

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

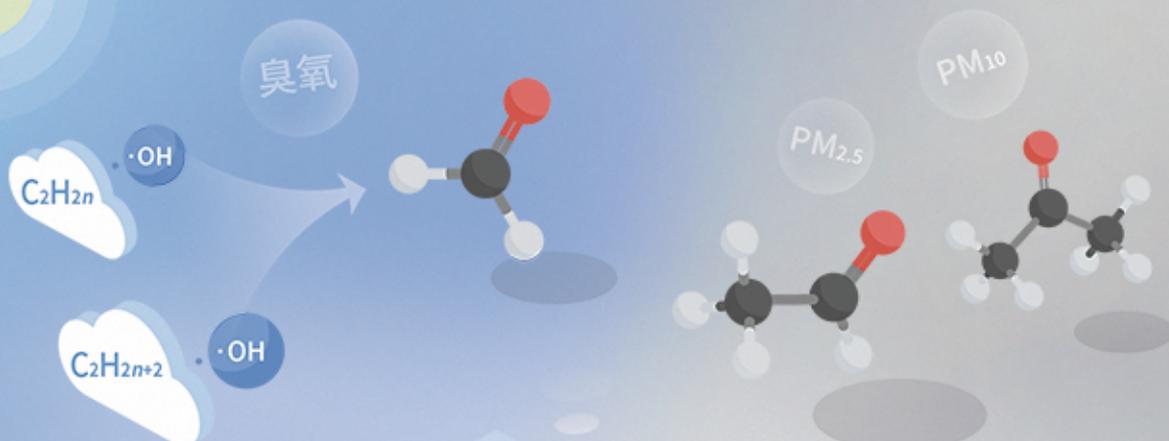
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期

Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)

基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)

中原城市群典型城市秋冬季大气 PM_{2.5} 污染特征及溯源 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)

沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)

保定地区 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 高璟璇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐逸, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)

柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)

天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)

2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李浩, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)

2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)

大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)

叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 张冰, 张芊芊, 应光国 (127)

松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)

河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)

无锡-常州地下水水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)

清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹滢 (184)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化 陈昭宇, 李思悦 (195)

不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)

基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)

分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)

丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)

太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)

石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王盛燕, 王子芳 (251)

前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)

填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)

FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)

硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)

某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)

不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)

天然富硒土地划定的富硒阈值 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)

融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴俊杰, 刘楚藩 (343)

南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)

闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)

干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)

三元复合调理剂对土壤镉吸附形态和糙米镉累积的调控效应 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宇, 周航, 廖柏寒 (378)

风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)

不同施肥措施对水稻土壤微生物抗性的影响 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)

氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)

黄土陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)

生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)

植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 张瑞海, 宋振, 付卫东, 鄂玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)

黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)

等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)

秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)

生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)

氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)

微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)

无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)

基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源

高璟贇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈*, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁*

(天津市生态环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 为了解天津市环境空气挥发性有机物(VOCs)污染特征及来源,基于2019年城区点位高时间分辨率在线监测数据,对天津市VOCs浓度水平、化学组成及来源进行分析。结果表明,2019年天津市VOCs年均浓度为 $48.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,不同季节浓度水平依次为:冬季($66.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 秋季($47.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季($42.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季($34.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。化学组成包括烷烃、芳香烃、烯烃和炔烃,年均浓度占比分别为:65.0%、17.4%、14.6%和3.0%,其中烷烃、芳香烃和炔烃占比分别在秋季、夏季和冬季最高,烯烃占比在夏季和冬季均较高。春夏季烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的臭氧生成潜势贡献分别为:16.9%、48.6%、33.5%和1.0%,乙烯、丙烯、间/对-二甲苯、1,2,3-三甲苯、甲苯、异戊二烯、反-2-丁烯、顺-2-戊烯、邻-二甲苯和间-乙基甲苯的臭氧生成潜势较高;秋冬季芳香烃对二次有机气溶胶(SOA)生成潜势贡献高达91.5%,邻-二甲苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻-乙基甲苯和苯是主要贡献物种。PMF解析结果表明,春夏季VOCs主要来源分别为:机动车排放源、LPG/NG和汽油挥发源、溶剂使用源、石化工业源、燃烧源和天然源,贡献率分别为:29.2%、19.9%、16.4%、10.3%、7.3%和6.6%;秋冬季VOCs主要来源分别为:LPG/NG和汽油挥发源、机动车排放源、燃烧源、溶剂使用源和石化工业源,贡献率分别为:32.4%、21.9%、18.5%、13.3%和8.4%。与春夏季相比,秋冬季VOCs来源中LPG/NG和燃烧源贡献率分别显著上升62.8%和153.4%,其他源贡献率下降18.4%~25.0%。结合解析得到的各源类成分谱结果,春夏季石化工业源和溶剂使用源排放以烯烃和芳香烃为主,为臭氧防控重点管控对象;秋冬季燃烧源和溶剂使用源排放芳香烃类物质较多,为SOA重点防控源。

关键词: 天津; 挥发性有机物(VOCs); 臭氧生成潜势(OPP); SOA生成潜势; 污染来源

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0055-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202006257

Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019

GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI li-wei, LI Peng, TANG Miao*, YANG Ning, LI Yuan, Bi Wen-kai, CHEN Kui*

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

Abstract: The characterization and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in Tianjin in 2019 were investigated based on high-resolution online monitoring data observed at an urban site in Tianjin. The results showed that the average annual concentration of VOCs was $48.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and seasonal concentrations followed with winter ($66.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > autumn ($47.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > summer ($42.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > spring ($34.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The chemical compositions of the VOCs were alkanes, aromatics, alkenes, and alkynes, which accounted for 65.0%, 17.4%, 14.6%, and 3.0% of the VOCs concentrations on average, respectively. The proportion of alkanes, aromatics, and alkynes was the highest in autumn, summer, and winter, respectively, while a higher alkenes proportion was observed in summer and winter. The ozone formation potential contribution of alkanes, alkenes, aromatics, and alkynes in spring and summer was 16.9%, 48.6%, 33.5%, and 1.0%, respectively, and the species with higher contributions were ethene, propylene, *m*, *p*-xylene, 1,2,3-trimethylbenzene, toluene, isoprene, trans-2-butene, cis-2-pentene, *o*-xylene, and *m*-ethyltoluene. During autumn and winter, the aromatics contributed as much as 91.5% to the secondary organic aerosol (SOA) formation potential, and *o*-xylene, toluene, *m*, *p*-xylene, ethylbenzene, *o*-ethyltoluene, and benzene were the main contributing species. Positive matrix factorization was applied to estimate VOCs source contributions, and automobile exhaust, liquefied petroleum gas/natural gas (LPG/NG) and gasoline evaporation, solvent usage, petrochemical industrial emissions, combustion, and natural sources were identified as major sources of VOCs in spring and summer, accounting for 29.2%, 19.9%, 16.4%, 10.3%, 7.3%, and 6.6%, respectively. While in autumn and winter, the contributions of LPG/NG and gasoline evaporation, automobile exhaust, combustion, solvent usage, and petrochemical industrial emissions were 32.4%, 21.9%, 18.5%, 13.3%, and 8.4%, respectively. Compared to the source contributions in spring and summer, a significant increase was observed for LPG/NG and combustion emission of 62.8% and 153.4%, respectively, and other sources decreased by 18.4%-25.0% in autumn and winter. Source composition spectrums showed that the petrochemical industry and solvent usage were the main emission sources of alkenes and aromatics in spring and summer, and combustion and solvent usage were the main emission sources of aromatics in autumn and winter. Thus, focus should be played on the petrochemical industry and solvent usage in spring and summer and on combustion and solvent usage in autumn and winter to further prevent and control ozone and SOA in Tianjin.

Key words: Tianjin; volatile organic compounds; ozone formation potential; SOA formation potential; source apportionment

收稿日期: 2020-06-27; 修订日期: 2020-07-20

基金项目: 天津市科技计划项目(18ZXSZSF00160)

作者简介: 高璟贇(1985~),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为大气污染与防治, E-mail: Aileen_jing@126.com

* 通信作者, E-mail: tangmiao32@163.com; kuichen@126.com

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是生成臭氧 (O_3) 和二次有机气溶胶 (SOA) 的重要前体物^[1]. 近年来随着城市迅速发展, 我国城市 O_3 浓度逐年上升, 已成为继 $PM_{2.5}$ 之后另一区域性重要污染物. O_3 和 $PM_{2.5}$ 污染具有典型的季节性, 夏季 O_3 污染和秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染协同控制将是未来一段时间内我国大气污染防治的重点. 环境空气中 VOCs 化学组成复杂来源多样, 开展 VOCs 污染特征及来源研究对于制定精准高效的大气污染综合治理策略, 更好地实现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 污染协同控制具有重要指导意义.

目前国内关于 VOCs 污染特征的研究主要集中在珠三角^[2-6]、长三角^[7-12]、西南部^[13-15]及京津冀区域^[16-19]等经济发达和人口密集的城市. 天津市位于京津冀区域中北部, 是京津冀城市群和环渤海经济圈中重要的工业和港口城市, 石油、化工和装备制造等工业发达, 拥有国家级石油化工基地, 同时机动车保有量高、港口吞吐量, 是京津冀区域 O_3 污染较重的城市之一^[20]. 近年来天津市开展了部分 VOCs 污染特征研究^[21-25], 但研究数据主要集中于 2015 年以前. 2013 年国家开始实施《大气污染防治行动计划》, 2017 年以来京津冀每年秋冬季实施大气污染防治攻坚行动方案, 我国污染源排放发生较大变化^[26-28], 因此十分有必要基于近期监测数据, 开展天津市 VOCs 污染特征及来源研究, 以期为天津市 O_3 和 $PM_{2.5}$ 污染防控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测场地

采样点位于天津市生态环境监测中心 4 层楼顶 (39°05'N, 117°09'E), 采样高度距地面约 15 m, 为天津市生态环境监测中心超级观测站. 采样点周边主要为文教住宅区, 无明显工业污染源排放, 北侧 300 m 左右为复康路交通主干道, 可能带来一定交通源影响. 监测点位分布见图 1.

1.2 采样及分析方法

采用美国 PerkinElmer Clarus 公司在线气相色谱分析系统监测环境空气中 VOCs, 该分析系统包括自动采样浓缩仪、热脱附仪、50 m × 0.32 mm 硫酸钠脱活氧化铝色谱柱、50 m × 0.22 mm × 1 μm 甲基硅烷色谱柱以及双 FID 检测器, 分别分析 C2 ~ C6 低沸点组分和 C6 ~ C12 高沸点组分, 可监测 56 种光化学评估监测网 (PAMS) 挥发性有机化合物, 包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃以及乙炔, 时间分辨率为 1 h. 每日 00:00 ~ 01:00 采用摩尔分数为 2×10^{-9} 的 Linde Gas North America LLC 标准气

体自动开展单点质控检查, 当响应值与浓度偏差在 30% 以内时认为合格, 否则进行多点校准重新绘制标准曲线. 定期开展设备维护, 至少每季度进行一次多点校准, 以保证监测数据的准确性和有效性. 监测时间为 2019 年 1 月 1 日至 12 月 31 日, 除仪器故障或维护等造成的 VOCs 数据缺失外, 共获得 6766 组有效数据 (有效数据率达到 80.6%).

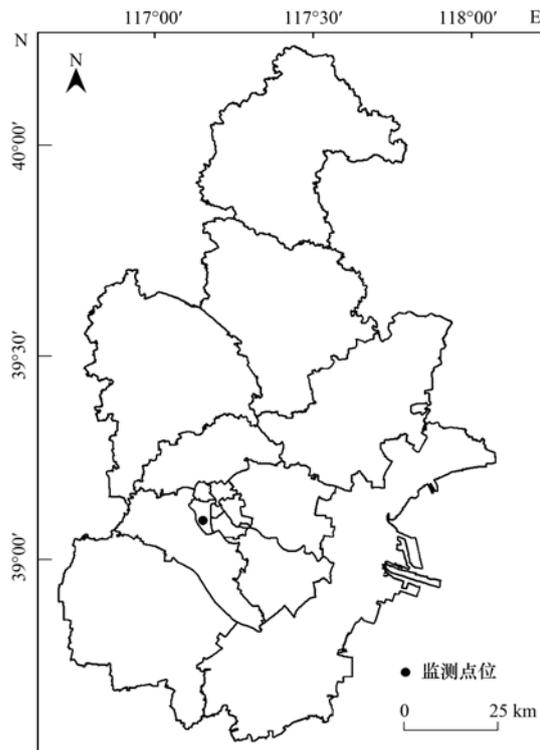


图 1 监测点位分布示意

Fig. 1 Location of the sampling station

1.3 研究方法

1.3.1 臭氧生成潜势计算方法

采用最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 法估算 VOCs 的臭氧生成潜势 (ozone formation potentials, OFP)^[29,30], 计算公式如式(1):

$$OFP_i = \rho(\text{VOCs}_i) \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 O_3 生成潜势量, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho(\text{VOCs}_i)$ 为物种 i 的实测浓度, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 代表在不同 VOC/ NO_x 比值下 VOCs 物种单位浓度增加最大可产生的 O_3 浓度^[30], 单位 (以 O_3/VOCs 计) 为 $\mu\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, OFP 越大表明 VOCs 的 O_3 生成潜势越大.

1.3.2 SOA 生成潜势计算方法

采用气溶胶生成系数 (FAC) 估算 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势. 计算公式如式(2):

$$\text{SOA}_p = \frac{\text{VOCs}_i}{1 - F_{\text{VOCr}}} \times \text{FAC} \quad (2)$$

式中, SOA_p 为 VOCs 对 SOA 的生成潜势, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $VOCs_i$ 为环境中 VOCs 物种实测浓度, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; F_{VOCr} 为该物种参与反应的质量分数, 单位为%; FAC 为 SOA 生成系数, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, 以 $SOA/VOCs$ 计. 公式中 FAC 和 F_{VOCr} 由烟雾箱实验获得^[31,32].

1.3.3 正交矩阵因子分解(PMF)模型

本研究使用 EPA PMF5.0 开展 VOCs 来源解析, PMF 基本原理是利用权重计算样本中各化学组分的误差, 通过最小二乘法确定主要污染源及其贡献率, 具体表达式如式(3)和式(4), 不确定度计算参考文献[33,34]:

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (3)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{\mathbf{x}_{ij} - \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (4)$$

($i = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, p; j = 1, 2, \dots, m$)

式中, \mathbf{x}_{ij} 为 $i \times j$ 矩阵, i 为样品数, j 为 VOCs 种类数目, 再将 \mathbf{x} 分解为矩阵 \mathbf{g} 和矩阵 \mathbf{f} , 其中 \mathbf{g} 为 $i \times k$ 的源贡献矩阵, \mathbf{f} 为 $k \times i$ 的源成分谱矩阵, p 为主要的污染源数目, u_{ij} 为 \mathbf{x}_{ij} 的标准偏差, \mathbf{e} 为残差矩阵. PMF 模型在求解过程中的数学约束是使实际 Q 接近理论 Q .

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度及组成特征

2.1.1 浓度分布特征

2019 年天津市环境空气中 VOCs 年均质量浓度为 $48.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃浓度分别为 31.8 、 7.1 、 8.5 和 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 烷烃在 VOCs 中所占质量分数最高 (65.0%), 其次是芳香

烃和烯烃 (17.4%、14.6%), 炔烃占比相对较低 (3.0%).

与国内其他城市相比 (表 1), 天津市 VOCs 年均质量浓度略高于太原和唐山, 明显低于邯郸、阳泉和成都等城市. 组成特征上, 天津市烷烃占比与近两年上海、长沙烷烃占比相当, 在各城市中处于较高水平; 烯烃占比也相对较高, 芳香烃占比明显低于其他城市. 这可能与不同城市间能源结构、产业结构、地理条件以及采样时段存在差异有关. 时间尺度上, 与 2011 年天津市 VOCs 浓度和组成特征相比, 2019 年天津市 VOCs 浓度下降 50.1%, 烷烃占比明显上升, 芳香烃占比显著下降, 烯烃占比略有下降. 烷烃主要来自汽油等燃料的不完全燃烧以及天然气、液化石油气排放等, 烷烃占比上升主要受近年来天津市机动车保有量增加以及煤改燃治理工程影响; 芳香烃是有机溶剂的主要成分, 2015 年以来天津市每年开展夏季臭氧污染防控专项行动, 通过推进重点行业低(无) VOCs 含量原辅材料和产品替代、加强有机溶剂作业排放管控等方式强化溶剂使用源精细化治理, 使芳香烃占比明显下降; 烯烃是重要的有机化工原料, 占比较高与天津市石化工业产业发达有关.

2.1.2 季节分布特征

以 3、4 和 5 月为春季, 6、7 和 8 月为夏季, 9、10 和 11 月为秋季, 1、2 和 12 月为冬季, 分析 2019 年天津市 VOCs 浓度季节变化. 天津市春季、夏季、秋季和冬季 VOCs 平均质量浓度分别为 34.6 、 42.0 、 47.9 和 $66.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 呈现出冬季高、春季低的特点. 从 VOCs 组成季节分布看 (图 2), 烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃浓度均为冬季最高、春季最低, 但烷烃浓度秋季明显高于夏季, 芳香烃浓度夏季高于秋季, 烯烃和炔烃夏秋季浓度相当. 从浓度占比上

表 1 天津市 VOCs 浓度组成与国内其他城市比较¹⁾

Table 1 Composition of ambient VOCs concentrations in some cities of China

城市	观测时间	物种数量	VOCs 浓度 (或体积分数)	烷烃/%	烯烃/%	芳香烃/%	炔烃/%	文献
广州	2011~2012 年	55	48.10×10^{-9}	58.0	16.0	26.0	—	[3]
厦门	2014 年 1~4 月	48	16.90×10^{-9}	48.51	11.31	40.18	—	[35]
南京	2015 年	56	$(17.49 \pm 11.35) \times 10^{-9}$	56.51	11.06	24.62	7.81	[12]
上海	2019 年 1~10 月	56	25.79×10^{-9}	63.2	11.6	19.8	5.4	[10]
长沙	2017~2018 年	59	$(43.31 \pm 33.86) \times 10^{-9}$	63.49	15.73	9.29	11.49	[36]
成都	2011~2012 年	25	$69.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	41.18	23.02	16.30	—	[15]
济南	2010 年 6 月	56	—	48.2	23.2	26.8	1.8	[37]
太原	2018 年 8 月	56	$32.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	58.01	16.52	20.06	5.4	[38]
阳泉	2018 年 7~8 月	68	$(82.1 \pm 22.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	51.8	8.0	17.8	3.8	[39]
唐山	2012 年 7 月	52	$(40.8 \pm 27.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	50.3	19.3	30.4	—	[18]
邯郸	2017 年 10 月	56	$(102.2 \pm 45.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	52.3	16.5	27.6	3.6	[19]
天津	2011 年	56	$98.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	49.2	15.7	35.1	—	[20]
天津	2019 年	56	$48.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	65.0	14.6	17.4	3.0	本研究

1) “—”表示参考文献中没有相关数据

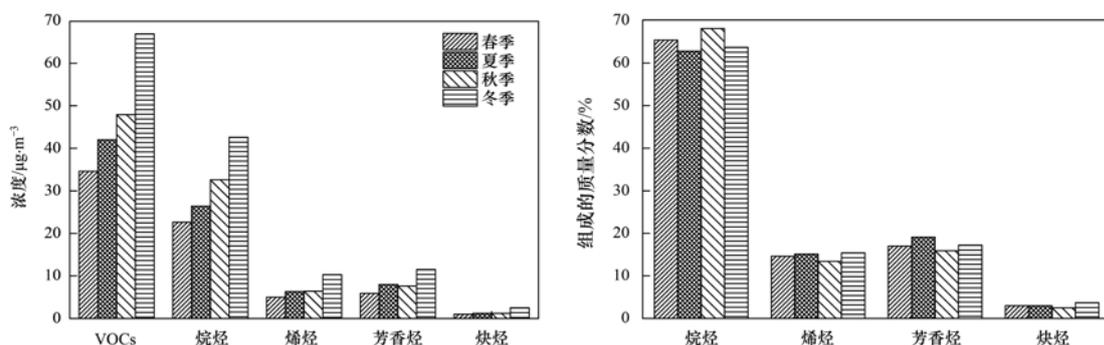


图2 不同季节 VOCs 浓度及组成占比

Fig. 2 Concentrations and compositions of VOCs in different seasons

看,烷烃在 VOCs 中占比 62.8%~68.1%,秋季最高,夏季最低;烯烃占比 13.4%~15.4%,冬季和夏季较高,春季和秋季较低;芳香烃占比 15.9%~19.1%,夏季占比最高,秋季最低;炔烃占比 2.5%~3.7%,冬季较高。

冬季天津市采暖用燃煤、燃气量增加使 VOCs 排放量大幅增加,但气温较低光化学反应减弱使 VOCs 消耗量减少,且冬季容易受静稳天气影响,与其他季节相比扩散条件相对不利,导致 VOCs 在本地累积,浓度相对较高。夏季气温较高利于 VOCs 组分挥发,特别是植物等天然源排放以及溶剂使用源等人为源挥发排放使烯烃和芳香烃浓度明显增加,但高温强辐射环境也有利于这两类活性较强 VOCs 发生大气光化学反应转化为臭氧,因此夏季 VOCs 浓度低于秋冬季,但烯烃和芳香烃占比较高。

2.1.3 典型示踪物特征比值

VOCs 典型示踪物比值分析法可初步指示 VOCs 污染来源或某些 VOCs 物种来源^[40]。如苯/甲苯比值(B/T)、异戊烷/正戊烷比值(I/N)可以识别机动车尾气或燃煤、溶剂挥发等贡献,当 B/T 值接近 0.5 时主要贡献为机动车排放^[41],B/T > 1 时主要受燃煤影响^[42, 43],B/T < 0.4 时主要为溶剂使用源贡献^[44];当 I/N 值接近 2.9 时主要为机动车排放贡献,I/N 在 0.5~0.8 之间时主要为燃煤影响^[45]。2019 年,天津市 B/T 值在夏季接近 0.5,呈现交通源和溶剂使用源共同影响特征,春季略有上升;秋冬季 B/T 值均大于 1.0,燃煤源影响突出。I/N 比值春季为 3.0,与机动车排放源 I/N 值最为接近,秋冬季比值在 1.5 左右,显示出燃煤源与交通源共同影响(图 3)。乙烷/乙炔比值(E/A)可表征 VOCs 气团的光化学龄,乙炔为活性较大的组分,而乙烷活性较低,在光化学进程中乙炔不断被消耗,E/A 比值上升(>0.47),表明大气存在老化现象^[46]。天津市 E/A 比值在 4.8~6.5 之间,VOCs 气团存在明显老化现象,秋季最强,夏季最弱,可能与

夏季光化学反应更强,VOCs 消耗更快有关。

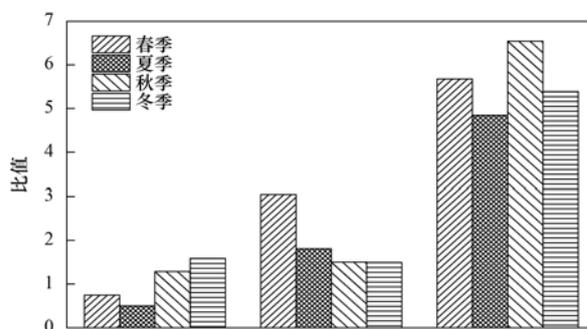


图3 VOCs 典型示踪物特征比值

Fig. 3 Characteristic ratio of VOCs indicating pollution sources

2.2 二次反应特征

VOCs 在大气中参与二次化学反应具有明显的季节性特征,春夏季以光化学反应生成 O_3 为主,秋冬季主要转化为 $PM_{2.5}$ 中的二次有机气溶胶(SOA),因此分别对春夏季 VOCs 的臭氧生成潜势(OFP)和秋冬季的 SOA 生成潜势进行研究。

2.2.1 臭氧生成潜势

2019 年春夏季天津市烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的臭氧生成潜势分别为 21.0、60.2、41.5 和 1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占总 OFP 的比例分别为 16.9%、48.6%、33.5%和 1.0%。图 4 显示了春夏季浓度较高的 25 种 VOCs 浓度贡献率及其臭氧生成潜势贡献率。其中,乙烯(15.4%)、丙烯(10.8%)、间/对-二甲苯(10.1%)、1,2,3-三甲苯(7.3%)、甲苯(6.4%)、异戊二烯(6.0%)、反-2-丁烯(4.7%)、顺-2-戊烯(4.2%)、邻-二甲苯(2.8%)和间-乙基甲苯(2.7%)是臭氧生成潜势贡献较高的 10 种化合物,占总 OFP 的 56.9%。乙烷和丙烷虽然对 VOCs 浓度贡献高达 17.6%和 15.2%,但其 OFP 贡献仅为 2.7%和 1.3%,烯烃和芳香烃是对天津市春夏季臭氧生成贡献较高的两类化合物。烷烃虽然在环境空气中浓度较高,但由于其相对稳定,反应活性低,对臭氧生成贡献较小;烯烃类化合物由于 $C=C$ 双键的存在使其光化学反

应活性较高,对臭氧的贡献明显高于芳香烃和烷烃。因此,优先控制臭氧生成潜势较高的烯烃和芳香烃类化合物排放是改善天津市春夏季臭氧污染的关键。

2.2.2 二次有机气溶胶生成潜势

本研究测定的 56 种 VOCs 中,对 SOA 生成潜势有贡献的主要包括 13 种非芳香烃类物质及 15 种芳

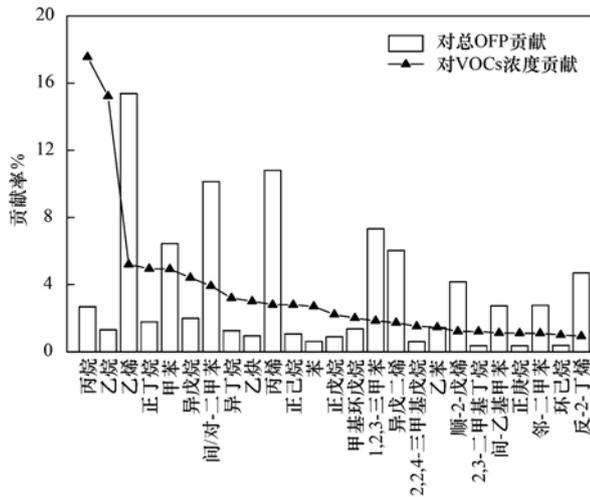


图4 春夏季主要 VOCs 物种浓度贡献及臭氧生成潜势贡献

Fig. 4 Contributions of concentration and OFP of major VOCs species during spring and summer

香烃类化合物(表 2). 根据气溶胶生成系数(FAC)估算结果,2019 年秋冬季天津市烷烃和芳香烃的 SOA 生成潜势分别为 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 VOCs 的 SOA 生成潜势比例分别为 7.8% 和 91.5%. 虽然 FAC 估算的 SOA 生成潜势偏低,但是仍能给出 SOA 生成的大致数量级,并指明各 SOA 前体物的相对贡献^[47]. 芳香烃类化合物是天津市秋冬季 SOA 生成潜势的主要贡献者,贡献率较高的物种主要为邻-二甲苯(17.0%)、甲苯(15.7%)、间/对-二甲苯(14.7%)、乙苯(12.5%)、邻-乙基甲苯(9.8%)和苯(8.6%),对 SOA 生成潜势累计贡献达 78.3%,为秋冬季重点控制 VOCs 物种。

2.3 污染来源分析

利用 PMF 受体模型对 2019 年春夏季和秋冬季大气 VOCs 进行来源解析,综合考虑 VOCs 物种的浓度水平、示踪作用以及实际污染源排放情况,选择样本缺失少、浓度水平高且示踪意义明确的物种进行模型计算(春夏季选择 25 种,秋冬季选择 27 种,图 5). 多次运行分析使 Q 值收敛且趋向最小,春夏季和秋冬季均选取 7 个因子时计算结果较为稳定, $Q(\text{true})/Q(\text{robust})$ 值分别为 1.05 和 1.08,多数物

表2 秋冬季 VOCs 物种 SOA 生成潜势¹⁾

Table 2 Formation potential of VOCs to SOA during autumn and winter

VOCs 类别	物种	平均质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	FAC/%	$F_{\text{VOCs}}/\%$	$\text{SOA} \times 10^{-2}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOA 贡献率/%
烷烃	甲基环戊烷	0.96	0.17	10	0.18	0.32
	2,2,4-三甲基戊烷	0.76	0.73	16	0.66	1.17
	正庚烷	0.58	0.06	14	0.04	0.07
	环己烷	0.54	0.17	14	0.11	0.19
	甲基环己烷	0.47	2.70	20	1.58	2.77
	3-甲基庚烷	0.17	0.50	10	0.09	0.16
	2-甲基庚烷	0.26	0.50	10	0.15	0.26
	正辛烷	0.33	0.06	17	0.02	0.04
	正壬烷	0.09	1.50	20	0.17	0.29
	癸烷	0.17	2.00	22	0.43	0.76
	十一烷	0.12	2.50	25	0.41	0.72
	十二烷	0.15	3.00	26	0.62	1.09
	小计	4.60	—	—	4.46	7.85
烯烃	异戊二烯	0.17	2.00	—	0.35	0.61
	小计	0.17	—	—	0.35	0.61
芳香烃	苯	2.19	2.00	10	4.87	8.57
	甲苯	1.45	5.40	12	8.92	15.69
	间/对-二甲苯	1.18	4.70	34	8.37	14.72
	邻-二甲苯	1.43	5.00	26	9.65	16.98
	乙苯	1.12	5.40	15	7.11	12.51
	邻-乙基甲苯	0.77	5.60	23	5.59	9.84
	间-乙基甲苯	0.14	6.30	31	1.29	2.27
	对-乙基甲苯	0.12	2.50	21	0.37	0.65
	对-二乙苯	0.03	6.30	47	0.36	0.63
	间-二乙苯	0.02	6.30	47	0.23	0.40
	1,2,3-三甲苯	0.19	3.60	51	1.36	2.40
	1,2,4-三甲苯	0.31	2.00	58	1.46	2.57
	1,3,5-三甲苯	0.10	2.90	74	1.08	1.89
	异丙苯	0.29	4.00	13	1.34	2.37
	正丙苯	0.02	1.60	12	0.04	0.07
小计	9.34	—	—	52.03	91.54	
合计	14.11	—	—	56.84	100.00	

1) “—”表示本文无相关数据

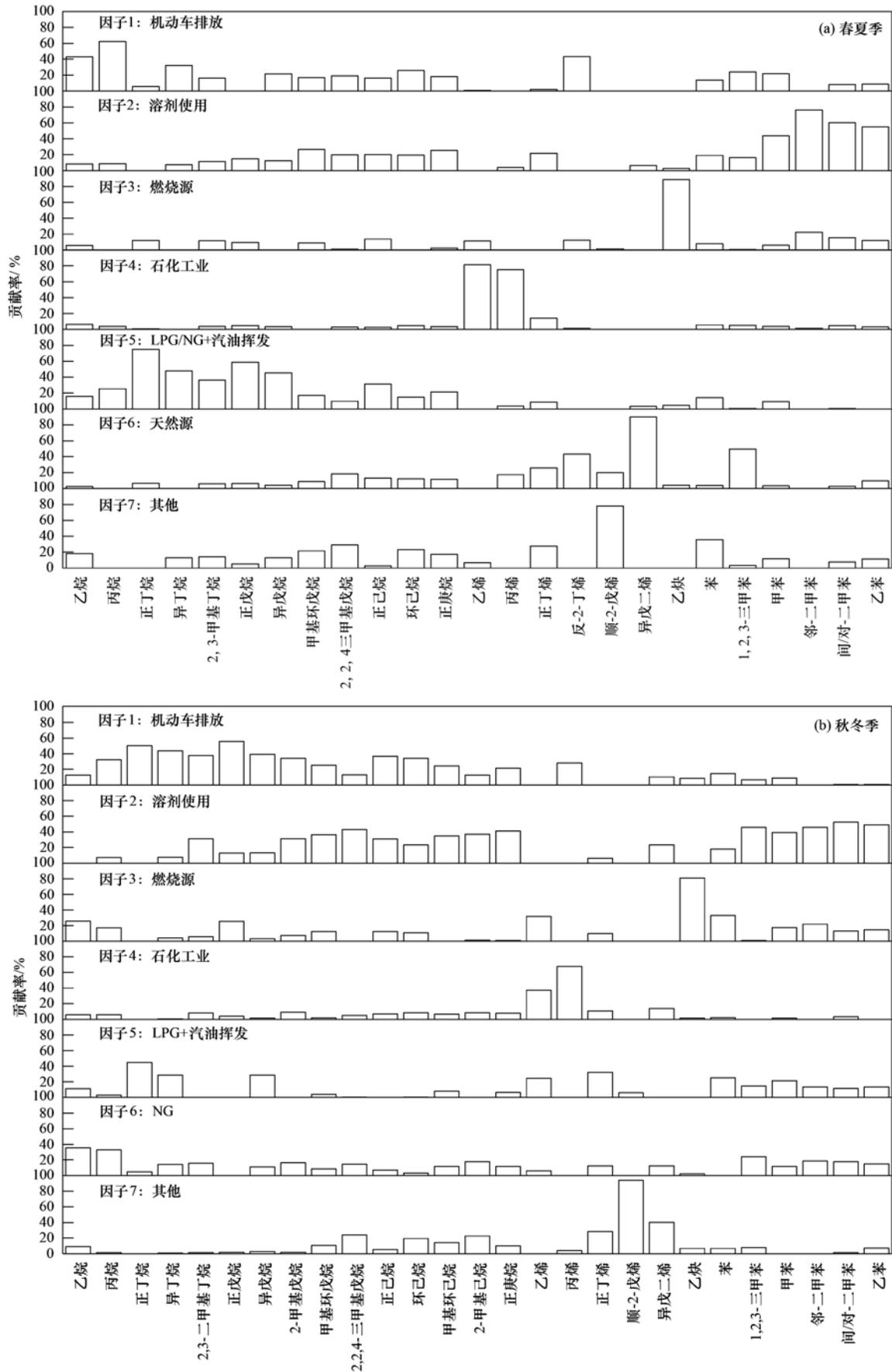


图5 2019年春季和秋冬季VOCs来源成分谱图

Fig. 5 Source profiles of VOCs for spring-summer and autumn-winter in 2019

种观测值与模拟值的拟合相关性 $R^2 > 0.90$, 能够较好地解释原始数据所包含的源信息. 春夏季解析结果中, 因子 1 以 C2 ~ C5 低碳烷烃贡献率较高且含有少量苯系物, 低碳类烷烃化合物是机动车尾气排放的主要组分^[48], 芳香烃类组分比例较高也是我国油品的主要特点^[49], 故判定因子 1 为机动车排放源. 因子 2 中邻-二甲苯、间/对-二甲苯、甲苯、乙苯以及戊烷、己烷类有机溶剂成分载荷较高, 判定为溶剂使用源. 因子 3 的乙炔占比较高, 由于乙炔是燃烧源的重要示踪物^[50], 故认为因子 3 代表燃烧源. 因子 4 乙烯和丙烯贡献较大, 二者是石油化工行业的重要基础化工原料和产品, 故判定因子 4 为石化工业排放源. 因子 5 丁烷、戊烷和乙烷、丙烷贡献较高, 其中丁烷是液化石油气(LPG)的主要成分^[43, 51], 戊烷是汽油挥发的重要示踪物^[52], 乙烷、丙烷是天然气(NG)的组成成分, 因此认为因子 5 代表 LPG/NG 和汽油挥发源. 因子 6 中异戊二烯贡献率高达 90.2%, 异戊二烯是天然源排放的标识物种^[53], 因子 6 判定为天然源. 因子 7 中载荷较高的为顺-2-戊烯、正丁烯和苯, 可能受其他工艺过程和来源影响. 秋冬季解析结果与春夏季总体类似, 但未解析到明显天然源影响, 同时 LPG/汽油挥发源和 NG 被识别

为 2 个因子.

解析结果表明(图 6), 2019 年天津市春夏季大气 VOCs 来源主要包括: 机动车排放源、LPG/NG 和汽油挥发源、溶剂使用源、石化工业排放源、燃烧源和天然源, 对 VOCs 浓度贡献率分别为: 29.2%、19.9%、16.4%、10.3%、7.3% 和 6.6%. 秋冬季主要来源为: LPG/NG 和汽油挥发源、机动车排放源、燃烧源、溶剂使用源和石化工业排放源, 贡献率分别为: 32.4%、21.9%、18.5%、13.3% 和 8.4%. 与春夏季解析结果相比, 秋冬季 LPG/NG 以及燃烧源影响明显增加, 贡献率分别上升 62.8% 和 153.4%; 未解析到明显天然源影响, 其他源贡献下降 18.4% ~ 25.0%. 结合解析得到的各源类成分谱结果, 春夏季石化工业源和溶剂使用源排放分别以烯烃类和芳香烃类化合物为主, 臭氧生成潜势较高, 是春夏季重点管控对象; 秋冬季燃烧源和溶剂使用源排放的芳香烃类物种占比较高, 是 SOA 生成的重要前体物, 为重点管控源类.

3 结论

(1) 2019 年天津市 VOCs 年均浓度为 $48.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃、芳香烃、烯烃和炔烃占比分别为 65.0%、17.4%、14.6% 和 3.0%. 季节变化总体呈现冬季浓度最高、春季最低的污染特征, 化学组成上烷烃、芳香烃和炔烃占比分别在秋季、夏季和冬季最高, 烯烃占比在夏季和冬季均较高.

(2) 春夏季烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的臭氧生成潜势贡献分别为 16.9%、48.6%、33.5% 和 1.0%, 烯烃和芳香烃贡献较高. 乙烯、丙烯、间/对-二甲苯、1,2,3-三甲苯、甲苯、异戊二烯、反-2-丁烯、顺-2-戊烯、邻-二甲苯和间-乙基甲苯的臭氧生成潜势较高, 是春夏季臭氧污染防控的关键物种.

(3) 芳香烃是秋冬季 SOA 生成潜势的重要贡献者, 贡献率高达 91.5%. 邻-二甲苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻-乙基甲苯和苯是 SOA 生成潜势的主要贡献物种, 为秋冬季重点控制 VOCs 物种.

(4) 天津市春夏季大气 VOCs 来源主要为: 机动车排放源、LPG/NG 和汽油挥发源、溶剂使用源、石化工业源、燃烧源和天然源, 贡献率分别为: 29.2%、19.9%、16.4%、10.3%、7.3% 和 6.6%; 秋冬季来源主要为: LPG/NG 和汽油挥发源、机动车排放源、燃烧源、溶剂使用源和石化工业源, 贡献率分别为: 32.4%、21.9%、18.5%、13.3% 和 8.4%.

(5) 各源类成分谱解析结果表明, 石化工业源和溶剂使用源排放为天津市春夏季臭氧防控的重点管控对象, 燃烧源和溶剂使用源排放为秋冬季 SOA

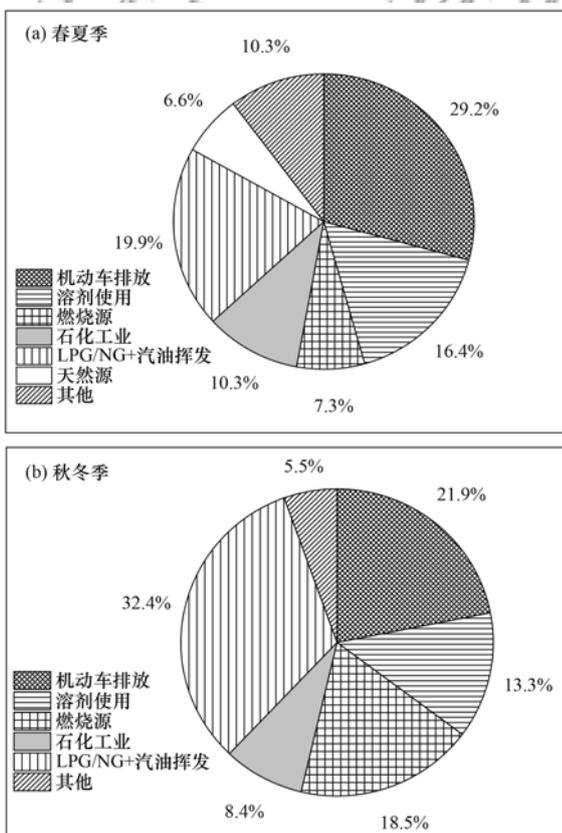


图 6 2019 年春夏季和秋冬季主要污染源对 VOCs 贡献

Fig. 6 Source contributions of atmospheric VOCs for spring-summer and autumn-winter in 2019

防控的重点源类。

参考文献:

- [1] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [2] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, *et al.* Sources of C₂-C₄ alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **502**: 236-245.
- [3] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(5): 808-813.
- Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu Composition Station [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(5): 808-813.
- [4] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O₃ 与 SOA 的生成潜势 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2246-2255.
- Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Effect of VOCs on O₃ and SOA formation potential during the combined pollution process in Guangzhou Panyu atmospheric composition station [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2246-2255.
- [5] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3549-3554.
- Ma Y L, Tan J H, He K B, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds during haze episode in Foshan city [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3549-3554.
- [6] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(S1): 7-15.
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M. Special and temporal distribution character of VOCs in the ambient air of Peal River Delta region [J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(S1): 7-15.
- [7] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* The study of emission inventory on anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2011, **11**(1): 951-983.
- [8] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- Wang H L. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [9] 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.
- [10] 叶露. 上海北郊大气挥发性有机物 (VOCs) 变化特征及来源解析 [J]. *装备环境工程*, 2020, **17**(6): 107-116.
- [11] 林旭, 陈超, 叶辉, 等. 杭州秋季大气 VOCs 变化特征及化学反应活性研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 196-204.
- Lin X, Chen C, Ye H, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of VOCs in different functional zones of Hangzhou in autumn [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 196-204.
- [12] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, *et al.* Composition and atmospheric reactivity of ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- [13] Song M D, Tan Q W, Feng M, *et al.* Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(17): 9741-9763.
- [14] 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.
- [15] 印红玲, 袁桦蔚, 叶芝祥, 等. 成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 386-393.
- Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 386-393.
- [16] 刘奇琛, 黄婧, 郭新彪. 北京市大气挥发性有机物 (VOCs) 的污染特征及来源 [J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(3): 49-61.
- Liu Q C, Huang J, Guo X B. Pollution characteristics and sources of ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Beijing [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(3): 49-61.
- [17] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1438-1443.
- Sun J, Wang Y S, Wu F K, *et al.* Concentration and change of VOCs in summer and autumn in Tangshan [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(7): 1438-1443.
- [18] 丁洁然, 景长勇. 唐山夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境工程*, 2016, **34**(6): 130-135.
- Ding J R, Jing C Y. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Tangshan [J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(6): 130-135.
- [19] 王雨, 王丽涛, 杨光, 等. 邯郸市秋季大气挥发性有机物污染特征 [J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(7): 1134-1142.
- Wang Y, Wang L T, Yang G, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds in autumn in Handan city, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(7): 1134-1142.
- [20] 中国环境监测总站. 2018-2019 年全国城市空气质量报告 [EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/kqzlkbg>, 2019-12-17.
- [21] 高璟贇, 唐逸, 陈魁, 等. 天津市不同功能区大气挥发性有机物污染特征及来源分析 [J]. *环境污染与防治*, 2016, **38**(5): 43-47.
- Gao J Y, Tang M, Chen K, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in different function areas, Tianjin [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, **38**(5): 43-47.
- [22] 董海燕, 朱玲, 边玮臻, 等. 天津市滨海新区夏季挥发性有机物的污染特征分析 [J]. *环境污染与防治*, 2016, **38**(5): 77-81.
- Dong H Y, Zhu L, Bian W L, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in the summer of Binhai New Area, Tianjin [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, **38**(5): 77-81.

- [23] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4513-4518.
Zhai Z X, Zou K H, Li W F, *et al.* Pollution characterization of volatile organic compounds in ambient air of Tianjin downtown [J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4513-4518.
- [24] 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(10): 1085-1091.
Zhang X M, Chai F H, Yue T T, *et al.* Photochemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Wuqing, Tianjin [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(10): 1085-1091.
- [25] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(10): 76-80.
Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in Urban Tianjin in the summer [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **34**(10): 76-80.
- [26] Wang J D, Zhao B, Wang S X, *et al.* Particulate matter pollution over China and the effects of control policies [J]. Science of the Total Environment, 2017, **584-585**: 426-447.
- [27] Zheng B, Tong D, Li M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(19): 14095-14111.
- [28] 王文兴, 柴发合, 任阵海, 等. 新中国成立 70 年来我国大气污染防治历程、成就与经验[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1621-1635.
Wang W X, Chai F H, Ren Z H, *et al.* Process, achievements and experience of air pollution control in China since the founding of the People's Republic of China 70 years ago[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1621-1635.
- [29] Zeinali M, McConnell L L, Hapeman C J, *et al.* Volatile organic compounds in pesticide formulations: Methods to estimate ozone formation potential [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(14): 2404-2412.
- [30] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [31] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967), 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] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [34] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. 科学通报, 2018, **63**(12): 1130-1141.
Jiang M Q, Lu K D, Su R, *et al.* Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters [J]. Chinese Science Bulletin, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [35] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 11-17.
Xu H, Zhang H, Xing Z Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 11-17.
- [36] 黄海梅, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市大气挥发性有机物的组成与来源[J]. 环境化学, 2019, **38**(3): 539-547.
Huang H M, Dai C H, Wang Z W, *et al.* Composition and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Changsha, China [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(3): 539-547.
- [37] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3656-3661.
Liu Z C, Zhang F, Hou L J, *et al.* Pollution characteristics of VOCs in ambient air of Ji'nan City in summer [J]. Environmental Science, 2012, **33**(10): 3656-3661.
- [38] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势 [J]. 中国环境科学, 2019, **39**(9): 3655-3662.
Si L T, Wang H, Li Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Taiyuan [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(9): 3655-3662.
- [39] 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 等. 阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 [J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3066-3075.
Niu Y Y, Liu Z C, Li R M, *et al.* Characteristics, source apportionment, and environmental impact of volatile organic compounds in summer in Yangquan [J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3066-3075.
- [40] Gee I L, Sollars C J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities [J]. Chemosphere, 1998, **36**(11): 2497-2506.
- [41] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition [J]. Science of the Total Environment, 1995, **169**(1-3): 149-156.
- [42] dos Santos C Y M, de Almeida Azevedo D, de Aquino Neto F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(9): 1247-1257.
- [43] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [44] 黄俊梅, 赵波. 上海市吴泾工业区 VOCs 的监测分析与来源解析 [J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(S2): 382-386.
Huang J M, Zhao B. Monitoring analysis and source apportionment of volatile organic compounds in Shanghai Wujing Industrial Zone [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(S2): 382-386.
- [45] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [46] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. VOCs 比值法的应用研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(12): 122-130.
Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al.* Progress in the research of application of VOCs ratio method [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **41**(12): 122-130.
- [47] 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.
- [48] 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 等. 晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4042-4050.
Yang F, Yan Y L, Ge Y F, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in winter in Jincheng [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4042-

- 4050.
- [49] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (25): 4243-4263.
- [50] 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.
- [51] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 502-510.
Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 502-510.
- [52] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China; Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3281-3288.
- [53] 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.

环 境 科 学

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i> (1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i> (19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i> (30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i> (55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i> (65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i> (75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i> (88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i> (97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i> (106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i> (114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo (127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i> (136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i> (147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i> (159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i> (166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i> (175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i> (184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i> (204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao (211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i> (242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i> (263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i> (274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i> (283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i> (315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i> (323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i> (333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i> (343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i> (353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i> (386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i> (394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i> (403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i> (411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i> (422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i> (433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i> (443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i> (450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i> (459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i> (467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i> (477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i> (485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i> (492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i> (501)