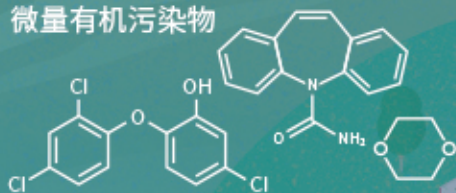


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验

王玥¹, 魏巍^{1,2*}, 任云婷¹, 王晓琦^{1,2}, 陈赛赛¹, 程水源^{1,2}

(1. 北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124; 2. 北京工业大学区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 本文针对京津冀区域, 基于传统的排放因子法建立了区域人为源 VOCs 物种排放清单; 并基于区域卫星遥感甲醛信息和典型城市地面 VOCs 观测信息, 开展了 VOCs 物种清单多维校验研究. 清单计算结果表明, 该区域 2013、2015 和 2017 年 VOCs 排放量分别为 202.67、207.34 和 193.42 万 t, 以烷烃 (29.83% ~ 30.72%)、不饱和烃 (16.54% ~ 17.68%)、芳香烃 (27.14% ~ 27.51%)、醛 (8.75% ~ 9.52%)、酮 (8.13% ~ 9.04%) 和醇醚酯 (5.13% ~ 6.60%) 为主. 2013 ~ 2017 年 VOCs 清单排量, 张家口、秦皇岛和衡水小幅上升 (每年 1.10% ~ 1.66%), 邢台和邯郸小幅下降 (每年 -1.46% ~ -1.12%), 承德、唐山、保定和沧州呈稳定趋势, 且与卫星遥感 HCHO 柱浓度年际变化呈现较好的一致性趋势; 而北京、天津、廊坊和石家庄的 VOCs 排放年变幅 (每年 -6.51%、-3.30%、2.16% 和 0.11%) 与 HCHO 柱浓度变幅 (每年 -1.17%、7.19%、-0.24% 和 6.68%) 差异较大. 在 VOCs 清单区域空间分布上, 城市地区 VOCs 网格排放量与 HCHO 柱浓度取得了较好的线性相关性 ($R > 0.5$); 而在郊区地区, 两者相关度仅为 0.33, 主要源于郊区天然源 VOCs 二次转化对 HCHO 的重要影响和贡献. 最后, 本文在北京市和邯郸市城区开展了 VOCs 地面浓度观测, 回归了主要 VOCs 化合物与 CO 的排放比值 (ER), 对比发现: 大部分烃类化合物的清单 ER 值与回归 ER 值具有较好的吻合度, 但乙烷的清单 ER 值显著偏低 (-156% ~ -73%), C8 以上芳香烃有所偏高 (54% ~ 74%). 总体而言, 本文建立的区域人为源 VOCs 物种清单具有较好的准确性和可靠性.

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 物种清单; 卫星遥感; 地面观测; 清单校验

中图分类号: X87 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2713-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010006

Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations

WANG Yue¹, WEI Wei^{1,2*}, REN Yun-ting¹, WANG Xiao-qi^{1,2}, CHEN Sai-sai¹, CHENG Shui-yuan^{1,2}

(1. Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In this paper, a regional emissions inventory of anthropogenic VOCs was established based on the traditional emissions factor method for the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, followed by a multidimensional calibration study based on regional satellite remote sensing information for formaldehyde and typical urban ground VOCs. Inventory calculations showed that the VOCs emissions in BTH in 2013, 2015, and 2017 were 2 026 700, 2 073 400, and 1 934 200 tons, respectively, comprising alkanes (29.83% to 30.72%), unsaturated hydrocarbons (16.54% to 17.68%), aromatic hydrocarbons (27.14% to 27.51%), aldehydes (8.75% to 9.52%), ketones (8.13% to 9.04%), and aldehydes and ketones lipids (5.13% to 6.60%). During 2013-2017, the emission of VOCs in Zhangjiakou, Qinhuangdao, and Hengshui increased slightly (1.10% to 1.66% per year); emissions in Xingtai and Handan decreased slightly (-1.46% to -1.12% per year); and emissions in Chengde, Tangshan, Baoding, and Cangzhou were stable. There trends were consistent with the inter-annual trend of satellite-derived HCHO column concentrations. However, in Beijing, Tianjin, Langfang, and Shijiazhuang, annual variations in VOCs emissions (-6.51%, -3.30%, 2.16%, and 0.11% per year) and HCHO column concentrations (-1.17%, 7.19%, -0.24%, and 6.68% per year) were observed, respectively. In the regional VOCs inventory, a good linear correlation ($R > 0.5$) was achieved between the grid emissions of VOCs and HCHO column concentrations in urban areas, while the correlation was only 0.33 in suburban areas. This is mainly due to the important influence of secondary conversion of VOCs originating from natural sources to HCHO in suburban areas. In addition, ground-level VOCs concentrations were observed in the urban areas of Beijing and Handan, where the emission ratios (ERs) of VOCs and CO were regressed. The ERs of most hydrocarbons were in good agreement with the regressed ERs, but the ERs of ethane were significantly lower (-156% to -73%) and the ERs of aromatic hydrocarbons above C8 were relatively high (54% to 74%). In general, the regional anthropogenic VOCs emissions inventory established in this paper offers high accuracy and reliability.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); species inventory; satellite remote sensing; ground observation; emission inventory verification

收稿日期: 2020-10-04; 修订日期: 2020-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51678007); 北京市科委项目 (Z171100001117098)

作者简介: 王玥 (1996 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染防治与规划管理, E-mail: wangyue@emails.bjut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: weimei@bjut.edu.cn

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 排放清单是研究 VOCs 排放特征、大气复合污染成因及控制对策的重要基础和依据. 近年来, 我国污染源 VOCs 排放特征研究大量开展, 建立了国家^[1-4]、区域^[5,6]和城市^[7,8]多尺度的排放清单, 其研究表明, 自 2005 年以来中国人源 VOCs 年排放量约 19~30 Mt, 排放部门以道路移动源 (3.4~7.7 Mt)、固定燃烧源 (4.2~8.2 Mt)、溶剂使用源 (3.4~7.6 Mt) 和工业过程源 (3.1~11.7 Mt) 为主, 对于同一目标年不同研究的 VOCs 排放总量计算结果偏差约为 25%^[1-4]. 另一方面, VOCs 是一类低沸点有机化合物的总称, 人为源 VOCs 排放主要包含 C2~C12 烃类、C1~C5 醛酮醇酯类和卤代烃. 这些 VOCs 化合物在大气反应活性、O₃ 生成潜势和 SOA 生成潜势方面存在着巨大的差异. 其与·OH 的反应速率在 $7.12 \times 10^{-15} \sim 2.02 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molec} \cdot \text{s})^{-1}$ 范围^[9], 最大增量反应活性值^[9] (MIR, 以 O₃/VOCs 计) 为 0.28~14.24 g·g⁻¹, SOA 生成系数 (FAC) 为 0~6.3%^[10], 所以一份科学可靠的 VOCs 清单须进行物种分布研究. 目前, 人为源 VOCs 排放清单物种分布研究较少, Li 等^[11]的研究认为全国范围烷烃、不饱和烃、芳香烃和含氧 VOCs 的占比分别为 26%、13%、33% 和 15%, 具体物种排放水平仍不清晰. 因此, 对于 VOCs 物种清单的计算和校验相关研究, 仍须深入开展.

清单校验方法包括源清单趋势校验法、遥感反演法、以及受体模型源解析法等. 源清单趋势校验法将清单的排放趋势变化与相关的参数指标进行分析, 判断清单在时间趋势上的可靠性. Mohan 等^[12]针对德里 1990~2000 年间 CO、SO₂、PM 和 NO_x 估算其网格化排放量, 并将其与地面监测浓度进行比较, 发现以上污染物排放量与监测值的相关系数分别为 0.82、0.77、0.58 和 0.68, 清单估算较为准确. 遥感反演法则是利用卫星遥感数据及其反演产品, 计算污染物排放量, 以对排放源清单开展校验. Qu 等^[13]在中国 2005~2015 年间用质量平衡和四维变化混合、OMI-NO₂ 卫星观测和 GEOS-Chem 化学迁移模型相结合的方法对氮氧化物进行反演计算, 并与清单相对比, 两者相差 7%~20%. 受体模型是基于污染物浓度及组成的环境观测数据, 结合对排放源化学组分特征, 定量计算各类型污染源的贡献, 可用以开展清单部门排放校验. Buzcu 等^[14]利用 VOCs 观测数据使用正定矩阵因子法 (PMF) 受体模型对休斯敦 2003 年 VOCs 进行源解析, 研究结果表明该地区 VOCs 排放主要源自石油化工、精炼厂和蒸发排放, 与该地区航道排放清单基本一致.

本研究针对空气污染相对严重的京津冀区域, 基于排放因子法构建了 2013~2017 年人为源 VOCs 物种排放清单, 并利用卫星遥感和地面观测, 对清单的年际变化、空间分布和物种构成进行多维校验, 以期为该地区人为源 VOCs 排放特征研究提供参考和依据.

1 材料与方法

1.1 京津冀区域 VOCs 排放清单计算

本文以 2013、2015 和 2017 年为目标年份, 基于排放因子法, 结合京津冀地区重点污染源 VOCs 源成分谱文献, 计算了该区域人为源 VOCs 物种排放清单, 如公式 (1) 所示.

$$E_{s,i} = \sum_j [A_{s,j} \times EF_j \times (1 - \eta_{s,j}) \times \beta_{j,i}] \quad (1)$$

式中, $E_{s,i}$ 表示 s 地区 VOCs 物种 i 年排放量 ($\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$); $A_{s,j}$ 表示 s 地区 j 排放部门的年活动水平, 主要表现为能源年消耗量 (kt)、产品年产量 (kt) 和机动车年行驶里程 (km) 等; EF_j 对于非移动源活动部门 j , 表示未实施控制条件下的排放因子, 如 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 VOCs/燃料计或以 VOCs/产品计); EF_j 对于移动源活动部门 j , 表示实施尾气排放限值标准控制条件下的排放因子, $\text{g} \cdot \text{km}^{-1}$ (以 VOC 计); $\eta_{s,j}$ 表示 s 地区非移动源部门 j 对 VOCs 的平均去除效率 (%); $\beta_{j,i}$ 表示 j 部门所排放 VOCs 中物种 i 的质量占比 (%).

本研究的活动水平信息 A_j 多来自于省级和城市的统计年鉴^[15-17], 排放因子 EF_j 主要参考了文献 [18,19], 控制效率 $\eta_{s,j}$ 来自 2016 年我国 VOCs 环境统计的企业上报信息, 主要污染源的 VOCs 成分谱来自文献 [20].

1.2 京津冀区域甲醛遥感数据

大气环境中甲醛 (HCHO), 受人为燃烧源一次排放及 VOCs 前体物二次转化双重影响, 夏季以 VOCs 前体物二次转化贡献为主 (60%~70%)^[21], 冬季以燃烧源一次排放贡献为主 (55%~75%)^[22]. 在光化学反应较为强烈的夏季, HCHO 与 VOCs 总量近似线性相关, 其浓度可近似反映 VOCs 浓度水平, 是一种重要的 VOCs 指示剂^[23,24]. 而卫星遥感技术, 可以利用 327.5~356.5nm 的 UV 波段探测 HCHO 柱浓度信息, 并具有时空连续性强和跨度大等优点. 因此, 本文将基于卫星遥感 7 月 HCHO 柱浓度信息, 开展区域 VOCs 排放的年际变化趋势和空间分布校验研究; 基于卫星遥感 1 月 HCHO 柱浓度信息, 开展区域甲醛排放年际变化趋势校验研究.

HCHO 柱浓度来自比利时皇家空间航空研究所

反演成果^[25], 其空间分辨率为 $0.25^{\circ} \times 0.25^{\circ}$. 遥感观测显示: 在京津冀区域, HCHO 柱浓度具有较大的季节差异, 7 月月均浓度水平 ($1.47 \sim 2.11 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$) 显著高于 1 月 ($0.98 \sim 1.43 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$). 空间分布上, 邢台、廊坊浓度较高 ($2.02 \sim 2.23 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$, 7 月), 张家口、承德等旅游城市浓度较低 [$(1.47 \sim 2.00) \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$, 7 月]. 在 2013 年 ~ 2017 年间, 北京、保定、张家口、承德和沧州 HCHO 柱浓度呈稳定趋势; 天津、石家庄、廊坊和秦皇岛甲醛柱浓度呈缓慢上升趋势 [$(3.00 \times 10^{14} \sim 1.16 \times 10^{15} \text{ molec} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1})$]; 衡水和唐山城市 HCHO 柱浓度呈缓慢下降趋势 [$-1.03 \times 10^{15} \sim -6.10 \times 10^{14} \text{ molec} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$].

1.3 典型城市 VOCs 地面浓度观测

人为源所释放的 VOCs 化合物均为还原性污染物, 会在大气氧化剂的作用下发生氧化衰减, 高活性 VOCs 化合物较低活性 VOCs 化合物具有更快的衰减速度和更低的环境浓度, 而两者的相对比值会随着氧化剂暴露程度的不同而呈现指数型变化. 为此, 本文拟基于 VOCs 地面浓度, 重点考虑 $\cdot\text{OH}$ 对 VOCs 化合物与对一氧化碳 (CO) 的氧化速率差异, 回归各类 VOCs 化合物与 CO 的初始浓度比值, 即排放比值, 以此开展典型城市 VOCs 物种排放清单校验.

本研究在北京 (39.92°N , 116.35°E) 和邯郸 (36.34°N , 114.29°E) 这 2 个典型城市开展了 VOCs 地面浓度观测, 如图 1 所示. 北京市为后工业化城市, 其 VOCs 排放主要来自机动车尾气、油品蒸发、溶剂使用和石化工业, 具有挥发源特征; 邯郸市为钢铁重工业城市, 其 VOCs 排放主要来自工业燃煤、工业炼焦、钢铁冶炼和机动车尾气, 具有燃烧源特征. 两个城市的观测点周围均没有工业企业排放源, 以居民源为主, 可以较好地反

映城区的大气污染状况. 通过气相色谱-氢火焰离子化检测器 (GC-FID) 在线分析系统, 分别对 2019 年 1 月的北京地区和 2018 年 7 月的邯郸地区进行 VOCs 地面浓度观测, 可获得 53 个 C2 ~ C12 烃类化合物的小时分辨率浓度信息. 检出化合物的定量标准曲线是基于 PAMS 混合标气的 3 个浓度梯度 (0 、 5×10^{-9} 和 $10 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) 分析绘制的, 浓度与峰面积的线性相关系数多大于 0.95, 可确保分析数据的准确.

2 结果与讨论

2.1 区域 VOCs 物种排放清单

本研究清单计算结果表明: 2013 ~ 2017 年, 京津冀区域人为源 VOCs 年排放量维持在 193.42 ~ 207.34 万 t, 2013、2015 和 2017 年排放分别为 202.67、207.34 和 193.42 万 t, 呈小幅下降趋势, 主要由烷烃 (29.83% ~ 30.72%)、不饱和烃 (16.54% ~ 17.68%)、芳香烃 (27.14% ~ 27.51%)、醛类 (8.75% ~ 9.52%)、酮类 (8.13% ~ 9.04%)、醇醚酯类 (5.13% ~ 6.60%) 和卤代烃 (1.74% ~ 1.83%) 构成. 区域内 13 市 VOCs 年排放量见表 1, 其中天津和石家庄 VOCs 年排放量较高, 在 30 万 t 以上; 北京和唐山在 20 万 ~ 30 万 t; 邯郸、邢台、保定和沧州在 10 万 ~ 20 万 t; 其他城市排放量较小, 在 10 万 t 以下.

图 2 给出了 13 城市 VOCs 排放的物种构成情况, 表 1 给出了各城市主要化合物排放质量占比. 本研究引用发散系数 (coefficient of divergences, COD) 量化城市间 VOCs 物种构成的差异, 当城市之间的 $\text{COD} < 0.27$ 时认为人为源 VOCs 排放物种构成相似. 其中, 北京和天津 COD 为 0.27, 人为源 VOCs 排放物种构成相似, 烷烃、烯烃、芳香烃和醛酮的质量占比分别达到 34.58% ~ 35.14%、16.08% ~ 17.45%、23.11% ~ 27.76% 和 9.83% ~ 12.96%, 排放较大的物种有丁烯、甲苯、二甲苯、乙烯、苯和正己烷, 体现了石油化工源和溶剂使用源排放特征. 石家庄和廊坊人为源 VOCs 排放构成较为相似 ($\text{COD} = 0.22$), 烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮的质量占比达到了 26.14% ~ 31.38%、8.09% ~ 11.10%、20.87% ~ 25.26% 和 22.35% ~ 38.07%, 其中丙酮、甲苯、二甲苯、乙烯、正戊烷和正己烷占比较大. 两个城市丙酮的高排放可能源于医药制造业、电子产品加工业对 VOCs 排放的显著贡献. 唐山、邯郸和邢台这 3 个工业城市的 VOCs 排放构成具有较好的一致性 ($\text{COD}_{\text{唐山-邯郸}} = 0.20$ 、 $\text{COD}_{\text{唐山-邢台}} = 0.27$ 和 $\text{COD}_{\text{邯郸-邢台}} = 0.20$), 其烷烃、烯烃、芳香烃和醛酮

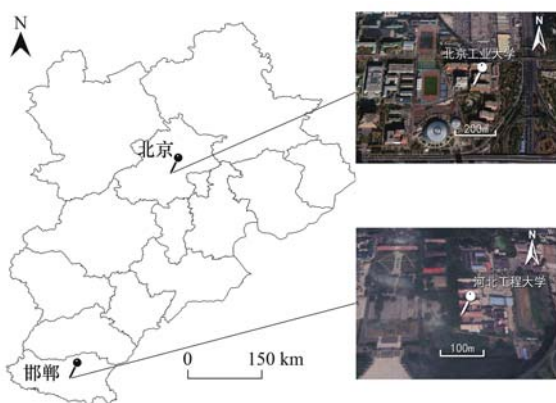


图 1 VOCs 地面浓度观测点示意

Fig. 1 Schematic diagram of VOCs ground concentration observation points

的质量占比分别达到了 26.33%~27.76%、11.28%~16.62%、32.21%~40.05% 和 8.03%~14.89%,其中甲苯、二甲苯、乙烯、苯、乙苯、丙酮和乙烷排放较多. 其余六市(秦皇岛、保定、张家口、承德、沧州和衡水) VOCs 排放组分较为相近(两两城市间的

COD 值在 0.17~0.26 之间),烷烃、烯烃、芳香烃和醛酮的质量占比为 25.59%~41.04%、14.15%~18.72%、21.52%~31.07% 和 12.69%~24.69%,排放最大的物种有乙烯、甲苯、二甲苯、苯、甲醛、正己烷和丙酮.

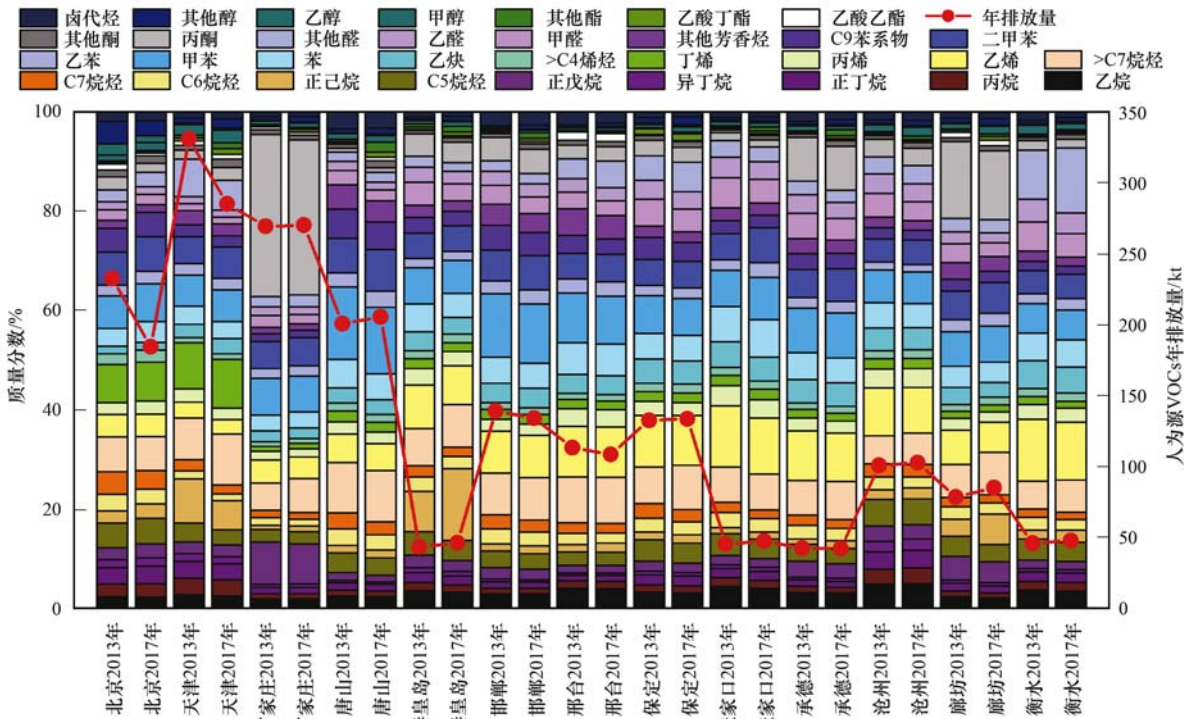


图 2 京津冀人为源 VOCs 组分特征
Fig. 2 Composition characteristics of anthropogenic VOCs in the Beijing-Tianjin-Hebei

表 1 京津冀各城市人为源 VOCs 排放量及 2017 年主要化合物质量分数¹⁾

Table 1 Anthropogenic VOCs emissions from the Beijing-Tianjin-Hebei and the proportion of major compounds in 2017

城市	VOCs/万 t·a ⁻¹	2017 年主要 VOCs 化合物所占质量分数/%				
北京	21.06~26.59	丁烯 ^c 7.87	甲苯 ^{h-g} 7.56	二甲苯 ^{h-g} 6.99	乙烯 ^{d-a-e} 4.54	苯 ^{h-g-a} 4.21
天津	32.57~39.15	丁烯 ^c 9.76	甲苯 ^{h-g-e} 6.39	二甲苯 ^{h-e} 6.36	正己烷 ^{h-e} 5.81	苯 ^{e-g-a} 3.38
石家庄	30.57~30.85	丙酮 ^h 31.18	正戊烷 ^h 8.12	甲苯 ^{h-g-a} 7.25	二甲苯 ^{h-a} 5.71	乙烯 ^{d-a} 4.39
唐山	22.91~24.41	甲苯 ^{g-h-a} 13.38	二甲苯 ^{g-h} 8.35	乙烯 ^{d-g-a} 5.41	苯 ^g 5.19	乙苯 ^{g-h} 3.30
秦皇岛	4.95~5.28	正己烷 ^h 14.39	乙烯 ^{d-a} 7.79	甲苯 ^{g-h-a} 6.58	二甲苯 ^{h-a-g} 5.14	苯 ^{a-g-d} 4.88
邯郸	15.32~15.91	甲苯 ^{g-h} 11.91	乙烯 ^d 8.51	二甲苯 ^{g-h} 6.91	苯 ^{g-d} 5.05	丙酮 ^h 4.82
邢台	12.41~13.01	乙烯 ^{d-g} 10.11	甲苯 ^{g-h} 9.60	苯 ^{g-d} 6.37	二甲苯 ^{h-g} 5.55	乙烷 ^{g-d} 3.98
保定	15.14~16.20	乙烯 ^{d-a} 10.04	甲苯 ^{h-g-a} 7.36	二甲苯 ^{h-g-a} 5.41	苯 ^{d-a} 5.17	甲醛 ^{h-d} 4.51
张家口	5.18~5.51	乙烯 ^{d-a} 11.27	甲苯 ^{g-h} 8.51	苯 ^{d-g} 7.54	二甲苯 ^{g-h} 7.09	甲醛 ^{h-d} 4.70
承德	4.82~4.93	乙烯 ^d 9.71	甲苯 ^{g-h} 9.01	丙酮 ^h 8.78	二甲苯 ^{h-g} 6.56	苯 ^{d-g-a} 5.07
沧州	11.51~12.06	乙烯 ^d 9.20	甲苯 ^{a-h-g} 6.39	乙烷 ^{e-d} 5.04	二甲苯 ^{h-e} 4.94	苯 ^{d-a} 4.84
廊坊	8.95~9.73	丙酮 ^h 13.83	甲苯 ^{h-g-a} 7.16	二甲苯 ^{h-g-a} 6.24	正己烷 ^h 6.12	乙烯 ^{d-a} 6.10
衡水	5.24~5.92	乙烯 ^d 11.64	甲苯 ^{h-e-a} 6.03	苯 ^{d-e-a} 5.43	二甲苯 ^{h-e-a} 4.98	甲醛 ^{h-b-d-a} 4.72

1) 小写字母表示该物质主要来源, a 为道路源, b 为非道路移动源, c 为汽油挥发源, d 为固定燃烧源, e 为石油化工源, f 为油气储运销源, g 为工业过程源, h 为溶剂使用源, i 为其他源

2.2 基于甲醛观测的区域清单时空分布校验

2.2.1 年际变化校验

图 3 显示了京津冀 13 个城市 2013~2017 年, VOCs 清单年排放量(VOCs_{EI})、甲醛清单年排放量(HCHO_{EI})、7 月 HCHO 柱浓度(HCHO_{OMI} Jul)

和 1 月 HCHO 柱浓度(HCHO_{OMI} Jan)的年均变化率.

北京、天津、邢台和邯郸 VOCs_{EI} 呈下降趋势,年变幅为 -6.51%~-1.12%; 张家口、秦皇岛、廊坊和衡水呈上升趋势,年变幅为 1.49%~

2.16%；承德、唐山、保定、石家庄和沧州 VOCs 清单排量呈稳定趋势,年变幅在 $\pm 0.69\%$ 。VOCs_EI 与 HCHO_OMI_Jul 对比发现:天津、廊坊和邢台 3 市, VOCs_EI 与 HCHO_OMI_Jul 呈相反关系,邢台两者的变化率均在 $\pm 1.5\%$ 范围内,而廊坊 VOCs 清单排放的年均变化率(2.16%)显著高于 HCHO 柱浓度 (-0.24%),天津市 VOCs 清单排放的年均变化率 (-3.30%)显著低于 HCHO 柱浓度(7.19%),体现了较大的偏差。其余城市,两者变化趋势一致,北京 VOCs 排放清单年际变幅显著偏大,承德、唐山、保定、石家庄和沧州 VOCs 清单年际变幅明显偏小,张家口、秦皇岛、衡水和邯郸清单年变化率(1.10%、1.66%、1.49%和 -1.12%)与 HCHO 柱浓度变化率(2.52%、0.83%、3.14%和 -0.32%)较为接近。具体至甲醛物种,以 HCHO_EI 与 HCHO_OMI_Jan 对比分析来看,天津、廊坊和石家庄呈现出 HCHO_EI 年际变化下降、HCHO_OMI_Jan 年际变化上升的反向趋势,廊坊和石家庄两者的变化率在 $\pm 5.2\%$ 范围内,天津市 HCHO 排放年变幅 (-3.81%)显著低于 HCHO 柱浓度(7.99%)。其余城市均呈下降趋势,其中唐山、秦皇岛、沧州、邢台和邯郸的 HCHO_EI (-4.89% 、 -5.61% 、 -4.64% 、 -3.95% 和 -4.15%)与 HCHO_OMI_Jan (-5.32% 、 -6.02% 、 -3.97% 、 -5.97% 和 -5.66%)年均变化率接近;但北京、承德 HCHO 排放年变幅(-6.22% 、 -4.19%)低于 HCHO 柱浓度变幅(-0.86% 和 -1.14%);张家口、保定和衡

水 HCHO 排放年变幅 (-4.73% 、 -3.92% 和 -4.00%)显著高于柱浓度变幅 (-10.73% 、 -8.45% 和 -9.22%)。

综合分析认为,北京、天津、廊坊和石家庄这 4 个城市的 VOCs 和甲醛的清单年变化趋势均与 HCHO 柱浓度年变化趋势呈现显著的差异性,北京和石家庄市 VOCs 排放降幅可能高估;天津市 VOCs 排放还存在着逐年升高的可能。区域其余城市 VOCs 排放变化趋势计算的准确性较好。

2.2.2 空间分布校验

本研究基于人口、道路里程、经济和土地面积的 GIS 信息,将居民源、道路移动源、工业过程源与非道路移动源和农业源的城市尺度 VOCs 排放量进行了网格化处理,形成了与 HCHO 遥感信息相匹配的网格化清单,单位面积排放强度大致呈北低南高趋势,高强度排放主要出现在北京、天津、石家庄和唐山。而后开展了 2017 年 VOCs 网格清单排放量与 2017 年 7 月网格 HCHO 柱浓度相关性分析,见图 4。

HCHO 前体物包含人为源 VOCs 和天然源 VOCs,而前体物 VOCs 向 HCHO 的转化需要一个时间过程,因此本文在利用卫星遥感信息进行 VOCs 空间分布校验时,根据单位面积(km^2)的 VOCs 排放强度,将区域网格划分高强度排放城区($> 800 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$)、一般强度排放城区($300 \sim 800 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$)和低强度排放郊区($< 300 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$)这 3 类。在 0.95 的置信区间下,高密度城区两者的相关性系数 R 值

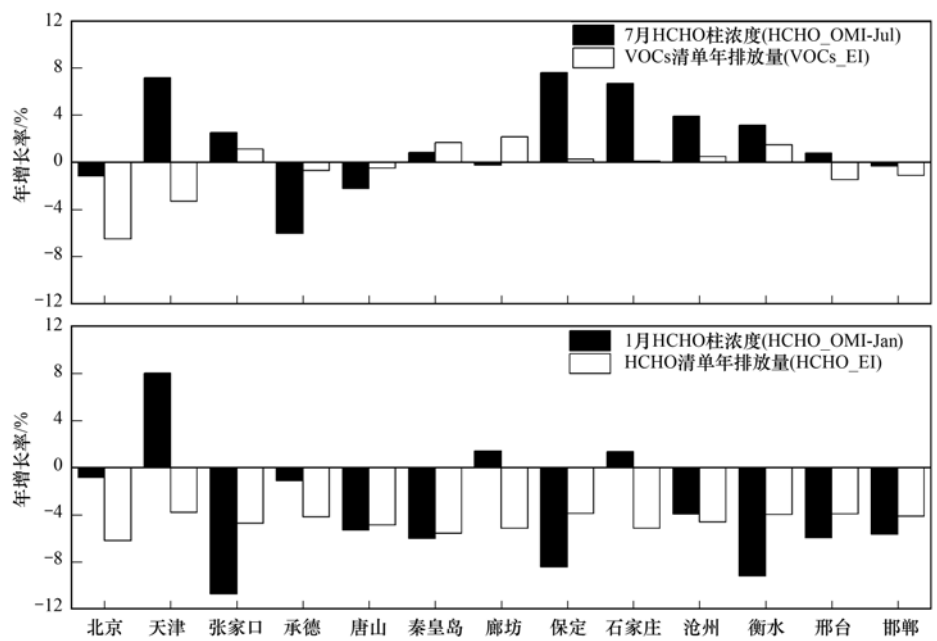
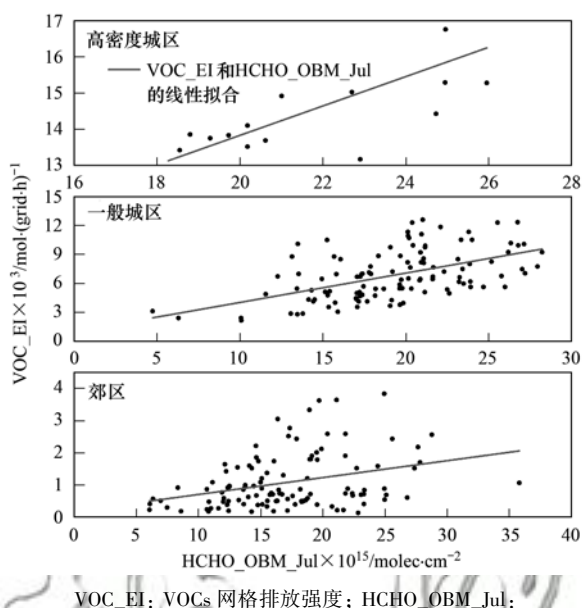


图3 2013~2017年京津冀各城市HCHO排放、VOCs总排放和OMI卫星HCHO观测柱浓度变化

Fig. 3 Changes in HCHO emissions, total VOCs emissions, and OMI satellite HCHO observation column concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei cities from 2013 to 2017

为 0.72, 显著正相关; 一般城区, 两者的相关性系数 R 值为 0.54, 中等正相关; 而在郊区, R 值为 0.33, 呈弱相关. 分析表明, 城市地区人为源 VOCs 排放的空间分布与 HCHO 柱浓度具有较好的一致性; 而郊区地区由于植被更为丰富, 天然源 VOCs 对甲醛贡献更为显著, 其人为源 VOCs 排放与 HCHO 柱浓度吻合度较差. 鉴于人为源 VOCs 排放主要集中在城市地区, 因此本研究构建的京津冀 VOCs 网格清单具有较好的准确性.



VOC_EI: VOCs 网格排放强度; HCHO_OBM_Jul: 2017 年 7 月的 OMI 卫星 HCHO 观测柱浓度; grid 表示网格
图 4 2017 年京津冀区域 VOCs 网格排放强度与 2017 年 7 月的 OMI 卫星 HCHO 观测柱浓度的相关性

Fig. 4 Correlation of grid emission intensity of VOCs in the Beijing-Tianjin-Hebei region in 2017 and OMI satellite HCHO observation column concentrations in July 2017

2.3 基于城市 VOCs 地面观测的物种清单校验

2.3.1 VOCs 与 CO 排放比值的计算

清单研究认为, VOCs 排放来源复杂, 且无组织排放特征显著, 排放量计算具有较大的不确定性; 而 CO 排放仅涉及燃烧源, 各类燃料燃烧过程 CO 排放特征易掌握, CO 清单则具有最高的准确性^[26]. 为此, 本研究拟结合京津冀区域 CO 清单^[27], 计算获得典型城市主要 VOCs 物种与 CO 的清单排放比值 (EI_ER); 同时, 利用 VOCs 地面浓度观测信息, 基于不同活性 VOCs 在大气氧化剂暴露下的不同衰减特性[见公式(2)], 计算 VOCs 物种与 CO 的初始浓度比值 (Obs_ER); 将两者直接比对, 以检验典型城市 VOCs 物种清单的准确性.

VOCs 浓度可以视为背景浓度和污染源排放贡献浓度的综合, 而源排放贡献浓度则由人为源示踪物 CO 浓度增量 (ΔCO , 观测点 CO 与区域背景 CO^[28] 的差值) 及 VOCs 与 CO 排放比值 ($\text{ER}_{\text{VOCs/CO}}$)

表征, 并考虑因活性差异而导致的 VOCs 化合物及 CO 在大气氧化条件下的衰减差异, 如公式 2 所示. 本研究中, 仅考虑最主要的大气氧化剂, $\cdot\text{OH}$ 对还原性污染物的反应衰减. 污染物从污染源到观测受体点传输过程的 $\cdot\text{OH}$ 暴露 ($\cdot\text{OH}\Delta t$), 则依据公式 (3) 计算. 因此, 利用公式 (2), 本研究基于典型城市 VOCs 化合物和 CO 化合物的小时浓度信息, 回归得到了观测 VOCs 化合物与 CO 的排放比值 ($\text{ER}_{\text{VOCs/CO}}$), 即 Obs_ER.

$$[\text{VOCs}] = \text{background} + \text{ER}_{\text{VOCs/CO}} \times \Delta\text{CO} \times \exp - (k_{\text{HCs}+\cdot\text{OH}} - k_{\text{CO}+\cdot\text{OH}}) [\cdot\text{OH}] \Delta t \quad (2)$$

$$[\cdot\text{OH}] \Delta t = \frac{1}{k_{\text{Tol}+\cdot\text{OH}} - k_{\text{Ben}+\cdot\text{OH}}} \times \left[\ln\left(\frac{[\text{Ben}]}{[\text{Tol}]}\right) - \ln(\text{ER}_{\text{Ben/Tol}}) \right] \quad (3)$$

式中, k 表示 VOCs 物种和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率, 其中苯和甲苯分别为 $1.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molec} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $5.58 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molec} \cdot \text{s})^{-1}$; $[\text{VOCs}]$ 、 $[\text{Tol}]$ 和 $[\text{Ben}]$ 分别表示时间分辨率为 1 h 的挥发性有机化合物、甲苯和苯的浓度观测数据; $\text{ER}_{\text{Ben/Tol}}$ 表示苯与甲苯的排放比, 本文基于观测获得的 15% 分位的苯与甲苯环境浓度比值, 作为苯与甲苯的排放比, 该比值北京 1 月为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 邯郸 7 月为 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与文献[11, 29]的研究结果相似.

2.3.2 北京市和邯郸市 VOCs 物种清单校验

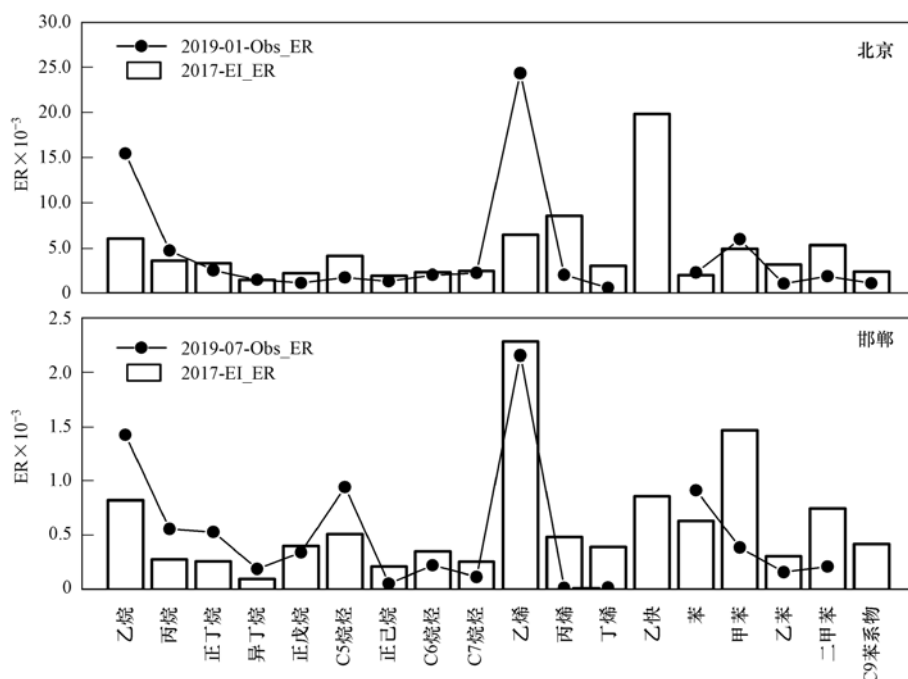
北京市和邯郸市主要 VOCs 化合物与 CO 的排放比值计算结果如图 5 所示. 其中, 北京的 Obs_ER 与 Emis_ER 的相关性系数 R 为 0.81, 呈现显著相关性. 绝大部分烷烃 EI_ER 与 Obs_ER 较为接近; 但乙烷的 EI_ER (6.05×10^{-3}) 显著低于 Obs_ER (1.55×10^{-2}), 误差为 155.60%; C5 烷烃 EI_ER (4.16×10^{-3}) 高于 Obs_ER (1.80×10^{-3}), 误差为 56.79%. 烯烃中乙烯的 EI_ER (6.51×10^{-3}) 比 Obs_ER (2.44×10^{-2}) 低 274.20%; 丙烯和丁烯 EI_ER (8.57×10^{-3} 和 3.04×10^{-3}) 高于 Obs_ER (2.05×10^{-3} 和 6.33×10^{-4}), 两者误差分别为 76.05% 和 79.19%. 苯系物中的苯和甲苯较为吻合, 但乙苯、二甲苯和 C9 苯系物 EI_ER 高于 Obs_ER, 误差分别为 65.47%、64.08% 和 53.81%.

对于邯郸市, Obs_ER 与 EI_ER 的相关性系数 R 为 0.65, 呈现较好的相关性. 烷烃中乙烷的 EI_ER 的 8.20×10^{-4} 低于 Obs_ER 的 1.42×10^{-3} , 误差为 73.47%; 正己烷清单排放 (2.12×10^{-4}) 高于 Obs_ER (5.50×10^{-5}), 误差为 74.05%; 其他烷烃 Obs_ER 与 EI_ER 相接近. 烯烃中乙烯 EI_ER 与 Obs_ER 接近, 但丙烯和丁烯 EI_ER (4.85×10^{-4} 和

3.93×10^{-4}) 显著高于 Obs_ER (1.64×10^{-5} 和 2.13×10^{-5}), 误差分别为 96.61% 和 94.59%。苯系物中苯和乙苯两者较为接近; 甲苯、二甲苯的清单排放比较高, 误差分别为 73.65% 和 71.88%。

两个典型城市, 乙烷 EI_ER 都显著低于 Obs_ER, 可能存在重要污染源的缺失。丙烯、丁烯的 EI_ER 高于 Obs_ER, 可能公式(3)的 Obs_ER 存在低估, 因为不饱和烃在大气环境中不仅仅会被 $\cdot\text{OH}$ 氧化, 还会被 O_3 氧化, 但是公式只考虑了 $\cdot\text{OH}$ 对化合物的

氧化; 邯郸市丙烯和丁烯两种方法差距更为显著, 可能是由于邯郸是基于夏季数据进行的推算, 化学性质更为活跃, O_3 对不饱和烃的反应较冬季更为剧烈。而苯系物 EI_ER 的高估, 可能是因为 EI_ER 为 2017 年清单所得, Obs_ER 是 2019 年观测数据所得, 近两年溶剂使用源的 VOCs 减排控制力度显著, 导致了 EI_ER 的偏低。总体而言, 本研究认为该两市 VOCs 物种清单具有较好的准确性, 基于排放因子法和成分谱法可以区域 VOCs 物种排放清单研究。



2019-01-Obs_ER: 基于北京 2019 年 1 月的观测数据回归得到的 VOCs 物种与 CO 排放比值; 2018-07-Obs_ER: 基于邯郸 2018 年 7 月的观测数据回归得到的 VOCs 物种与 CO 排放比值; 2017-EI_ER: 2017 年 VOCs 物种与 CO 的清单排放比值

图 5 北京市和邯郸市人为源 VOCs 与 CO 排放比值 (ER)

Fig. 5 Emission ratio of anthropogenic VOCs emission components in Beijing and Handan

3 结论

(1) 京津冀人为源 VOCs 在 2013、2015 和 2017 年排放总量分别为 202.67 万、207.34 万和 193.42 万 t, 主要由烷烃 (29.83% ~ 30.72%)、不饱和烃 (16.54% ~ 17.68%)、芳香烃 (27.14% ~ 27.51%)、醛类 (8.75% ~ 9.52%)、酮类 (8.13% ~ 9.04%)、醇醚酯类 (5.13% ~ 6.60%) 和卤代烃 (1.74% ~ 1.83%) 构成。

(2) 13 个城市 VOCs 排放物种构成上, 北京和天津相似, 体现了石油化工源和溶剂使用源特征; 石家庄和廊坊相似, 化学药品制造业和电子制造业特征显著; 唐山、邯郸和邢台相似, 表现出重工业排放特征; 其余六市物种构成相似。

(3) 基于卫星 HCHO 的遥感信息比对分析认为, 本研究构建的 VOCs 区域清单年际变化和空间分布总体准确, 但是区域清单关于北京、廊坊和石

家庄这 3 市 VOCs 排放降幅可能高估, 天津市 VOCs 排放还存在着逐年升高的可能。

(4) 典型城市 VOCs 物种与 CO 排放比值研究分析认为, 北京市和邯郸市 VOCs 清单的物种分布具有较好的可靠性, 绝大部分烃类化合物的排放计算与观测推算一致性好。但乙烷存在着主要排放源的缺失; 芳香烃化合物则在近年来随着溶剂使用源控制力度的增加, 而存在着排放量显著降低的趋势。

参考文献:

- [1] Huang G L, Brook R, Crippa M, *et al.* Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data Set for 1970-2012 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (12): 7683-7701.
- [2] Wu R R, Bo Y, Li J, *et al.* Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008-2012 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **127**: 244-254.
- [3] Wang S X, Zhao B, Cai S Y, *et al.* Emission trends and

- mitigation options for air pollutants in East Asia[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2014, **14** (2): 2601-2674.
- [4] Li M, Zhang Q, Streets D G, *et al.* Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2013, **13** (12): 32649-32701.
- [5] 宋晓伟, 郝永佩, 朱晓东. 长三角城市群机动车污染物排放清单建立及特征研究[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(1): 90-101.
- Song X W, Hao Y P, Zhu X D. Vehicular emission inventory establishment and characteristics research in the Yangtze River Delta Urban Agglomeration[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(1): 90-101.
- [6] 杨柳林, 曾武涛, 张永波, 等. 珠江三角洲大气排放源清单与时空分配模型建立[J]. *中国环境科学*, 2015, **35** (12): 3521-3534.
- Yang L L, Zeng W T, Zhang Y B, *et al.* Establishment of emission inventory and spatial-temporal allocation model for air pollutant sources in the Pearl River Delta region[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3521-3534.
- [7] 郝苗青, 史恺, 张时佳, 等. 天津市工业源挥发性有机物排放清单及区域分布研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, **39** (1): 35-39.
- [8] 刘慧琳, 陈志明, 莫招育, 等. 广西工业源大气污染物排放清单及空间分布特征研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39** (1): 229-242.
- Liu H L, Chen Z M, Mo Z Y, *et al.* Emission inventory of atmospheric pollutants from industrial sources and its spatial characteristics in Guangxi[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 229-242.
- [9] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (40): 5336-5345.
- [10] 吕子峰, 郝吉明, 段青春, 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.
- [11] Li M, Zhang Q, Zheng B, *et al.* Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990-2017: drivers, speciation and ozone formation potential[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8897-8913.
- [12] Mohan M, Dagar L, Gurjar B R. Preparation and validation of gridded emission inventory of criteria air pollutants and identification of emission hotspots for megacity Delhi[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **130** (1-3): 323-339.
- [13] Qu Z, Henze D K, Capps S L, *et al.* Monthly top-down NO_x emissions for China (2005-2012): a hybrid inversion method and trend analysis[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122**(8): 4600-4625.
- [14] Buzcu B, Fraser M P. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(13): 2385-2400.
- [15] 交通运输部. 2018 中国交通运输统计年鉴[M]. 北京: 人民交通出版社, 2018.
- [16] 北京市统计局. 北京统计年鉴-2018[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [17] 天津市统计局, 国家统计局天津调查总队. 天津统计年鉴-2018[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [18] 中华人民共和国环境保护部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/W020140828351293705457.pdf>, 2014-08-20.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 道路机动车大气污染物排放清单编制技术指南(试行)[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201501/W020150107594587831090.pdf>, 2014-12-31.
- [20] Li G H, Wei W, Shao X, *et al.* A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **67**: 78-88.
- [21] De Gouw J A, Gilman J B, Kim S W, *et al.* Chemistry of volatile organic compounds in the Los Angeles basin: formation of oxygenated compounds and determination of emission ratios[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(4): 2298-2319.
- [22] Yang Z, Cheng H R, Wang Z W, *et al.* Chemical characteristics of atmospheric carbonyl compounds and source identification of formaldehyde in Wuhan, Central China[J]. *Atmospheric Research*, 2019, **228**: 95-106.
- [23] Abad G G, Liu X, Chance K, *et al.* Updated smithsonian astrophysical observatory ozone monitoring instrument (SAO OMI) formaldehyde retrieval[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, **8**(1): 19-32.
- [24] 朱松岩, 余超, 李小英, 等. 紫外大气甲醛卫星遥感反演方法和研究现状[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(5): 1685-1694.
- Zhu S Y, Yu C, Li X Y, *et al.* An overview of satellite-based formaldehyde retrieval and present status[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(5): 1685-1694.
- [25] Wang Y P, Wang Z F, Yu C, *et al.* Validation of OMI HCHO products using MAX-DOAS observations from 2010 to 2016 in Xianghe, Beijing: investigation of the effects of aerosols on satellite products[J]. *Remote Sensing*, 2019, **11**(2), doi: 10.3390/rs11020203.
- [26] Li J, Hao Y F, Simay M, *et al.* Verification of anthropogenic VOC emission inventory through ambient measurements and satellite retrievals[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(9): 5905-5921.
- [27] 段文娇, 郎建奎, 程水源, 等. 京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对 PM_{2.5} 影响[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1445-1454.
- Duan W J, Lang J L, Cheng S Y, *et al.* Air pollutant emission inventory from iron and steel industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and its impact on PM_{2.5}[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1445-1454.
- [28] 程已阳, 安兴琴, 周凌晞, 等. 本底站和城区站 CO 浓度变化特征和源贡献[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(10): 2930-2937.
- Cheng S Y, An X Q, Zhou L X, *et al.* Variation characteristic and source contribution of CO concentration at the background and urban station[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (10): 2930-2937.
- [29] Wang M, Shao M, Chen W, *et al.* A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (12): 5871-5891.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)