午后略有降低. 其变化原因一是白天温度较高,VOCs的挥发性增强显著,二是白天工业生产活动相对活跃,三是上午到中午机动车流量大,排放持续积累,四是午后边界层较高扩散条件较好,有利于污染物下降. 各物种中烯烃在白天占比明显较高,与天然源、工业源和机动车排放有关,其他各类别VOCs占比对应不同程度降低. 初始体积分数与实测值相比TVOC在白天的变化趋势有一定差异,各类别物种中烯烃的占比变化差异最大,表明剔除光化学损耗对研究较为重要.

2.3 基于初始体积分数的VOCs活性物种分析

本研究时段所有监测物种的总OFP达209.8 μg·m⁻³,各物种贡献率相差较大,具体情况如表4所



(a)实测体积分数;(b)初始体积分数
图3 各类别VOCs日变化情况
Fig. 3 Daily changes of mixing ratio of VOCs

示. 其中烯烃和含氧VOCs贡献率分别达到38.1%和37.7%,而芳香烃虽然体积分数占比较低,但OFP贡献率也高达13.3%. 从各物种贡献率看,异戊二烯、乙醛、正丁醛、乙烯、甲基乙烯基酮、反式-2-丁烯、丙醛、丙烯、间/对-二甲苯和甲苯是贡献最大的10个物种,OFP贡献率之和占总量的66.6%. 其来源主要是植物源、二次源、机动车源、工业源及溶剂源等.

表4 主要物种OFP贡献率情况
Table 4 OFP contribution rates from major VOCs species

物种	OFP /μg·m ⁻³	贡献率/%	累计贡献率/%
异戊二烯	30.5	14.5	14.5
乙醛	29.0	13.8	28.4
正丁醛	15.6	7.4	35.8
乙烯	13.4	6.4	42.2
甲基乙烯基酮	11.7	5.6	47.8
反式-2-丁烯	10.6	5.1	52.8
丙醛	7.3	3.5	56.3
丙烯	7.3	3.5	59.8
间/对-二甲苯	7.2	3.4	63.2
甲苯	7.0	3.3	66.6
烯烃	80.0	38.1	38.1
含氧VOCs	79.1	37.7	75.8
芳香烃	27.8	13.3	89.1
烷烃	20.5	9.8	98.9
乙炔	1.3	0.6	99.5
卤代烃	1.1	0.5	100.0
乙腈	0.0	0.0	100.0
TVOC	209.8	100	100

本研究时段所有监测物种的总 SOA_p 达 $0.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 具体情况见表 5 所示. 本研究方法估算的 SOA 生成潜势整体较低, 一方面因监测物种有限, 蒽烯等高活性物种监测缺失, 另一方面 SOA 的生成不只局限于白天 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 生成, 夜间 VOCs 与 $\text{NO}_3\cdot$ 也会生成 SOA. 但利用该方法仍可以评估各物种对 SOA 的相对贡献率差异, 筛选对 SOA 生成较重要的物种.

各物质 SOA_p 贡献率有显著差异, 其中甲苯贡献率就高达 32.3%, 此外芳香烃贡献率合计达到了 76.7%, 明显高于其他类别污染物. 而芳香烃主要来自工业源及溶剂源, 故控制相关重点排放源对降低区域 SOA 的浓度有较大作用.

表 5 主要物种 SOA_p 贡献率情况
Table 5 SOA_p contribution rates from major VOCs species

物种	$\text{SOA}_p/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率/%	累计贡献率/%
甲苯	0.10	32.3	32.3
异戊二烯	0.06	19.5	51.9
间/对-二甲苯	0.03	9.9	61.7
乙苯	0.02	7.7	69.4
苯	0.02	7.3	76.7
邻-二甲苯	0.02	6.4	83.1
间-乙基甲苯	0.01	3.1	86.2
1,3,5-三甲苯	0.01	2.2	88.3
甲基环己烷	0.01	1.7	90.1
芳香烃	0.23	76.7	76.7
烯烃	0.06	20.0	96.7
烷烃	0.01	3.3	100.0
乙炔	0.00	0.0	100.0
卤代烃	0.00	0.0	100.0
含氧 VOCs	0.00	0.0	100.0
乙腈	0.00	0.0	100.0
TVOC	0.30	100	100.0

2.4 基于初始 VOCs 的来源解析

经过 PMF 模型计算得到的各物种分担率见图 4 所示. 因子 1 中贡献较大的主要是 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 的烷烃、甲基叔丁基醚、二氯甲烷、二甲苯、乙苯和甲苯等物种, 其中 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 的烷烃主要来自汽油蒸气和液化石油气等燃料的挥发, 而异戊烷与正戊烷体积分数比为 1.8, 异丁烷与正丁烷体积分数比为 0.5, 均符合林理量等^[43]对汽油挥发特征的研究结果. 甲基叔丁基醚是汽油添加剂, 孙露娜等^[44]研究表明甲基叔丁基醚在汽油蒸气中的含量较高. 与此同时二氯甲烷作为清洗剂和溶剂在电子和医药行业应用广泛, 而二甲苯、乙苯、甲苯和正己烷均是典型的有机溶剂, 甲苯与苯比值高达 8.1, 也有明显溶剂源特征. 溶剂源和燃油挥发源主要均来自无组织排放, 在夏季受到高

温影响较大, 二者有较强相关性. 故将其合并命名为溶剂及燃油挥发源.

因子 2 中贡献较大的主要是乙炔和苯, 此外二氯甲烷也有一定贡献. 曹梦瑶等^[45]研究认为乙炔是燃烧源的指示剂, 而苯在燃烧源中贡献也较大. 钱骏等^[20]研究认为燃烧源排放中也含有二氯甲烷^[43,46-49]. 故将因子 2 命名为燃烧源.

因子 3 中贡献较大的以 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的烷烃、乙烯和芳香烃物质为主. 宋梦迪等^[19]研究认为乙烷和丙烷等低碳烷烃主要来自机动车排放^[50], 此外乙烯等物种在机动车尾气中也有一定贡献, 而芳香烃含量较高也是我国机动车尾气排放的特点. 因子 3 中甲苯与苯的体积分数比为 1.7, 而邓思欣等^[25]研究认为机动车排放中该比值范围是 1.5~2, 因子 3 中比值符合相

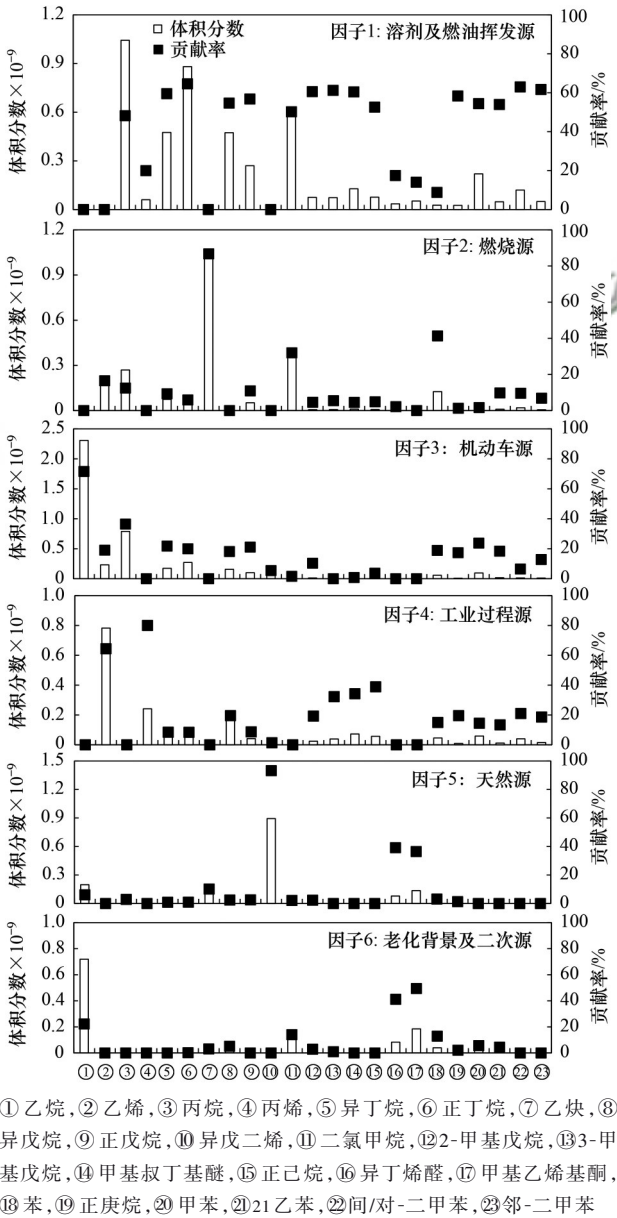


图 4 各类源中 VOCs 物种贡献情况
Fig. 4 Contribution of VOCs species in each source

关范围,故综合判定因子3为机动车源。

因子4中贡献较高的主要是乙烯和丙烯,此外正己烷及 C_6 烷烃、甲基叔丁基醚和芳香烃也有一定贡献。张博韬等^[51]研究认为北京石化工业最主要的特征物种是乙烯、丙烯和正己烷,甲基叔丁基醚是汽油添加剂在石化生产中也排放较多,芳香烃类化合物在各类工业排放中含量均较高,综合判定因子4为工业过程源。

因子5中贡献较高的主要是异戊二烯,此外其氧化产物异丁烯醛和甲基乙烯基酮贡献也较高。异戊二烯是天然源排放特征污染物,故判定因子5为天然源。

因子6中贡献较大的主要是二次产物异丁烯醛和甲基乙烯基酮,此外乙烷的绝对贡献量也较大,而二氯甲烷也有少量贡献。乙烷是活性极低的

污染物,是部分 VOCs 的最终转化产物之一,刘新军等^[15]研究将乙烷主要归为老化背景源^[16,52,53]。同时二氯甲烷活性较低,寿命较长,有研究也将其归为老化背景源^[15,48]。故综合判定因子6为老化背景及二次源。

各个源平均贡献率见图5(a),其中老化背景及二次源贡献率最高,达到30%,机动车源是贡献率最高的人为源,达到25%,此外溶剂及燃油挥发源贡献率为16%,燃烧源贡献率为11%,工业过程源贡献率为9%,天然源贡献率为9%。分析结果表明随着北京市 VOCs 减排措施的持续推进,一次源贡献率已经大幅下降,控制机动车源是进一步降低人为源 VOCs 排放的主要方向。

按照 GB 3095 相关规定,将本研究期间臭氧日最大 8 h 滑动平均浓度超过 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的天作为臭氧超

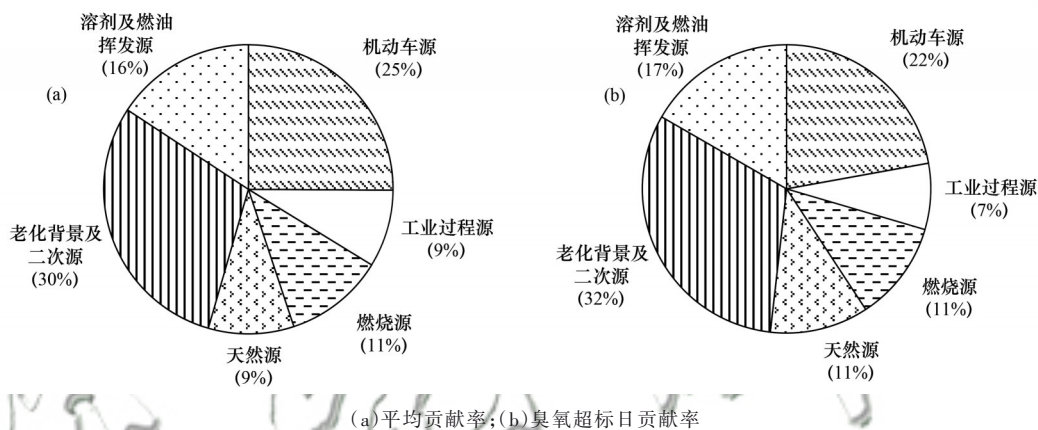


图5 各类源贡献率情况

Fig. 5 Contribution rate of each source during the study

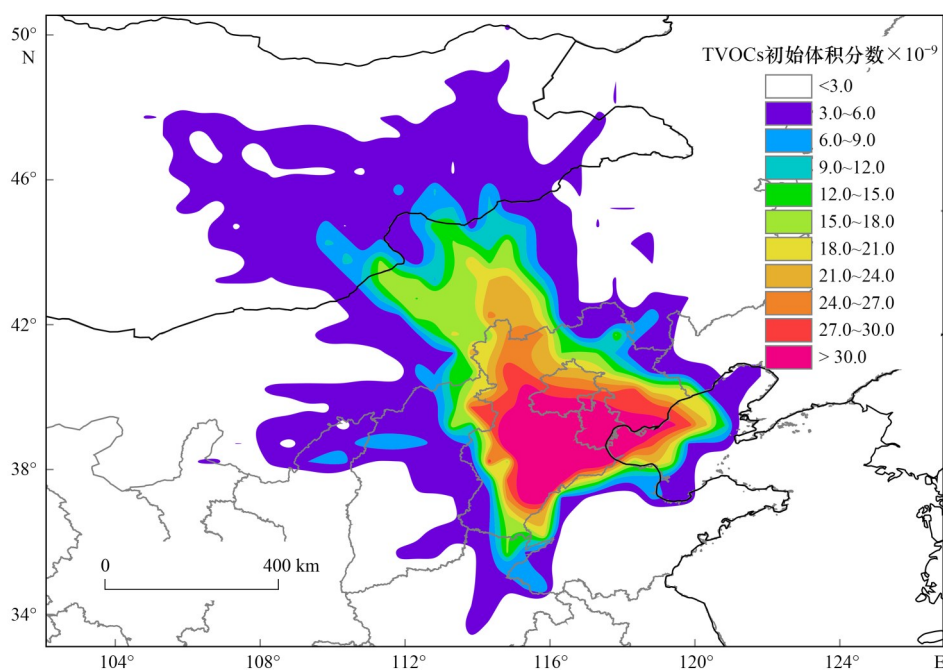


图6 基于TVOCs初始体积分数的轨迹权重浓度分析结果

Fig. 6 WCWT analysis results based on TVOCs initial mixing ratio

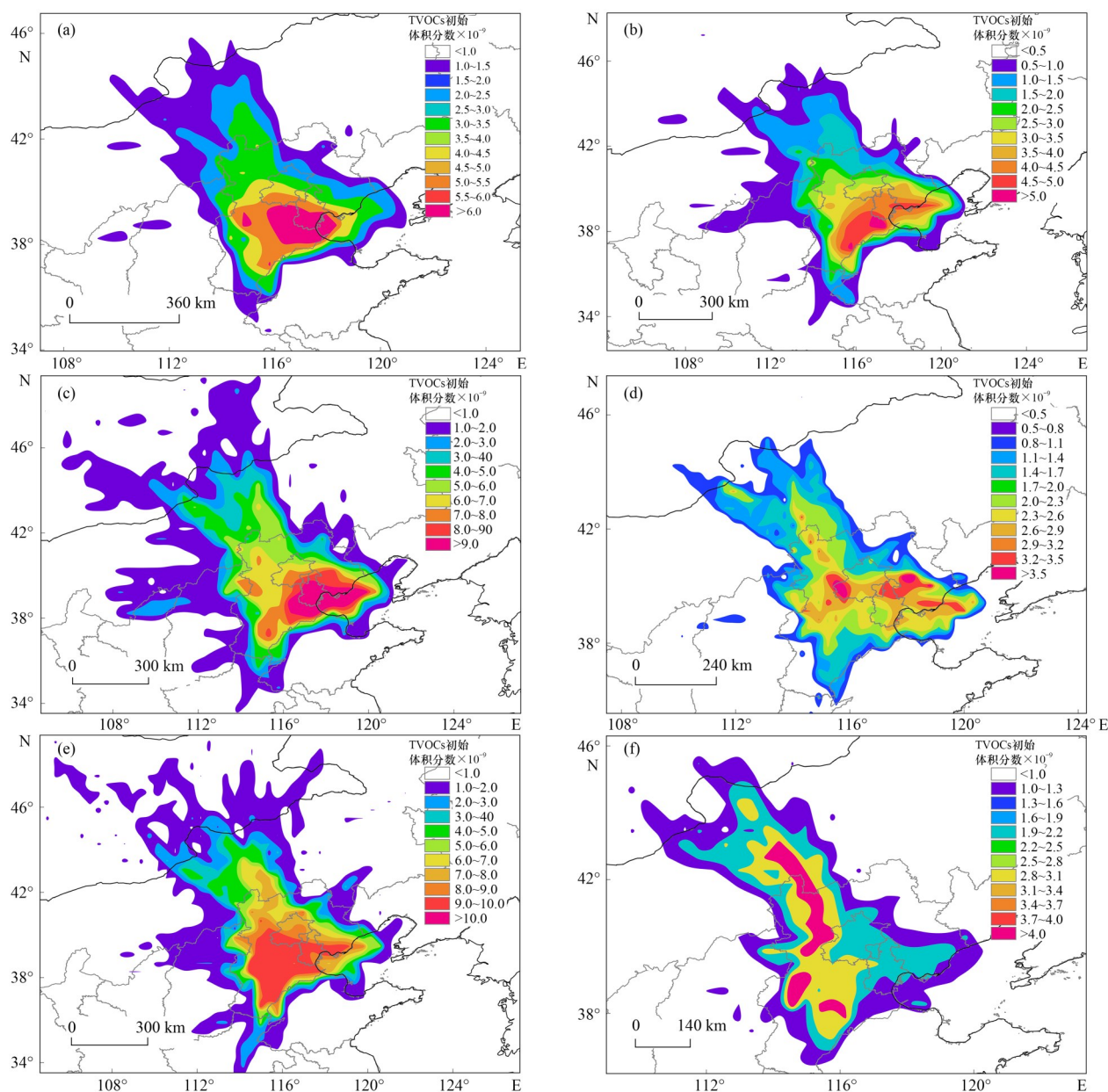
标日,并计算解析结果,其各个源贡献率见图 5(b). 分析结果表明在臭氧污染日,老化背景及二次源贡献率达到 32%,机动车源贡献率为 22%,溶剂及燃油挥发源贡献率为 17%,燃烧源贡献率为 11%,天然源贡献率为 11%,工业过程源贡献率为 7%. 相比整个研究时段的平均贡献率,臭氧污染日时老化背景及二次源、溶剂及燃油挥发源和天然源贡献率上升,其原因一方面是臭氧污染日温度较高,溶剂及燃油的无组织挥发加快,二是高温和高光照会使得天然源排放升高并加快二次转化,三是臭氧污染日可能会受到整个区域前体物背景浓度整体抬升的影响. 故在臭氧污染日应特别加强溶剂和燃油挥发等无组织源的管控,重视天然源排放并加强联防联控降低整

体区域背景 VOCs 水平.

2.5 浓度权重轨迹分析

为研究北京市 VOCs 可能的来源方向,利用 NOAA 的气象资料和 HYSPLIT 模式对北京城区上空 100 m 处气团倒推 24 h 的后向轨迹进行计算,并结合 TVOCs 初始体积分数进行浓度权重轨迹分析,结果见图 6. 本研究结果表明北京市 TVOC 主要受到河北中部、河北南部、天津市和环渤海地区的影响较明显.

为分别评估各类源的来源方向,以 2.4 节中 PMF 计算得到的各个源信息输入 Moteinfo 软件中进行浓度权重轨迹分析见图 7. 结果表明溶剂及燃油挥发源、燃烧源、机动车源和工业过程源均主要受到东部和南部方向气团的影响,与对应区域内工业



(a)溶剂及燃油挥发源;(b)燃烧源;(c)机动车源;(d)工业过程源;(e)老化背景及二次源;(f)天然源

图7 基于各类源的轨迹浓度权重分析情况

Fig. 7 WCWT analysis results based on each source

较发达,交通运输较繁忙,涉 VOCs 排放的企业较密集等因素有关. 其中工业过程源还特别受到北京市西南部排放的影响较明显,可能与当地存在相关石化企业有关,而北京城区及东南部机动车源的影响也相对较显著. 天然源主要受到西部和西北气团的影响明显,其主要因为北京市西部及西北部以燕山山脉为主,植物覆盖率高,夏天的天然源排放相对较强. 老化背景及二次源的来源方向以南部为主,分布较广,浓度梯度区分不明显,其原因一方面是受到南部整体气温较高的影响,二次物质生成较快,另一方面因为老化背景源经过了区域充分混合,分布均匀. 综合来看对北京市东部和南部人为源进行重点管控,提高对西部和西北部天然源的重视,并利用联防联控等手段降低京津冀中南部整个区域浓度水平是最终降低北京市 VOCs 的有效手段.

3 结论

(1)北京市城区夏季初始 $\varphi(\text{TVOCs})$ 为 $(30.0 \pm 11.5) \times 10^{-9}$,其中含氧 VOCs 和烷烃占比最高. 体积分数较高的物种主要是丙酮、乙烷、乙醛和丙烷等低碳物质. 光化学损耗比例较高的物种主要是 C_3 以上烯烃和三甲苯与苯乙炔等芳香烃.

(2)TVOCs 初始体积分数整体略呈单峰变化,在 11:00 左右达到峰值,下午略有降低. 与白天 VOCs 挥发性较强、工业生产活跃、上午机动车排放累积和午后扩散条件较好有关.

(3)对 OFP 贡献较大的物种主要是异戊二烯、乙醛、正丁醛和乙烯等物种,而对 SOA_p 贡献较大的物种主要是甲苯、异戊二烯、间/对-二甲苯和乙苯等物种,对相关物种进行重点管控可以有效降低 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 污染.

(4)老化背景及二次源(30%)对北京市 VOCs 贡献率最高,机动车源(25%)则是最主要的一次人为源,此外溶剂及燃油挥发源贡献率为 16%,燃烧源贡献率为 11%,工业过程源贡献率为 9%,天然源贡献率为 9%. 臭氧污染时老化背景及二次源、溶剂及燃油挥发源和天然源贡献率有所上升.

(5)影响北京市的人为源主要来自东部和南部区域,天然源则来自西部及西北部区域,进一步开展区域联防联控,降低整个区域 VOCs 排放是最终降低北京市 VOCs 的有效手段.

参考文献:

[1] Sponring A, Filipiak W, Ager C, *et al.* Analysis of volatile organic compounds (VOCs) in the headspace of NCI-H1666 lung cancer cells[J]. *Cancer Biomarkers*, 2010, **7**(3): 153-161.

[2] Bale A S, Meacham C A, Benignus V A, *et al.* Volatile organic compounds inhibit human and rat neuronal nicotinic acetylcholine

receptors expressed in *Xenopus* oocytes [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, **205**(1): 77-88.

- [3] Kuo Y M, Chiu C H, Yu H L. Influences of ambient air pollutants and meteorological conditions on ozone variations in Kaohsiung, Taiwan [J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2015, **29**(3): 1037-1050.
- [4] Wang S Y, Wu D W, Wang X M, *et al.* Relative contributions of secondary organic aerosol formation from toluene, xylenes, isoprene, and monoterpenes in Hong Kong and Guangzhou in the Pearl River Delta, China: an emission-based box modeling study [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(2): 507-519.
- [5] Smith M T, Zhang L. Biomarkers of leukemia risk: benzene as a model [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998, **106**(S4): 937-946.
- [6] 张利慧, 毋振海, 李斌, 等. 北京市城区春季大气挥发性有机物污染特征[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(3): 526-535.
- Zhang L H, Wu Z H, Li B, *et al.* Pollution characterizations of atmospheric volatile organic compounds in spring of Beijing urban area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(3): 526-535.
- [7] 程曦, 张利慧, 李红, 等. 首届“一带一路”会议期间北京市典型城区空气中 VOCs 的污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(9): 2839-2851.
- Cheng X, Zhang L H, Li H, *et al.* Atmospheric VOCs in a typical urban area of Beijing: Pollution characterization and health risk during the period of the first forum on the Belt and Road Initiatives [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(9): 2839-2851.
- [8] 胡君, 王淑兰, 吴亚君, 等. 北京怀柔 O_3 污染过程初始 VOCs 浓度特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(5): 766-775.
- Hu J, Wang S L, Wu Y J, *et al.* Characteristics and source analysis of initial mixing ratio of atmospheric VOCs during an ozone episode in Huairou, Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(5): 766-775.
- [9] 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 等. 天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5644-5655.
- Wang Y X, Liu B S, Wu J H, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment with temporal refinement for VOCs in Tianjin suburb in summer [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5644-5655.
- [10] 王文美, 高璟赞, 肖致美, 等. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3585-3594.
- Wang W M, Gao J Y, Xiao Z M, *et al.* Characteristics and sources of VOCs at different ozone concentration levels in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3585-3594.
- [11] 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 等. 天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 75-87.
- Luo R X, Liu B S, Liang D N, *et al.* Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin suburbs in summer [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 75-87.
- [12] 高璟赞, 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.
- [13] 张敬巧, 王宏亮, 方小云, 等. 廊坊开发区 8~9 月 O_3 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10):

- 4632-4640.
- Zhang J Q, Wang H L, Fang X Y, *et al.* Characteristics and source of VOCs during O₃ pollution between August to September, Langfang development zones [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4632-4640.
- [14] 张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- Zhang J Q, Wu Y J, Li H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in autumn in Langfang development zones [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- [15] 刘新军, 王淑娟, 刘程, 等. COVID-19 疫情期间雄安新区 VOCs 的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1268-1276.
- Liu X J, Wang S J, Liu C, *et al.* Characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of VOCs during the COVID-19 epidemic in Xiong'an [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1268-1276.
- [16] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- Wang C H, Chen J H, Han L, *et al.* Seasonal pollution characteristics and analysis of the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [17] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5316-5324.
- [18] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(4): 619-626.
- Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu city in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(4): 619-626.
- [19] 宋梦迪, 冯森, 李歆, 等. 成都市臭氧重污染成因与来源解析[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(3): 1057-1065.
- Song M D, Feng M, Li X, *et al.* Causes and sources of heavy ozone pollution in Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(3): 1057-1065.
- [20] 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 等. 2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- Qian J, Xu C X, Chen J H, *et al.* Chemical characteristics and contaminant sensitivity during the typical ozone pollution processes of Chengdu in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- [21] 王倩. 2019 年 5 月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2555-2564.
- Wang Q. Chemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Shanghai during an ozone and particulate pollution episode in May 2019 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2555-2564.
- [22] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou city [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [23] 周炎, 岳玎利, 张涛. 广州城区空气中 VOCs 变化特征及来源解析[A]. 2016 中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 海口: 中国环境科学学会, 2016.
- [24] 云龙, 李成柳, 张明棣, 等. 珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4191-4201.
- Yun L, Li C L, Zhang M D, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of atmospheric VOCs in the coastal background of the Pearl River Delta [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4191-4201.
- [25] 邓思欣, 刘永林, 司徒淑娉, 等. 珠三角产业重镇大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(7): 2993-3003.
- Deng S X, Liu Y L, Situ S P, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in an industrial town of Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(7): 2993-3003.
- [26] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2577-2585.
- Ren Y J, Ma S L, Wang S W, *et al.* Ambient VOCs characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of air pollution in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2577-2585.
- [27] 张栋, 于世杰, 王楠, 等. 郑州市冬季 VOCs 污染特征、来源及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(8): 2935-2943.
- Zhang D, Yu S J, Wang N, *et al.* Characteristics, sources and health risk assessment of ambient VOCs in winter of Zhengzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(8): 2935-2943.
- [28] 赵金帅, 于世杰, 王楠, 等. 郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4436-4445.
- Zhao J S, Yu S J, Wang N, *et al.* Evolution and evaluation of O₃ and VOCs in Zhengzhou during the national traditional games of ethnic minorities period [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4436-4445.
- [29] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- [30] 李陵, 李振亮, 张丹, 等. 重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3595-3603.
- Li L, Li Z L, Zhang D, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs during ozone pollution period in the main urban area of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3595-3603.
- [31] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- Jing S A, Gao Y Q, Shen J D, *et al.* Characteristics and reactivity of ambient VOCs in urban Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- [32] 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.
- [33] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV - gas phase reactions of organic halogen species [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(15): 4141-4496.
- [34] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [35] Carter W P L. Reactivity estimates for selected consumer product compounds [R]. California: Center for Environmental Research and Technology College of Engineering, 2008. 72-99.
- [36] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [37] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [38] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 969-975.
- Lv Z F, Hao J M, Duan J C, *et al.* Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(4): 969-975.
- [39] 贾晨辉. 中国西部兰州盆地非甲烷烃大气污染特征及其化学行为[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- Jia C H. Characteristics and chemical behaviors of atmospheric non-methane hydrocarbons in Lanzhou valley, western China[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [40] 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.
- [41] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- Zhang B T, An X X, Wang Q, *et al.* Temporal variation, spatial distribution, and reactivity characteristics of air VOCs in Beijing 2015[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- [42] 王红果, 孙永旺, 王芳, 等. 济源市疫情防控期间 VOCs 的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(3): 761-769.
- Wang H G, Sun Y W, Wang F, *et al.* Characteristics, ozone formation potential and source apportionment of VOCs during epidemic prevention in Jiyuan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(3): 761-769.
- [43] 林理量, 程勇, 曹礼明, 等. 深圳臭氧污染日的 VOCs 组成与来源特征[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(8): 3484-3492.
- Lin L L, Cheng Y, Cao L M, *et al.* The characterization and source apportionment of VOCs in Shenzhen during ozone polluted period[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(8): 3484-3492.
- [44] 孙露娜, 刘妍, 赵静波, 等. 天津隧道机动车 VOCs 污染特征与排放因子[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 104-113.
- Sun L N, Liu Y, Zhao J B, *et al.* Pollution characteristics and emission factors of VOCs from vehicle emissions in the Tianjin tunnel[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 104-113.
- [45] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- Cao M Y, Lin Y Q, 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.
- [46] 陈雪, 黄晓锋, 朱波, 等. 深圳市秋季 VOCs 空间分布特征与关键减排物种[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(9): 4069-4076.
- Chen X, Huang X F, Zhu B, *et al.* Spatial distribution characteristics of VOCs and key emission reduction species in autumn Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(9): 4069-4076.
- [47] 张子金, 林煜棋, 张煜炯, 等. 南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5673-5686.
- Zhang Z J, Lin Y Q, Zhang Y X, *et al.* Source analysis and health risk assessment of toxic volatile organic compounds in Nanjing in summer and winter [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5673-5686.
- [48] 刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 等. 基于隧道测试的机动车 VOCs 排放特征及源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 1777-1787.
- Liu X H, Zhu R C, Jin B Q, *et al.* Characteristics and source apportionment of vehicular VOCs emissions in a tunnel study [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 1777-1787.
- [49] 陈迎, 朱波, 黄沛荣, 等. 深圳市东部沿海地区大气挥发性有机物污染若干特征[J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(6): 295-305.
- Chen Y, Zhu B, Huang P R, *et al.* Characteristics for ambient volatile organic compounds in the eastern coastal area in Shenzhen, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(6): 295-305.
- [50] 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 等. 北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(9): 4484-4496.
- Meng X L, Sun Y, Liao T T, *et al.* Characteristic analysis and source apportionment of VOCs in urban areas of Beijing in summer [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(9): 4484-4496.
- [51] 张博韬, 景宽, 王琴, 等. 2018 年夏季某石化工业区 VOCs 浓度特征及活性物种[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(6): 1318-1327.
- Zhang B T, Jing K, Wang Q, *et al.* Characteristics of VOCs concentrations and active species in a petrochemical industrial area in the summer of 2018 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(6): 1318-1327.
- [52] 纪德钰. 大连地区夏季非甲烷烃(NMHC)特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3535-3543.
- Ji D Y. Characteristics and source analysis of non-methane hydrocarbons (NMHC) in Dalian [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3535-3543.
- [53] 胡崑, 王鸣, 郑军, 等. 基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响: 以南京市江北工业区为例[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 493-501.
- Hu K, Wang M, Zheng J, *et al.* Quantification of the influence of industrial emissions on volatile organic compounds (VOCs) using PMF model: a case study of Jiangbei industrial zone in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 493-501.

CONTENTS

Prediction of Autumn Ozone Concentration in the Pearl River Delta Based on Machine Learning	CHEN Zhen, LIU Run, LUO Zheng, <i>et al.</i> (1)
Remote Sensing Model for Estimating Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DAI Yuan-yuan, GONG Shao-qi, ZHANG Cun-jie, <i>et al.</i> (8)
Variation Characteristics of PM _{2.5} Pollution and Transport in Typical Transport Channel Cities in Winter	DAI Wu-jun, ZHOU Ying, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (23)
Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou	HE Bing, YANG Jie-ru, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (36)
Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in the Typical Urban Areas in Chongqing During Winter	PENG Chao, LI Zhen-liang, XIANG Ying, <i>et al.</i> (48)
Analysis of Influencing Factors of Ozone Pollution Difference Between Chengdu and Chongqing in August 2022	CHEN Mu-lan, LI Zhen-liang, PENG Chao, <i>et al.</i> (61)
Analysis of O ₃ Pollution Affected by a Succession of Three Landfall Typhoons in 2020 in Eastern China	HUA Cong, YOU Yuan, WANG Qian, <i>et al.</i> (71)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer	ZHANG Bo-tao, JING Kuan, WANG Qin, <i>et al.</i> (81)
Review of Comprehensive Evaluation System of Vehicle Pollution and Carbon Synergistic Reduction	FAN Zhao-yang, TONG Hui, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (93)
Study of Peak Carbon Emission of a City in Yangtze River Delta Based on LEAP Model	YANG Feng, ZHANG Gui-chi, SUN Ji, <i>et al.</i> (104)
Driving Forces and Mitigation Potential of CO ₂ Emissions for Ship Transportation in Guangdong Province, China	WENG Shu-juan, LIU Ying-ying, TANG Feng, <i>et al.</i> (115)
Carbon Emission Characteristics and Influencing Factors of Typical Processes in Drinking Water Treatment Plant	ZHANG Xiang-yu, HU Jian-kun, MA Kai, <i>et al.</i> (123)
Distribution Characteristics of Arsenic in Drinking Water in China and Its Health Risk Based on Disability-adjusted Life Years	DOU Dian-cheng, QI Rong, XIAO Shu-min, <i>et al.</i> (131)
Spatiotemporal Occurrence of Organophosphate Esters in the Surface Water and Sediment of Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	ZHANG Cheng-nuo, ZHONG Qin, LUAN Bo-wen, <i>et al.</i> (140)
Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment	ZHANG Kai-wen, ZHANG Hai-yan, KONG Cong, <i>et al.</i> (151)
Variation in Phosphorus Concentration and Flux at Zhutuo Section in the Yangtze River and Source Apportionment	LOU Bao-feng, XIE Wei-min, HUANG Bo, <i>et al.</i> (159)
“Load-Unload” Effect of Manganese Oxides on Phosphorus in Surface Water of the Pearl River Estuary	LI Rui, LIANG Zuo-bing, WU Qi-rui, <i>et al.</i> (173)
Factors Influencing the Variation in Phytoplankton Functional Groups in Fuchunjiang Reservoir	ZHANG Ping, WANG Wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (181)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City	CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, <i>et al.</i> (194)
Controlling Factors of Groundwater Salinization and Pollution in the Oasis Zone of the Cherchen River Basin of Xinjiang	LI Jun, OUYANG Hong-tao, ZHOU Jin-long (207)
Spatial-temporal Evolution of Ecosystem Health and Its Influencing Factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Kui-ming, WANG Xiao-yan, YAO Luo-lan (218)
Spatial and Temporal Evolution and Impact Factors Analysis of Ecosystem Service Value in the Liaohe River Delta over the Past 30 Years	WANG Geng, ZHANG Fu-rong (228)
Effects of Photovoltaic Power Station Construction on Terrestrial Environment: Retrospect and Prospect	TIAN Zheng-qing, ZHANG Yong, LIU Xiang, <i>et al.</i> (239)
Spatiotemporal Evolution and Quantitative Attribution Analysis of Vegetation NDVI in Greater Khingan Mountains Forest-Steppe Ecotone	SHI Song, LI Wen, QU Chen, <i>et al.</i> (248)
Spatio-temporal Variation in Net Primary Productivity of Different Vegetation Types and Its Influencing Factors Exploration in Southwest China	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, MENG Yu-chi, <i>et al.</i> (262)
Impacts of Extreme Climate Events at Different Altitudinal Gradients on Vegetation NPP in Songhua River Basin	CUI Song, JIA Zhao-yang, GUO Liang, <i>et al.</i> (275)
Spatial and Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Kunming City Based on InVEST and CA-Markov Model	Paruke Wusimanjiang, AI Dong, FANG Yi-shu, <i>et al.</i> (287)
Spatial-Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Jiuquan City Ecosystem Based on PLUS-InVEST Model	SHI Jing, SHI Pei-ji, WANG Zi-yang, <i>et al.</i> (300)
Soil Carbon Pool Allocation Dynamics During Soil Development in the Lower Yangtze River Alluvial Plain	HU Dan-yang, ZHANG Huan, SU Bao-wei, <i>et al.</i> (314)
Spatial Distribution Patterns of Soil Organic Carbon in Karst Forests of the Lijiang River Basin and Its Driving Factors	SHEN Kai-hui, WEI Shi-guang, LI Lin, <i>et al.</i> (323)
Effect of Land Use on the Stability of Soil Organic Carbon in a Karst Region	CHEN Jian-qi, JIA Ya-nan, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (335)
Spatial Distribution Characteristics of Soil Carbon and Nitrogen in Citrus Orchards on the Slope of Purple Soil Hilly Area	LI Zi-yang, CHEN Lu, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (343)
Effects of Experimental Nitrogen Deposition and Litter Manipulation on Soil Organic Components and Enzyme Activity of Latosol in Tropical Rubber Plantations	XUE Xin-xin, REN Chang-qi, LUO Xue-hua, <i>et al.</i> (354)
Analysis on Driving Factors, Reduction Potential, and Environmental Effect of Inorganic Fertilizer Input in Chongqing	LIANG Tao, ZHAO Jing-kun, LI Hong-mei, <i>et al.</i> (364)
Research Progress on Distribution, Transportation, and Control of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Chinese Soils	LIU Hao-ran, XING Jing-yi, REN Wen-jie (376)
Prediction of Spatial Distribution of Heavy Metals in Cultivated Soil Based on Multi-source Auxiliary Variables and Random Forest Model	XIE Xue-feng, GUO Wei-wei, PU Li-jie, <i>et al.</i> (386)
Health Risk Assessment and Priority Control Factors Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Based on Source-oriented	MA Jie, GE Miao, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (396)
Contamination Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in an Abandoned Pyrite Mining Area of Tongling City, China	LI Ru-zhong, LIU Yu-hao, HUANG Yan-huan, <i>et al.</i> (407)
Source Appointment and Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust in the Main District Bus Stops of Tianshui City	LI Chun-yan, WANG Xin-min, WANG Hai, <i>et al.</i> (417)
Response of Cadmium in Soil-rice to Different Conditioners Based on Field Trials	TANG Le-bin, LIU Xin-cai, SONG Bo, <i>et al.</i> (429)
Regulation Effects of Humus Active Components on Soil Cadmium Availability and Critical Threshold for Rice Safety	HU Xiu-zhi, SONG Yi, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (439)
Using Biochar and Iron-calcium Material to Remediate Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Arsenic	WU Qiu-chan, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (450)
Research Progress on Characteristics of Human Microplastic Pollution and Health Risks	MA Min-dong, ZHAO Yang-chen, ZHU Long, <i>et al.</i> (459)
Effects of Polystyrene Microplastics Combined with Cadmium Contamination on Soil Physicochemical Properties and Physiological Ecology of <i>Lactuca sativa</i>	NIU Jia-rui, ZOU Yong-jun, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (470)
Transcriptome Analysis of Plant Growth-promoting Bacteria Alleviating Microplastic and Heavy Metal Combined Pollution Stress in Sorghum	LIU Yong-qi, ZHAO Si-yu, REN Xue-min, <i>et al.</i> (480)
Effects of Microplastics on the Leaching of Nutrients and Cadmium from Soil	ZHAO Qun-fang, CHU Long-wei, DING Yuan-hong, <i>et al.</i> (489)
Effect of Microplastics and Phenanthrene on Soil Chemical Properties, Enzymatic Activities, and Microbial Communities	LIU Sha-sha, QIN Jian-qiao, WU Xian-ge (496)
Prediction of Soil Bacterial Community Structure and Function in Minqin Desert-oasis Ecotone Artificial <i>Haloxylon ammodendron</i> Forest	WANG An-lin, MA Rui, MA Yan-jun, <i>et al.</i> (508)
Response of Soil Fungal Community to Biochar Application Under Different Irrigation Water Salinity	ZHENG Zhi-yu, GUO Xiao-wen, MIN Wei (520)
Effects of Organic Fertilizer of Kitchen Waste on Soil Microbial Activity and Function	LIU Mei-ling, WANG Yi-min, JIN Wen-hao, <i>et al.</i> (530)
Response Characteristics of Soil Fungal Community Structure to Long-term Continuous Cropping of Pepper	CHEN Fen, YU Gao, WANG Xie-feng, <i>et al.</i> (543)
Effects of Foliar Application of Silicon Fertilizers on Phyllosphere Bacterial Community and Functional Genes of Paddy Irrigated with Reclaimed Water	LIANG Sheng-xian, LIU Chun-cheng, HU Chao, <i>et al.</i> (555)
Analysis of Bacterial Communities and Antibiotic Resistance Genes in the Aquaculture Area of Changli County	WANG Qiu-shui, CHENG Bo, LIU Yue, <i>et al.</i> (567)
High-throughput qPCR and Amplicon Sequencing as Complementary Methods for Profiling Antibiotic Resistance Genes in Urban Wetland Parks	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, PAN Ting, <i>et al.</i> (576)
Characteristics of Vertical Distribution and Environmental Factors of Antibiotics in Quaternary Sedimentary Column in Urban Areas	LIU Ke, TONG Lei, GAN Cui, <i>et al.</i> (584)
Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw	LIU Zong-tang, SUN Yu-feng, FEI Zheng-hao, <i>et al.</i> (594)
Comparison of Pb ²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO ₂ Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid	JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, <i>et al.</i> (606)