

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM_{2.5} 组分、来源及其演变特征 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM_{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 刘晓途, 彭长风, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锟, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 丁翔, 李志武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A²/O 与倒置 A²/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构与与环境因素响应关系分析 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N₂O 排放的影响 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N₂O 和 CH₄ 排放的影响 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N₂O 排放的影响 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

米利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事(3651) 《环境科学》征稿简则(3718) 信息(3836, 3885, 3893)

重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析

李陵¹, 李振亮^{1*}, 张丹¹, 方维凯¹, 徐芹¹, 段林丰², 卢培利², 王锋文², 张卫东¹, 翟崇治¹

(1. 重庆市生态环境科学研究院, 城市大气环境综合观测与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 401147; 2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400030)

摘要: 2020年8月底至9月初,重庆市主城区发生了持续时间近2周的O₃污染过程。期间,在主城区3个观测站点利用苏玛罐和DNPH采样柱采集的环境空气VOCs样品,研究了O₃污染期间VOCs组分特征、光化学反应活性及来源解析。结果表明,观测期间重庆市主城区TVOCs平均体积分数为 45.08×10^{-9} ,各组分体积分数排序依次为OVOCs、烷烃、卤代烃、烯烃、芳香烃和炔烃。体积分数较高的VOCs物种是甲醛、乙烯和丙酮,三者之和占比TVOCs超过30%。OVOCs和烯烃对·OH消耗速率(L_i^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)均具有较大的贡献,是生成O₃的关键VOCs组分;其中,OVOCs组分中主要的活性物种为甲醛、乙醛和丙烯醛,烯烃组分中主要的活性物种为异戊二烯、乙烯和正丁烯。VOCs中二甲苯与乙苯的比值较低,并且两者呈现显著的相关性,表明主城区大气中VOCs气团老化程度高,同时还受到其他区域远距离传输的影响。PMF受体模型解析结果显示,主要有5种VOCs来源,依次为二次生成源(27.67%)、机动车尾气源(26.56%)、工业排放源(17.86%)、植物源(14.51%)和化石燃料燃烧源(13.4%)。

关键词:挥发性有机物(VOCs);臭氧(O₃);污染特征;化学活性;来源解析

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2021)08-3595-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101119

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing

LI Ling¹, LI Zhen-liang^{1*}, ZHANG Dan¹, FANG Wei-kai¹, XU Qin¹, DUAN Lin-feng², LU Pei-li², WANG Feng-wen², ZHANG Wei-dong¹, ZHAI Chong-zhi¹

(1. Key Laboratory for Urban Atmospheric Environment Integrated Observation & Pollution Prevention and Control of Chongqing, Chongqing Research Academy of Eco-Environmental Sciences, Chongqing 401147, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: In late August 2020, a period of O₃ pollution occurred in the main urban area of Chongqing and lasted for approximately 2 weeks (till early September). Ambient air samples, collected using Summa Canisters and DNPH sampling columns at three observation sites in the main urban area, were used to study the composition, photochemical reaction activity, and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) during the period of O₃ pollution. The results showed that the mean volume fraction of TVOCs in the main urban area of Chongqing during the observation period was 45.08×10^{-9} , and the components were ranked by volume fraction in the following order: OVOCs, alkanes, halohydrocarbons, alkenes, aromatics, and alkynes. Formaldehyde, ethylene, and acetone made up the higher volume fraction of VOCs, together accounting for more than 30% of TVOCs. OVOCs and alkenes contributed more to ·OH loss rate (L_i^{OH}) and ozone formation potential (OFP) and were the key VOCs components for ozone generation. The main active species in the OVOCs component were formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein; the main active species in the alkene component were isoprene, ethylene, and *n*-butene. The ratio of xylene to ethylbenzene in VOCs was low, and they showed a significant correlation, indicating that the VOCs air mass in the main urban area was highly aging and affected by long-distance transmission from other areas. The source apportionment results of the PMF model showed five main sources of VOCs, namely secondary generation (27.67%), vehicle exhaust (26.56%), industrial emission (17.86%), plant (14.51%), and fossil fuel combustion (13.4%).

Key words: volatile organic compounds (VOCs); ozone (O₃); pollution characteristics; chemical activity; source apportionment

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气环境中非常重要的痕量组分,具有来源广泛、种类繁多和成分复杂的特点,并且是形成对流层臭氧(O₃)的重要前体物,对区域大气复合污染具有重要的贡献^[1,2]。此外,VOCs会对人类健康产生一定的危害,可能促使人体呼吸系统和心血管系统疾病的发生,甚至部分VOCs会导致癌症的发病^[3-5]。随着中国经济的飞速发展和城市化进程的

加快,城市环境空气中VOCs的浓度大幅上升,由于VOCs的排放会导致大气的二次污染并危害人体健康,因此在中国不同地区开展了许多有关VOCs污

收稿日期:2021-01-14; 修订日期:2021-02-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0212806, 2018YFC0214005);重庆市重点研发项目(cstc2018jshz-zdyfmx0003)

作者简介:李陵(1995~),男,硕士,工程师,主要研究方向为大气污染防治,E-mail:lilingbryant@163.com

* 通信作者,E-mail:zhenliangli@163.com

染特性和排放源的研究,这些研究主要集中在京津冀、长三角和珠三角及其周边经济发达的地区^[6-8]. VOCs 物种是光化学反应中的重要“燃料”,它的浓度水平和化学反应活性决定了光化学反应程度^[9]. 因此,研究区域光化学污染问题,不仅要关注大气 VOCs 的浓度水平与组成特征,更要关注不同 VOCs 组分的反应活性及其在 O₃ 生成中的作用^[10]. 基于 MIR(增量反应活性)计算各 VOCs 物种的 O₃ 生成潜势(OFP)可用于评估在最佳反应条件下各 VOCs 物种对 O₃ 生成的最大贡献^[11,12]. 从 VOCs 的排放量来看,中国的 OFP 呈现出持续增长的趋势,1990~2017 年期间增长系数为 2.6,其中华北平原、长三角和珠三角地区增长系数最大^[13]. 城市 OFP 的增加在一定程度上反映了 O₃ 污染的日益严重和人为源 VOCs 排放的增强^[14]. 此外,我国第四大城市群成渝地区近年来大气 VOCs 污染日益凸显,尤其是重庆市和成都市两个特大城市,夏季 VOCs 体积分数分别达到了 41.35×10^{-9} 和 47×10^{-9} ^[15,16]. 城市大气中 VOCs 的来源十分复杂,并且不同的地区和城市所解析出的 VOCs 来源都不尽相同,这可能受控于城市的产业布局、能源结构和气象条件等因素^[17-19]. 因此,加强对 VOCs 主要来源的识别对于制定 VOCs 的控制策略至关重要.

重庆市是成渝地区特大城市,多山高湿的地理条件和气候条件不利于大气中污染物的扩散^[20]. 较差的大气扩散条件,高人口密度以及复杂的工业污染物排放导致了重庆市较为严重的空气污染^[21,22]. 根据 2019 年重庆市生态环境状况公报的内容显示,2015~2019 年重庆市 PM_{2.5} 浓度年均值逐年下降,而 O₃ 浓度逐年上升,2019 年相比 2015 年 O₃-8 h(O₃ 日最大 8 h 均值第 90 百分位数)增幅达到了 23.6%,已成为影响环境空气质量改善的主要污染物. VOCs 是 O₃ 生成的重要前体物,减少 VOCs 的排放对于控制重庆市 O₃ 污染至关重要. 目前,对于重庆市大气 VOCs 的研究仍然相对较少,尤其是在 O₃ 污染时期对 VOCs 的相关研究更是十分缺乏. 本文利用 2020 年 8 月底至 9 月初全年 O₃ 污染较严重时期采集的 VOCs 样品,分析了重庆市主城区 VOCs 污染特征,识别影响 O₃ 生成的关键 VOCs 物种,以及进行 VOCs 来源解析,以期对重庆市主城区 VOCs 精准减排和 O₃ 污染防控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点

在重庆市主城区共布设了 3 个观测站点对环境空气中的 VOCs 进行了采样,3 个观测站点分别位

于冉家坝(106°29'E, 29°35'N)、重庆大学(106°27'E, 29°33'N)和缙云山(106°23'E, 29°50'N). 冉家坝和重庆大学属于典型的城区站点,周边主要以居民区和商业区为主. 缙云山属于背景点,海拔较高,被森林山区所环绕.

1.2 观测方法与质量保证

1.2.1 样品采集与分析

采样前根据空气质量形势预报的结果,重庆市于 2020 年 8 月底将有 1 次持续时间较长的 O₃ 污染过程. 因此,本研究于 2020 年 8 月 21 日开始采样,持续至 9 月 2 日(当日由于降水过程,空气质量等级转为优),共计 13 d,实际 O₃ 污染过程是 8 月 22 日至 9 月 1 日, O₃-8h 最高达到了 $227 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 采用 3.2 L 内表面硅烷化处理的苏玛罐(Entech,美国)和 2,4-二硝基苯肼涂布的硅胶采样柱(DNPH 采样柱, Waters,美国)采集环境空气样品. 苏玛罐配套使用 CS1200 系列限流阀(Entech,美国)匀速采样,采样流速为 $24 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; DNPH 采样柱前端连接碘化钾 O₃ 去除柱,采样时利用恒流流量控制器将采样流速精确控制为 $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 3 个观测站点每天均采集 10 个样品(利用苏玛罐和 DNPH 采样柱分别采集 5 个样品),具体的采样时间为 09:00~11:00、11:00~13:00、13:00~15:00、15:00~17:00 和 17:00~19:00,苏玛罐和 DNPH 采样柱同步进行采样,最终共获得有效样品 390 个.

采样期间,每两天将 3 个站点用苏玛罐和 DNPH 采样柱采集好的样品转运至实验室进行分析,对光化学反应贡献较大的 117 种 VOCs 进行了检测,其中包含了 29 种烷烃、11 种烯烃、1 种炔烃(乙炔)、18 种芳香烃、35 种卤代烃、22 种 OVOCs 和 1 种硫化物(二硫化碳).

苏玛罐采集的 VOCs 样品分析基于 US EPA 推荐的 TO-15 分析方法,采用安捷伦 GC-MS/FID(色谱质谱联用)分析系统对样品中的 VOCs 化合物进行定性定量分析,分析了 104 种 VOCs. 样品首先由自动进样器进样,经 ENTECH7200CTS-C2 预浓缩系统处理后进入分析系统,通过 Dean-switch 中心切割技术,使得不同的物种通过不同的检测器检测,其中乙烷、乙烯和乙炔在 FID 检测器上检测,其余目标化合物在 MS 检测器上检测. FID 色谱柱为 DB-1, $5 \text{ m}\times 0.05 \text{ mm}\times 0.05 \mu\text{m}$, MS 色谱柱为 DB-624, $60 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 1.4 \mu\text{m}$. MS 用全扫描(SCAN)模式分析,目标化合物由色谱保留时间和 MS 图进行定性,通过内标法定量.

DNPH 采样柱采集的 VOCs 样品分析基于 US EPA 推荐的 TO-11A 分析方法,采用岛津 HPLC(高

效液相色谱)分析系统对样品中的醛酮类化合物进行定性定量分析,分析了 13 种醛酮类化合物. 上机分析前需对 DNPH 采样柱进行前处理,将采集后的 DNPH 采样柱使用乙腈(色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司)缓慢洗脱至棕色容量瓶并定容至 5 mL,取 2 mL 定容后的样品至高效液相色谱的进样瓶中,随即进行上机分析. 高效液相色谱仪色谱分离柱为 Unisol C18 柱(5 μm, 4.6 mm × 250 mm, 岛津, 中国),高效液相色谱工作条件参照 HJ 683-2014(环境空气醛、酮类化合物的测定高效液相色谱法)^[23] 执行.

1.2.2 质量控制与质量保证

苏玛罐在使用前利用高纯度氮气清洗 3 次,然后将其抽至真空状态. 为了确保苏玛罐的清洁,每清洗 10 个苏玛罐后,至少将 1 个苏玛罐充满高纯氮气,并在实验室中放置 24 h,上机分析氮气罐,以确保未检测到目标化合物或低于方法检测限(MDL). 为确保 GC-MS/FID 定性和定量数据的准确性,在分析样品前需对 GC-MS/FID 系统运行状态进行检查,符合分析要求时才可以进行测样. 对于每个 VOCs 物种, VOCs 定量的标准工作曲线采用 6 个浓度梯度混合标样建立,所得标样的标准曲线的相关系数(R^2)均超过 0.99. 分析过程中每间隔 10 个样品测定 1 个样品的平行样,偏差均不大于 10%. 此外,每批样品测定 10% 的现场平行双样,测定结果的相对偏差均不大于 25%.

为保证 DNPH 采样柱质量,排除基质干扰,同一批次的 DNPH 采样柱随机抽选 3 个与样品相同分析条件下进行定量分析,结果表明空白 DNPH 采样柱背景值极低,符合试验标准. 采样前后 DNPH 均放置于 <4℃ 的冰箱中冷藏避光保存. 使用 TO-11A 标准溶液(Merck, 美国)配置浓度梯度的标准溶液作为外标,标准曲线的相关系数(R^2)大于 0.995. 使用保留时间定性,峰面积定量.

1.3 VOCs 光化学反应活性评估

通过计算各 VOCs 物种的·OH 消耗速率(L_i^{OH})及 O₃ 生成潜势(ozon formation potential, OFP)来识别影响重庆市主城区 O₃ 生成的 VOCs 中关键反应活性物种.

通常采用 L_i^{OH} 来表征 VOCs 物种的化学反应活性^[24],并通过等式(1)进行计算:

$$L_i^{OH} = [\text{VOC}]_i \times K_i^{OH} \quad (1)$$

式中, L_i^{OH} 为 VOCs 物种 i 对大气·OH 自由基的消耗速率, s^{-1} ; $[\text{VOC}]_i$ 为 VOCs 物种 i 的大气分子数浓度, $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$; K_i^{OH} 为物种 i 与大气中·OH 的反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$. K_i^{OH} 值取自

Carter^[25] 的研究.

OFP 代表 VOCs 物种在最佳反应条件下对 O₃ 生成的最大贡献,以及表征在 O₃ 光化学形成中的重要 VOCs 物种^[26],该参数通过等式(2)计算得出:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (2)$$

式中, OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP 值, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的最大增量反应活性. MIR_i 值取自 Carter^[27] 的研究.

1.4 PMF 模型

PMF(正交矩阵因子)模型是一种多元因子分析的受体模型,近年来 PMF 模型被广泛应用于大气颗粒物和 VOCs 等污染物的来源解析^[28,29]. PMF 的基本原理就是其利用权重计算出各个数据误差,通过最小二乘法来确定主要污染物及其贡献率. 本研究利用 PMF 模型进行来源解析时共选取了 37 个 VOCs 物种,物种的选取主要遵循 3 个原则:①组分浓度稳定,浓度大部分不为零;②选取物种的源示踪作用显著;③优先考虑反应活性较低的组分,但有些组分虽然活性强,但其源示踪作用显著,PMF 运算时仍会将其作为拟合物种. PMF 模型中除了输入选取的 VOCs 物种体积分数,还需提供对应 VOCs 物种的检出限(MDL)以及不确定度(Unc),不确定度通过等式(3)和等式(4)进行计算:

$$\text{Unc}_i = (5/6) \times \text{MDL}_i \quad (C_i \leq \text{MDL}_i) \quad (3)$$

$$\text{Unc}_i = \sqrt{(\text{EF}_i \times C_i)^2 + (0.5 \times \text{MDL}_i)^2} \quad (C_i > \text{MDL}_i) \quad (4)$$

式中, Unc_i 为 VOCs 物种 i 的不确定度; MDL_i 为 VOCs 物种 i 的检出限; EF_i 为 VOCs 物种 i 的误差分数, %; C_i 为 VOCs 物种 i 的体积分数.

为探究城区大气 VOCs 的来源,PMF 模型解析时将冉家坝和重庆大学站点的数据一起运行处理. PMF 模型运行前根据信噪比(S/N)将选定的 VOCs 物种分为 3 类:物种 S/N > 2, 分类为 strong; 物种 0.2 < S/N ≤ 2, 分类为 week; 物种 S/N ≤ 0.2, 分类为 bad. 依次输入 4 ~ 8 来测试因子数量,最终选择了 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}} = 1.2$ 的 6 因子解决方案. 此外,观测和预测的多数 VOCs 物种体积分数相关系数(R^2)大于 0.6,所选物种残差正态分布多数介于 -3 ~ 3 之间,表明模型解析结果较为合理.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染特征

2.1.1 VOCs 化学组分特征

本研究期间,重庆市城区站点冉家坝和重庆大学 TVOCs 体积分数日均值分别为 42.1×10^{-9} 和

48.05×10^{-9} , 背景点缙云山 TVOCs 体积分数日均值为 39.2×10^{-9} (图 1). 两个城区站点各组分体积分数排序均为 OVOCs > 烷烃 > 卤代烃 > 烯烃 > 芳香烃 > 炔烃, 冉家坝站点各组分体积分数依次为 15.24×10^{-9} 、 8.66×10^{-9} 、 6.44×10^{-9} 、 5.89×10^{-9} 、 3.43×10^{-9} 和 1.5×10^{-9} , 重庆大学站点各组分体积分数依次为 19.84×10^{-9} 、 8.36×10^{-9} 、 7.66×10^{-9} 、 7.17×10^{-9} 、 2.43×10^{-9} 和 1.76×10^{-9} . 缙云山站点与城区站点略有区别, 其烷烃体积分数相比城区较小, 各组分体积分数排序为 OVOCs > 卤代烃 > 烯烃 > 烷烃 > 芳香烃 > 炔烃, 体积分数依次

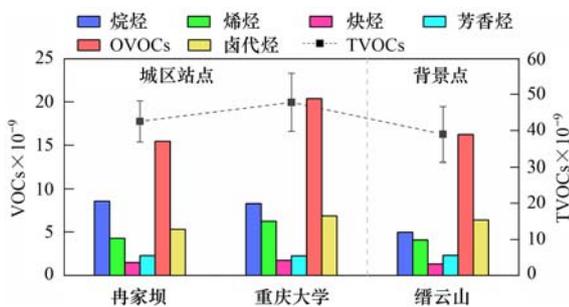


图 1 重庆市城区和背景点各组分 VOCs 体积分数

Fig. 1 Volume fraction of different categorized VOCs in the main urban areas and background site of Chongqing

表 1 重庆市主城区 3 个观测站点排名前十 VOCs 物种体积分数

Table 1 Top 10 VOCs species by volume fraction, at three observation sites in the main urban area of Chongqing

排名	冉家坝 VOCs		重庆大学 VOCs		缙云山 VOCs	
	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$	物种	体积分数 $\times 10^{-9}$
1	甲醛	5.46	甲醛	6.92	甲醛	5.72
2	乙烯	3.48	乙烯	3.81	丙酮	3.83
3	丙酮	2.99	丙酮	3.53	乙炔	3.42
4	正己烷	1.96	异戊二烯	2.21	乙醛	1.61
5	乙醛	1.53	正己烷	2.10	乙炔	1.33
6	乙炔	1.50	乙醛	2.09	异戊二烯	1.11
7	异戊烷	1.25	乙炔	1.76	正己烷	1.11
8	正丁烷	1.14	正丁烷	1.48	异丙醇	0.87
9	甲苯	0.99	异戊烷	1.14	二氟二氯甲烷	0.83
10	异丙醇	0.93	异丙醇	1.13	一氯甲烷	0.69

表 2 中显示了重庆市主城区各组分 VOCs 体积分数及其与国内其他城市近几年的比较. 本研究测得的 VOCs 物种数量较多的情况下, 重庆市主城区 TVOCs 体积分数相比 2015 年 (41.35×10^{-9}) 略有升高, 并且各组分体积分数差异较大, 重庆市主城区 TVOCs 体积分数明显低于廊坊 (69.56×10^{-9}) 和鹤山 (54.6×10^{-9}) 等工业发达城市, 高于郑州 (29.11×10^{-9})、成都 (31.85×10^{-9})、济南 (29.39×10^{-9}) 和桂林 (23.67×10^{-9}). 总体上, 观测期间重庆市主城区大气中的 TVOCs 体积分数在国内城市中处于中等水平, 其中烷烃和芳香烃相对其他城市体积分数较低, 而 OVOCs 体积分数远高于其他城市, 这主要是因为本研究分析的 VOCs 物种相对较多, 并且

为 16.93×10^{-9} 、 7.17×10^{-9} 、 5.49×10^{-9} 、 5.11×10^{-9} 、 2.32×10^{-9} 和 1.33×10^{-9} .

冉家坝、重庆大学和缙云山站点前十 VOCs 物种体积分数总和占比 TVOCs 分别为 50.43%、54.46% 和 52.35%. 3 个站点体积分数排名前十的 VOCs 物种相类似 (表 1), 甲醛、乙烯、丙酮、乙醛、乙炔和异丙醇均出现在 3 个站点的前十 VOCs 物种中, 其中排名前 3 的物种均为甲醛、乙烯和丙酮, 占比 TVOCs 接近 30%. 甲醛均是 3 个站点体积分数排名最高的 VOCs 物种, 冉家坝、重庆大学和缙云山站点甲醛的体积分数分别为 5.46×10^{-9} 、 6.92×10^{-9} 和 5.72×10^{-9} , 大气中甲醛主要来自多种 VOCs 光化学反应后二次产生, 同时机动车排放的尾气中也会含有一定量的甲醛. 冉家坝、重庆大学和缙云山站点乙烯的体积分数分别达到了 3.48×10^{-9} 、 3.81×10^{-9} 和 3.42×10^{-9} , 乙烯来源较为广泛, 化石燃料燃烧、工业排放和机动车尾气等均能产生乙烯. 甲醛和乙烯具有强烈的光化学反应活性, 观测期间两者较高的体积分数是导致 O_3 污染形成的重要因素, 而另一种体积分数较高的丙酮在大气中活性较低, 在环境空气中具有较长的大气寿命.

通过 DNPH 柱采样和利用 HPLC 分析的方法所测得的甲醛和乙醛等 OVOCs 体积分数较大所导致的. 此外, 本研究观测期间 O_3 浓度较高, 大气光化学反应活跃, 大气中 VOCs 氧化速率较快导致了 OVOCs 不断生成和累积. 因此, 有很多因素会影响不同地区之间 VOCs 体积分数的差异, 例如采样时间、采样方法、天气状况和监测的 VOCs 种类的不同均有一定的影响.

2.1.2 VOCs 时间变化特征

本研究期间, 重庆市主城区出现 1 d O_3 中度污染和 6 d 轻度污染的状况. O_3 -8h 体积分数范围为 25.73×10^{-9} ~ 118.14×10^{-9} , O_3 -8h 最大值出现在 8 月 26 日, O_3 小时均值在 16:00 达到了 $127.74 \times$

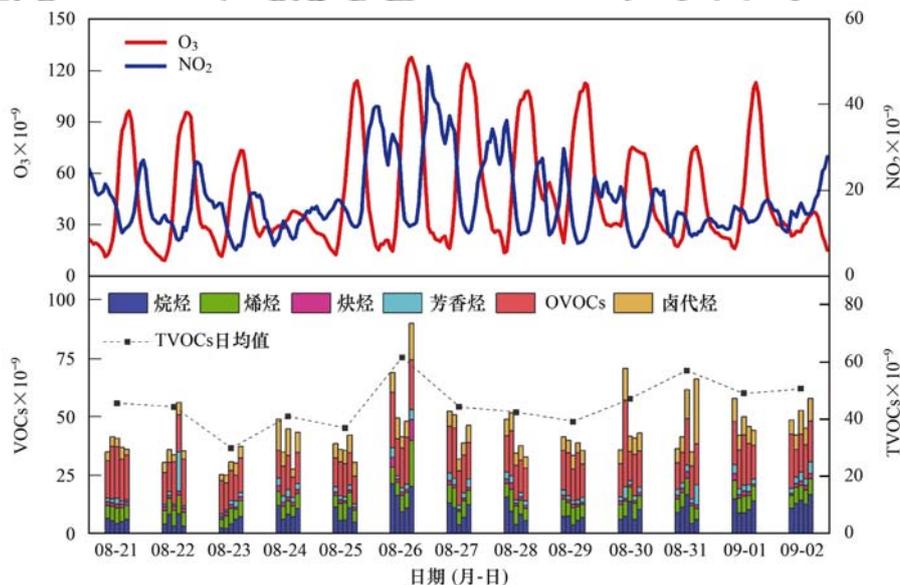
表 2 重庆市主城区各组分 VOCs 体积分数及其与其他城市的比较 $\times 10^{-9}$ Table 2 Comparisons of different VOCs categories in the main urban area of Chongqing and in other urban cities $\times 10^{-9}$

地点	观测时间 (年-月)	物种数量	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	OVOCs	卤代烃	TVOCs	采样 + 分析方法
重庆(本研究)	2020-08 ~ 2020-09	117	8.51	6.53	1.63	2.93	17.54	7.05	45.08	罐采样 + GC-MS/FID DNPH 柱采样 + HPLC
重庆 ^[15]	2015-08 ~ 2015-09	96	12.65	10.5 ¹⁾	/	6.24	8.15	3.97	41.35	在线 GC-MS/FID
郑州 ^[30]	2018-05	103	9.00	3.10	/	1.64	9.06	5.99	29.11	罐采样 + GC-MS/FID
廊坊 ^[31]	2018-09 ~ 2018-10	99	37.00	4.13	2.01	5.27	7.32	13.43	69.56	在线 GC-MS/FID
成都 ^[16]	2017-08	97	13.17	3.51	3.00	3.03	5.43	3.71	31.85	在线 GC-MS/FID
济南 ^[32]	2019-06	106	11.05	3.65 ¹⁾	/	1.56	8.36	4.51	29.39	在线 GC-MS/FID
鹤山 ^[33]	2015-08 ~ 2015-09	103	17.1	5.4	3.4	9.6	10.4	8.7	54.6	在线 GC-MS/FID
桂林 ^[34]	2018-05 ~ 2018-11	67	4.52	0.97	0.76	15.55	0.42	0.07	23.67	罐采样 + GC-MS/FID

1) 烯烃和炔烃的加和

10^{-9} (图 2). VOCs 日均值体积分数范围为 $29.73 \times 10^{-9} \sim 61.57 \times 10^{-9}$, 8 月 26 日 17:00 ~ 19:00 期间 VOCs 达到了观测期间的最大值 89.93×10^{-9} . O₃ 污染日与非污染日 TVOCs 体积分数分别为 45.82×10^{-9} 和 45.46×10^{-9} , 尽管 O₃ 污染日与非污染日 TVOCs 体积分数相差较小, 但污染日多数 VOCs 活性组分体积分数相比非污染日有所上升, 尤其是光化学活性较强的烯烃体积分数大幅度上升, 其增幅达到了 13.02%. 相反, 污染日相比非污染日卤代烃

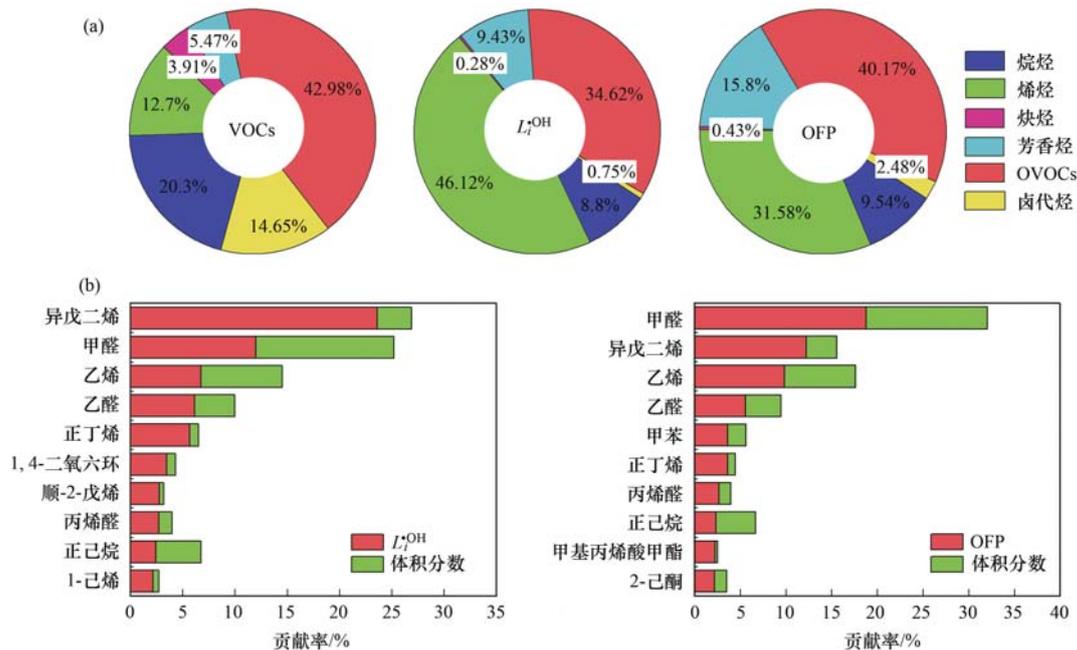
体积分数降低了 18.64%, 但由于其光化学反应活性较低, 在大气中相对稳定, 导致其对 O₃ 的生成贡献较小. 此外, NO₂ 的体积分数变化同样对 O₃ 的生成具有较大的影响, O₃ 污染日与非污染日 NO₂ 体积分数分别为 19.99×10^{-9} 和 14.85×10^{-9} , 并且从图 2 中可以看出 NO₂ 与 O₃ 小时均值呈现显著的负相关, 尤其在 O₃ 污染日两者的相关系数达到了 -0.6. 因此, 观测期间 NO₂ 和高 VOCs 活性组分体积分数的上升共同促进了 O₃ 污染的发生.

图 2 重庆市主城区 O₃、NO₂ 和 VOCs 体积分数变化时间序列Fig. 2 Time series of O₃, NO₂, and VOCs volume fraction in the main urban area of Chongqing

2.2 VOCs 光化学反应活性及关键物种识别

图 3 显示了观测期间重庆市主城区不同 VOCs 组分的化学反应活性, 以及贡献最大的前十 VOCs 物种. 对于大气中的大多数 VOCs 物种, 白天与·OH 的氧化反应是最主要的去除途径^[35]. 对 L_i^{OH} 贡献最大的是烯烃, 占总 L_i^{OH} 的 46.12%, 其次是 OVOCs、芳香烃、烷烃、卤代烃和炔烃, 占总 L_i^{OH} 的比例分别为 34.62%、9.43%、8.8%、0.75% 和

0.28%. 此外, 对 L_i^{OH} 贡献占比前十的物种中大部分为烯烃和 OVOCs 物种, 其中排名前 3 的物种分别为异戊二烯、甲醛和乙烯, 占总 L_i^{OH} 的比例分别为 23.62%、12% 和 6.77%. 各组分计算出的 OFP 相比 L_i^{OH} 具有一定的差别, 对 OFP 贡献最大的是 OVOCs, 占总 OFP 的 40.17%, 其次是烯烃、芳香烃、烷烃、卤代烃和炔烃, 占总 OFP 的比例分别为 31.58%、15.8%、9.54%、2.48% 和 0.43%. OFP 贡献占比前十的物种



(a) 各组分 VOCs 对体积分数、 L_i^{OH} 和 OFP 的贡献; (b) 前十物种对体积分数、 L_i^{OH} 和 OFP 的贡献

图 3 不同 VOCs 种类的化学反应活性

Fig. 3 Chemical reactivity of different VOC species

中同样以 OVOCs 和烯烃为主,其中排名前 3 的物种分别为甲醛、异戊二烯和乙烯,占总 OFP 的比例分别为 18.79%、12.24% 和 9.83%。此外,芳香烃中的甲苯和烷烃中的正己烷对 OFP 也具有较大的贡献。总体而言,OVOCs 和烯烃在大气中化学反应活性较强,对 L_i^{OH} 和 OFP 均具有较大的贡献,表明观测期间 OVOCs 和烯烃在重庆市主城区的光化学反应中起主要作用,是生成 O_3 的关键 VOCs 组分。

2.3 VOCs 气团老化特征分析

二甲苯/乙苯(X/E)的比值通常用于推断空气气团的光化学龄和气团运输路径,并且在一些研究中利用 X/E 演算 VOCs 的初始值^[36]。较高的 X/E 比值表示新鲜空气气团(本地来源),较低的 X/E 比值表示老化程度较高的空气气团(远距离传输)。通常,X/E 比值在 2.5~2.9 的范围内是典型城市地区的特征,这表明 VOCs 是从城市内部区域迁移而来的,而 X/E 比值明显小于 3 则表明来自远距离的 VOCs 传输具有一定影响^[37]。本研究中,重庆市主城区 X/E 的比值范围为 0.51~1.76,平均值为 1.04,这表明在观测期间主城区 VOCs 监测站点测量到的空气气团是较为老化的空气气团。此外,二甲苯与乙苯的相关性十分显著($R^2 = 0.95$),表明 VOCs 体积分数的受到其他区域远距离传输的影响。观测期间处于高浓度 O_3 水平的污染时期,说明了观测期间大气光化学反应十分剧烈,大气中二甲苯与 $\cdot OH$ 反应速率远高于乙苯,二甲苯等活性较高的物种被快速消耗导致了 X/E 比值的降低以及

空气气团的迅速老化。

2.4 VOCs 来源解析

2.4.1 VOCs 特征比值法

VOCs 的组分中苯、甲苯和乙苯之间具有相似的排放源,计算三者之间的比值可对于污染源的识别具有一定的作用^[38]。先前的研究通过对不同研究组报道的源谱数据进行归类分析^[39],总结苯、甲苯和乙苯相对比例在生物质燃料/煤燃烧源中的比例为 0.69:0.27:0.04,在机动车排放源中的比例为 0.31:0.59:0.10,在工业排放源中的比例为 0.06:0.59:0.35,并通过三角图的形式展示三者之间的比例及相对应 VOCs 污染源的关系。如图 4 所示,三角

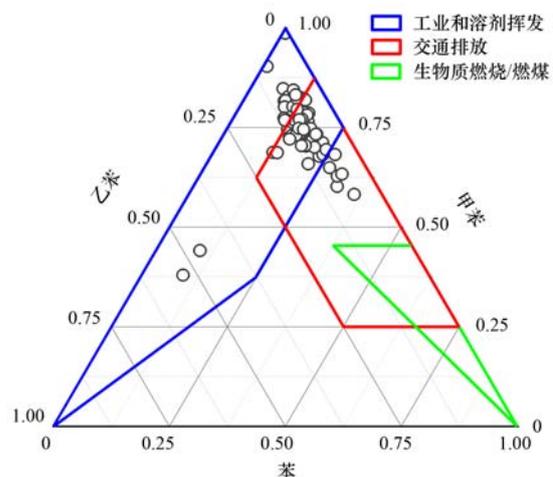


图 4 大气中苯、甲苯和乙苯三角图

Fig. 4 Triangle diagram of benzene, toluene, and ethylbenzene in the atmosphere

图中散点主要集中在红色和蓝色区域内,表明观测期间重庆市主城区 VOCs 的源排放特征主要倾向于工业、溶剂挥发源和交通排放源。

2.4.2 PMF 来源解析

PMF 来源解析结果共解析出 6 个因子(图 5)。因子 1 中,异戊二烯的贡献率较高,远高于其他物种,异戊二烯是植物源排放 VOCs 的重要标志物,因此判断因子 1 为植物源。因子 2 中,甲醛、乙醛和丙醛的贡献率最大,大气中多种 VOCs 参与大气光化学反应时均能二次产生甲醛、乙醛等醛酮类化合物,观测期间大气光化学反应较为强烈,甲醛、乙醛和丙醛体积分数较高,说明因子 2 为二次生成源。因子 3 中成分复杂且多数组分贡献率较高,长链烷烃、苯系物以及卤代烃等化合物均具有较高的贡献,此外异

丙醇和乙酸乙酯等典型工业排放源的特征标志物同样具有很高的载荷,表明因子 3 为工业排放源。因子 4 中,乙烯和乙炔的贡献率最大,其余物种贡献相对较小,因此可以确定因子 4 为化石燃料燃烧源。因子 5 中,正丁烷贡献率最高,此外 C3 ~ C5 的短链烷烃和苯系物的贡献率也相对较大,丙烷、异丁烷和正丁烷等是 LPG/NG 汽车尾气排放的特征标志物, C4 ~ C5 中异戊烷和 2-甲基戊烷是汽油车尾气的特征标志物,同时苯系物具有一定的载荷表明了因子 5 为机动车尾气源。因子 6 中,长链烷烃十一烷、十二烷和癸烷贡献率较高,同时丙酮也具有较高的贡献率,而这几种物质均是柴油车尾气排放的特征标志物,因此因子 6 同样属于机动车尾气源。

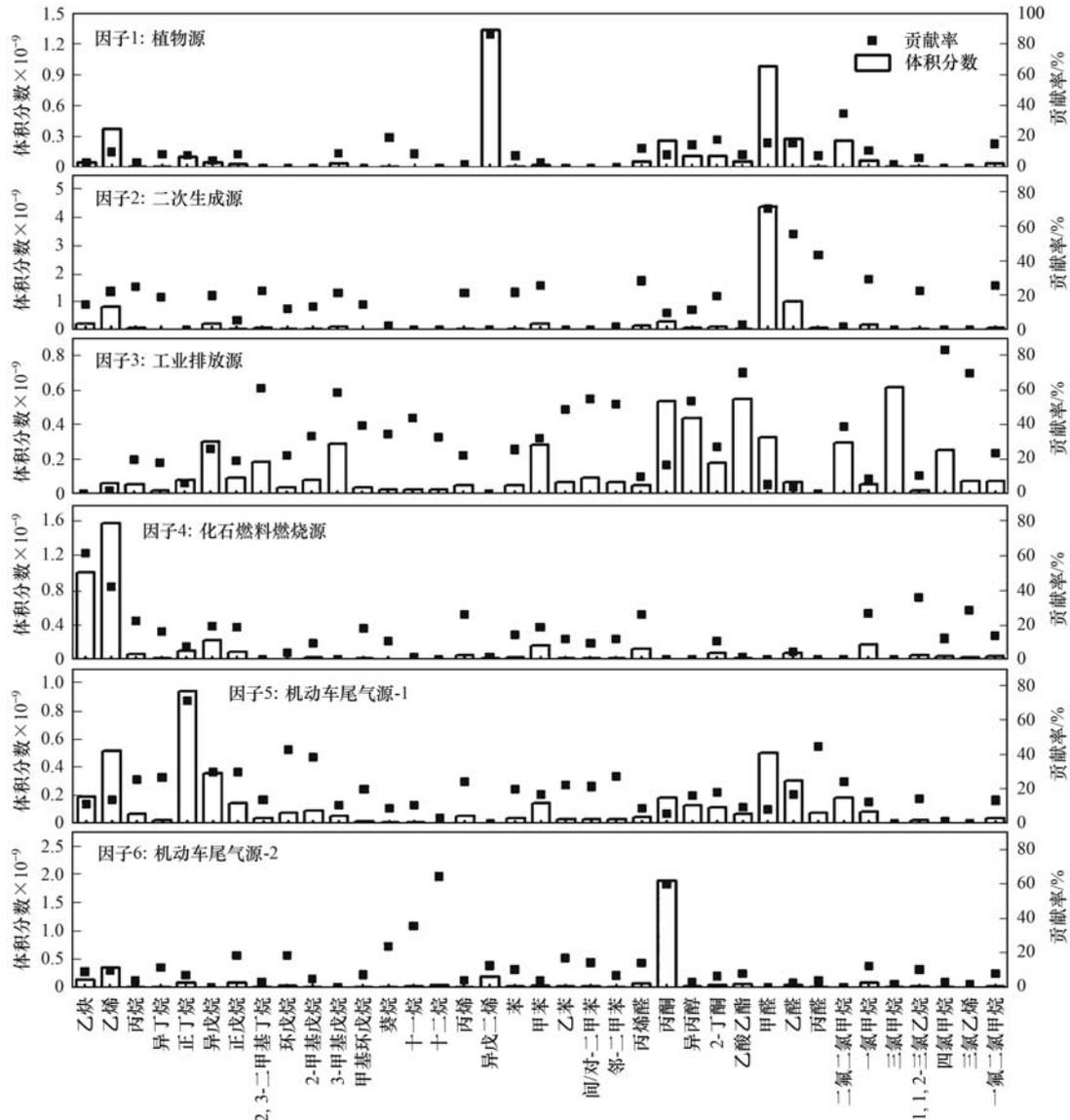


图 5 观测期间各因子中 VOCs 物种体积分数及对各因子的贡献

Fig. 5 Volume fraction and contributions of VOCs species to each factor during observation period

综上所述,源解析结果表明观测期间重庆市主城区大气 VOCs 主要有 5 种来源,分别为植物源、二

次生成源、工业排放源、化石燃料燃烧源和机动车尾气源。其中,二次生成源对 VOCs 的贡献率最大,贡

献率为 27.67%, 机动车尾气源、工业排放源和植物源次之, 贡献率分别为 26.56%、17.86% 和 14.51%, 化石燃料燃烧源最低, 贡献率为 13.4% (图 6)。

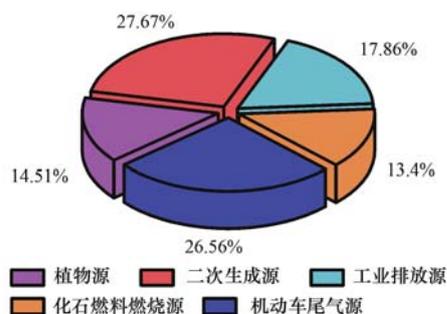


图 6 观测期间 5 种来源对 VOCs 体积分数的贡献

Fig. 6 Contributions of five emission sources to VOCs volume fraction during observation period

3 结论

(1) 2020 年 8 月底至 9 月初, 重庆市主城区发生了较为严重的 O_3 污染 (O_3 -8h 范围为 $25.73 \times 10^{-9} \sim 118.14 \times 10^{-9}$)。期间, 城区站点冉家坝和重庆大学 TVOCs 体积分数日均值分别为 42.1×10^{-9} 和 48.05×10^{-9} , 背景点缙云山 TVOCs 体积分数日均值为 39.2×10^{-9} 。3 个站点 VOCs 各组分体积分数较为接近, 并且体积分数排名前十的 VOCs 物种相似, 甲醛、乙烯、丙酮、乙醛、乙炔和异丙醇均出现在 3 个站点的前十 VOCs 物种, 排名前十 VOCs 物种体积分数总和占比 TVOCs 均超过 50%, 其中排名前三的物种均为甲醛、乙烯和丙酮, 占比 TVOCs 均超过 30%。

(2) OVOCs 和烯烃在重庆市主城区的光化学反应中起主要作用, 对 $\cdot OH$ 消耗速率和 OFP 均具有较大的贡献, 是生成 O_3 的关键 VOCs 组分。OVOCs 组分中主要的活性物种为甲醛、乙醛和丙烯醛, 烯烃组分中主要的活性物种为异戊二烯、乙烯和正丁烯。

(3) 观测期间大气光化学反应强烈, 重庆市主城区测量到的 VOCs 气团是较为老化气团, 二甲苯与乙苯的比值仅为 1.01。二甲苯与乙苯表现出显著的相关性, 表明了大气中 VOCs 体积分数同时还受到其他区域远距离传输的影响。

(4) 苯、甲苯和乙苯三者的特征比值显示了观测期间重庆市主城区 VOCs 的源排放特征主要倾向于工业、溶剂挥发源和交通排放源。PMF 来源解析得出了相似的结论, 结果即重庆市主城区大气 VOCs 主要来自二次生成源、机动车尾气源、工业排放源、植物源和化石燃料燃烧源等 5 类来源, 对 VOCs 的贡献率分别为 27.67%、26.56%、17.86%、14.51% 和 13.4%。

参考文献:

- [1] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, *et al.* Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(34): 4199-4208.
- [2] Min S, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 512-518.
- [3] Huang B B, Lei C, Wang C H, *et al.* Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies [J]. *Environment International*, 2014, **71**: 118-138.
- [4] Gong Y, Wei Y J, Cheng J H, *et al.* Health risk assessment and personal exposure to volatile Organic Compounds (VOCs) in metro carriages — A case study in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1432-1438.
- [5] Hsu C Y, Chiang H C, Shie R H, *et al.* Ambient VOCs in residential areas near a large-scale petrochemical complex: spatiotemporal variation, source apportionment and health risk [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 95-104.
- [6] 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.
- [7] Zhu H L, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **190**: 232-240.
- [8] Ou J M, Zheng J Y, Li R R, *et al.* Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **530-531**: 393-402.
- [9] 吴亚君, 胡君, 张鹤丰, 等. 兰州市典型企业 VOCs 排放特征及反应活性分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(5): 802-812.
- [10] Wu Y J, Hu J, Zhang H F, *et al.* Characteristics and chemical reactivity of fugitive volatile organic compounds from typical industries in Lanzhou city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(5): 802-812.
- [11] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117340.
- [12] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**: 2574-2583.
- [13] Xue Y G, Ho S S H, Huang Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and their impacts on surface ozone in an industry city of Baoji, Northwestern China [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**, doi: 10.1038/s41598-017-10631-4.
- [14] 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.
- [15] Yang Y, Wang Y H, Yao D, *et al.* Significant decreases in the volatile organic compound concentration, atmospheric oxidation

- capacity and photochemical reactivity during the National Day holiday over a suburban site in the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114657.
- [15] 刘芮伶, 李礼, 余家燕, 等. 重庆市夏秋季 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(8): 1193-1200.
- Liu R L, Li L, Yu J Y, *et al.* Estimation of the formation potential of ozone and secondary organic aerosols in summer and autumn in Chongqing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(8): 1193-1200.
- [16] 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.
- [17] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 617-638.
- [18] Shao M, Wang B, Lu S H, *et al.* Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(2): 514-519.
- [19] Wang M, Shao M, Chen W, *et al.* Trends of non-methane hydrocarbons (NMHC) emissions in Beijing during 2002-2013 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**: 1489-1502.
- [20] Li J, Zhai C Z, Yu J Y, *et al.* Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 1442-1452.
- [21] Ding L, Zhu D J, Peng D H, *et al.* Air pollution and asthma attacks in children; a case-crossover analysis in the city of Chongqing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 348-353.
- [22] Chen Y, Xie S D, Luo B, *et al.* Particulate pollution in urban Chongqing of southwest China: historical trends of variation, chemical characteristics and source apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 523-534.
- [23] HJ 683-2014, 环境空气醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[S].
- [24] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [25] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [26] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊. 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.
- [27] Carter W P L. SAPRC atmospheric chemical mechanisms and VOC reactivity scales [R/OL]. [http://www.cert.ucr.edu/~](http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/)
- carter/SAPRC/, 2019-11-20.
- [28] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **37**(1): 23-35.
- [29] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [30] Li Y D, Yin S S, Yu S J, *et al.* Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126283.
- [31] 张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- Zhang J Q, Wu Y J, Li H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in autumn in Langfang development zones [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- [32] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- Gao S L, Yan X J, Liu G H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in serious ozone pollution period of summer in Jinan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- [33] Song M D, Liu X G, Zhang Y H, *et al.* Sources and abatement mechanisms of VOCs in southern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **201**: 28-40.
- [34] Zhang X F, Yin Y Y, Wen J H, *et al.* Characteristics, reactivity and source apportionment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in a typical tourist city [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **215**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116898.
- [35] Parrish D D, Stohl 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.
- [36] 胡君, 王淑兰, 吴亚君, 等. 北京怀柔 O₃ 污染过程初始 VOCs 浓度特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(5): 766-775.
- Hu J, Wang S L, Wu Y J, *et al.* Characteristics and source analysis of initial mixing ratio of atmospheric VOCs during an ozone episode in Huairou, Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(5): 766-775.
- [37] Yurdakul S, Civan M, Kuntasal Ö, *et al.* Temporal variations of VOC concentrations in Bursa atmosphere [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, **9**(2): 189-206.
- [38] 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.
- [39] 张洲. 中国大气非甲烷碳氢化合物时空分布特征初步研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(广州地球化学研究所), 2016.
- Zhang Z. Spatiotemporal patterns of ambient non-methane hydrocarbons in China [D]. Beijing: Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, 2016.

CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-nui, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)