

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



2020

Vol.41 No.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析 钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)

餐饮源有机颗粒物排放特征 李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)

华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM_{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)

艾比湖地区气溶胶光学特性分析 张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势 徐虹, 唐邈, 肖致美, 高璟贇, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)

长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单 朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)

北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性 许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)

广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)

泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析 李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)

有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价 冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)

西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)

超低排放高湿度气态颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试 胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)

厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征 王坚, 黄屋, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)

基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立 潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)

基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演 黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨根晖, 杜晓晨 (3591)

不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例 刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)

城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱弈, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)

上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析 许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)

过氧化钙 (CaO₂) 联合生物炭对河道底泥的修复 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)

基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ - $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)

三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷 严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)

高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算 高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)

Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附 赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)

多孔填料特性对生物膜形成影响 江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)

硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS 李初, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮 方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)

间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷 张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)

基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性 张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)

基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策 刘晓雷, 李安婕 (3725)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响 刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)

基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝婷, 张瑞良, 何欣昱 (3740)

亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移 袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)

四环素胁迫对 *Shigella flexneri* 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程 高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)

羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择 乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)

高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响 侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)

微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用 宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)

三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率 罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)

臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响 方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)

改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响 邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)

有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N₂O 排放的影响 周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)

原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素 葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)

羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力 黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)

滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响 蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)

棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)

不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)

螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)

种植业面源污染防治技术发展历程分析及趋势预测 俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)

《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势

徐虹, 唐邈*, 肖致美, 高璟赞, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文

(天津市生态环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 基于天津市 2019 年 1~3 月超级观测站数据, 研究重污染期间二次有机化学污染特征. 重污染过程期间 SOC 约占 $PM_{2.5}$ 质量的 3.1%~3.8%, 增长幅度显著高于 $PM_{2.5}$, 二次有机化学反应对重污染 $PM_{2.5}$ 有较大影响. VOCs 增长幅度较 $PM_{2.5}$ 低, 可能与 VOCs 作为前体物生成二次颗粒物而有所消耗有关. 乙烷/乙炔比值在 2.0 以上, 但较污染前下降, 说明尽管重污染期间气团老化, 但活性有所提升. 重污染期间 VOCs 对 SOA 的生成潜势为 $0.49 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 芳香烃对 SOA 生产贡献最大, 贡献率大于 90%, 较污染前芳香烃类 SOA 生成潜势贡献升幅最大, 说明芳香烃类是对 SOA 形成影响最大的物种.

关键词: 重污染; 细颗粒物; 二次有机气溶胶 (SOA); 挥发性有机物 (VOCs); 气溶胶生成系数 (FAC)

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3492-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202001116

Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin

XU Hong, TANG Miao*, XIAO Zhi-mei, GAO Jing-yun, YANG Ning, LI Li-wei, ZHENG Nai-yuan, CHEN Kui, DENG Xiao-wen

(Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: The characteristics of secondary organic reactions were studied based on supersite monitoring data from January to March, 2019, in Tianjin. During heavy pollution episodes, SOC (secondary organic carbon) accounted for between 3.1% and 3.8% of $PM_{2.5}$, and the growth rate of SOC was obviously higher than that of $PM_{2.5}$, thus indicating that secondary organic reactions had a considerable effect on $PM_{2.5}$. The growth rate of VOCs (volatile organic compounds) was lower than that of $PM_{2.5}$, which was probably due to the fact that VOCs were consumed as precursors to secondary particles. The ratio of ethane to acetylene was higher than 2.0 during heavy pollution episodes indicating that air masses were old, and the ratio was lower than clean air days showing that the reaction activities were higher than before. During the heavy pollution episodes, the potential formation of SOA (secondary organic aerosol) from VOCs ranged from 0.49 to $1.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Among the species, aromatic hydrocarbons contributed the most, whereby the highest contribution exceeded 90%, and their growth rates were also the highest; hence, aromatic hydrocarbons were the VOCs species that had the greatest effect on SOA.

Key words: heavy pollution episode; $PM_{2.5}$; secondary organic aerosol (SOA); volatile organic compounds (VOCs); fractional aerosol coefficient (FAC)

近年来随着我国大气污染防治工作的不断推进, 各地空气质量有了明显改善, 包括细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 在内的多项大气污染物浓度呈现不同程度的下降^[1,2]. 但是在我国北方地区, 大气重污染天气仍时有发生, 其中 $PM_{2.5}$ 是影响空气质量最重要的污染物^[3-6]. $PM_{2.5}$ 除了来自燃煤、机动车、工业等一次排放源外, 还包括由气态污染物转化成颗粒态的二次化学反应^[7-10]. 当前我国大气污染防治进入了精细化管理的阶段, 有必要加强对二次颗粒物的深入研究, 推动颗粒物污染的持续改善.

碳是大气 $PM_{2.5}$ 中重要的化学组分, 包括元素碳 (elemental carbon, EC) 和有机碳 (organic carbon, OC) 等^[11,12]. 其中元素碳是由化石燃料或木材等不完全燃烧产生并由污染源直接排放的一次碳^[13,14]. 有机碳除包括污染源直接排放的一次有机碳

(primary OC, POC) 外, 还包括经光化学反应等途径生成的二次有机碳 (secondary OC, SOC), SOC 进一步转化形成二次有机气溶胶 (SOA)^[15-17]. SOA 是 $PM_{2.5}$ 中重要的化学组成, SOA 具有较强的极性和吸湿性, 对气溶胶的光学性质、健康效应等有重要影响^[18-21].

有研究表明, SOA 主要是由 VOCs 与大气中 $\cdot\text{OH}$ 、 NO_3 自由基和 O_3 等发生氧化反应, 生成半挥发性和不挥发性产物, 通过气相-颗粒相分配生成的二次气溶胶^[22-24]. 大气重污染期间 VOCs 组分浓度显著升高, 颗粒物中 OC 浓度同样显著升高, 不同物

收稿日期: 2020-01-13; 修订日期: 2020-03-06

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG0303, DQGG0304, DQGG0107); 天津市科技重大专项与工程项目 (18ZXSZSF00160)

作者简介: 徐虹 (1986~), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为大气污染与防治, E-mail: xu01hong@163.com

* 通信作者, E-mail: tangmiao32@163.com

种对 VOCs 生成 SOA 的贡献会有差异^[25-27]。

本研究基于天津市超级观测站监测数据,分析重污染过程期间二次有机化学污染特征,包括用最小比值法计算得出 SOC 浓度,分析重污染过程期间 SOC 污染特征并与污染前时段进行比较;从 VOCs 物种浓度、VOCs 与 PM_{2.5} 及其碳组分的相关性、乙烷/乙炔比值和日变化序列等方面分析重污染过程期间 VOCs 污染特征;采用气溶胶生成系数来估算大气 VOCs 物种的二次有机气溶胶生成潜势,确定对 SOA 生成影响较大的物种。通过研究 VOCs 对 SOA 的影响,以期为治理大气颗粒物提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 观测地点

天津市位于我国大气污染较重的津冀地区,东临渤海,是北方最大的工业和港口城市,以冶金、化工、制造业等为优势产业。地处中纬度亚欧大陆东岸,属温带半湿润季风气候,四季分明,冬季寒冷、夏季炎热。

监测站点位于天津市生态环境监测中心 4 楼空气质量超级观测站,位于南开区,属于科教文化区,采样器距地面约 15 km,周围没有明显局地污染源。

1.2 数据来源

采用超级观测站 2019 年 1~3 月期间自动监测小时数据,其中 PM_{2.5} 质量浓度观测采用美国 Thermo 公司开发的颗粒物连续监测仪 (TEOM 1405 系列),时间分辨率为 10 min; PM_{2.5} 中碳组分 (OC 和 EC) 观测采用美国 Sunset Lab 公司开发的在线 OC/EC 分析仪 (Model 4G),时间分辨率为 60 min; VOCs 观测采用 PerkinElmer 公司 GC Clarus580/TD300 在线气相色谱分析仪,时间分辨率为 30 min。仪器每天自动校准,每周人工校准 1 次。数据分析过程中,各项监测数据均采用小时均值。

1.3 OC/EC 最小比值法

由于 SOC 较难直接定量获取,常采用 EC 示踪法中的 OC/EC 最小比值法来定量估算 OC 中 SOC 的含量^[28-30]。OC/EC 比值法认为,污染源一次排放的颗粒物中 OC 和 EC 的浓度比值是一个相对稳定的特征值,当颗粒物中 OC/EC 值超过临界值时, SOC 就会形成。OC/EC 比值法最低时代表此时无二次有机物的生成,OC 几乎全部是一次性的。估算方法如下:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min}$$

式中,OC 为实际观测的有机碳浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;

$(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为观测期间 OC/EC 的最小值,考虑 OC 和 EC 之间具有一定的离散性,本研究分别选取 3 次重污染过程前清洁时段 OC/EC 最小值的前 10% 均值(图 1),得到过程 I 的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为 3.05,过程 II 的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为 1.68,过程 III 的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为 1.54。

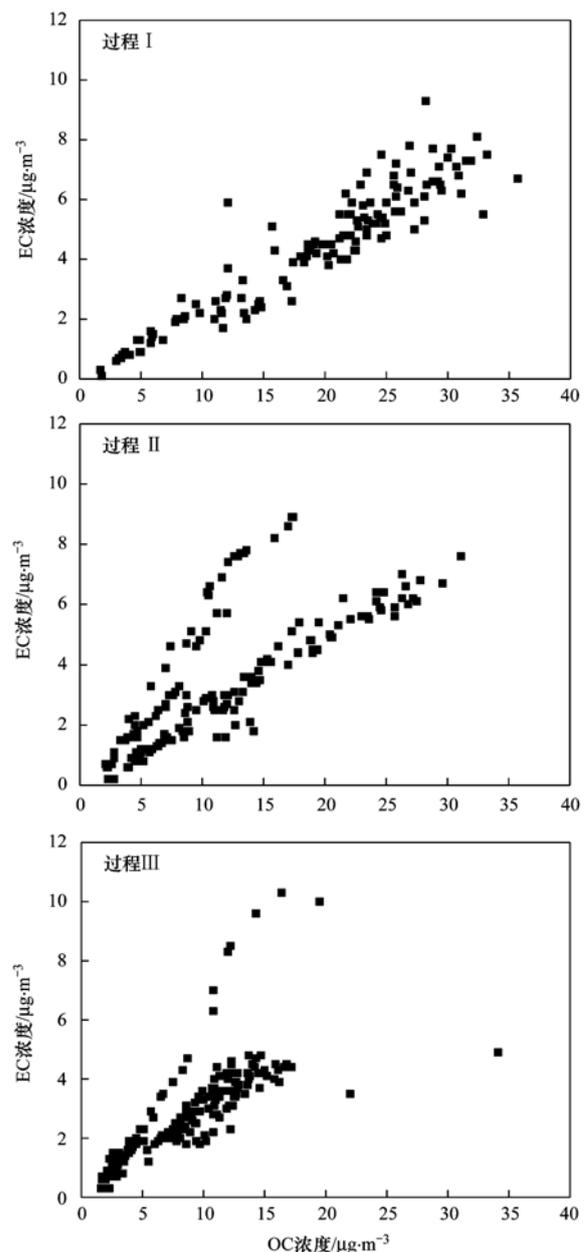


图 1 重污染过程期间 OC 和 EC 浓度分布

Fig. 1 Scatter distribution of OC and EC concentrations during heavy pollution episodes

1.4 SOA 生成潜势计算

VOCs 是二次气溶胶形成的重要前体物,本研究基于 Grosjean 等^[31,32]的烟雾箱实验,采用气溶胶生成系数 (FAC) 估算大气 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势。该研究假设 SOA 的生成只在白天 (08:00~17:00) 发生,且 VOCs 只与 OH 发生反应生成 SOA。SOA 生成潜势估算公式如下:

$$SOA_p = \frac{VOCs_t}{1 - F_{VOCr}} \times FAC$$

式中, SOA_p 为 VOCs 对 SOA 的生成潜势, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $VOCs_t$ 为环境中 VOCs 物种实测浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; F_{VOCr} 为该 VOCs 物种参与反应的质量分数, %; FAC 为 SOA 生成系数, $\mu\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}$. 公式中用到的 FAC 和 F_{VOCr} 由烟雾箱实验获得.

2 结果与讨论

2019 年 1~3 月期间天津市共出现 3 次重污染天气过程 (AQI 大于 200 的天气), 分别为 2019 年 1 月 11~14 日 (过程 I)、2019 年 2 月 19~24 日 (过程 II) 和 2019 年 2 月 28 日至 3 月 4 日 (过程 III), 见图 2. 与过程前清洁天气 (AQI 小于 100 的天气) 进行比较, 得出重污染天气下二次有机颗粒物及生成潜势污染特征. 其中过程 I 前的优良天气选择 2019 年 1 月 8 日 (清洁 I), 过程 II 前的优良天气选择 2019 年 2 月 17 日 (清洁 II), 过程 III 前的优良天气选择 2019 年 2 月 27 日 (清洁 III).

表 1 重污染过程期间 VOCs、 $PM_{2.5}$ 及其碳组分浓度及含量变化¹⁾

Table 1 Concentrations of VOCs, $PM_{2.5}$, and carbonaceous species during heavy pollution episodes

过程	$PM_{2.5}$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	OC / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	EC / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOC / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOC/OC /%	SOC/PM /%	VOCs / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
清洁 I	42.5	7.6	1.9	1.9	25.0	4.5	48.2
过程 I	246.8	23.5	5.4	7.5	31.9	3.0	111.4
增长 I / %	480.7	209.2	184.2	294.7	27.7	-32.0	131.1
清洁 II	49.6	3.4	1.2	1.2	35.3	2.4	23.4
过程 II	193.8	14.0	4.1	7.1	50.7	3.7	66.6
增长 II / %	290.7	311.8	241.7	491.7	43.7	51.4	184.6
清洁 III	47.7	3.4	1.5	1.1	32.4	2.3	52.0
过程 III	177.4	13.0	4.8	6.2	47.7	3.5	79.8
增长 III / %	271.9	282.4	220.0	463.6	47.4	51.6	53.5

1) 增长 I %、增长 II % 和增长 III % 分别指的是过程 I 较清洁 I 升高的百分比、过程 II 较清洁 II 升高的百分比、过程 III 较清洁 III 升高的百分比, 正数表示上升, 负数表示下降

过程 I、II 和 III 期间 SOC 占 OC 的质量分数分别为 31.9%、50.7% 和 47.7%, 分别较污染前上升 27.7%、43.7% 和 47.4%, 进一步说明重污染期间二次有机化学反应对 OC 的影响显著升高. 过程 I、II 和 III 期间 SOC 占 $PM_{2.5}$ 的含量分别为 3.0%、3.7% 和 3.5%, 其中过程 II 和 III 期间 SOC 占 $PM_{2.5}$ 的含量分别较污染前增长了 51.4% 和 51.6%, 说明重污染期间二次有机化学反应对 $PM_{2.5}$ 浓度的升高亦产生较大的影响.

本研究用 $\Delta SOC/\Delta OC$ 和 $\Delta SOC/\Delta PM_{2.5}$ 来表征重污染期间 SOC 的增长量分别对 OC 增长量和 $PM_{2.5}$ 增长量的贡献, 其中 ΔSOC 表示重污染期间 SOC 浓度较清洁时段的增长浓度, ΔOC 表示重污染期间 OC 浓度较清洁时段的增长浓度, $\Delta PM_{2.5}$ 表示

2.1 重污染过程 SOC 污染特征

重污染过程 I、II 和 III 期间 $PM_{2.5}$ 浓度均值分别为 246.8、193.8 和 177.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别较污染过程前清洁天气增长 480.7%、290.7% 和 271.9% (表 1). 过程 I、II 和 III 期间 OC 和 EC 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 均值分别为 23.5 和 5.4、14.0 和 4.1、13.0 和 4.8, 分别较污染前增长 209.2% 和 184.2%、311.8% 和 241.7%、282.4% 和 220.0%. 重污染期间 OC 的增长程度显著高于 EC, 很可能与重污染期间二次有机化学反应进一步提高了 OC 的浓度有关^[33, 34]. 通过最小比值法计算得出的 SOC 浓度, 在过程 I、II、III 期间均值分别为 7.5、7.1 和 6.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别较污染前增长 294.7%、491.7% 和 463.6%. SOC 的升高幅度显著高于 OC, 说明 SOC 的生成是导致 OC 升高幅度较高的原因. 过程 II 和 III 中 SOC 的增长率 (461.5% 和 433.3%) 均高于 $PM_{2.5}$ 的增长率 (290.7% 和 271.9%), 说明重污染期间二次有机化学反应是导致 $PM_{2.5}$ 浓度显著升高的重要原因.

重污染期间 $PM_{2.5}$ 浓度较清洁时段的增长浓度. 计算得出过程 I、II 和 III 中 $\Delta SOC/\Delta OC$ 分别为 0.352、0.557 和 0.531, $\Delta SOC/\Delta PM_{2.5}$ 分别为 0.027、0.041 和 0.039, 说明重污染过程 I、II 和 III 期间 SOC 的增长量对 OC 增长量的贡献约为 35.2%、55.7% 和 53.1%, SOC 的增长量对 $PM_{2.5}$ 增长量的贡献约为 2.7%、4.1% 和 3.9%. 可见二次有机化学反应对重污染期间 OC 浓度的增长具有较大的贡献, 对 $PM_{2.5}$ 浓度的增长具有一定的贡献.

SOC 生成与环境气象条件及污染物前体物有一定的关系, 分析 3 次重污染过程期间 SOC 浓度与风速和相对湿度小时数据 (图 3), 显示在 95% 置信区间下 SOC 浓度与相对湿度的相关性为 0.52, 与风速的相关性为 -0.35, 在相对湿度大于 30%、风速低于

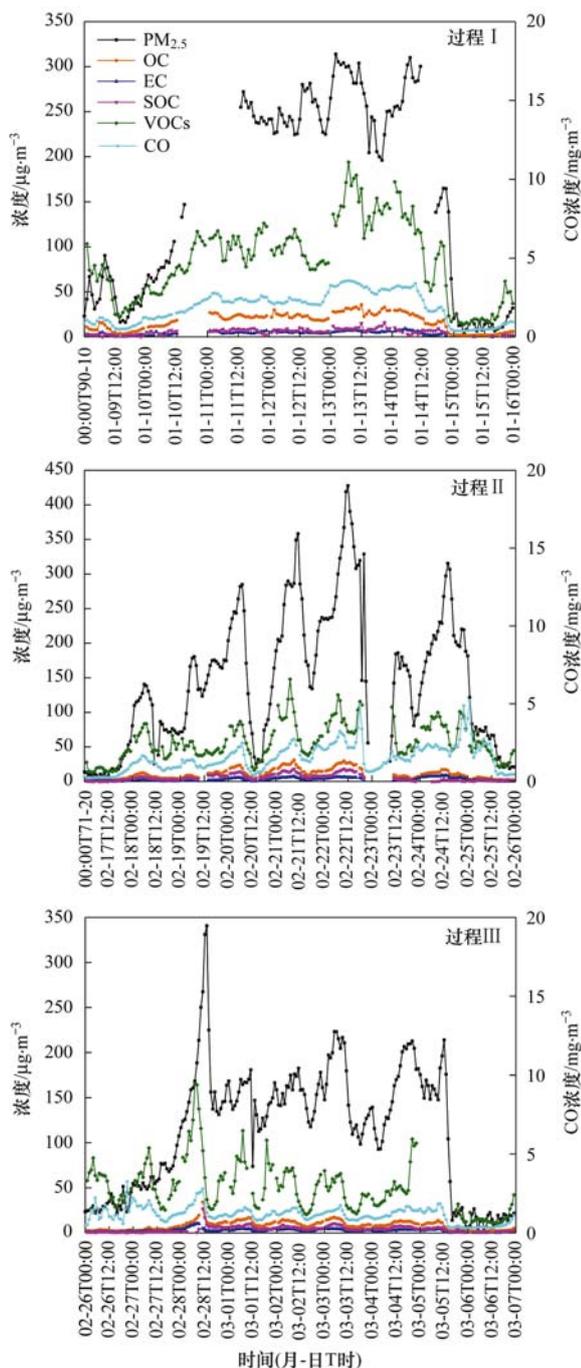


图2 重污染期间 VOCs、CO、PM_{2.5} 及其碳组分小时浓度时间变化

Fig. 2 Time series of VOCs, CO, PM_{2.5}, and carbonaceous species concentrations during heavy pollution episodes

$3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的时候 SOC 通常较高, 可见在天津市冬季静稳、相对湿度较高的时候二次有机化学反应较强烈, SOC 的浓度较高. 过程 I、过程 II 和过程 III 期间 CO 与 VOCs 浓度的相关系数分别达到 0.96、0.86 和 0.84, 含碳气体污染物之间的相关性较高. 3 次过程期间 SOC 和 CO 浓度的相关性系数分别为 0.73、0.59 和 0.65, SOC 与 VOCs 浓度的相关系数分别为 0.70、0.60 和 0.59, SOC 的生成与含碳气体污染物有较大关系.

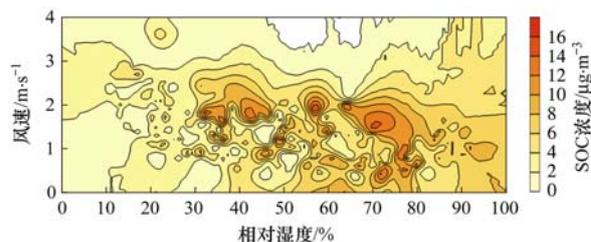


图3 不同风速和相对湿度条件下 SOC 浓度的等值线分布示意

Fig. 3 Contour distribution of the SOC concentration under different wind speeds and relative humidity

2.2 重污染过程 VOCs 污染特征

本研究共测得 56 种 VOCs 物种, 其中烷烃 29 种, 烯烃 11 种, 炔烃 1 种 (乙炔), 芳香烃 15 种. 天津市重污染期间 VOCs 物种中烷烃类浓度最高, 在重污染过程 I、II 和 III 期间烷烃类占 VOCs 的质量分数为 53.7%、64.1% 和 67.0% (图 4). 其次是烯烃和芳香烃, 在过程 I、II 和 III 期间分别占 VOCs 质量的 18.4% 和 19.3%、14.8% 和 15.2%、13.1% 和 15.5%; 炔烃类的浓度最低, 在过程 I、II 和 III 期间在 VOCs 的占比分别为 8.6%、5.9% 和 4.4%.

重污染 I、II 和 III 期间 VOCs 浓度均值分别为 111.4 、 66.6 和 $79.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别较污染前增长 131.1%、184.6% 和 53.5%, 增长幅度均较 PM_{2.5}、OC 和 EC 低, 推测很可能与 VOCs 作为前体物参与二次化学反应导致自身浓度增长程度不高有关. 重污染期间 VOCs 与 PM_{2.5}、OC、EC 和 SOC 浓度之间变化趋势较一致, 在 95% 置信区间下其相关系数在过程 I 中分别为 0.88、0.95、0.88 和 0.77, 在过程 II 中分别为 0.82、0.87、0.91 和 0.77, 在过程 III 中分别为 0.78、0.79、0.91 和 0.76, VOCs 与 PM_{2.5}、OC、EC 和 SOC 浓度的相关性均在 0.75 以上, 进一步说明重污染期间 VOCs 与含碳有机物和 PM_{2.5} 的生成有较大关系. 各 VOCs 物种类别中, 炔烃在重污染期间增长幅度最高, 过程 I、II、III 期间增长幅度分别为 242.9%、333.3% 和 84.2%, 其次是芳香烃, 过程 I、II 和 III 期间增长幅度分别为 211.6%、304.0% 和 72.2%, 再次是烷烃类, 增长幅度分别为 113.6%、165.2% 和 60.2%, 烯烃类的增长幅度最低, 分别为 95.2%、153.8% 和 9.5%. 炔烃类指的是乙炔, 主要来自燃烧源排放^[35], 芳香烃类主要来自机动车和工业溶剂排放, 烯烃类主要来自工业排放^[36, 37], 炔烃和芳香烃类增长幅度较高、烯烃类增长幅度较低可能与重污染期间燃烧源、机动车等的影响较大有关.

采用乙烷/乙炔比值 (E/E) 来评价气团中大气化学反应^[38]. 其中, 乙炔化学性质活泼, 在大气化学反应中消耗较快; 乙烷相对稳定, 消耗较慢^[39]. 通常认

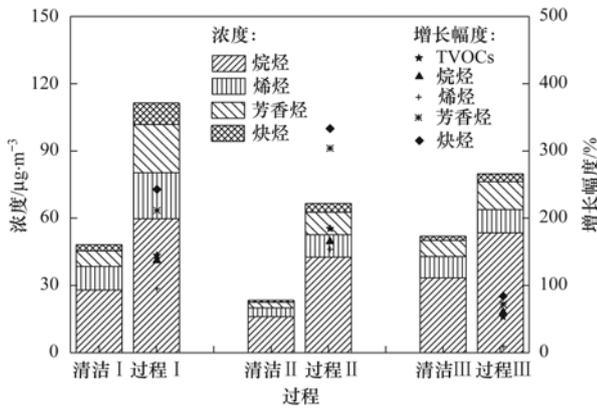


图 4 重污染期间 VOCs 物种浓度及与清洁天气比较

Fig. 4 Concentrations of VOCs species during heavy pollution episodes compared with clean days

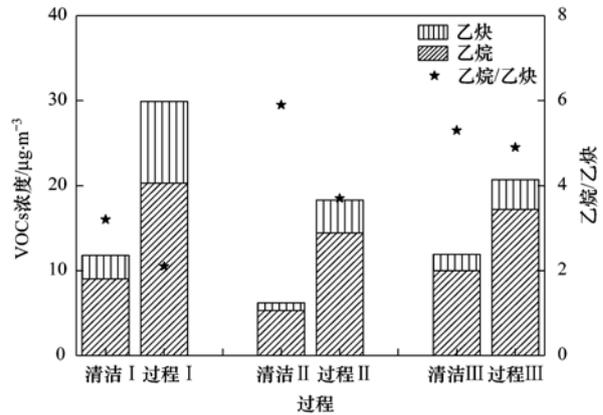


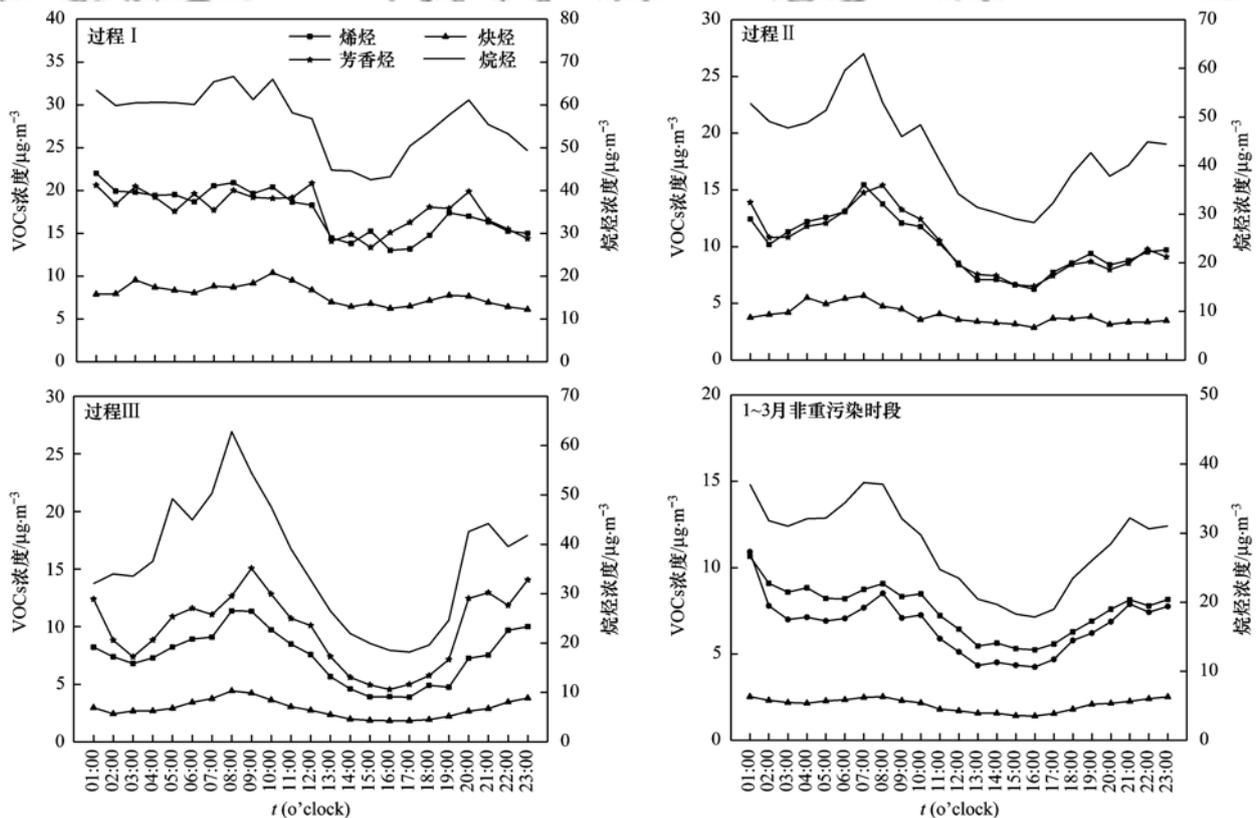
图 5 重污染期间乙烷、乙炔及其比值与清洁天气比较

Fig. 5 Concentrations of ethane, acetylene, and their ratios during heavy pollution episodes compared with clean days

为 $E/E > 0.47$ 表明大气气团化学年龄长,存在老化现象, E/E 比值越大,老化现象越严重^[40]. 天津市大气重污染过程 I、II 和 III 期间 E/E 比值分别为 2.1、3.7 和 4.9,均呈现严重的老化现象(图 5). 与污染前清洁天气相比,重污染过程 I、II 和 III 期间 E/E 比值分别下降 34.4%、37.3% 和 7.5%,说明重污染期间尽管气团老化严重,但较污染前大气化学活性却有了提升,VOCs 的二次有机化学反应程度加强.

重污染过程期间 VOCs 各物种浓度日变化整体呈现双峰分布特征(图 6),在 08:00 左右和 20:00

或 23:00 左右浓度较高. 与 1~3 月非重污染时段相比,重污染期间不同物种的变化存在一定差异. 非重污染期间,烯烃、芳香烃和炔烃浓度均在凌晨 1 时左右出现浓度峰值,这可能是因为夜间扩散条件不好导致污染物容易累积^[41],且此时段的工业排放量较高导致污染物浓度较高. 在重污染期间烯烃、芳香烃和炔烃浓度的最高值并不在夜晚,而是出现在 08:00 左右,与交通早高峰时段较一致. 重污染期间天津市采取应急响应措施,过程 I、过程 II 和过程 III 期间分别发布重污染黄色、橙色和橙色预警,启动 III 级、II



由于仪器零点自动校准,缺失 VOCs 在 00:00 时的浓度数据

图 6 各 VOCs 物种日变化序列

Fig. 6 Daily variations of VOCs species concentration

级和 II 级应急响应措施,采取对工业企业污染物总量减排 30%、40% 和 40% 以上等措施,导致夜间排放有所下降,凌晨不再出现浓度峰值现象,进一步验证烯烃、芳香烃和炔烃的来源除交通排放外,还来自工业企业排放. 芳香烃类浓度无论在非重污染还是重污染时段浓度峰值均在早晚高峰时段,这可能与烷烃类受交通排放影响较大有关^[42].

2.3 VOCs 对 SOA 生成潜势

采用气溶胶生成系数 (FAC) 估算 28 种大气 VOCs 物种的二次有机气溶胶生成潜势 (表 2), 在 95% 置信区间下,过程 I、II 和 III 期间 SOC 与 SOA 之间的相关系数分别为 0.60、0.60 和 0.57,说明尽管计算方式不同,二者计算得出的二次有机气溶胶仍具有一定的相关性,结果相对可靠. 得出过程 I、II 和 III 期间 VOCs 对 SOA 生成潜势分别为 1.21、0.49 和 0.67 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 其中芳香烃的贡献最大,重污染期间贡献率大于 90%,在过程 I、II 和 III 期间其贡献率分别为 94.1%、91.4% 和 91.9%. 生成 SOA 贡献最大的前 10 种物质为: 甲苯 (32.5% ~

35.7%)、间/对-二甲苯 (19.4% ~ 24.3%)、苯 (8.6% ~ 12.6%)、乙苯 (7.3% ~ 7.7%)、邻-二甲苯 (5.3% ~ 7.8%)、1,2,3-三甲苯 (3.0% ~ 4.2%)、1-乙基-3-甲基苯 (3.1% ~ 3.5%)、1,2,4-三甲苯 (2.0% ~ 2.4%)、1,3,5-三甲苯 (0.8% ~ 1.0%) 和对-二乙苯 (0.6% ~ 1.2%). 由此可知重污染期间芳香烃类是生成二次有机气溶胶潜势最大的物种,对于 SOA 的形成影响最大.

与清洁天气相比,重污染过程期间 VOCs 的 SOA 生成潜势有了较大幅度的提升,在过程 I、II 和 III 期间 VOCs 的 SOA 生成潜势较污染前的清洁天气分别提升了 84.5%、245.3% 和 64.1%. 各物种中,芳香烃类 SOA 生成潜势升高幅度最大,在过程 I、II 和 III 期间较清洁天气分别提升了 84.9%、263.4% 和 66.0%. 其次是烷烃类,过程 I、II 和 III 期间 SOA 生成潜势分别提升了 83.0%、133.7% 和 47.4%. 烯烃类的 SOA 生成潜势增长幅度最低,过程 I、II 和 III 期间 SOA 生成潜势分别提升了 21.3%、48.2% 和 14.9%.

表 2 重污染过程期间 VOCs 物种 SOA 生成潜势

Table 2 Potential formation of SOA from VOCs during heavy pollution episodes

VOCs	物种	FAC/%	$F_{\text{VOC}}/\%$	SOA 生成潜势 $\times 0.01/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			潜势贡献率/%		
				过程 I	过程 II	过程 III	过程 I	过程 II	过程 III
烷烃类	甲基环戊烷	0.17	10	0.25	0.16	0.22	0.2	0.3	0.3
	2,2,4-三甲基戊烷	0.73	16	0.66	0.51	0.58	0.5	1.0	0.9
	环己烷	0.17	14	0.14	0.09	0.10	0.1	0.2	0.1
	甲基环己烷	2.70	20	1.92	1.45	1.9	1.6	3.0	2.8
	正庚烷	0.06	14	0.05	0.03	0.04	0.0	0.1	0.1
	3-甲基庚烷	0.50	10	0.13	0.08	0.09	0.1	0.2	0.1
	2-甲基庚烷	0.50	10	0.26	0.12	0.16	0.2	0.2	0.2
	正辛烷	0.06	17	0.05	0.02	0.03	0.0	0.0	0.0
	正壬烷	1.50	20	0.48	0.16	0.25	0.4	0.3	0.4
	癸烷	2.00	22	0.79	0.35	0.56	0.7	0.7	0.8
	十一烷	2.50	25	0.95	0.46	0.58	0.8	0.9	0.9
	十二烷	3.00	26	1.06	0.48	0.56	0.9	1.0	0.8
	小计	—	—	6.74	3.91	5.07	5.6	8.0	7.5
	芳香烃类	苯	2.00	10	10.44	6.18	6.13	8.6	12.6
1-乙基-2-甲基苯		5.00	26	1.11	0.33	0.35	0.9	0.7	0.5
1-乙基-3-甲基苯		4.70	34	3.73	1.53	2.34	3.1	3.1	3.5
对-乙基甲苯		2.50	21	0.59	0.17	0.21	0.5	0.3	0.3
对-二乙苯		6.30	47	1.47	0.29	0.45	1.2	0.6	0.7
1,3-二乙基苯		6.30	47	0.31	0.19	0.24	0.3	0.4	0.4
1,2,3-三甲苯		3.60	51	4.17	1.47	2.8	3.4	3.0	4.2
1,2,4-三甲苯		2.00	58	2.96	0.96	1.55	2.4	2.0	2.3
1,3,5-三甲苯		2.90	74	1.27	0.42	0.52	1.0	0.9	0.8
甲苯		5.40	12	39.35	17.48	23.57	32.5	35.7	35.1
邻-二甲苯		5.00	26	9.50	2.60	4.23	7.8	5.3	6.3
间/对-二甲苯		4.70	34	29.44	9.51	14.15	24.3	19.4	21.1
乙苯		5.40	15	9.28	3.56	5.12	7.7	7.3	7.6
异丙苯		4.00	13	0.12	0.06	0.04	0.1	0.1	0.1
正丙苯	1.60	12	0.17	0.06	0.08	0.1	0.1	0.1	
小计	—	—	113.91	44.81	61.78	94.1	91.4	91.9	
烯烃类	2-甲基 1,3-丁二烯	2.00	0	0.39	0.28	0.34	0.3	0.6	0.5
	小计	—	—	0.39	0.28	0.34	0.3	0.6	0.5
合计	—	—	121.04	49.00	67.19	100.0	100.0	100.0	

1) “—”表示文章中没有相关数据.

3 结论

(1)天津市重污染期间二次有机化学反应显著,污染期间 SOC 浓度为 $6.2 \sim 7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的含量分别为 $3.0\% \sim 3.7\%$. 各项污染物浓度均显著升高,其中 SOC 的增长幅度显著高于 OC、EC 以及 $\text{PM}_{2.5}$,SOC 占 OC 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的含量也显著提高. SOC 的增长量对 OC 增长量的贡献约为 $35.2\% \sim 55.7\%$,SOC 的增长量对 $\text{PM}_{2.5}$ 增长量的贡献约为 $2.7\% \sim 4.1\%$,重污染期间二次有机化学反应对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的升高产生较大的影响.

(2)重污染期间 VOCs 浓度较高,VOCs 浓度均值分别为 $66.6 \sim 111.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃类浓度最高,占 VOCs 质量的一半以上. 重污染期间炔烃类增长幅度最高,其次是芳香烃,烯烃类增幅最低. VOCs 与 $\text{PM}_{2.5}$ 及其碳组分的相关性较高,VOCs 与 $\text{PM}_{2.5}$ 生成有较大关系. 重污染期间乙烷/乙炔比值在 2.0 以上,较清洁天气比值下降,重污染期间气团老化严重,但较污染前大气活性有所提升. VOCs 各物种日变化呈现早晚双峰分布特征,烯烃、芳香烃和炔烃类受工业企业和交通排放影响大,烷烃类受交通排放影响更显著.

(3)重污染期间 VOCs 对 SOA 的生成潜势较清洁天气有了较大提升,污染期间生成潜势为 $0.49 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,较污染前升高了 $64.1\% \sim 245.3\%$. 芳香烃对 SOA 的生成潜势贡献最大,贡献率大于 90% . 较清洁天气相比,芳香烃类的 SOA 生成潜势贡献升高幅度最大,其次是烷烃类,烯烃类贡献升高最低. 可见芳香烃类是对 SOA 形成影响最大的 VOCs 物种.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lzghjzkgb/>, 2019-05-29.
- [2] 中华人民共和国国务院. 大气污染防治行动计划[EB/OL]. http://www.gov.cn/zwqk/2013-09/12/content_2486773.htm, 2013-09-10.
- [3] Liu X G, Li J, Qu Y, *et al.* Formation and evolution mechanism of regional haze: a case study in the megacity Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4501-4514.
- [4] 李令军, 王占山, 张大伟, 等. 2013~2014 年北京大气重污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 27-35.
Li L J, Wang Z S, Zhang D W, *et al.* Analysis of heavy air pollution episodes in Beijing during 2013~2014 [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 27-35.
- [5] 徐虹, 肖致美, 孔君, 等. 天津市冬季典型大气重污染过程特征[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(4): 1239-1246.
Xu H, Xiao Z M, Kong J, *et al.* Characteristic of atmospheric heavy pollution episodes in Winter of Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(4): 1239-1246.
- [6] Sun J, Gong J H, Zhou J P, *et al.* Analysis of $\text{PM}_{2.5}$ pollution episodes in Beijing from 2014 to 2017: classification, interannual variations and associations with meteorological features [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **213**: 384-394.
- [7] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [8] Zhang R J, Jing J S, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [9] He H, Wang Y S, Ma Q X, *et al.* Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO_2 to sulfate in heavy pollution days [J]. *Scientific Reports*, 2015, **4**: 6092.
- [10] Huang L, An J Y, Koo B Y, *et al.* Sulfate formation during heavy winter haze events and the potential contribution from heterogeneous $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ reactions in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(22): 14311-14328.
- [11] 郇宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2005, **41**(6): 957-964.
Huan N, Zeng L M, Shao M. Review of measurement techniques about organic carbon and elemental carbon in atmospheric particles [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2005, **41**(6): 957-964.
- [12] Chow J C, Watson J G. $\text{PM}_{2.5}$ carbonate concentrations at regionally representative interagency monitoring of protected visual environment sites [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, **107**(D21): 8344.
- [13] Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(12): 4569-4576.
- [14] Szidat S, Ruff M, Perron N, *et al.* Fossil and non-fossil sources of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in Göteborg, Sweden [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(5): 1521-1535.
- [15] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(18): 2983-3013.
- [16] Liu J, Chu B W, Chen T Z, *et al.* Secondary organic aerosol formation from ambient air at an urban site in Beijing: effects of OH exposure and precursor concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(12): 6834-6841.
- [17] Liu C G, Liu J, Liu Y C, *et al.* Secondary organic aerosol formation from the OH-initiated oxidation of guaicol under different experimental conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **207**: 30-37.
- [18] 张向云. 气溶胶元素碳分离优化及有机碳化学结构、吸光和细胞毒性研究[D]. 广州: 中国科学院大学广州地球化学研究所, 2019.
Zhang X Y. Isolation of element carbon and chemical structure, absorbance and cytotoxicity of aerosol organic carbon [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [19] Yu K, Qiu G K, Chan K H, *et al.* Association of solid fuel use with risk of cardiovascular and all-cause mortality in rural China [J]. *JAMA*, 2018, **319**(13): 1351-1361.
- [20] Thurston G D, Ahn J, Cromar K R, *et al.* Ambient particulate matter air pollution exposure and mortality in the NIH-AARP diet

- and health cohort [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2016, **124**(4): 484-490.
- [21] Lelieveld J, Evans J S, Fnais M, *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. *Nature*, 2015, **525**(7569): 367-371.
- [22] 于艳, 王秀艳, 杨文. 天津市机动车二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 381-386.
Yu Y, Wang X Y, Yang W. Estimate of vehicles generation of secondary organic aerosols of Tianjin[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 381-386.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 虞小芳, 程鹏, 古颖纲, 等. 广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜势的研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 830-837.
Yu X F, Cheng P, Gu Y G, *et al.* Formation potential of ozone and secondary organic aerosol from VOCs oxidation in summer in Guangzhou, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 830-837.
- [26] 何丽. 成都城区大气挥发性有机物污染特征及来源研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2018.
He L. Pollution characterization and source apportionment of VOCs in Chengdu urban air [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2018.
- [27] 李晓燕. 城市 VOCs 变化特征及其对二次有机气溶胶和臭氧的贡献探讨[J]. *中国资源综合利用*, 2019, **37**(5): 131-133.
Li X Y. The variation characteristics of urban VOCs and their contribution to secondary organic aerosols and ozone[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, **37**(5): 131-133.
- [28] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(17): 2771-2781.
- [29] 吴琳. 降低二次有机碳对大气颗粒物源解析影响的研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
Wu L. Study on reduce the influence of secondary organic carbon on source apportionment of ambient particulate matter [J]. Tianjin; Nankai University, 2010.
- [30] Dan M, Zhuang G S, Li X X, *et al.* The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(21): 3443-3452.
- [31] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [32] 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.
- [33] 康宝荣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- [34] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of secondary organic aerosol formation potential in China derived from speciated anthropogenic volatile organic compound emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(15): 8146-8156.
- [35] 邹巧莉, 孙鑫, 田旭东, 等. 嘉善夏季典型时段大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(4): 91-98.
Zou Q L, Sun X, Tian X D, *et al.* Ozone formation potential and sources apportionment of atmospheric VOCs during typical periods in summer of Jiashan [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(4): 91-98.
- [36] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [37] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [38] 鲁晓晗, 王丽涛, 马笑, 等. 邯郸市 VOCs 变化特征及 O₃ 和 SOA 生成潜势[J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(3): 30-37.
Lu X H, Wang L T, Ma X, *et al.* Change characteristics of VOCs and their formation potential of O₃ and SOA in Handan City [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(3): 30-37.
- [39] Nelson P F, Quigley S M. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres[J]. *Atmospheric Environment (1967)*, 1983, **17**(3): 659-662.
- [40] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(4): 987-994.
Luo D T, Gao J, Wang S L, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(4): 987-994.
- [41] 安俊琳, 朱琳, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
An J L, Zhu L, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the northern suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4454-4464.
- [42] 高爽, 张坤, 高松, 等. 上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 855-866.
Gao S, Zhang K, Gao S, *et al.* Characteristics of reactive VOCs species during high haze-pollution events in suburban area of Shanghai in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 855-866.

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebinur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)