

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

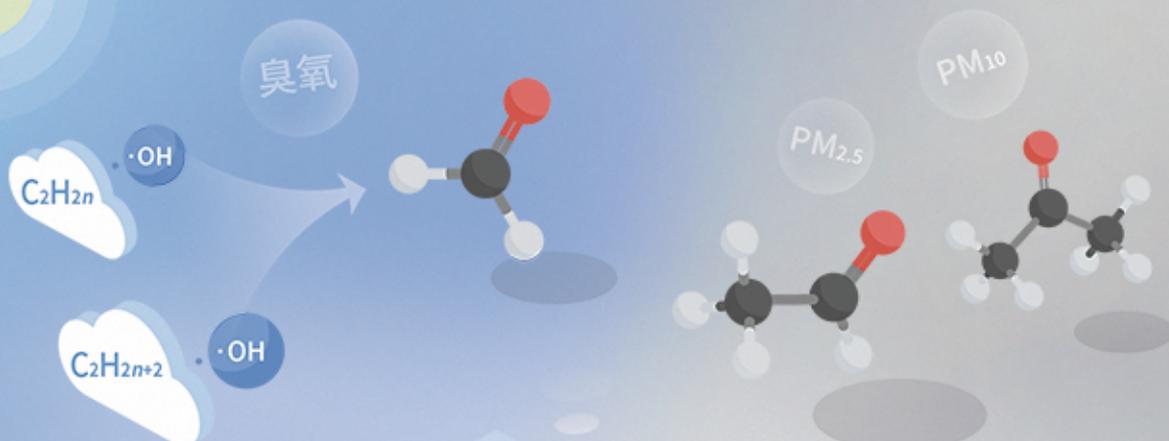
# 环境科学

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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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赋存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)

# 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

(南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350)

**摘要:** 本文利用天津市南开大学津南校区大气环境综合观测站的臭氧及其前体物(VOCs 和  $\text{NO}_x$ )、气象参数等在线监测仪器, 获取了2018年夏季(6~8月)小时分辨率的数据信息; 分析臭氧及其前体物的相互关系及变化特征; 根据光化学年龄计算出VOCs的初始浓度对其日间(06:00~24:00)VOCs体积分数的光化学损耗进行修正; 将初始体积分数和直接监测的VOCs体积分数分别纳入PMF模型进行人为源的来源解析. 结果表明, 夏季天津 $\text{O}_3$ 的平均体积分数为 $(41.3 \pm 25.7) \times 10^{-9}$ , 而VOCs的平均体积分数为 $(13.9 \pm 12.3) \times 10^{-9}$ , 其中烷烃的平均体积分数 $(7.0 \pm 6.8) \times 10^{-9}$ 明显高于其它VOCs物种. 烷烃中浓度较高的物种分别为丙烷和乙烷, 占总烷烃浓度贡献的47%. 夏季 $\text{O}_3$ 的生成潜势(OFP)平均值为 $52.1 \times 10^{-9}$ , 其中烯烃的OFP值最高, 对于TVOCs臭氧生成潜势的贡献达到57%. VOCs日间光化学损耗量计算结果表明, 烯烃日间损耗占VOCs损耗总量的75%. 基于初始浓度解析的VOCs来源分别为: 化工排放和溶剂使用(25%)、机动车尾气(22%)、燃烧源(19%)、天然气和液化石油气(19%)和汽油挥发(15%). 相比于直接将监测浓度纳入PMF解析的结果, 化工排放和溶剂使用贡献百分比下降4%, 机动车尾气贡献百分比下降5%. 利用PMF源解析结果结合OFP分析不同源类对臭氧污染的相对贡献, 基于初始体积分数数据的结果显示, 贡献最高源类为化工排放和溶剂使用(26%). 与利用直接监测数据的解析结果相比, 化工排放和溶剂使用的OFP值降低7%, 天然气和液化石油气的OFP值明显降低13%.

**关键词:** 臭氧; 挥发性有机物(VOCs); 初始体积分数; 正矩阵因子分解(PMF); 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0075-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.202005096

## Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer

LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang\*, LIANG Dan-ni, BI Xiao-hui, ZHANG Yu-fen, FENG Yin-chang

(State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** From June to August 2018, a 1-hr resolution concentration dataset of ozone and its gaseous precursors (volatile organic compounds(VOCs) and  $\text{NO}_x$ ), and meteorological parameters were synchronously monitored by online instruments of the Nankai University Air Quality Research Supersite. The relationships and variation characteristics between ozone and its precursors were analyzed. According to the photochemical age, the initial concentrations of VOCs were calculated, and the photochemical loss of the concentration of VOCs during the daytime (06:00-24:00) was corrected. The initial and directly monitored concentrations of VOCs were incorporated into the PMF model for source apportionment. The results indicated that the mean concentration of  $\text{O}_3$  in Tianjin in summer was  $(41.3 \pm 25.7) \times 10^{-9}$ , while that of VOCs was  $(13.9 \pm 12.3) \times 10^{-9}$ . The average concentration of alkane  $(7.0 \pm 6.8) \times 10^{-9}$  was clearly higher than that of other VOC species. The species with high concentrations of alkanes were propane and ethane, accounting for 47% of the total alkane concentration. The average ozone formation potential (OFP) in summer was  $52.1 \times 10^{-9}$ , and the OFP value of alkene was the highest and its contribution reached 57%. During the daytime, alkene loss accounted for 75% of the total VOC loss. The major sources of VOCs that were calculated based on the initial concentration data were the chemical industry and solvent usage (25%), automobile exhaust (22%), combustion source (19%), LPG/NG (19%), and gasoline volatilization (15%), respectively. Compared with the apportionment results based on directly monitored concentrations, the contribution of the chemical industry and solvent usage decreased by 4%, while automobile exhaust decreased by 5%. By combining the results of PMF apportionment and the OFP model to analyze the relative contributions of emission sources to ozone formation, and we found that the highest contribution source of ozone was the chemical industry and solvent usage (26%) in summer. Compared with the analysis results based on the directly monitored concentrations, the OFP values of the chemical industry and solvent usage decreased by 7%, while that of NG/LPG apparently decreased by 13%.

**Key words:** ozone; volatile organic compounds (VOCs); initial volume fraction; positive matrix factorization (PMF); source apportionment

收稿日期: 2020-05-11; 修订日期: 2020-07-16

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0105-01); 中国博士后科学基金项目(2019M660986); 中央高校基本科研业务费专项

作者简介: 罗瑞雪(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制工程, E-mail: daxuell@foxmail.com

\* 通信作者, E-mail: lbsnankai@foxmail.com

近年来随着大气污染防治政策的颁布与实施<sup>[1]</sup>,环境空气中颗粒物浓度呈持续下降趋势,而臭氧污染超标天数和占比不断增加,臭氧污染问题逐渐凸显. 2012年我国将臭氧小时标准和8 h滑动平均浓度纳入文献<sup>[2]</sup>,随后全国大范围开展臭氧监测工作,中国生态环境状况公报显示2013~2018年臭氧污染浓度增加8.6%,PM<sub>2.5</sub>年均浓度降低45.8%,PM<sub>10</sub>年均浓度下降39.8%<sup>[3]</sup>. 臭氧污染主要是由环境空气中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和NO<sub>x</sub>等污染物经光化学反应造成<sup>[4]</sup>. 近地表空气中高浓度的臭氧会损害人体呼吸系统,严重时破坏人体的免疫功能<sup>[5]</sup>,同时降低作物产量<sup>[6]</sup>,影响生态系统的平衡<sup>[7]</sup>. 因此,臭氧污染成因已经成为目前的研究热点.

目前开展的臭氧污染研究主要针对臭氧及前体物监测<sup>[8,9]</sup>、臭氧及前体物来源解析<sup>[10~12]</sup>、臭氧与前体物敏感性分析<sup>[13,14]</sup>、影响臭氧污染的气象因素<sup>[15,16]</sup>和臭氧及前体物的健康风险评估<sup>[17,18]</sup>等方面. 例如, Li等<sup>[19]</sup>利用轻型无人机(UAV)和气球平台,研究了上海市沿海地区对流层下(1 000 m)臭氧和PM<sub>2.5</sub>浓度的三维分布,发现近地面的气团垂直混合全天受到抑制,导致近地面臭氧和PM<sub>2.5</sub>浓度高值出现. 张玉欣等<sup>[20]</sup>将正交矩阵分解(positive matrix factorization, PMF)模型和箱模式(observation-based model, OBM)结合对2014年南京工业区VOCs对臭氧生成贡献解析,对不同的削减情景进行模拟后得到不同行业的最优减排规划. Guo等<sup>[11]</sup>对珠江三角洲和香港的VOCs进行来源解析研究,发现汽车尾气是香港VOCs主要贡献源类,而溶剂使用是珠江三角洲的主要贡献源类. 赵伟等<sup>[15]</sup>分析了气象因素对香港地区臭氧污染的影响,认为臭氧超标日的出现往往伴随着晴天少雨、辐射增强和相对湿度降低等气象特征. Yang等<sup>[18]</sup>将北京和天津交界点位的行业排放的VOCs对人体健康的贡献量化,发现机动车源是主要非致癌风险贡献源,而溶剂使用源是最大的致癌风险贡献源类. 总结相关研究发现,臭氧及前体物VOCs的变化特征及来源解析仍然是目前研究的重点,这对于臭氧的有效防控具有重要作用.

臭氧及前体物的来源解析模型分为源模型和受体模型,广泛应用的源模型主要有CMAQ、CAMx、WRF-Chem和我国自主研发的NAQPMS. PMF是目前常用的受体源解析模型. 有研究表明,与其他受体模型如主成分分析(principal component analysis, PCA)、化学质量平衡(chemical mass balance,

CMB)、UNIMIX相比,PMF模型能够更好地识别源类<sup>[20,21]</sup>. 尽管如此,受体模型是假设污染物从污染源到环境受体遵循化学质量守恒,将其应用于反应活性高且损耗量较大的VOCs进行来源解析时会存在一定缺陷. 为了降低因光化学反应造成的误差影响<sup>[22]</sup>,目前主要有两种思路:一是尽量选取化学反应活性较弱的VOCs物种进行来源解析<sup>[23,24]</sup>,但因标识性物种的原因无法将活性较高的物种完全排除,例如,乙烯和丙烯等环境浓度贡献较高的标识物,其较高的化学反应活性导致其损耗量较高;另一种思路是用经验参量修正因光化学反应造成的VOCs物种浓度的损失,而后再进行分析研究<sup>[25,26]</sup>. 例如 He等<sup>[12]</sup>和 Wang等<sup>[27]</sup>利用 McKeen等<sup>[28]</sup>提出的环境空气中初始VOCs的浓度估算方法,计算了珠江三角洲和上海的VOCs的初始浓度,并利用PMF进行来源解析,发现机动车尾气是VOCs的主要来源. Yuan等<sup>[22]</sup>使用相同方法计算VOCs的初始浓度,解释了碳氢化合物的大部分浓度变化. 相比于前一种思路,考虑到VOCs物种的光化学损耗后进行来源解析的研究更为科学合理,尽管如此,目前VOCs来源解析研究中却很少被考虑.

天津市地处京津冀城市群聚集区,是中国北方重要的工业城市<sup>[29]</sup>,臭氧污染近年来逐渐凸显,明确臭氧及其前体物的变化特征及来源对于天津臭氧污染的管控具有十分重要的作用. 因此,本研究主要利用高时间分辨率的VOCs在线监测数据,同时考虑VOCs物种浓度的光化学损耗,针对天津市郊夏季环境受体中臭氧及前体物VOCs的变化特征及来源进行解析,以期对臭氧的污染管控提供有效的数据支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 监测点位

本研究的监测点位于天津市津南区南开大学大气环境综合观测站(38.99°N, 117.34°E, 图1),距离地面4~5 m左右,周边无明显遮挡物,监测了2018年6月1日至8月31日(夏季)小时分辨率的VOCs数据,删去缺失数据和异常数据,得到有效数据样品量均为1 896个. 监测点位靠近南开大学津南校区北门,北面临近一条主干道,南面靠近学校宿舍区域,而东西面主要为植被覆盖区域. 采样期间,监测点位主要风向为东-东南风,平均风速为1.5 m·s<sup>-1</sup>,平均相对湿度为73.3%,温度在(16.7~38.7)°C之间,而太阳总辐射范围(367.7~1 475.2) W·m<sup>-2</sup>(表1).

表 1 监测期间气象数据参数汇总

Table 1 Summary of meteorological parameters during the monitoring period

指标	6月	7月	8月	平均值
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.6\pm 0.9$	$1.6\pm 1.0$	$1.4\pm 0.9$	$1.5\pm 1.0$
温度/ $^{\circ}\text{C}$	$26.7\pm 5.0$	$28.5\pm 3.3$	$27.5\pm 3.0$	$27.6\pm 3.9$
气压/ $\text{kPa}$	$100.3\pm 0.4$	$100.4\pm 0.3$	$100.7\pm 0.3$	$100.5\pm 0.4$
太阳总辐射/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	$439.3\pm 487.8$	$325.1\pm 408.7$	$338.7\pm 433.1$	$363.7\pm 444.3$
相对湿度/%	$61.4\pm 22.5$	$80.7\pm 12.9$	$77.9\pm 15.9$	$73.5\pm 19.4$

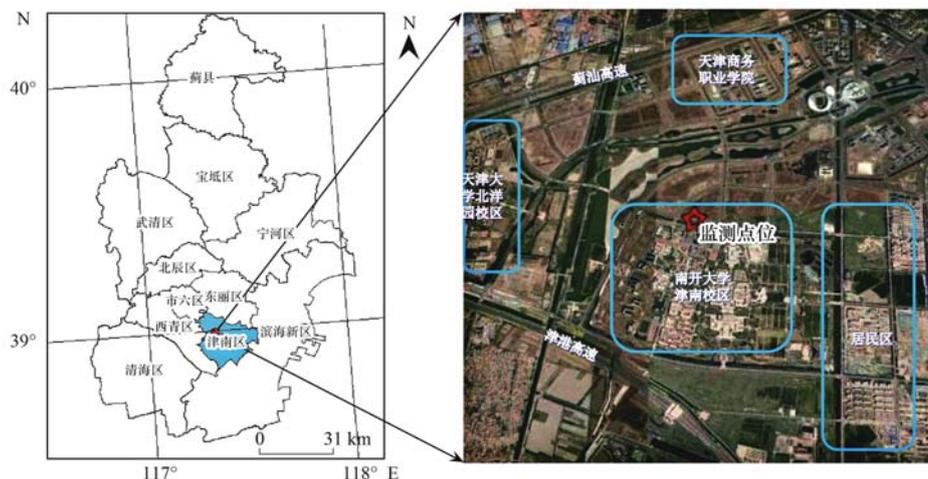


图 1 监测点位示意

Fig. 1 Location of the monitoring station

## 1.2 VOCs 物种监测

本研究采用荷兰 Synspec 生产的 GC955 在线气相色谱仪,主体包括 GC955-611 和 GC955-811 两台分析仪可分别测定  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  的高碳和  $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  的低碳挥发性有机物种. 其中 GC955-611 内置常温预浓缩系统, VOCs 经进气管进入仪器内部,并预浓缩至 Tenax<sup>®</sup> 或碳谱柱,被预浓缩管吸附的样气通过短时间快速加热即可脱附,同时用载气吹扫,经过十通阀进入分离柱. 分离柱由两部分组成:分离柱和分析柱. 除长度外,这两根柱是相同,目的是为了避开因等候高沸点成分脱附出来所致的冗长分析. 因此,设置的时间是被测成分最慢挥发出来的时间. 然后切换十通阀,分离柱开始反吹. 通过分离柱的成分继续前进通过分析柱并最终到达检测器. 监测期间,采用单点校准,重复进样 5 次对仪器进行校准和检定,相关系数一般在 0.995 ~ 0.999 之间. 标气为美国光谱特种气体公司 (Spectra Gases Inc.) 提供的 54 种 VOCs 组分,以氮气为平衡气经 DIM200 稀释至体积分数  $10 \times 10^{-9}$  用以仪器校准. 本研究所测得的 54 种挥发性有机物包括 27 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和乙炔.  $\text{NO}_x$  采用美国自动精密工程公司 (Automated Precision Inc.) 生产的 T201 分析仪,  $\text{O}_3$  采用美国自动精密工程公司 (Automated Precision Inc.) 生产的 T400 分析仪,气象数据(太阳总辐射、

相对湿度、风速、风向、气温和气压)采用德国 LUFFT 生产的 WS600-UMB 微型气象站监测.

## 1.3 挥发性有机物反应活性

VOCs 反应活性 (VOCs reactivity)<sup>[30]</sup> 指的是有机物生成臭氧潜势的大小. 目前,对 VOCs 物种反应活性的研究主要有臭氧生成潜势<sup>[31]</sup>、羟基消耗速率<sup>[32]</sup>和等效丙烯浓度<sup>[23]</sup>等. 本研究采用 Carter<sup>[31]</sup>修正的 MIR 系数对 VOCs 的臭氧生成潜势 (OFP) 进行评估. OFP 为某种挥发性有机物环境浓度与该物种的 MIR 系数的乘积,计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (1)$$

式中,  $\text{VOC}_i$  表示实际观测中的某挥发性有机物大气环境体积分数 ( $\times 10^{-9}$ );  $\text{MIR}_i$  表示某挥发性有机物在臭氧最大增量反应中臭氧生成系数;  $\text{OFP}_i$  表示理想情景下特定 VOCs 物种生成的臭氧体积分数最大值 ( $\times 10^{-9}$ ).

## 1.4 挥发性有机物初始浓度计算

大气光化学反应会影响环境空气中 VOCs 的体积分数和组成,为了减小光化学损耗带来的源解析误差,本文使用 McKeen 等<sup>[28]</sup>提出的方法计算出环境空气中初始 VOCs 的体积分数. 新排放的气团与老化气团混合可能会增加光化学年龄确定的不确定性,光化学年龄的测定仍然是有效手段<sup>[33]</sup>. 假设 VOCs 损耗基于与  $\cdot\text{OH}$  的反应,选取具有较高同源性

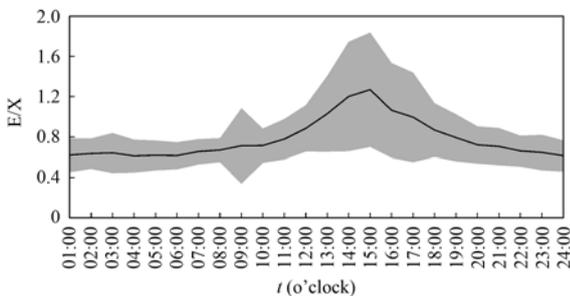
( $R^2 = 0.95$ ) 的乙苯 (ethylbenzene) 和间/对-二甲苯 ( $m/p$ -xylene), 计算不同 VOCs 物种的初始体积分数. 乙苯的羟基反应活性较低 [ $6.96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ ], 间/对-二甲苯的羟基化学反应活性较高 [ $2.05 \times 10^{-11} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ ] [32], 计算公式为:

$$\Delta t = \frac{1}{[\cdot\text{OH}] \times (k_E - k_X)} \times [\ln(E/X|_{t=t_0}) - \ln(E/X|_{t=t})] \quad (2)$$

$$[\text{VOC}_i]_0 = [\text{VOC}_i]_t / \exp(-k_i [\cdot\text{OH}] \Delta t) \quad (3)$$

式中,  $[\text{VOC}_i]_t$  为  $\text{VOC}_i$  的监测体积分数 ( $\times 10^{-9}$ );  $[\text{VOC}_i]_0$  为  $\text{VOC}_i$  初始体积分数 ( $\times 10^{-9}$ );  $k_i$  为  $\text{VOC}_i$  的  $\cdot\text{OH}$  自由基反应速率常数;  $k_E$  为乙苯的  $\cdot\text{OH}$  反应速率常数;  $k_X$  为间/对-二甲苯的  $\cdot\text{OH}$  反应速率常数;  $[\cdot\text{OH}]$  为  $\cdot\text{OH}$  的体积分数;  $\Delta t$  为反应时间, 其气团的光化学年龄;  $(E/X)_{t=t_0}$  为乙苯和间/对-二甲苯的初始体积分数之比.

初始比值 ( $E/X$ ) 的选取方法有多种 [12, 22, 24, 27], 本研究参考奇奕轩 [24] 的初始比值计算方法进行估算. 通过分析  $E/X$  的日变化趋势发现,  $E/X$  夜间 (01:00 ~ 05:00) 变化不大 (0.61 ~ 0.64), 09:00 后  $E/X$  开始明显增加, 在 15:00 左右达到日间最高值 (1.27). 因此本研究将  $E/X$  夜间 (01:00 ~ 05:00) 平均值 0.63 作为初始体积分数比值计算气团的光化学年龄. 由于异戊二烯化学反应活性较高, 为减小计算初始体积分数带来的不确定误差, 不对异戊二烯初始体积分数进行计算. 本研究使用的  $E/X$  初始比值与 He 等 [12] 和 Wang 等 [27] 的研究结果 (0.50 ~ 0.62) 相差不大.



黑色曲线为几何平均值, 灰色部分为标准偏差

图 2 夏季  $E/X$  日变化

Fig. 2 Diurnal variation of  $E/X$  in summer

### 1.5 正矩阵因子分解法 (PMF)

本研究使用美国 EPA 的 PMF5.0 模型进行计算. PMF 模型是将原始矩阵  $X(n \times m)$  因子化, 分解为两个因子矩阵  $F(p \times m)$  和  $G(n \times p)$  以及一个残差矩阵  $E(p \times m)$ :

$$E = X_{nm} - \sum_{j=1}^p G_{np} F_{pm} \quad (4)$$

式中,  $X_{nm}$  为第  $n$  个样品中的第  $m$  个化学组分;  $p$  为解析出源的数目;  $G$  为源贡献的矩阵;  $F$  为源成分谱矩阵. 矩阵  $G$  和  $F$  中的元素都是正值, 即都是非负限制的, 为得到最优的因子解析结果, 模型通过定义一个目标函数 (object function)  $Q$ , 最终解析是目标函数  $Q$  值最小的  $G$  矩阵和  $F$  矩阵:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (E_{ij}/\delta_{ij})^2 \quad (5)$$

式中,  $\delta_{ij}$  为第  $j$  个样品中第  $i$  个化学组分的标准偏差, 或不确定性是人为定义的. PMF 模型利用最小二乘法进行迭代计算, 不断分解原始矩阵  $X$ , 最终收敛, 计算得到正值的矩阵  $G$  和  $F$ . 如果模型拟合成功的话,  $Q$  应当近似矩阵  $X(n \times m)$  中的数据数目, 即  $n \times m$ . 本研究中缺失值用中位数代替, 对应不确定性为 4 倍中位数. 小于检测限 (MDL) 的数据对应不确定性为 5/6MDL, 大于检测限则不确定性为:

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{Concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (6)$$

式中, Error Fraction 为误差系数, Concentration 为污染物浓度, 基于实验分析的不确定性, 本研究误差系数设定为 10% ~ 50% 之间.

选择合适的 VOCs 物种纳入 PMF 模型是源解析的关键步骤, 本文主要对人为来源的 VOCs 物种解析, 物种选择时遵循的原则主要有: ① 选取相对浓度较高的物种及源示踪物; ② 不选择化学反应活性过高的物种, 以减少初始浓度计算带来的不确定性. 最终选取 29 种 VOCs 进行来源解析.  $E/X$  的夜间 (01:00 ~ 05:00) 体积分数比值平均为  $0.63 \pm 0.13$ , 选取 0.63 为初始比值对 VOCs 物种的初始体积分数进行计算, 并以较高比值 0.76 (平均值 + 标准偏差) 和较低比值 0.49 (平均值 - 标准偏差) 将纳入 PMF 的 29 种 VOCs 的初始体积分数的变化范围进行分析, 初始体积分数变化范围计算方法如下:

$$\left[ \left( \frac{\text{VOC}_{mi} - \text{VOC}_{ai}}{\text{VOC}_{ai}} \times 100\% \right)_{\min}, \left( \frac{\text{VOC}_{mi} - \text{VOC}_{ai}}{\text{VOC}_{ai}} \times 100\% \right)_{\max} \right] \quad (7)$$

式中,  $\text{VOC}_{mi}$  表示夜间  $E/X$  为 0.76 或 0.49 计算出的 VOCs 物种  $i$  的初始体积分数平均值,  $\text{VOC}_{ai}$  表示夜间  $E/X$  为 0.63 计算出的 VOCs 物种  $i$  的初始体积分数平均值. 得到初始体积分数变化范围分别为 (-17.44% ~ -0.38%) 和 (0.47% ~ 26.76%), 变化范围均小于 30% 为可接受范围.

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧及前体物变化特征

天津夏季气象因素、前体物体积分数与臭氧体积分数时间序列如图 3 所示。臭氧小时体积分数超过我国环境空气质量二级标准( $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),在本研究中视为臭氧污染天,夏季(6~8月)共出现 19 次臭氧污染天,8 月臭氧污染天占比最高出现 9 次。臭氧污染通常出现在太阳辐射较高、温度较高、相对湿度较低、风速较低的气象条件下,臭氧前体物(TVOCs 和  $\text{NO}_x$ )峰值通常先于臭氧峰值出现。夏季天津  $\text{O}_3$  的平均体积分数为  $(41.3 \pm 25.7) \times 10^{-9}$ ,其中 6 月( $42.6 \times 10^{-9}$ )和 8 月( $43.3 \times 10^{-9}$ )体积分数显著高于 7 月( $38.8 \times 10^{-9}$ ) (Mann-Whitney 检验;  $P < 0.05$ )。6 月和 8 月较高的臭氧体积分数可能与较高体积分数的  $\text{NO}_x$  和 VOCs 等气态前体物(表 2),以及高的太阳辐射强

度(表 1)有关。夏季 VOCs 的平均体积分数为  $(13.9 \pm 12.3) \times 10^{-9}$ ,其中烷烃的平均体积分数  $(7.0 \pm 6.8) \times 10^{-9}$  明显高于烯烃  $(4.4 \pm 8.1) \times 10^{-9}$ 、芳香烃  $(1.5 \pm 1.2) \times 10^{-9}$  和乙炔  $(1.2 \pm 2.7) \times 10^{-9}$ 。烷烃中体积分数较高的物种分别为丙烷  $(2.2 \pm 1.9) \times 10^{-9}$  和乙烷  $(1.1 \pm 1.4) \times 10^{-9}$ ,占总烷烃体积分数贡献的 47%。有研究发现丙烷为低碳烷烃主要来源于汽车尾气<sup>[34]</sup>,可能说明机动车尾气的影响是较高的。烯烃体积分数高的物种为乙烯  $(3.4 \times 10^{-9})$ ,占到总烯烃的 77%。芳香烃各物种的体积分数均较低,其中甲苯体积分数占总芳香烃的 39%。天津与国内其他城市空气中苯(B)、甲苯(T)、乙苯(E)和二甲苯(X)体积分数水平见图 4(苯系物, BTEX)。与其他研究相比<sup>[10,35-38]</sup>,监测点位 BTEX 体积分数偏低, BTEX 来源有汽油车尾气、汽油挥发、燃煤、石化和溶剂使用等。

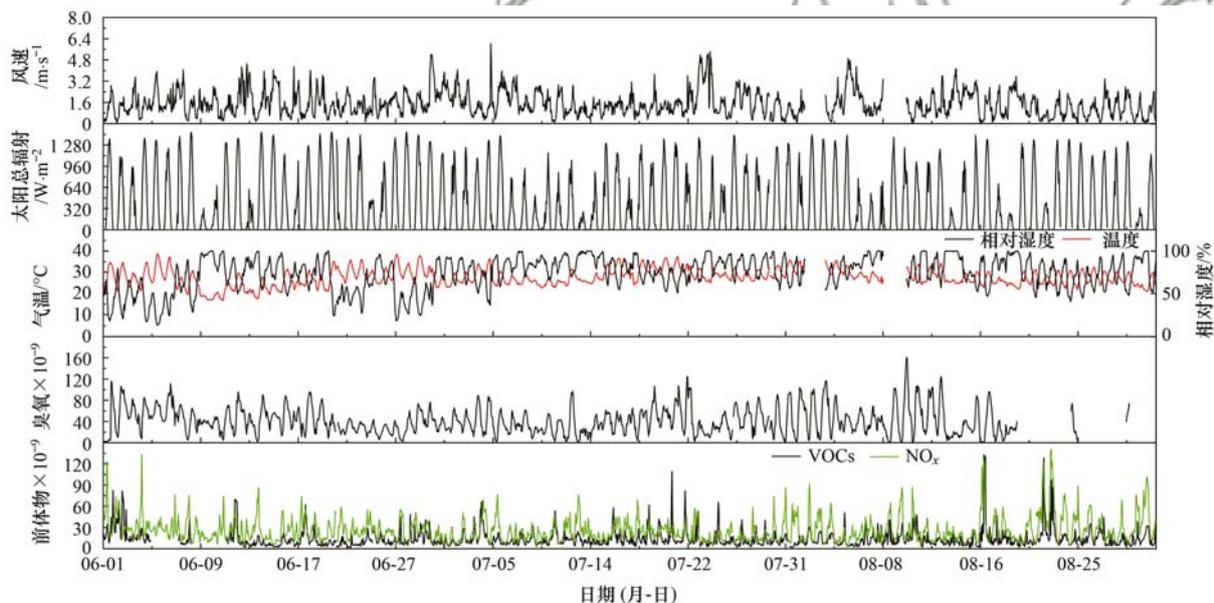


图 3 天津夏季气象因素、前体物浓度与臭氧浓度时间序列

Fig. 3 Time series of the concentrations of meteorological factors, ozone, and precursors in summer in Tianjin

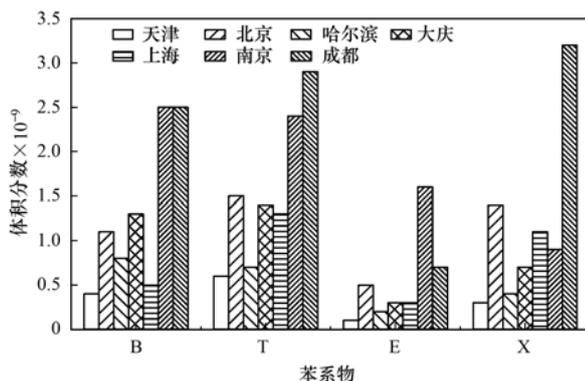


图 4 天津大气中 BTEX 与其他城市比较

Fig. 4 Comparison between ambient BTEX in Tianjin and in other cities

天津夏季臭氧及前体物与气象因素 Spearman 相关性分析结果见表 2 所示, VOCs、 $\text{NO}_x$  与风速均呈负相关,表明风对监测点位污染物起清洁作用。 $\text{NO}_2$  与太阳总辐射呈负相关,表明  $\text{NO}_2$  的浓度降低可能与光化学反应有关。风速与  $\text{O}_3$  浓度表现出显著的正相关性( $r = 0.398, P < 0.01$ ),可能较高的风速往往会导致环境受体颗粒物浓度降低,增加了大气辐射强度<sup>[39]</sup>,进而  $\text{O}_3$  的转化加强,也可能是由于臭氧及前体物的区域传输。 $\text{O}_3$  浓度与太阳总辐射和温度也表现出显著的正相关性( $r$  为  $0.471 \sim 0.517, P < 0.01$ ),这与赵伟等<sup>[15]</sup>的研究结果一致。值得注意的是,湿度与臭氧浓度表现出显著的

负相关性( $r = -0.542$ ,  $P < 0.01$ ), 目前有研究表明环境空气中湿度的增加不利于臭氧污染的形成<sup>[40]</sup>. 前体物浓度与臭氧浓度均呈现出显著的负

相关性, 说明臭氧污染的形成伴随着  $\text{NO}_x$  和 VOCs 等臭氧前体物的减少, 光化学反应是臭氧污染产生的重要原因.

表 2 天津夏季臭氧及前体物与气象因素相关性分析<sup>1)</sup>

Table 2 Correlation analysis of ozone and precursors with meteorological factors in Tianjin in summer

项目	类型	臭氧	风速	温度	湿度	太阳总辐射
VOCs	相关系数	-0.183 **	-0.353 **	0.000	-0.017	-0.051 *
	个案数	1 753	1 933	1 933	1 933	1 909
NO	相关系数	-0.403 **	-0.299 **	-0.139 **	0.157 **	0.153 **
	个案数	1 883	2 062	2 062	2 062	2 023
$\text{NO}_2$	相关系数	-0.470 **	-0.604 **	-0.195 **	0.072 **	-0.354 **
	个案数	1 887	2 066	2 066	2 066	2 027
$\text{NO}_x$	相关系数	-0.483 **	-0.589 **	-0.197 **	0.087 **	-0.304 **
	个案数	1 887	2 066	2 066	2 066	2 027
臭氧	相关系数	1.000	0.398 **	0.517 **	-0.542 **	0.471 **
	个案数	1 889	1 800	1 800	1 800	1 793

1) \*表示  $P < 0.05$ , \*\*表示  $P < 0.01$

臭氧及前体物(VOCs, NO 和  $\text{NO}_2$ ) 夏季日变化分布如图 5 所示. 臭氧在 3 个月的日变化趋势较为一致呈单峰分布[图 5(a)], 日间(05:00~06:00)随着太阳辐射的增强, 臭氧体积分数开始呈上升趋势, 午后(14:00~16:00)臭氧体积分数达到峰值, 8

月臭氧日最大值要高于 6 月和 7 月, 这可能与源排放和气象条件有关. 8 月 NO 和  $\text{NO}_2$  体积分数的日间峰值明显高于其它月份,  $\text{NO}_x$  体积分数在早晨(05:00~09:00)较高[图 5(e)和 5(g)], 可能是受机动车辆早高峰影响. VOCs 呈单峰日变化分布[图

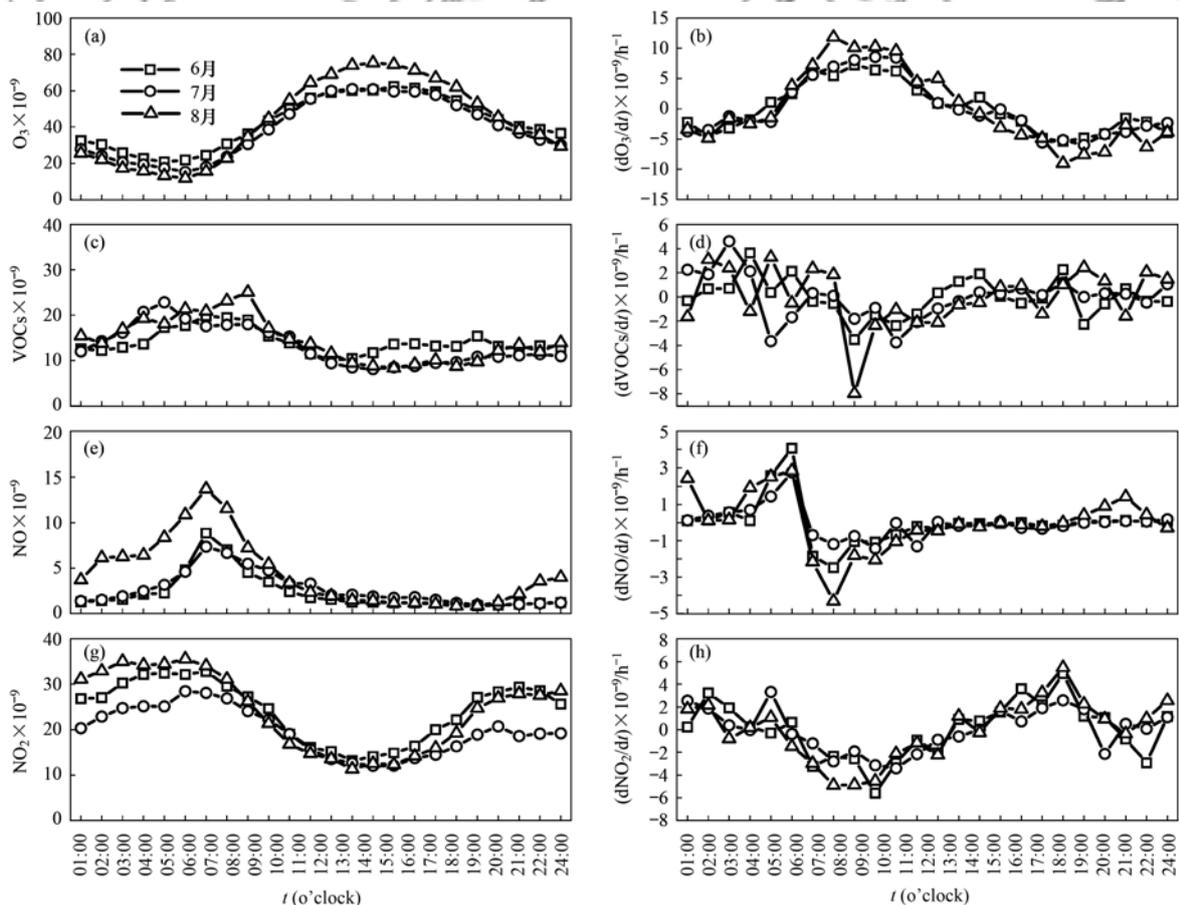


图 5 臭氧及前体物(VOCs, NO 和  $\text{NO}_2$ ) 日变化分布

Fig. 5 Diurnal variations of ozone and precursors (VOCs, NO, and  $\text{NO}_2$ )

5(c)], VOCs 在早晨(01:00~09:00)由于光化学损耗较少和污染源排放累积,体积分数达到日间最大值。

为了更好地表征臭氧的体积分数变化和形成过程,分析臭氧及前体物的逐时变化率,计算公式为<sup>[23]</sup>:

$$\frac{d[X]}{dt} = [X]_{t+1} - [X]_t \quad (8)$$

式中, $[X]_t$  为  $t$  时刻的臭氧及前体物体积分数, $[X]_{t+1}$  为  $t+1$  时刻的臭氧及前体物体积分数。8 月 NO、NO<sub>2</sub> 和 VOCs 小时损耗量高于 6 月和 7 月[图 5(d)、5(f)和 5(h)], NO 的变化速率由高到低分别为 8 月( $-1.1 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )、6 月( $-0.4 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )和 7 月( $-0.3 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )。NO<sub>2</sub> 的变化速率由高到低分别为 8 月( $-2.6 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )、6 月( $-2.0 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )和 7 月( $-1.8 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )。VOCs 的变化速率由高到低分别为 8 月( $-1.4 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )、7 月( $-1.2 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )和 6 月( $-0.7 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )。8 月臭氧体积分数日间累积阶段(06:00~14:00)臭氧的变化速率( $7.8 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ),明显高于 7 月( $5.7 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )和 6 月( $4.8 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )。臭氧前体物较高的损耗率和臭氧较高的累积速率,表明 8 月光化学反应更加剧烈。

## 2.2 臭氧生成潜势

夏季不同类别 VOCs 的臭氧生成潜势贡献和占

比如图 6 所示。天津市夏季 O<sub>3</sub> 的生成潜势(OFP)平均值为  $52.1 \times 10^{-9}$ ,其中 8 月 OFP 值最高为  $57.7 \times 10^{-9}$ 。烯烃的 OFP 值最高,达到  $29.5 \times 10^{-9}$ ,对于 TVOCs 臭氧生成潜势的贡献达到 57%。芳香烃、烷烃和乙炔的 OFP 值分别为  $11.6 \times 10^{-9}$ 、 $10.3 \times 10^{-9}$  和  $0.6 \times 10^{-9}$ ,对于 TVOCs 臭氧生成潜势的贡献分别达到 22%、20% 和 1%。从 VOCs 物种来看,臭氧生成潜势最高的前 5 项 VOCs 物种分别为乙烯( $17.8 \times 10^{-9}$ )、异戊二烯( $5.6 \times 10^{-9}$ )、甲苯( $4.4 \times 10^{-9}$ )、丙烯( $3.3 \times 10^{-9}$ )和间/对-二甲苯( $3.0 \times 10^{-9}$ ),对于 TVOCs 臭氧生成潜势的贡献分别达到 34%、11%、8%、6% 和 6%。尽管如此,环境空气中体积分数贡献最高的 5 项污染物分别为乙烯( $3.5 \times 10^{-9}$ )、丙烷( $2.2 \times 10^{-9}$ )、乙炔( $1.2 \times 10^{-9}$ )、乙烷( $1.1 \times 10^{-9}$ )和甲苯( $0.6 \times 10^{-9}$ ),分别占 TVOCs 体积分数的 25%、15%、8%、8% 和 4%。可见,环境空气中体积分数较高的 VOCs 物种臭氧生成潜势(OFP)往往较低。曹梦瑶等<sup>[41]</sup>对南京工业区的 VOCs 物种特征分析,烷烃的浓度在所有 TVOCs 中占比最高为 33.1%,但对 OFP 贡献占比最高的为芳香烃 55.2%。Liu 等<sup>[23]</sup>对天津 2014 年 11 月~2015 年 10 月的 VOCs 分析,发现不同季节烷烃浓度贡献均为最高值,但烷烃 OFP 贡献占比始终为最低,春季和冬季烯烃 OFP 贡献占比最高,夏季和秋季芳香烃 OFP 贡献占比最高。

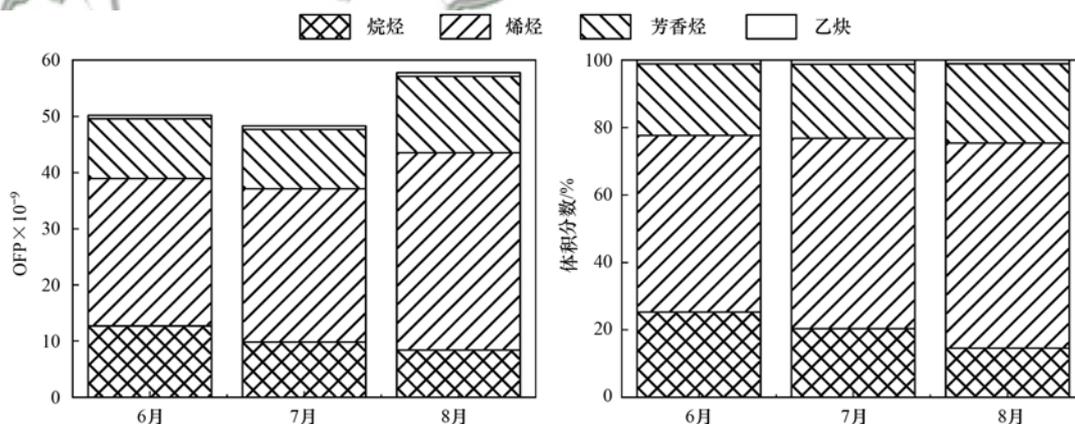


图 6 夏季不同类别 VOCs 的臭氧生成潜势贡献和占比

Fig. 6 Contributions and proportions of the ozone formation potential of different VOCs in summer

## 2.3 挥发性有机物来源解析

### 2.3.1 挥发性有机物损耗量化

为研究日间大气光化学反应对 VOCs 浓度和组成的改变,本研究假设 01:00~05:00 无 VOCs 的大气光化学损耗,采用 1.4 节所述方法计算 06:00~24:00 的 VOCs 初始浓度,日间 VOCs 监测浓度及初始浓度比值结果如图 7 所示。烯烃日间损耗占 VOCs 损耗总量的 75%,其次为烷烃 15%,芳香烃

8%,乙炔 1%。烯烃中顺-2-戊烯变化率最高,其初始浓度为监测浓度的 16.69 倍,其次为反-2-丁烯,其初始浓度为监测浓度的 12.68 倍。大部分烯烃化学反应活性较高浓度较低,通过改变初始 E/X 计算初始浓度时,变化较为敏感会带来较高的不确定性。烷烃中环戊烷的日消耗量最高,占到烷烃消耗量的 25%,其次为 2-甲基戊烷(19%);而芳香烃中日消耗量最高的为苯乙烯(40%)和甲苯(20%)。夏季

VOCs 总的消耗量的日变化如图 8 所示. 大气光化学损耗总量与太阳总辐射、VOCs 的监测体积分数有关<sup>[12,22]</sup>. 早上 06:00 开始, 太阳总辐射强度呈增加趋势, 于 13:00 时左右达到峰值. 臭氧体积分数表现出同步增加趋势, 并于 15:00 达到峰值. 臭氧

转化反应<sup>[4]</sup>, 本研究中 VOCs 的光化学损耗从 06:00 开始明显增加,  $\text{NO}_x$  体积分数随后从 07:00 显著下降. 08:00 ~ 10:00 太阳总辐射强度和臭氧体积分数增加率最高[图 5(b)], 而  $\text{NO}_x$  体积分数和 VOCs 消耗率最高[图 5(d)、5(f) 和 5(h)], 说明此时间段为光氧化反应的关键时段.

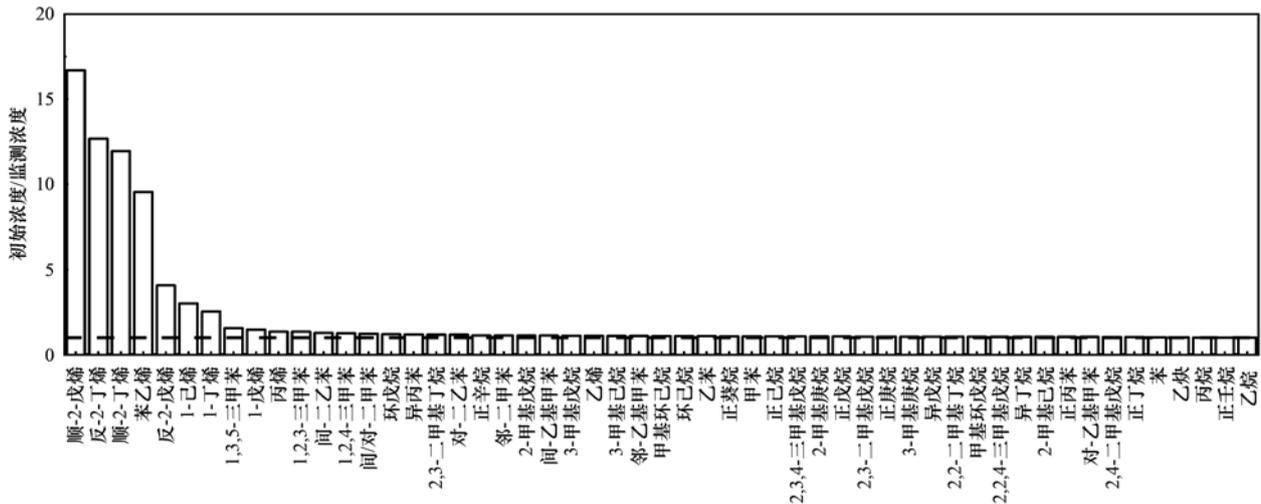


图 7 夏季日间 VOCs 监测浓度及初始浓度比值

Fig. 7 Ratios of monitored and initial VOCs concentrations in daytime in summer

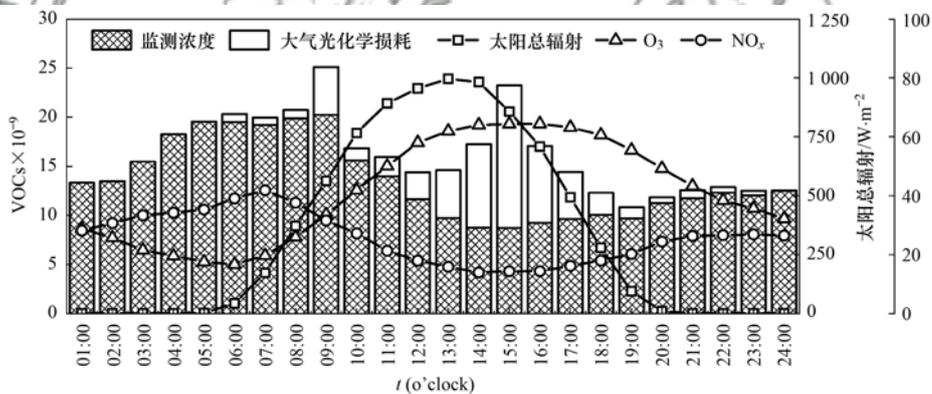


图 8 大气光化学损耗和监测浓度日变化分布

Fig. 8 Diurnal variations of atmospheric photochemical loss and monitoring concentrations

### 2.3.2 因子数的选择与识别

本文分别对初始浓度数据和监测浓度数据进行来源解析, 按照 1.5 节中原则选择出的 29 种 VOCs, 将输入 PMF 的体积分数数据转化为质量浓度, 初始浓度和监测浓度数据计算出的 VOCs 浓度和相应 VOCs 浓度表现出较高的相关性 ( $R^2 > 0.7$ ), 计算的  $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$  分别为 1.18 和 1.06, 理论  $Q_{\text{exp}}$  和实际  $Q_{\text{true}}$  较为接近. 因此, PMF 计算的结果是合理的.

将初始浓度数据和监测数据纳入 PMF 模型对物种来源进行识别(图 9), 因子 1 中正己烷、环己烷、正辛烷、正壬烷和正癸烷等高碳烷烃占比较高, 研究发现高碳烷烃为燃烧源示踪剂<sup>[42]</sup>, 故因子 1 识

别为燃烧源. 因子 2 中 BTEX(苯、甲苯、乙苯和二甲苯)、2,2,4-三甲基戊烷、正己烷和正庚烷为高含量物种, 其中 BTEX 主要来源于化工企业排放<sup>[11,23,43,44]</sup>; 正己烷和正庚烷是一种常见胶合物成分, 用于制鞋、皮革制品, 为溶剂使用标识物<sup>[11]</sup>, 故因子 2 识别为化工排放和溶剂使用混合源. 因子 3 中乙烷贡献占比较高 (>99%), 乙烷为天然气和液化石油气示踪剂<sup>[45]</sup>, 故因子 3 识别为天然气和液化石油气(NG/LPG). 因子 4 中丙烷、乙烯、正/异-丁烷和正/异-戊烷贡献占比较高, 其中  $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$  的直链烷烃是汽油车尾气排放标志物<sup>[46]</sup>, 乙烯为不完全燃烧示踪剂, 主要来源有汽车尾气等<sup>[47-49]</sup>, 故识别为

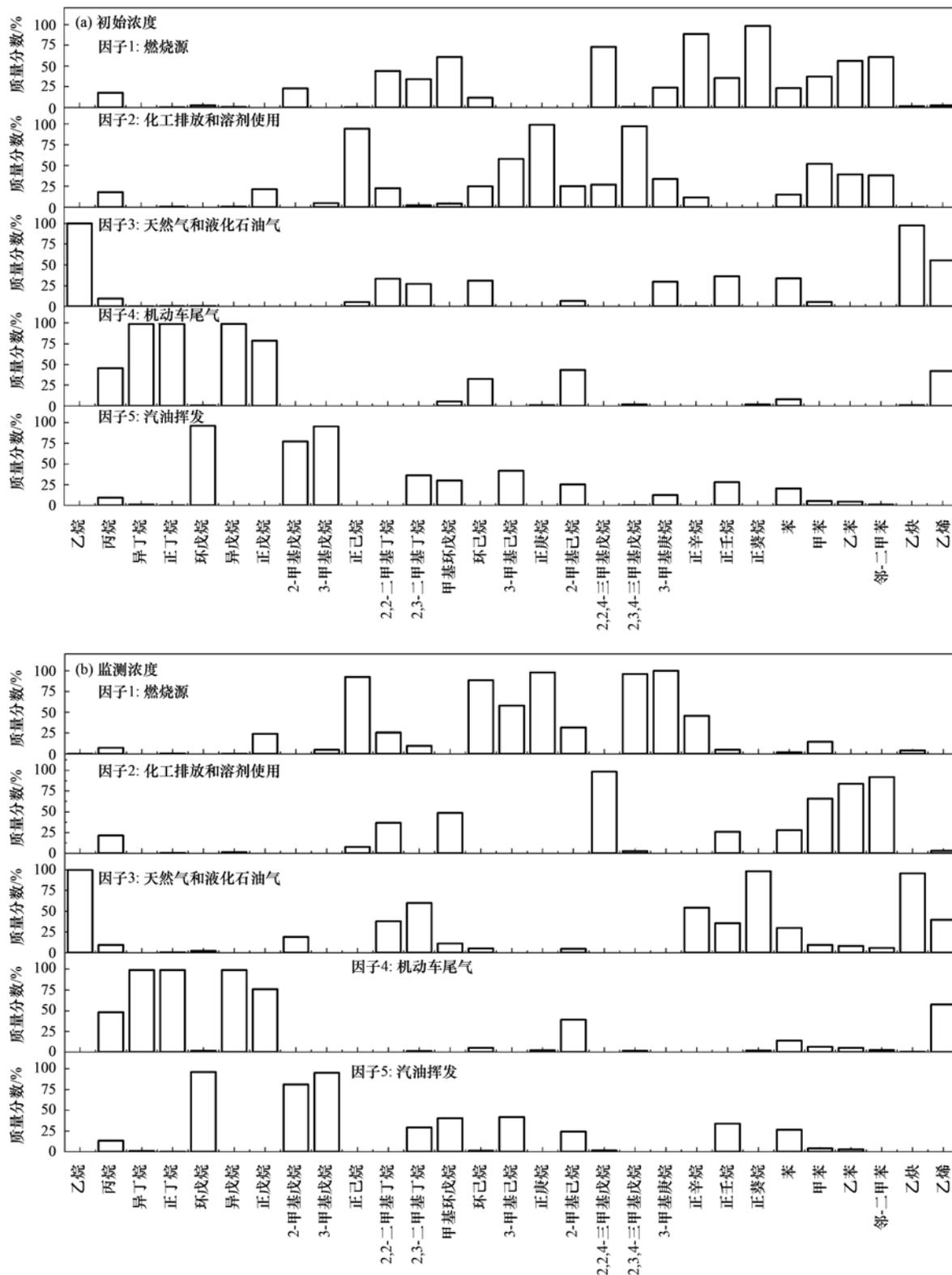


图9 天津市夏季 PMF 源解析因子分析结果

Fig. 9 Results of PMF source apportionment in summer in Tianjin

为机动车尾气源。因子5中环戊烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷占比较高,戊烷是汽油挥发源的标识物<sup>[11,50]</sup>,故因子5识别为汽油挥发源。

### 2.3.3 VOCs 来源解析结果

VOCs 的大气损耗会影响其组成和浓度进一步

影响源解析结果,计算损耗的初始浓度数据纳入 PMF 模型识别出的源解析结果与监测浓度解析结果相比,燃烧源浓度贡献占比由 12% 增加至 19%,天然气和液化石油气由 16% 增加至 19%,汽油挥发源贡献占比均为 15% (图 10)。初始浓度源解析结

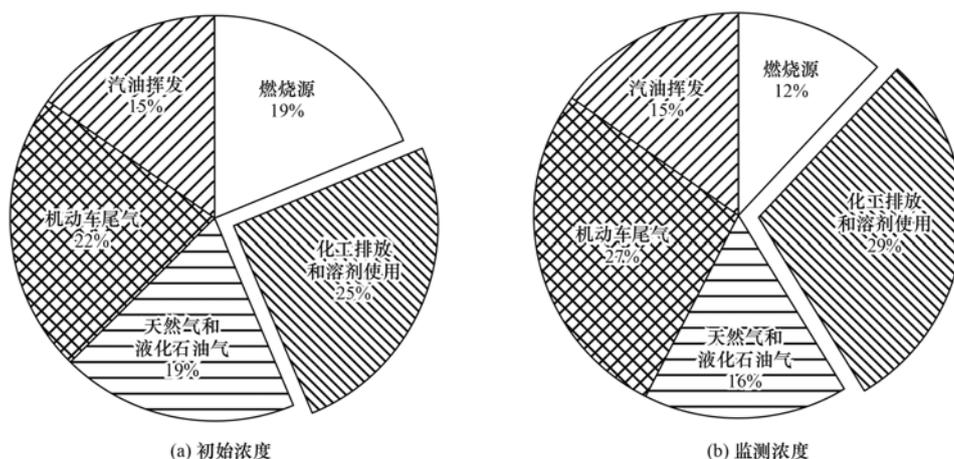


图 10 天津市夏季 VOCs 源解析结果

Fig. 10 Source apportionment results of VOCs in summer in Tianjin

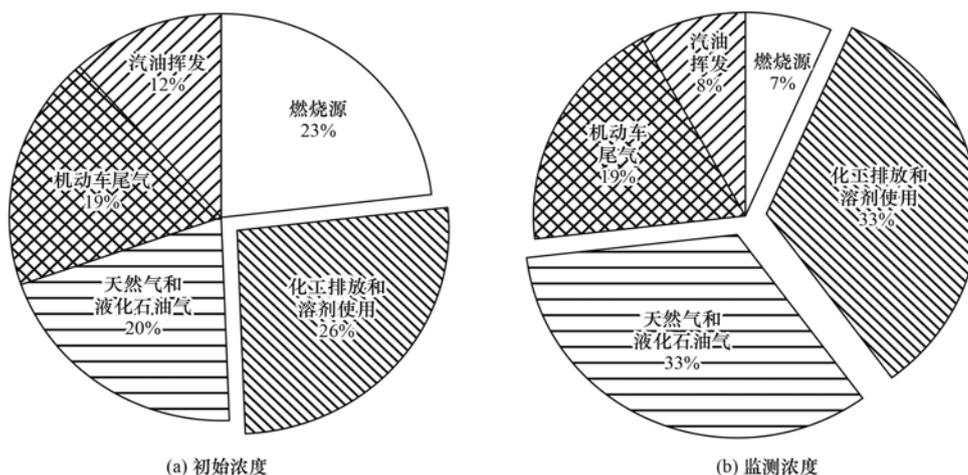


图 11 天津市夏季不同 VOCs 源类 OFP 相对贡献

Fig. 11 Relative contributions of OFP for different VOCs sources in summer in Tianjin

果显示化工排放和溶剂使用混合源为最高贡献源类(25%),其次为机动车尾气(22%)。Liu 等<sup>[23]</sup>对天津市区 VOCs 来源解析,结果显示机动车尾气为最高贡献源类(23%),将其解析出的工业源(20%)和溶剂使用源(5%)加和,其构成混合源占比最高,与本文解析结果一致。不同 VOCs 源类 OFP 相对贡献如图 11 所示,初始浓度解析结果显示化工排放和溶剂使用混合源为占比最高源类(26%),其次为燃烧源(23%)。监测浓度解析结果显示化工排放和溶剂使用(33%)、天然气和液化石油气(33%)为贡献最高源类。由于监测数据和源解析种类的限制,对不同源类 VOCs 的 OFP 贡献的分析存在一定的局限性。

天津市夏季 VOCs 初始浓度源解析占比日变化分布如图 12 所示。汽油挥发源在下午 14:00 ~ 17:00 贡献较高,可能是由于这一时段温度较高增加了汽油挥发量。日间(06:00 ~ 24:00)浓度贡献百分

比依次为化工排放和溶剂使用混合源(23%)、机动车尾气(21%)、燃烧源(19%)、天然气和液化石油气(18%)和汽油挥发(18%);夜间(01:00 ~ 05:00)浓度贡献百分比依次为化工排放和溶剂使用源(29%)、机动车尾气(24%)、天然气和液化石油气(19%)、燃烧源(18%)和汽油挥发(10%)。

监测点位夏季主要受东南风影响,对风速大于  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  时刻的 VOCs 来源贡献进行统计,风向区间为  $22.5^\circ$ ,绘制 VOCs 来源 CPF 分析图(图 13),识别本地源类的主要贡献方位,具体方法见文献[11]。结果表明大部分 VOCs 源的贡献高值出现在监测点位的东南方向和西北方向,其中汽油挥发的浓度贡献高值还出现在监测点位的东北方向。监测点位东南方向分布有津港高速和津晋高速,石化工业较为发达的滨海新区同样位于其东南方向<sup>[51]</sup>。监测点位西北方向分布有津沽公路、津歧公路和大型工业园区等。

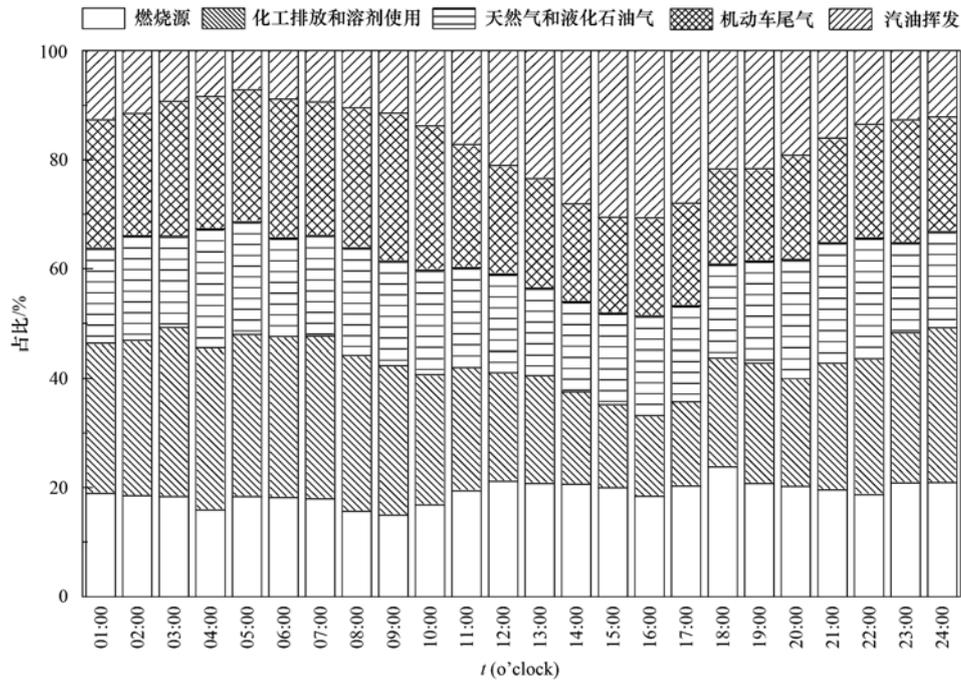


图 12 天津市夏季基于 VOCs 初始体积分数计算得到的源贡献比例的日变化

Fig. 12 Diurnal variations of source contributions proportions calculated by initial VOCs concentrations in summer in Tianjin

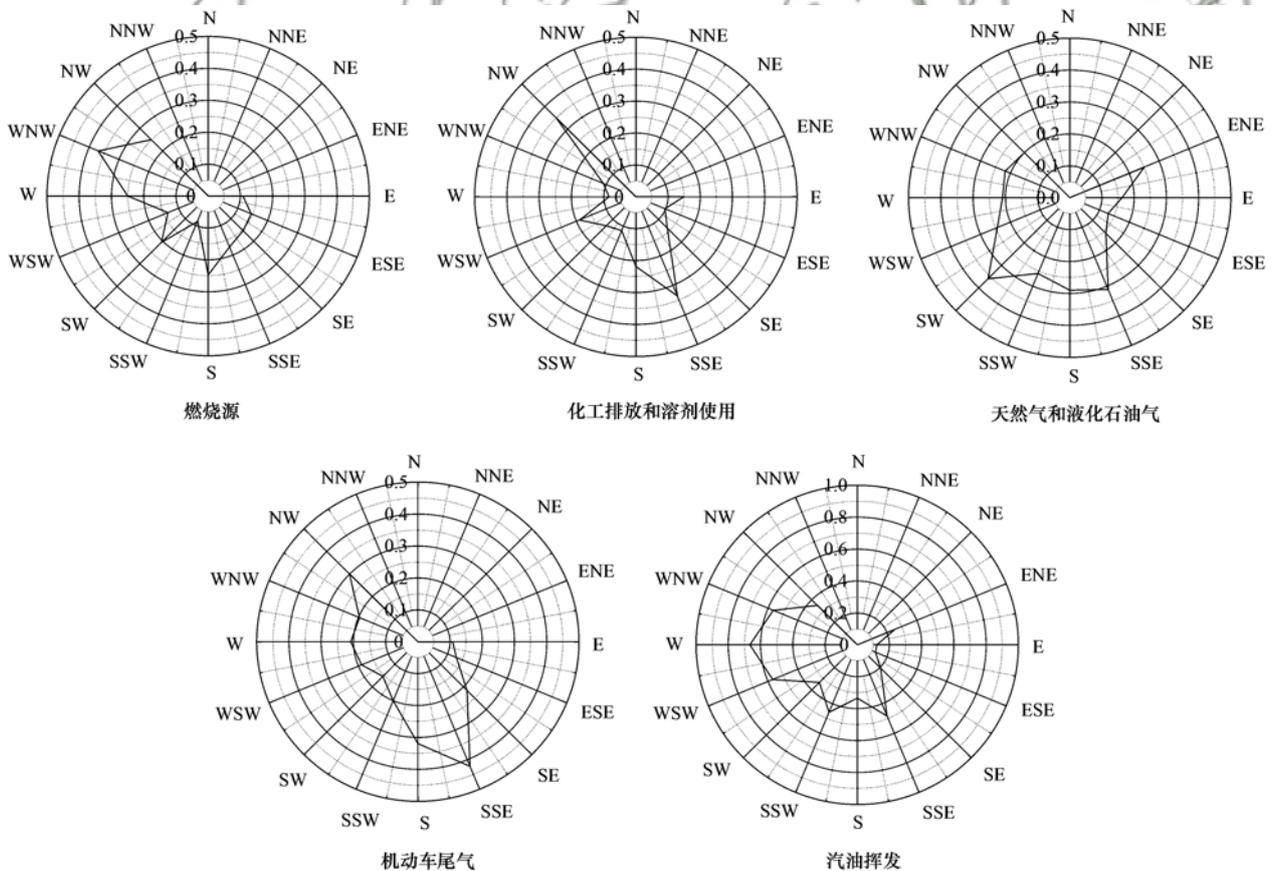


图 13 VOCs 来源 CPF 分析

Fig. 13 CPF analysis plot of VOCs sources

### 3 结论

(1) 夏季天津 O<sub>3</sub> 的平均体积分数为 (41.3 ±

25.7) × 10<sup>-9</sup>, VOCs 的平均体积分数为 (13.9 ± 12.3) × 10<sup>-9</sup>, 其中烷烃的体积分数明显高于其它 VOCs 物种. 臭氧生成潜势 (OFP) 贡献占比依次为

烯烃(57%)、芳香烃(22%)、烷烃(20%)和乙炔(1%)。

(2) 计算除异戊二烯的日间(06:00~24:00) VOCs 初始体积分数和大气光化学损耗,结果显示烯烃日间损耗占 VOCs 损耗总量的 75%,其次为烷烃 15%,芳香烃 8%,乙炔 1%。日间 VOCs 损耗量与太阳辐射总量和活性 VOCs 体积分数均呈正相关。

(3) 初始浓度解析结果显示化工排放和溶剂使用混合源为占比最高源类(25%),其次为机动车尾气(22%)。监测浓度解析结果显示化工排放和溶剂使用为占比最高源类(29%),其次为机动车尾气(27%)。初始浓度与监测浓度源解析结果相比,燃烧源浓度贡献占比由 12% 增加至 19%,天然气和液化石油气由 16% 增加至 19%,机动车尾气下降 5%,化工排放和溶剂使用下降 4%。

(4) PMF 源解析结果结合 OFP 计算结果分析不同源类对臭氧污染的相对贡献,基于初始浓度的计算结果显示化工排放和溶剂使用(26%)对臭氧的贡献最高,而基于直接监测浓度的计算结果显示化工排放和溶剂使用(33%)、天然气和液化石油气(33%)为臭氧的最高贡献源类。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 国家生态环境部. 《2019 年全国大气污染防治工作要点》[EB/OL]. [http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk05/201903/20190306\\_694550.html](http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk05/201903/20190306_694550.html), 2019-02-28.
- [ 2 ] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [ 3 ] 中华人民共和国生态环境部. 2013~2018 中国生态环境状况公报[R]. 2014-2019.
- [ 4 ] Hemberck L, He H, Vinciguerra T P, *et al.* Measured and modelled ozone photochemical production in the Baltimore-Washington airshed[J]. *Atmospheric Environment: X*, 2019, **2**(2), doi: 10.1016/j. aeaoa.2019.100017.
- [ 5 ] Kim S J, Kwon H O, Lee M I, *et al.* Spatial and temporal variations of volatile organic compounds using passive air samplers in the multi-industrial city of Ulsan, Korea[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 5831-5841.
- [ 6 ] Singh A A, Agrawal S B, Shahi J P, *et al.* Yield and kernel nutritional quality in normal maize and quality protein maize cultivars exposed to ozone[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, **99**(5): 2205-2214.
- [ 7 ] Grulke N E, Heath R L. Ozone effects on plants in natural ecosystems[J]. *Plant Biology*, 2020, **22**(S1): 12-37.
- [ 8 ] Li X B, Wang D F, Lu Q C, *et al.* Three-dimensional analysis of ozone and PM<sub>2.5</sub> distributions obtained by observations of tethered balloon and unmanned aerial vehicle in Shanghai, China[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2018, **32**(5): 1189-1203.
- [ 9 ] Liu M C, Barkjohn K K, Norris C, *et al.* Using low-cost sensors to monitor indoor, outdoor, and personal ozone concentrations in Beijing, China[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **22**(1): 131-143.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [ 13 ] He Z R, Wang X M, Ling Z H, *et al.* Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8801-8816.
- [ 14 ] Wang P, Chen Y, Hu J L, *et al.* Attribution of tropospheric ozone to NO<sub>x</sub> and VOC emissions; considering ozone formation in the transition regime[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(3): 1404-1412.
- [ 15 ] Schroeder J R, Crawford J H, Fried A, *et al.* New insights into the column CH<sub>2</sub>O/NO<sub>2</sub> ratio as an indicator of near - surface ozone sensitivity [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122**(16): 8885-8907.
- [ 16 ] 赵伟, 高博, 刘明, 等. 气象因素对香港地区臭氧污染的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 55-66.
- [ 17 ] Zhao W, Gao B, Liu M, *et al.* Impact of meteorological factors on the ozone pollution in Hong Kong [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 55-66.
- [ 18 ] Warmiński K, Beś A. Atmospheric factors affecting a decrease in the night-time concentrations of tropospheric ozone in a low-polluted urban area[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, **229**(11): 350.
- [ 19 ] Nam K M, Zhang X, Zhong M, *et al.* Health effects of ozone and particulate matter pollution in China: a province-level CGE analysis[J]. *The Annals of Regional Science*, 2019, **63**(2): 269-293.
- [ 20 ] Yang Y, Ji D S, Sun J, *et al.* Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: concentration levels, source apportionment and health risk assessment[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, **695**, doi: 10.1016/j. scitotenv.2019.133889.
- [ 21 ] Li J, Wang Z, Akimoto H, *et al.* Near-ground ozone source attributions and outflow in central eastern China during MTX2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(24): 7335-7351.
- [ 22 ] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(25): 4243-4263.
- [ 23 ] Debevec C, Sauvage S, Gros V, *et al.* Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 11355-11388.
- [ 24 ] Yuan B, Shao M, de Gouw J, *et al.* Volatile Organic Compounds (VOCs) in urban air; how chemistry affects the interpretation of Positive Matrix Factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D24), doi: 10.1029/2012JD018236.
- [ 25 ] Liu B S, Liang D N, Yang J M, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 757-769.
- [ 26 ] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017.

- Qi Y X. Pollution characteristics and influence factors of ozone and its precursors in northern rural area of Beijing[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2017.
- [25] Lanz V A, Hueglin C, Buchmann B, *et al.* Receptor modeling of C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland; changes between 1993-1994 and 2005-2006[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(9): 2313-2332.
- [26] Latella A, Stani G, Cobelli L, *et al.* Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003 [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1071**(1-2): 29-39.
- [27] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [28] McKeen S A, Liu S C, Hsie E Y, *et al.* Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: a model perspective [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2087-2109.
- [29] 毕明. 京津冀城市群资源环境承载力评价研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- Bi M. Research on evaluation of resources and environmental supporting capacity in the urban agglomerations of Beijing, Tianjin and Hebei Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2011.
- [30] 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. 75-721.
- [31] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [Z]. California, USA, 2009.
- [32] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [33] Parrish D D, Stöhl A, Forster C, *et al.* Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112**(D10), doi: 10.1029/2006jd007583.
- [34] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(4): 826-834.
- Ou J M, Feng X Q, Liu Y C, *et al.* Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(4): 826-834.
- [35] 杨婷, 李丹丹, 单玄龙, 等. 北京市典型城区环境空气中苯系物的污染特征、来源分析与健康风险评估[J]. *生态毒理学学报*, 2017, **12**(5): 79-97.
- Yang T, Li D D, Shan X L, *et al.* Pollution characterization, source apportionment and health risk assessment of benzene homologues in the ambient air of a typical urban area in Beijing, China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(5): 79-97.
- [36] 张振江, 韩斌, 史建武, 等. 东北地区大气 BTEX 的时空分布特征[J]. *中国环境监测*, 2013, **29**(1): 1-7.
- Zhang Z J, Han B, Shi J W, *et al.* Spatial and temporal distribution character of BTEX in the ambient air of northeast China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, **29**(1): 1-7.
- [37] 肖彬. 上海城区交通干道苯系物污染初探[J]. *环境监控与预警*, 2020, **12**(1): 20-24, 43.
- Xiao B. Preliminary study on benzene series pollution of urban traffic main road of Shanghai[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2020, **12**(1): 20-24, 43.
- [38] 李友平, 唐娅, 范忠雨, 等. 成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 576-584.
- Li Y P, Tang Y, Fan Z Y, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 576-584.
- [39] Zhang Z Y, Zhang X L, Gong D Y, *et al.* Evolution of surface O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations and their relationships with meteorological conditions over the last decade in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **108**: 67-75.
- [40] Tsutsumi Y, Making Y, Jensen J. Aircraft measurements of tropospheric ozone over the western Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(10-11): 1763-1772.
- [41] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [42] 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.
- [43] Borbon A, Locoge A, Veillerot M, *et al.* Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere; overview of the main sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **292**(3): 177-191.
- [44] Choi E, Choi K, Yi S M. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a metropolitan city and a background site in south Korea; sources and health risk potentials [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(40): 7563-7573.
- [45] Mo Z, Shao M, Lu S. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **143**: 209-217.
- [46] 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.
- [47] Blake D R, Smith T W Jr, Chen T Y, *et al.* Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian wetlands [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, **99**(D1): 1699-1719.
- [48] Nelson P F, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(1): 79-87.
- [49] Rudolph J. The tropospheric distribution and budget of ethane [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, **100**(D6): 11369-11381.
- [50] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(12): 4348-4353.
- [51] Han M, Lu X Q, Zhao C S, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds in urban and suburban Tianjin, China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2015, **32**(3): 439-444.

## 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 <sub>2.5</sub> 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 <sub>2.5</sub> 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 <sub>2.5</sub> 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 )