

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟

高爽¹, 伯鑫^{2,3*}, 马岩^{2,3}, 雷团团^{2,4}, 王刚⁵, 李时蓓^{2,3}, 陆朝阳¹, 毛娜⁶, 郝明亮⁷, 黄向峰⁸

(1. 南京大学环境规划设计研究院股份公司, 南京 210093; 2. 环境保护部环境工程评估中心, 北京 100012; 3. 环境保护部, 国家环境保护环境影响评价数值模拟重点实验室, 北京 100012; 4. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050000; 5. 三捷环境工程咨询(杭州)有限公司, 杭州 310012; 6. 沧州市环境保护科学研究院, 沧州 061000; 7. 河北正润环境科技有限公司, 石家庄 050000; 8. 中科弘清(北京)科技有限公司, 北京 100012)

摘要: 基于沧州市 2016 年排放清单筛选出 120 家重点企业, 采用重新编译代码后的 CALPUFF 空气质量模型, 模拟了 2017 年秋冬季不同程度污染天气下 120 家重点企业 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 及二次生成硫酸盐、硝酸盐、二次有机气溶胶(SOA) 的污染情况。结果表明, 120 家重点企业 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 秋冬季平均模拟浓度占平均观测浓度的比例分别为: 3.3%、5.7%、5.6% 和 2.9%; 一次排放的 PM_{10} 主要集中在沧州市西南部和东南部, 二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部; $PM_{2.5}$ 中 SOA 平均占比约为 27.3%, 重污染时段比例上升为 29.0%; $PM_{2.5}$ 中烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和多环芳烃(PAH)气溶胶占比分别为: 12.1%、6.0%、7.0% 和 2.2%。120 家重点企业精细化模拟结果显示, 重污染天气以上 120 家重点企业的 $PM_{2.5}$ 贡献浓度为 $3.02 \mu g \cdot m^{-3}$, 占沧州市“三年作战计划”要求 2018 年下降浓度 ($6.00 \mu g \cdot m^{-3}$) 的 50%; $PM_{2.5}$ 浓度贡献较大的企业包括某石油化工股份有限公司沧州分公司 ($0.41 \mu g \cdot m^{-3}$)、某碳素有限公司 ($0.29 \mu g \cdot m^{-3}$)、某石化股份有限公司聚海分公司 ($0.26 \mu g \cdot m^{-3}$)、沧州某肥业有限公司 ($0.23 \mu g \cdot m^{-3}$)、沧州某大化有限责任公司 ($0.19 \mu g \cdot m^{-3}$) 等, 主要位于新华区、沧县和渤海新区。本研究可为开展秋冬季每一家重点企业的错峰生产和应急减排提供科学依据。

关键词: CALPUFF 模型; SOA 化学转化机制; 挥发性有机物(VOCs); 排放清单; 精细化源解析

中图分类号: X131.1; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1575-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201809076

CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on $PM_{2.5}$ in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism

GAO Shuang¹, BO Xin^{2,3*}, MA Yan^{2,3}, LEI Tuan-tuan^{2,4}, WANG Gang⁵, LI Shi-bei^{2,3}, LU Zhao-yang¹, MAO Na⁶, HAO Ming-liang⁷, HUANG Xiang-feng⁸

(1. Academy of Environmental Planning & Design, Co., Ltd., Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Numerical Modeling for Environment Impact Assessment, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China; 4. School of Science and Technology of Environmental, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China; 5. Trinity Consultants China Office, Hangzhou 310012, China; 6. Cangzhou City Environmental Protection Science Research Institute, Cangzhou 061000, China; 7. Hebei Zhengrun Environmental Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China; 8. Hong Qing Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: 120 main industrial installations were screened based on the emissions inventory of 2016 in Cangzhou City, and the air pollution effect of $PM_{2.5}$, PM_{10} , SO_2 , NO_2 , sulfates, nitrates, and secondary organic aerosol (SOA) was simulated for 2017 autumn-winter season for different levels of pollution using the CALPUFF model after code recompilation. The results showed that the ratios of the modelled and measured concentrations of $PM_{2.5}$, PM_{10} , SO_2 , and NO_2 were 3.3%, 5.7%, 5.6%, and 2.9%, respectively. The areas most affected by pollution from primary PM_{10} were the southwest and southeast part of Cangzhou, while sulfate, nitrate, and SOA pollution mainly affected the southeast part. The proportion of SOA in the $PM_{2.5}$ was around 27.3%, and rose to 29.0% during heavily polluted periods. The aerosols of alkenes, toluene, xylene, and PAH in $PM_{2.5}$ accounted for 12.1%, 6.0%, 7.0%, and 2.2% of the total aerosols respectively. The result of the simulation of individual enterprises showed that their total contribution to $PM_{2.5}$ during heavily polluted periods was $3.02 \mu g \cdot m^{-3}$, accounting for 50% of the requirements in the “Three-year Plan” for Cangzhou City ($6.00 \mu g \cdot m^{-3}$). The top 5 contributors were ① Petrochemical industry in Cangzhou ($0.41 \mu g \cdot m^{-3}$), ② Carbon Co. Ltd. ($0.29 \mu g \cdot m^{-3}$), ③ Petrochemical industry in Juhai ($0.26 \mu g \cdot m^{-3}$), ④ Fertilizer Company ($0.23 \mu g \cdot m^{-3}$), ⑤ Dahua Co. Ltd. ($0.19 \mu g \cdot m^{-3}$).

收稿日期: 2018-09-09; 修订日期: 2018-10-22

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0209, DQGG0304); 国家重点研发计划项目(2016YFC0208101); 国家自然科学基金项目(71673107)

作者简介: 高爽(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治和源解析, E-mail: 1548148844@qq.com

* 通信作者, E-mail: 188672200@qq.com

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). These industrial installations were mainly located in Xinhua District, Cangxian, and Bohai New District. This research can provide a scientific ground for production restrictions and limitations and emissions reduction of each industry during heavily polluted periods.

Key words: CALPUFF model; SOA transformation mechanism; volatile organic compounds (VOCs); emission inventory; refined source apportionment

河北省沧州市常住人口 779 万人, 总面积 1.4 万 km^2 , 城中心面积占 1.4%. 2017 年人均 GDP 近 5 万元. 沧州市主要行业为铸造、石化、医药等, 城区内工业企业数量约为 300 个, 其中 VOCs 排放占比达到 11%. 随着工业快速发展, 沧州大气环境污染问题日益受到关注. 根据环境质量公报^[1], 2017 年沧州市环境空气质量综合指数为 6.89, 在全国 74 城市排名 64; 2017 年全市 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度为 $66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 按照“三年作战计划”要求, 到 2018 年沧州市全市 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度需下降 9%, 达到 $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 组分包括一次排放和二次转化, 二次转化过程又包括二次无机和有机转化^[2,3]. 二次无机盐 (SNA) SO_4^{2-} 、 NO_3^- , 主要来自于前体物 SO_2 和 NO_x 的氧化过程, 二次有机气溶胶 (SOA) 主要来自挥发性有机物 (VOCs) 转化, 有研究表明 SOA、SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 粒子贡献不可忽视^[4~8]. 目前, 沧州市大气污染源研究主要集中在污染观测、气象条件分析等方面^[9,10], 段菁春等^[11] 基于城区和郊区样品采集分析数据, 对沧州市春季非甲烷总烃分布特征开展了研究, 但涉及企业数量很少, 也未按区县分析; 任妙春等^[12] 研究了沧州冬季重污染过程气象变化, 但未深入开展重污染天气来源解析. 沧州市 $\text{PM}_{2.5}$ 组分和数值模型模拟研究较少, 缺少重点工业企业对当地空气质量贡献研究报告. 城市空气污染治理亟须解决“一刀切”问题, 因此, 深入开展 $\text{PM}_{2.5}$ 精细化模拟、重污染天气来源分析是大气污染科学管控和重污染天气应急等工作的关键步骤.

国内外研究者采用 CALPUFF 模型开展了城市尺度、中小尺度范围大气污染研究. 如 Lee 等^[13] 采用 CALPUFF 模拟了冬夏季 SO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度分布, 并对模型结果可靠性进行了分析; Holnicki 等^[14] 用 CALPUFF 模拟城市主要污染物浓度分布, 结合排放和观测数据分析城市大气环境状况; Ghannam 等^[15] 应用 CALPUFF 模拟了沿海城市大气污染物浓度分布, 分析了不同排放情景下差异; 孙博飞等^[16] 利用 CALPUFF 模型研究了钢铁烧结机烟气排放二噁英对土壤污染的影响; 伯鑫等^[17] 采用 CALPUFF 模拟了 2011 年京津冀火电企业排放对大气环境的影响. 但上述研究均未考虑 VOCs 二次化学转换对

$\text{PM}_{2.5}$ 的贡献, 目前国内外 CALPUFF 模型研究中鲜有考虑 SOA 化学转化机制的应用^[13~18].

针对现存问题, 本研究重新编译了 CALPUFF 代码, 突破了模拟污染物因子数量的局限性, 开展了考虑 SOA 化学转化机制的秋冬季 120 家重点企业大气污染模拟研究, 避免大多数研究因缺失 SOA 贡献而导致 $\text{PM}_{2.5}$ 模拟浓度不准确的问题. 此外, 本研究模拟了每个企业在不同污染天气下对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献浓度, 开展了重污染天气下精细化来源解析, 以期为沧州市实现 $\text{PM}_{2.5}$ 下降、完成“三年作战计划”目标要求、精准治霾等工作提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

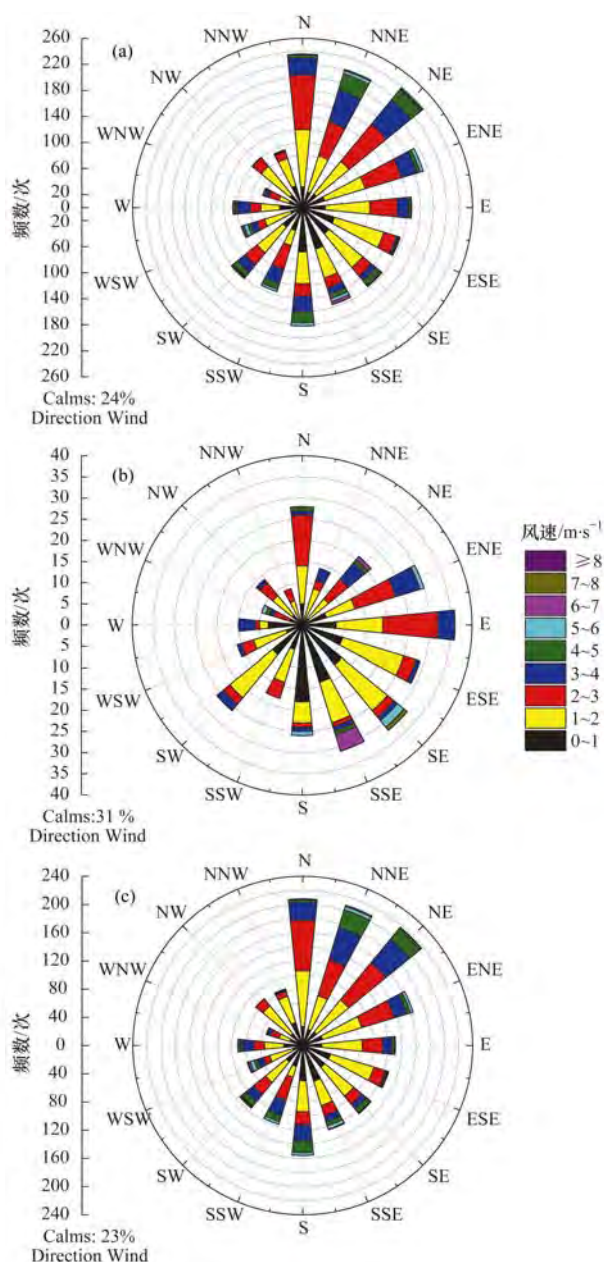
研究区域为河北省沧州市. 沧州市设有 2 个区, 辖 4 市、10 县及 3 个开发区, 主城区包含运河区和新华区, 主城区内设有 3 个国控站点 (图 1). 沧州市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现“西高东低”的空间分布特征, 工业企业数量超过 7 000 个, 重点行业有非金属制造业、黑色金属冶炼压延加工业、石化行业等. 国控站点附近也聚集着部分石化、橡塑、专用制品企业, 对沧州市全年空气质量, 尤其是采暖季影响显著.

2017 年秋冬季平均、重污染天气和非重污染天气时段风速风向情况如图 2 所示. 秋冬季平均风向以北风、东北风和西南风为主导. 重污染天气时平均风速有所下降, 小风静稳频次增多. 与非重污染时段相比, 重污染过程受东风、东南和西南风影响



图 1 研究对象示意

Fig. 1 Map of Cangzhou City



(a) 秋冬季平均天气; (b) 重污染天气; (c) 非重污染天气

图2 2017年不同天气条件下风玫瑰图

Fig. 2 Wind rose map under different weather conditions in 2017

明显升高。

1.2 重点工业企业筛选方法

基于沧州市“自下而上”建立的2016年排放清单,工业源中排放量较大的行业有铸造、化工、火电等^[19],约占清单总排量的50%。本研究对2016工业企业排放量排序,首先筛选出污染物排放总量较大的重点企业;第二,在重点企业中根据SO₂、NO_x、颗粒物和VOCs排放量进行分类排序,筛选出特征污染物排放量较大的企业;第三,城区内的重点排污企业按排放量排序,筛选出城区排放量较大的企业。综合上述三个方面,筛选出沧州市120家重点企业。

2 基于 RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 机制的 CALPUFF 模型研究方法

CALPUFF模型为三维非稳态拉格朗日扩散模型,模型包括CALMET、CALPUFF、CALPOST等模块。CALMET是三维气象模块,含有海风程序用来模拟沿海城市的海陆风影响;CALPUFF为污染预测模块,能模拟非稳态情况(静小风、熏烟、环流、海岸效应等),模拟范围从几十米到几百公里中等尺度,其基本公式可参见文献[20~23];CALPOST为后处理模块。CALPUFF已广泛应用到区域大气污染研究、环评等工作,模型结果验证良好^[24~27]。

本研究采用了CALPUFF 6.42版本对2017年秋冬季沧州市120家重点企业的污染情况进行模拟,坐标系为通用横墨卡托坐标系(50, UTM),地形资料为来自美国地质勘探局(USGS, 90 m),土地利用类型数据精度为30 m^[28],地面气象数据来自沧州市气象站实测数据,高空探测资料和降水资料来自气象模式WRF,并通过CALWRF转换程序转换WRF模式的输出结果,用于运行CALMET模式生成三维逐时气象场。CALMET模块中垂直方向包含10层,顶层高度分别为20、40、80、160、320、640、1 200、2 000、3 000和4 000 m,水平网格分辨率为3 km,东西向85个格,南北向80个格点。

CALPUFF模型包括5种化学反应机制:①MESOPUFF II;②RIVAD;③RIVAD + ISORROPIA;④SOA;⑤RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA。5种机制输入、输出参数比较见表1。前3种化学机制用于计算无机气溶胶的生成,第4种用于计算有机气溶胶的生成,RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA可同时考虑无机和有机气溶胶的化学转化。由于我国城市PM_{2.5}中二次粒子贡献占重要地位^[29],VOCs是PM_{2.5}生成的重要前体物,根据光化学反应活性不同,VOCs不同组分在大气中发生一系列光化学反应,与硫酸盐、硝酸盐共同形成二次粒子,因此本研究采用了RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA机制,在考虑SO₂向硫酸盐、NO/NO₂向硝酸盐的转化基础上,增加一次有机碳POC、4种VOCs组分及其转化产物^[30]。本研究将VOCs排放量分担到4种VOCs组分(甲苯、二甲苯、长链烷烃和多环芳烃),建立了沧州重点企业VOCs成分谱,同时考虑SNA和SOA的化学转化,在国内外中尺度模拟中鲜有使用。沧州市重点企业VOCs排放量较大,SOA对PM_{2.5}贡献不容忽视,因此选用该机制十分有必要。

表 1 CALPUFF 模型常用气溶胶化学机制输入、输出参数比较¹⁾

Table 1 Comparison of the input and output parameters of 5 aerosol chemism in the CALPUFF model

气溶胶化学机制	输入参数	输出参数
MESOPUFF II	PM _{2.5} 、SO ₂ 、NO _x	硫酸盐、硝酸盐、PM _{2.5}
RIVAD	PM _{2.5} 、SO ₂ 、NO、NO ₂	硫酸盐、硝酸盐、PM _{2.5}
RIVAD + ISORROPIA	PM _{2.5} 、SO ₂ 、NO、NO ₂	硫酸盐、硝酸盐、PM _{2.5}
SOA	PM _{2.5} 、甲苯、二甲苯、A-萜烯、B-萜烯	甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶、A-萜烯气溶胶、B-萜烯气溶胶、PM _{2.5}
RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA	PM _{2.5} 、SO ₂ 、NO、NO ₂ 、甲苯、二甲苯、烷烃、多环芳烃(PAH)、萜烯、POC	硫酸盐、硝酸盐、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶、烷烃气溶胶、PAH 气溶胶、萜烯气溶胶、POC 气溶胶、PM _{2.5}

1) 本研究主要讨论工业源, 因萜烯主要来自天然源排放, 故 RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 机制中未输入萜烯数据

3 结果与讨论

3.1 120 家重点企业污染物排放情况

图 3 给出了沧州市 120 家重点企业各区县的数量和常规污染物排放量分布, 图 4 是常规污染物排放量的空间分布. 120 家重点企业 SO₂、NO_x、PM_{2.5}、PM₁₀ 和 VOCs 的年排放量分别为: 2.1、2.4、1.2、3.2 和 2.3 万 t, 由图 4 可知, SO₂ 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、西南部的东光县等; NO_x 排放量较大的企业主

要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、西北部的任丘市等; PM_{2.5}、PM₁₀ 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、西部的沧县、西南部的东光县等; VOCs 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、东南部的盐山县等. 主城区企业的 VOCs 排放量占 120 家企业的 11% 以上, 其他污染物占比在 5% 以下, 说明沧州城区内重点企业以 VOCs 污染为主; 渤海新区 SO₂ 和 NO_x 排放量占 120 家企业的 60% 以上, 主要和渤海新区里有三家大型煤化工企业有关.

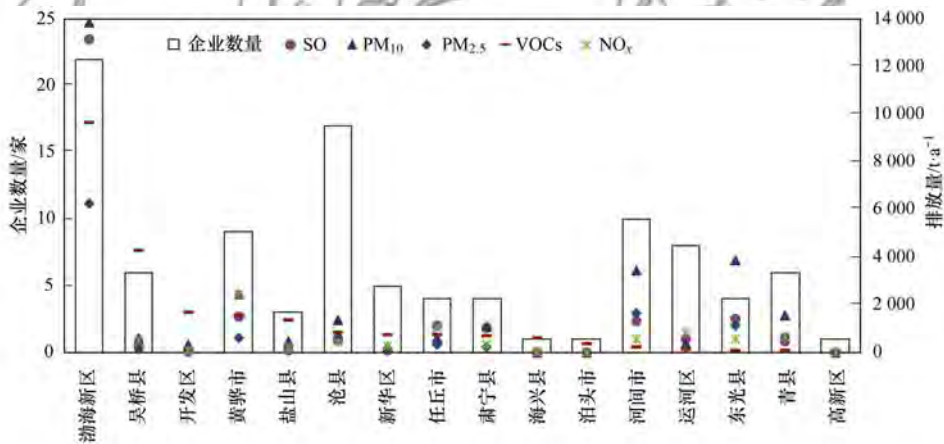


图 3 沧州市 120 家重点企业区县数量和排放量分布

Fig. 3 Emissions and the district distribution of the 120 main industrial installations in Cangzhou City

3.2 120 家重点企业排放贡献模拟研究

3.2.1 模拟浓度与观测浓度对比

考虑 SOA 化学转化机制的 CALPUFF 模拟浓度与观测浓度对比见表 2, 可以看出, 120 家重点企业秋冬季 PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂ 和 NO₂ 平均模拟浓度分别占秋冬季平均观测浓度的 5.7%、3.3%、5.6% 和 2.9%. 其中 PM_{2.5} 平均贡献了 2.30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 因此研究这 120 家企业污染贡献和实施有效减排与管控对实现 PM_{2.5} 浓度的下降(要求 2018 年沧州市平均下降 6.00 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)具有重要意义.

3.2.2 排放贡献模拟空间分布

研究区域内 PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂、SOA、硫酸盐和硝酸盐的秋冬季平均质量浓度分布见图 5,

表 2 120 家重点企业污染模拟浓度结果与观测浓度对比

Table 2 Comparison of the simulation results and measured concentrations for the 120 main industries

污染物	秋冬季模拟浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	秋冬季观测浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/%
PM ₁₀	6.37	110.54	5.7
PM _{2.5}	2.30	68.37	3.3
SO ₂	1.64	28.50	5.6
NO ₂	1.62	56.57	2.9

120 家重点企业对 PM₁₀ 贡献主要在沧州市西南部, 以泊头、献县部分区域为主, 高值浓度超过 154.00 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐贡献主要在沧州市东南部, 其中 SOA 高值浓度出现在东南部的海兴县部分区域, 高值浓度超过 0.03

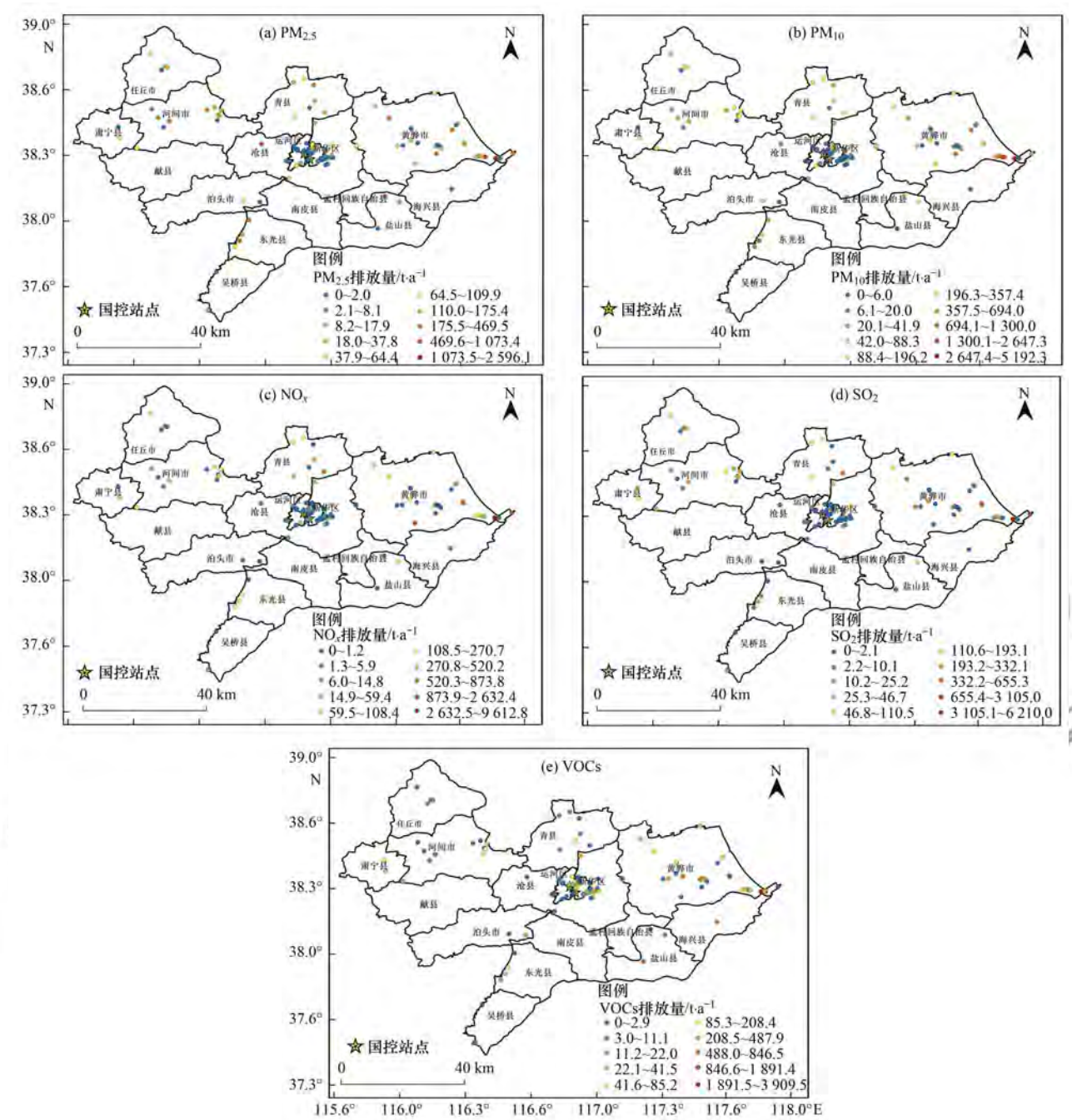


图4 沧州市120家重点企业污染物排放量空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of the pollutant emission of the 120 main industrial installations in Cangzhou City

$\mu g \cdot m^{-3}$; 硫酸盐高值浓度出现在主城区、沧县、孟村县、盐山县和南皮县部分区域, 高值浓度超过 $0.05 \mu g \cdot m^{-3}$; 硝酸盐高值浓度出现在沧县、孟村县、盐山县、南皮县和海兴县部分区域, 高值浓度超过 $0.52 \mu g \cdot m^{-3}$. 由于 $PM_{2.5}$ 受一次排放和二次转化共同影响, 因此 $PM_{2.5}$ 在西南和东南部均有浓度高值出现, 在献县、泊头和孟村县部分区域高值浓度可达到 $45.00 \mu g \cdot m^{-3}$ 以上. 可以看出, 一次排放的 PM_{10} 主要集中在沧州市西南部和东南部, 二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部.

3.2.3 考虑 SOA 化学转化的 $PM_{2.5}$ 组分特征

图6给出了120家重点企业模拟的 $PM_{2.5}$ 组分占比, 可以看出一次排放贡献最高, 占比59.4%, 项目团队的CMB源解析结果显示一次排放占比51%, 与本研究结果较为相符. 秋冬季SOA占 $PM_{2.5}$ 浓度的27.3%, SOA贡献比例约是二次无机气溶胶的2倍, 表明二次有机气溶胶对国控点 $PM_{2.5}$ 浓度贡献不可忽视, 考虑SOA化学转化机制的CALPUFF模拟提高了 $PM_{2.5}$ 模拟结果的准确性 (相比于不考虑SOA化学转化的污染模拟, 本研究 $PM_{2.5}$ 模拟浓度提高1/4).

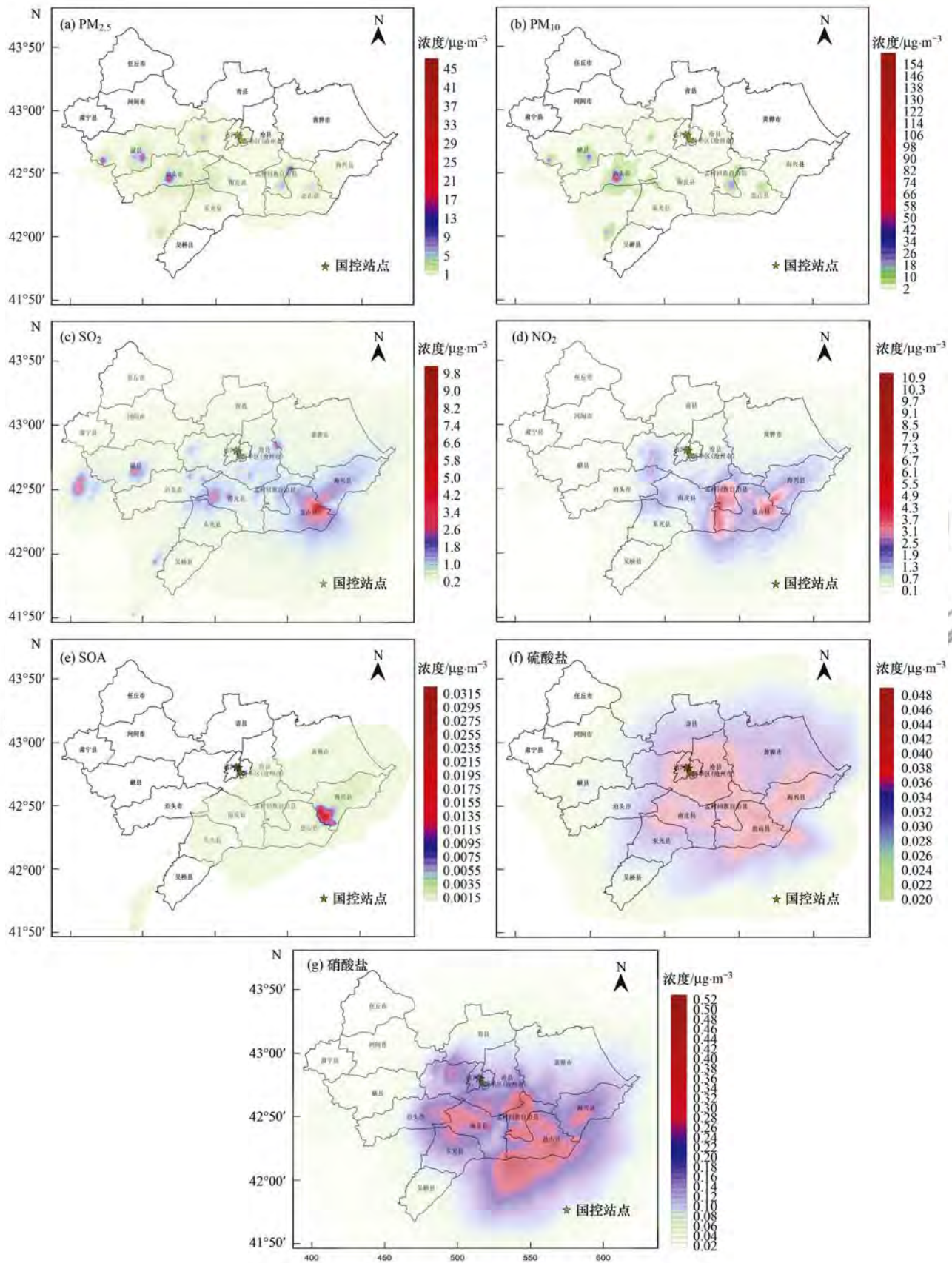


图5 秋冬季 120 家重点企业排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、SOA、硫酸盐和硝酸盐平均浓度分布

Fig. 5 Distribution of average concentration of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , SO_2 , NO_2 , SOA, sulfate, and nitrate from the 120 main industrial installations in the autumn-winter season

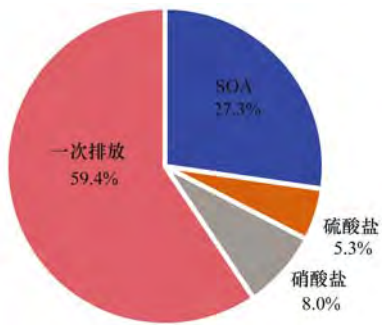


图 6 120 家重点企业秋冬季模拟 $\text{PM}_{2.5}$ 组分占比

Fig. 6 Proportions of the $\text{PM}_{2.5}$ components for the 120 main industrial installations in the autumn-winter season

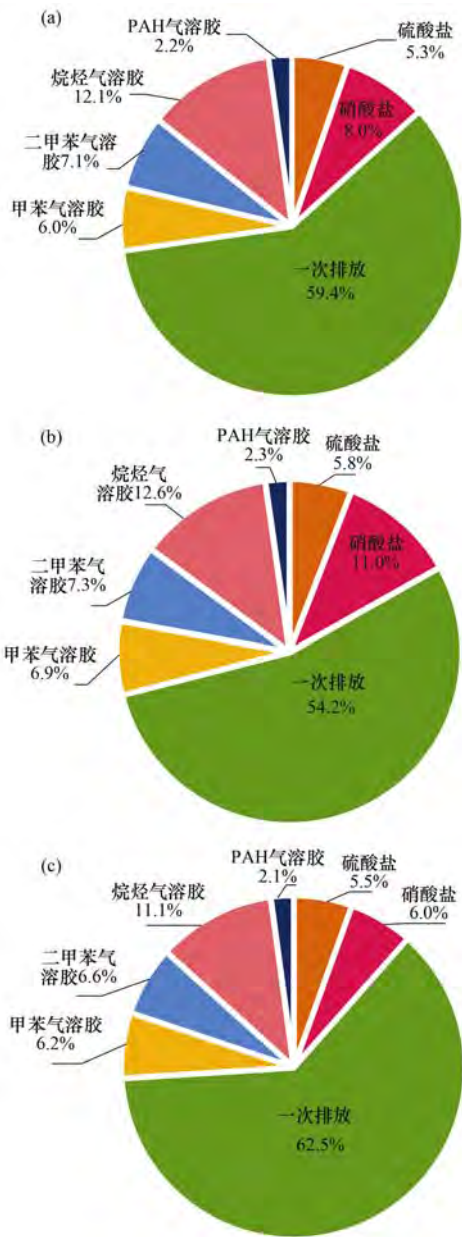
根据 AQI 指数对秋冬季重污染天气和非重污染天气分别开展模拟研究， $\text{PM}_{2.5}$ 组分占比情况如图 7 所示。不同程度污染天气下硫酸盐比例基本不变，硝酸盐、SOA 比例随着污染程度加重而增加，一次排放比例随着污染程度加重而降低，说明重污染天气发生时，SOA 和硝酸盐的贡献共同促进了 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的增加，一次排放贡献相对减小，与文献 [31] 研究结果有相似性。

进一步分析 SOA 组分可知，烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和 PAH 气溶胶占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比例分别为：12.1%、6.0%、7.0% 和 2.2%；4 种气溶胶占比在不同程度污染天气下变化不大。芳烃气溶胶在 SOA 中占比最高，表明重污染天气时 $\text{PM}_{2.5}$ 受 SOA，尤其是芳烃气溶胶转化影响较大。

3.3 不同程度污染天气下精细化模拟和来源解析

通过每一家重点企业在不同程度污染天气下的模拟，开展不同程度污染天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 的精细化来源解析研究。图 8 是秋冬季平均、重污染天气和非重污染天气这 3 种情况下各企业贡献浓度的空间分布。从图中可以看出，重污染天气发生时，城区重点企业贡献升高， $\text{PM}_{2.5}$ 贡献浓度上升 10%，由于城区 VOCs 排放较高（占比超过 11%），重污染天气发生时二次有机气溶胶转化的贡献促进了 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的增加，与重污染天气 $\text{PM}_{2.5}$ 组分的相关研究具有一致性^[32~36]。重污染天气时沧州市东部、西南部和东南部重点企业的贡献增大，说明重污染时段引起 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度上升的主要工业源可能来自站点东部、西南部和东南部，模拟结果与风向分析较为一致。

表 3 是不同污染天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度贡献排名前 15 的企业和每家企业 $\text{PM}_{2.5}$ 的模拟浓度。重污染天气时段 120 家重点企业的 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献浓度为 $3.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，城区企业 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度上升了 $1.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $\text{PM}_{2.5}$ 浓度贡献较大的企业包括某石油化工股份有



(a) 秋冬季平均天气；(b) 重污染天气；(c) 非重污染天气

图 7 不同程度污染天气下模拟 $\text{PM}_{2.5}$ 组分变化

Fig. 7 Variation of the $\text{PM}_{2.5}$ components for different levels of pollution

限公司沧州分公司 ($0.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、某碳素有限公司 ($0.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、某石化股份有限公司聚海分公司 ($0.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、沧州某肥业有限公司 ($0.23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、沧州某大化有限责任公司 ($0.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 等，主要位于新华区、沧县和渤海新区。根据“三年作战计划”要求，2018 年 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度下降 $6.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，120 家重点企业重污染天气贡献的浓度已占其 50%，切实管控重点企业、有效开展秋冬季错峰生产和应急减排对完成“三年作战计划”具有关键作用。本研究中对每家企业的污染模拟可为开展秋冬季错峰生产和应急减排提供科学依据。

表 3 CALPUFF 模拟不同污染程度下贡献前 15 大企业

Table 3 Top 15 industrial installations for different levels of pollution according to the CALPUFF model

序号	秋冬季平均			重污染天气			非重污染天气		
	重点企业	区县	PM _{2.5} 贡献浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	重点企业	区县	PM _{2.5} 贡献浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	重点企业	区县	PM _{2.5} 贡献浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
1	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.26	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.41	某碳素有限公司	沧县	0.26
2	某碳素有限公司	沧县	0.25	某碳素有限公司	沧县	0.29	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.24
3	沧州某肥业有限公司	沧县	0.23	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.26	沧州某肥业有限公司	沧县	0.24
4	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.21	沧州某肥业有限公司	沧县	0.23	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.22
5	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.20	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.19	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.21
6	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.11	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.19	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.10
7	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.08	沧州某装备制造材料有限公司	渤海新区	0.09	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.09
8	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.07	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.09	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.07
9	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.07	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.08	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.06
10	黄骅某五金制品有限公司	黄骅市	0.05	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.07	黄骅某五金制品有限公司	黄骅市	0.06
11	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.05	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.06	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.05
12	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.04	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.06	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.04
13	河北省某化工有限责任公司	东光县	0.04	沧州开发区某铸件厂	运河区	0.04	河北省某化工有限责任公司	东光县	0.04
14	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.04	沧州某建材集团有限公司	运河区	0.04	河北某药业股份有限公司	运河区	0.04
15	沧州某建材集团有限公司	运河区	0.03	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.04	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.03

3.4 模拟的不确定性分析

图 9 显示了研究时段观测浓度与模拟浓度的时间序列. 观测浓度与模拟浓度的时间序列变化较为一致, 部分时间段(如 12 月 28~30 日这 3 d 的重度污染期间)观测和模拟浓度的变化趋势更为接近; 而部分时段观测和模拟浓度的变化有一定差异, 本研究模拟的不确定性主要体现在以下 3 点: ①排放源的不确定性. 工业企业的产能产量、原辅料类型受一定的市场因素影响, 可能导致排放源强有所波动; ②缺乏外来传输模拟. 根据项目团队的研究成果, 沧州市 2017 年 PM_{2.5}来源解析的外来传输源占比超过 35%, 本研究中未考虑此部分; ③未考虑其他本地源排放. 沧州市 2016 年排放清单中的工业企业数量超过 7 000 多家, 除此之外, 交通源、燃烧源、扬尘源等重点排放源并未纳入模型计算. 因此观测浓度除受 120 家重点企业污染影响外, 还受其他多种因素的共同影响.

4 结论

(1) 本研究选取的 120 家重点企业排放量分布

能较为准确地反映区域总体排放特征. 主城区企业 VOCs 排放量占 120 家企业的 11% 以上, 沧州城区内重点企业以 VOCs 污染为主.

(2) 120 家重点企业秋冬季 PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂ 和 NO₂ 污染模拟浓度分别占秋冬季平均观测浓度的 5.7%、3.3%、5.6% 和 2.9%. 其中 PM_{2.5} 平均模拟浓度为 2.30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 秋冬季污染减排空间较大. 120 家重点企业一次排放的 PM₁₀ 主要集中在沧州市西南部和东南部, 二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部.

(3) 120 家重点企业秋冬季一次排放、SOA、硫酸盐、硝酸盐占 PM_{2.5} 模拟浓度的比例分别为 59.4%、27.3%、5.3% 和 8.0%, 考虑 SOA 化学转化的 PM_{2.5} 模拟浓度提高了约 1/4. SOA 中烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和 PAH 气溶胶贡献分别为 12.1%、6.0%、7.0% 和 2.2%, 芳烃气溶胶在 SOA 中占比最高.

(4) 120 家重点企业精细化模拟结果显示, 重污染天气以上 120 家重点企业的 PM_{2.5} 贡献浓度为 3.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占沧州市“三年作战计划”要求 2018

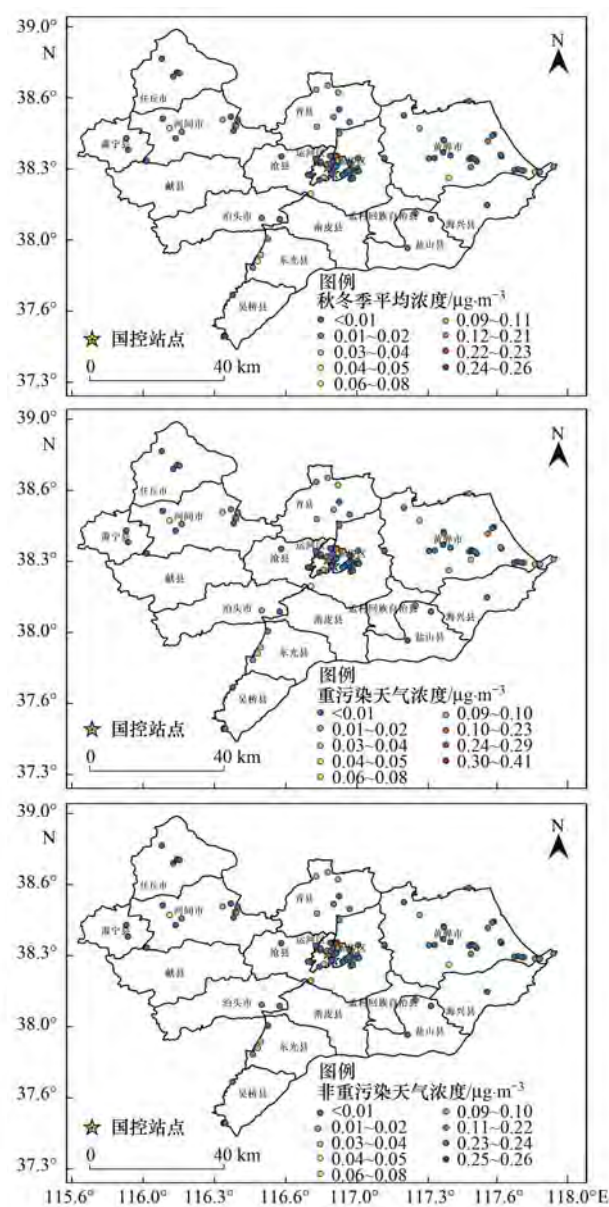


图8 不同程度污染天气下120家重点企业PM_{2.5}浓度贡献分布

Fig. 8 Distribution of PM_{2.5} concentration for the 120 main industrial installations under different levels of pollution

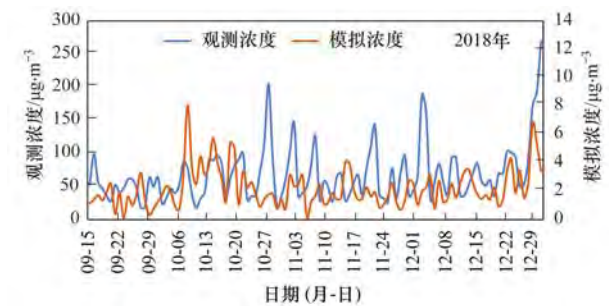


图9 秋冬季120家重点企业PM_{2.5}模拟浓度和观测浓度时间序列

Fig. 9 Time series of the modeled and measured PM_{2.5} concentrations of the 120 main industrial installations during the autumn-winter season

年下降浓度($6.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的50%. PM_{2.5}浓度贡献

较大的企业包括某石油化工股份有限公司沧州分公司($0.41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、某碳素有限公司($0.29\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、某石化股份有限公司聚海分公司($0.26\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、沧州某肥业有限公司($0.23\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、沧州某大化有限责任公司($0.19\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)等, 主要位于新华区、沧县和渤海新区. 切实管控重污染天气下每家企业、有效开展秋冬季错峰生产和应急减排措施对完成“三年作战计划”具有关键作用. 本研究中对每家企业的污染模拟可为开展秋冬季错峰生产和应急减排提供科学依据.

致谢:感谢沧州市环境保护局给予本文的帮助.

参考文献:

[1] 环境保护部. 环境保护部通报2017年12月和1-12月重点区域和74个城市空气质量状况[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201801/t20180118_429903.htm, 2018-01-18.

[2] Bressi M, Sciare J, Gheris V, *et al.* Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(16): 8813-8839.

[3] Waked A, Favez O, Alleman L Y, *et al.* Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(7): 3325-3346.

[4] Zhao M F, Qiao T, Huang Z S, *et al.* Comparison of ionic and carbonaceous compositions of PM_{2.5} in 2009 and 2012 in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **536**: 695-703.

[5] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.

Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmosphere environmental chemistry* (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.

[6] Liu T Y, Li Z J, Chan M N, *et al.* Formation of secondary organic aerosols from gas-phase emissions of heated cooking oils [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(12): 7333-7344.

[7] Tuet W Y, Chen Y L, Fok S, *et al.* Inflammatory responses to secondary organic aerosols (SOA) generated from biogenic and anthropogenic precursors [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 11423-11440.

[8] 陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 163-172.

Chen W T, Shao M, Yuan B, *et al.* Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(1): 163-172.

[9] 王永宏, 胡波, 王跃思, 等. 沧州市大气污染特征观测研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3705-3711.

Wang Y H, Hu B, Wang Y S, *et al.* Characteristics of atmospheric pollutants in Cangzhou [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3705-3711.

[10] 叶霞, 王剑, 刘伟, 等. 沧州市郊大气PM₁₀浓度变化特征分析[J]. *环境化学*, 2013, **32**(8): 1588-1589.

[11] 段青春, 周雪明, 张鹤丰, 等. 沧州市春季NMHCs空间分布特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 1769-1774.

- Duan J C, Zhou X M, Zhang H F, *et al.* Spatial distribution characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 1769-1774.
- [12] 任妙春, 宋博, 王琼. 沧州市冬季一次大范围强浓雾天气过程分析[A]. 见: 第31届中国气象学会年会S11 第三届城市气象论坛——城市与环境气象[C]. 北京: 中国气象学会, 2014.
- [13] Lee H D, Yoo J W, Kang M K, *et al.* Evaluation of concentrations and source contribution of PM₁₀ and SO₂ emitted from industrial complexes in Ulsan, Korea; Interfacing of the WRF-CALPUFF modeling tools [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, **5**(4): 664-676.
- [14] Holnicki P, Kałusko A, Trapp W. An urban scale application and validation of the CALPUFF model[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, **7**(3): 393-402.
- [15] Ghannam K, El-Fadel M. Emissions characterization and regulatory compliance at an industrial complex; An integrated MM5/CALPUFF approach [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **69**: 156-169.
- [16] 孙博飞, 伯鑫, 张尚宣, 等. 钢厂烧结机烟气排放对土壤二噁英浓度的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(11): 4222-4229.
- Sun B F, Bo X, Zhang S X, *et al.* Effect of exhaust gas from sintering machines on the concentration of dioxin in soil around a steel plant[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(11): 4222-4229.
- [17] 伯鑫, 王刚, 温柔, 等. 京津冀地区火电企业的大气污染影响[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 364-373.
- Bo X, Wang G, Wen R, *et al.* Air pollution effect of the thermal power plants in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 364-373.
- [18] 陈金胜, 伯鑫, 徐君妃, 等. 我国环境影响评价 VOCs 模拟研究进展[J]. *环境工程*, 2018, **36**(3): 143-147.
- Chen J S, Bo X, Xu J F, *et al.* Research progress on VOCs simulation in environmental impact assessment in China [J]. *Environmental Engineering*, 2018, **36**(3): 143-147.
- [19] 崔建升, 屈加豹, 伯鑫, 等. 基于在线监测的2015年中国火电排放清单[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(6): 2062-2074.
- Cui J S, Qu J B, Bo X, *et al.* High resolution power emission inventory for China based on CEMS in 2015 [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(6): 2062-2074.
- [20] Cui H L, Yao R T, Xu X J, *et al.* A tracer experiment study to evaluate the CALPUFF real time application in a near-field complex terrain setting[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(39): 7525-7532.
- [21] 伯鑫. CALPUFF 模型技术方法与应用[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [22] 伯鑫, 丁峰, 徐鹤, 等. 大气扩散 CALPUFF 模型技术综述[J]. *环境监测管理与技术*, 2009, **21**(3): 9-13, 47.
- Bo X, Ding F, Xu H, *et al.* Review of atmospheric diffusion spersion model CALPUFF technology [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2009, **21**(3): 9-13, 47.
- [23] 伯鑫, 马继, 李时蓓, 等. CALPUFF 大气模型多线程计算及业务系统[A]. 2016 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷)[C]. 海口: 中国环境科学学会, 2016.
- [24] Tartakovsky D, Broday D M, Stern E. Evaluation of AERMOD and CALPUFF for predicting ambient concentrations of total suspended particulate matter (TSP) emissions from a quarry in complex terrain[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **179**: 138-145.
- [25] Rood A S. Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the Winter Validation Tracer Study dataset [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 707-720.
- [26] Macintosh D L, Stewart J H, Myatt T A, *et al.* Use of CALPUFF for exposure assessment in a near-field, complex terrain setting [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(2): 262-270.
- [27] 王刚, 吴成志. 美国大气许可中 PM_{2.5} 评估方法及对中国的启示[J]. *环境影响评价*, 2015, **37**(6): 48-51, 78.
- Wang G, Wu C Z. Overview of PM_{2.5} assessment methods in US air permitting and reference to China thereof[J]. *Environmental Impact Assessment*, 2015, **37**(6): 48-51, 78.
- [28] 伯鑫, 王刚, 田军, 等. AERMOD 模型地表参数标准化集成系统研究[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(9): 2570-2575.
- Bo X, Wang G, Tian J, *et al.* Standard systems of surface parameters in AERMOD [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(9): 2570-2575.
- [29] 田湓. 京津冀地区霾污染过程大气 PM_{2.5} 及前体物变化特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Tian M. Characteristics of PM_{2.5} and its precursor pollutants during haze in Beijing-Tianjin-Hebei region [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [30] 伯鑫, 吴忠祥, 王刚, 等. CALPUFF 模式的标准化应用技术研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(120): 530-534.
- [31] 魏俊龙. 石家庄霾污染过程大气颗粒物化学组分分析及来源解析[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Guo J L. Study of chemical composition features and sources apportionment of atmospheric particulate matter during haze in Shijiazhuang [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [32] 杨孝文, 周颖, 程水源, 等. 北京冬季一次重污染过程的污染特征及成因分析[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(3): 679-686.
- Yang X W, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a heavy winter air pollution event in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(3): 679-686.
- [33] 苏捷. 邯郸市冬季大气污染及 PM_{2.5} 化学组分的特征研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- Su J. Characteristics of air pollution and chemical composition of PM_{2.5} in Handan City in winter[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.
- [34] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al.* Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 424-433.
- [35] Han D M, Wang Z, Cheng J P, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) during non-haze and haze days in Shanghai: characterization and secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(22): 18619-18629.
- [36] 吴文景, 常兴, 邢佳, 等. 京津冀地区主要排放源减排对 PM_{2.5} 污染改善贡献评估[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 867-875.
- Wu W J, Chang X, Xing J, *et al.* Assessment of PM_{2.5} pollution mitigation due to emission reduction from main emission sources in the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 867-875.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)