

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

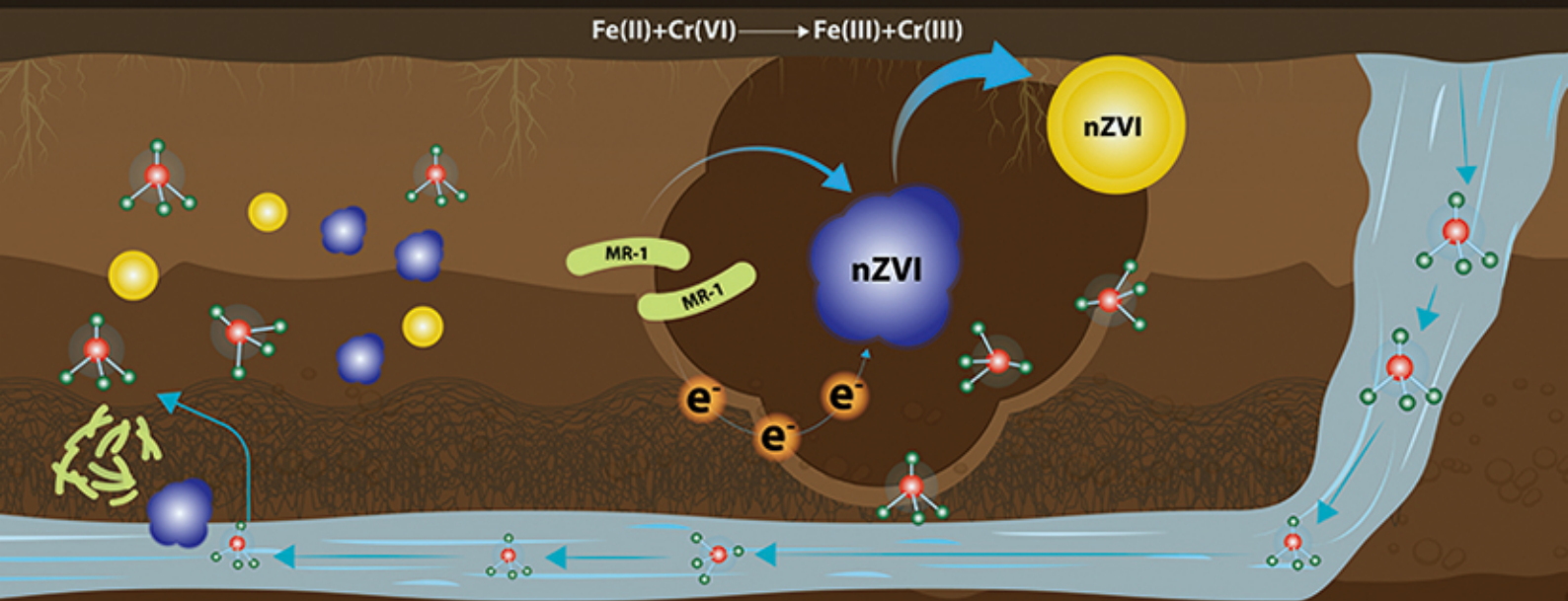
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM _{2.5} 和 O ₃ 时空分布与健康效应评估	陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)
京津冀地区高分辨率 PM _{2.5} 浓度时空变化模拟与分析	杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)
京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM _{2.5} 污染影响	邵玄逸, 王晓琦, 钟巍盛, 王瑞鹏 (4095)
太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析	王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)
嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析	张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏峰 (4116)
基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析	魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)
新乡市大气 PM _{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险	刘恒嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)
黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化	袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)
天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源	李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐邈 (4158)
中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素	何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邱彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)
乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究	张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)
珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源	云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)
永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析	孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)
汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别	程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)
环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估	赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)
柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价	张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)
雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价	师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)
龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价	谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)
硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源	任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)
包头南海湿地磷形态及污染源定量识别	拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)
城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析	李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)
水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析	齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)
锰砂人工湿地对污染物的强化去除	马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)
4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果	陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)
输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应	周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)
木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性	孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)
海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用	王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)
纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (<i>Scenedesmus obliquus</i>) 生长的拮抗效应及其作用机制	王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)
螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析	武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)
整合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响	廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)
溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响	池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)
间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷	张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)
生物膜系统中部分反硝化实现特性	于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)
厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)
不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)
中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析	张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)
青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价	杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)
电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中镉元素的空间分布特征及其风险评价	张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)
改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响	王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)
组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响	周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)
不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响	魏玮, 李平, 郎漫 (4462)
1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响	鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)
不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应	李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)
高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征	刘晓华, 魏天兴 (4489)
餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验	邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (4500)
秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系	马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)
电活性微生物激活生物炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制	廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)
降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响	蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)
氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N ₂ O 排放的影响	符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)
负载 NH ₄ ⁺ -N 生物炭对土壤 N ₂ O-N 排放和 NH ₃ -N 挥发的影响	马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)
微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响	张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)
1985~2019 年中国全氟辛烷磺酰基化合物的动态物质流分析	王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)
《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)	

珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源

云龙¹, 李成柳^{2*}, 张明棣¹, 何龙¹, 郭键锋¹

(1. 深圳市环境监测中心站, 深圳 518049; 2. 壹点环境科技(广州)有限公司, 广州 510220)

摘要: 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是臭氧(O₃)污染防控备受关注的重要前体物。本研究基于2019年8月~2020年7月在杨梅坑生态环境监测站开展的VOCs连续在线观测数据,对珠江三角洲海岸背景区大气VOCs的时间变化规律、物种组成进行了分析,并利用受体模型和后向轨迹模型分析了VOCs的来源特征。结果表明,珠江三角洲海岸背景区人为源VOCs年平均浓度(体积分数)为 9.30×10^{-9} ,呈秋、冬季高,夏季低的特点。与一般城市和背景点的日变化规律不同,珠江三角洲海岸背景区人为源VOCs峰值主要出现在10:00~11:00;凌晨和15:00之后浓度会维持在较低水平。乙烯、丙烯、甲苯、异戊烷、异戊二烯、间/对-二甲苯、正丁烷和乙炔是影响珠江三角洲海岸背景区VOCs化学组成的关键物种。影响珠江三角洲海岸背景区的气团主要来源:省内短距离气团(25%)、海洋气团(27%)、沿海气团(31%)和省外内陆气团(17%),其中海洋气团影响下VOCs平均浓度水平最低,主要受到船舶排放与老化VOCs混合源、汽油挥发与汽车排放源影响;其他气团影响下平均较海洋气团影响下VOCs浓度升高了70.1%~148.8%,以工业源、LNG与LPG挥发源、石化源这三类源的传输影响较为突出。

关键词: 珠江三角洲; 海岸背景区; 挥发性有机物(VOCs); 时间变化; 来源

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4191-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101155

Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta

YUN Long¹, LI Cheng-liu^{2*}, ZHANG Ming-di¹, HE Long¹, GUO Jian-feng¹

(1. Shenzhen Environment Monitoring Center, Shenzhen 518049, China; 2. Guangzhou OnePoint Environmental Consultant Co., Ltd., Guangzhou 510220, China)

Abstract: As an important precursor of ozone, volatile organic compounds (VOCs) have attracted much attention. This study analyzed the temporal variation and composition of atmospheric VOCs in the coastal background of the Pearl River Delta, using real-time online monitoring data of VOCs obtained at the Yangmeikeng Ecological Environment Monitoring Station from August 2019 to July 2020. The major sources of VOCs were identified using a receptor model based on the PMF (positive matrix factorization) and HYSPLIT (hybrid single particle Lagrangian integrated trajectory) models. The results showed that the annual mean concentration of anthropogenic VOCs in the coastal background area of the Pearl River Delta was 9.30×10^{-9} (volume fraction). There was obvious seasonal variation of VOCs in this area, with higher values in autumn and winter and lower values in summer. The coastal background area of the Pearl River Delta exhibited a different diurnal variation pattern to that of cities and other backgrounds. While the peak of VOCs concentration mainly occurred in the morning, from 10:00 to 11:00, concentration remained at a low level during the early morning and after 15:00. Ethylene, propylene, toluene, isopentane, isoprene, *m/p*-xylene, *n*-butane, and acetylene were the key species that affected the chemical composition of VOCs. The air masses affecting the coastal background area of the Pearl River Delta were mainly short-distance air masses from elsewhere in the province (25%), ocean air masses (27%), coastal air masses (31%), and inland air masses outside the province (17%). Among them, the average concentration of VOCs was lowest under the influence of ocean air masses, which is mainly affected by the mixed source of ship emissions and aging VOCs, gasoline volatilization, and vehicle emissions. In comparison, the concentration level of VOCs increased by 70.1% to 148.8% under the influence of other air masses. The transmission effects of industrial sources, LNG and LPG volatiles, and petrochemical sources were more prominent. Generally, the atmosphere of coastal background areas was severely affected by anthropogenic pollution, especially by air pollution masses transported from the land, while the impact of pollution by ships near shore and tourist traffic cannot be ignored.

Key words: Pearl River Delta; coastal background; volatile organic compounds (VOCs); temporal variation; sources

近年来,我国O₃污染问题凸显,城市大气O₃浓度总体上升^[1,2]。O₃污染问题部分抵消了PM_{2.5}(细颗粒物)改善带来的健康益处^[3],同时通过影响大气氧化性又影响PM_{2.5}中二次气溶胶粒子的成核与增长^[4],是我国疫情期间一次污染物大幅度降低情况下,还出现灰霾天气的重要原因^[5]。近地面O₃的形成主要取决于VOCs和NO_x(氮氧化物)浓度以及

紫外线辐射强度,且大量研究表明我国城市地区O₃的生成一般属于VOCs控制区^[6~9]。在NO_x持续下降,而VOCs减排力度不足的情况下,臭氧浓度有可

收稿日期: 2021-01-19; 修订日期: 2021-02-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213106)

作者简介: 云龙(1988~),男,硕士,工程师,主要研究方向为大气环境监测及污染特征, E-mail: yunlszmc@126.com

* 通信作者, E-mail: willow@szpec.com

能不降反升^[10],协同控制 NO_x 与 VOCs 排放是我国大气污染防治正在实施的重要政策^[11,12].

关于 VOCs 的研究很早就引起了诸多学者的关注,而城市大气污染的加重,很大程度上也促进了对大气 VOCs 更加广泛和深入的研究^[8,9,13~18]. 目前对于背景地区的研究还主要集中在腹地高山和偏远乡村,这些背景地区主要还是处于城市包围圈中,受城市污染气团影响较大. Xu 等^[19]通过在北京城区和背景区上甸子的分析表明,城市气团不仅可以运输 O_3 ,而且可以运输其前体物,当与下风向农村地区的背景大气混合时,后者可以导致更多的光化学 O_3 产生. 张军科等^[15]的研究表明,贡嘎山 VOCs 来源明显受到城市机动车排放、溶剂挥发和燃料燃烧等污染源的影响; Wu 等^[20]通过气团传输轨迹分析表明,鼎湖山 VOCs 主要来自周边城市传输影响. 与腹地背景区不同,海岸交界区一面靠海一面靠陆地的特殊地理位置,是研究海洋气团和陆地气团污染差异的重要区位,而目前海岸交界区的研究还多集中于工业区^[21],对于海岸背景区的研究较为鲜见.

珠江三角洲是我国沿海地区 O_3 污染最突出的城市群地区之一,地处我国南部,濒临南海,属于典型的海岸交界区地带. 本文选择位于珠江三角洲东岸,深圳市大鹏新区杨梅坑生态环境监测站为研究对象,对珠江三角洲海岸背景地区大气中的 VOCs 进行了长期观测,分析其时间变化规律、物种组成及来源特征. 通过了解海岸背景地区 VOCs 浓度水平及受人类活动影响的情况,以为后续沿海地区区域性大气污染研究提供背景参考,同时帮助读者对我国不同区域背景 VOCs 污染特性有更进一步地认识.

1 材料与方法

1.1 观测点位与时间

图 1 为杨梅坑站点所处区域位置示意. 观测点位杨梅坑生态环境监测站(杨梅坑, $22^\circ 55' \text{N}$,



图 1 杨梅坑站点所处区域位置示意

Fig. 1 Map showing the site of Yangmeikeng

$114^\circ 58' \text{E}$, 海拔 41 m) 就位于深圳市大鹏新区的杨梅坑生态保护区,其坐落在七娘山脉与老虎坐山之前,东部邻海,西部靠山,离海岸交界水平距离不足 50 m,中间隔着一条马路,除交通源外无工业源污染. 从大区域来看,站点西南-西-北-东北半扇形朝向我国大陆,西南-南-东-东北半扇形朝向南海,在偏北气流影响下,容易受到内陆地区污染气团途经珠江三角洲地区的传输影响,而偏南风影响下主要受海洋气流影响. 此外,站点距离南海较近,存在海上船舶的影响. 研究时段为 2019 年 8 月~2020 年 7 月,排除设备故障和校准等原因,观测期间共获得 7 768 组有效数据.

1.2 样品采集和分析方法

VOCs 采用法国 Chormatotec 公司生产的自动在线 GC866 型 GC-FID(气相色谱仪-氢火焰离子化检测器)系统实时监测,样品经热脱附系统采样富集浓缩后,再送入气相色谱系统进行分析,时间分辨率为 1 h. 该系统包含两套独立的分析仪,分别负责低碳($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$)和高碳($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$) VOCs 组分物种的采集与分析. 正丁烷、苯分别为低碳与高碳分析仪内置的标准物种,每日自动执行一次内标检测,确保系统运行的稳定性. 为保证数据准确性,观测期间定期使用 PAMS 标准气体对仪器进行校准,共检出 VOCs 有效物种 46 种(见表 1),各物种的工作曲线可决系数(R^2)均在 0.97 及以上,检出限(体积分数)在 $0.02 \times 10^{-9} \sim 0.25 \times 10^{-9}$ 之间.

2 结果与讨论

2.1 时间变化特征

2.1.1 季节变化

杨梅坑所处纬度较低,根据深圳市气象局资料^[22],以气候寒暖为具体指标的气候学季节划分方法将季节划分为:冬(1 月)、春(2~4 月)、夏(5~10 月)和秋(11~12 月). 异戊二烯作为植物源排放的特征因子^[23],与人为源 VOCs 的排放特征具有较大的差异,因此本文将 VOCs 分为人为源(anthropogenic hydrocarbons, AHC)和植物源(isoprene, ISO)进行讨论. 由图 2 可见,杨梅坑人为源和植物源具有明显的季节变化规律,其中人为源受源排放强度、光化学反应和扩散条件等综合因素的影响^[24],在秋、冬季浓度(体积分数,下同)较高($14.29 \times 10^{-9} \sim 17.44 \times 10^{-9}$),夏季的 5~7 月浓度最低($4.08 \times 10^{-9} \sim 4.43 \times 10^{-9}$),春季和夏末(10 月)浓度($8.27 \times 10^{-9} \sim 10.65 \times 10^{-9}$)较接近全年平均浓度(9.30×10^{-9}). 植物源的排放主要受光照强度和温度的影响^[24~26],光照强度越强,温度越高,

表1 VOCs 有效检出物种及其检出限 $\times 10^{-9}$

Table 1 Detected species of VOCs and their detection limits $\times 10^{-9}$

编号	物种名称	检出限	编号	物种名称	检出限	编号	物种名称	检出限
1	乙烯	0.19	17	1-己烯	0.09	32	间/对-二甲苯	0.25
2	乙炔	0.13	18	正己烷	0.05	33	正壬烷	0.07
3	乙烷	0.11	19	2,4-二甲基戊烷	0.04	34	苯乙烯	0.17
4	丙烯	0.19	20	苯	0.02	35	邻-二甲苯	0.08
5	丙烷	0.11	21	环己烷	0.03	36	异丙苯	0.02
6	异丁烷	0.08	22	3-甲基己烷	0.03	37	正丙苯	0.09
7	正丁烷	0.05	23	2,2,4-三甲基戊烷	0.04	38	1-乙基-2-甲基苯	0.06
8	顺式-2-丁烯	0.06	24	正庚烷	0.02	39	1-乙基-3-甲基苯	0.07
9	异戊烷	0.12	25	甲基环己烷	0.04	40	1,3,5-三甲基苯	0.09
10	1-戊烯	0.06	26	2,3,4-三甲基戊烷	0.04	41	对-乙基甲苯	0.19
11	正戊烷	0.05	27	2-甲基庚烷	0.03	42	正癸烷	0.15
12	异戊二烯	0.07	28	甲苯	0.06	43	1,2,4-三甲基苯	0.15
13	2,2-二甲基丁烷	0.03	29	3-甲基庚烷	0.03	44	1,2,3-三甲基苯	0.1
14	2,3-二甲基丁烷	0.09	30	正辛烷	0.04	45	1,3-二乙基苯	0.12
15	2-甲基戊烷	0.08	31	乙苯	0.05	46	对-二乙基苯	0.17
16	3-甲基戊烷	0.09						

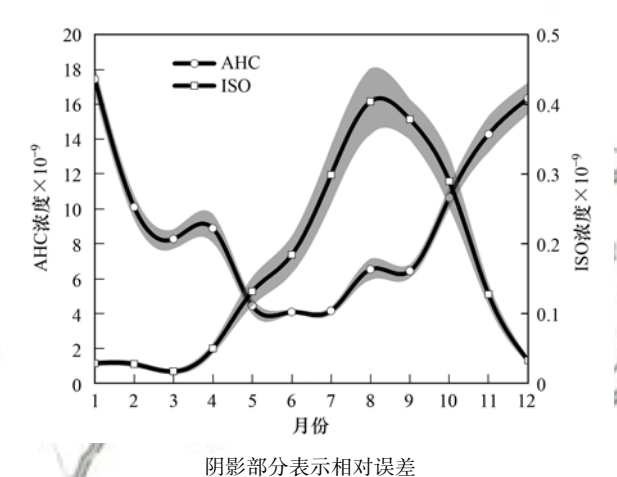


图2 VOCs 人为源和植物源浓度的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations in the concentrations of AHC and ISO

越有利于植物源的释放,因此可以观察到植物源在夏季浓度($0.13 \times 10^{-9} \sim 0.40 \times 10^{-9}$)较高,春、冬季节浓度($0.02 \times 10^{-9} \sim 0.05 \times 10^{-9}$)较低。

2.1.2 昼夜变化

从 VOCs 人为源和植物源在各季节的日变化可见[图 3(a)和 3(b)],不同季节 VOCs 中人为源和植物源日变化均呈单峰型. 其中人为源 VOCs 峰值出现在 10:00 ~ 11:00,凌晨和 15:00 之后浓度较低;整体表现为白天浓度高,夜间浓度低的特点. 这有别于其他城市及区域背景站受光化学消耗和边界层日变化影响,表现出的夜间浓度高,白天浓度低的日变化规律^[24,27,28]. 可见影响杨梅坑 VOCs 浓度升高的源强度在白天更强,且远大于光化学消耗和边界层抬高带来的降低效应. 从季节比对来看,春、夏季任一时刻浓度值均比秋、冬季低,主要因为春、夏季边界层高度一般较秋、冬季高,且观测点位于季风气候区,春、夏季多南风影响,以较洁净的海洋气团

影响为主;而秋、冬季多受偏北风影响,来自内陆的气团携带的污染物浓度水平一般较高. 另外,比较秋、冬季人为源的日变化特征还可以发现,两者日间浓度峰值水平相当,但冬季凌晨和夜间残留浓度水平明显较秋季高,这主要与冬季边界层的温度层结比较稳定,且夜晚经常出现逆温现象有关^[24],导致污染物在近地面积聚. 植物源浓度变化表现出对光温较强的依赖性,随着光强的增强和温度的升高,植物源从 06:00 之后浓度逐渐升高,峰值出现在 12:00 ~ 15:00,光强减弱,温度下降后浓度便迅速下降。

杨梅坑作为旅游景点,周末和法定假日吸引着不少游客. 比较 VOCs 人为源和植物源在工作日与节假日的日变化差异[图 3(c)和 3(d)],发现节假日 08:00 之后人为源的浓度较工作日平均高出 0.80×10^{-9} (涨幅为 8.8%);而植物源并不存在这么明显的差异,可见杨梅坑人为源浓度变化存在一定的假期效应影响. 结合浓度明显上升时段(08:00 ~ 10:00)苯/甲苯比值(≈ 0.57)与 Barletta 等^[13]在中国 25 个城市路边样品结果(≈ 0.6)接近,推测节假日人为源 VOCs 浓度较工作日有所升高,可能主要受假期交通流量的增多及道路拥堵导致的机动车污染物排放增加影响. 关于交通源在节假日对景区的影响程度有待今后进一步深入研究。

2.2 化学组成特征

VOCs 的化学组成特征既要考虑物种的浓度组成,也要考虑物种的活性组成,单纯分析物种浓度或活性都不能完全反映各物种的重要性. 活性分析本研究选择了 VOCs 的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率($L_{\cdot\text{OH}}$)和最大臭氧生成潜势(OFP)两种评估方法,计算方法及相关系数分别参见 Atkinson 等^[29]和 Carter^[30]的研究. 其

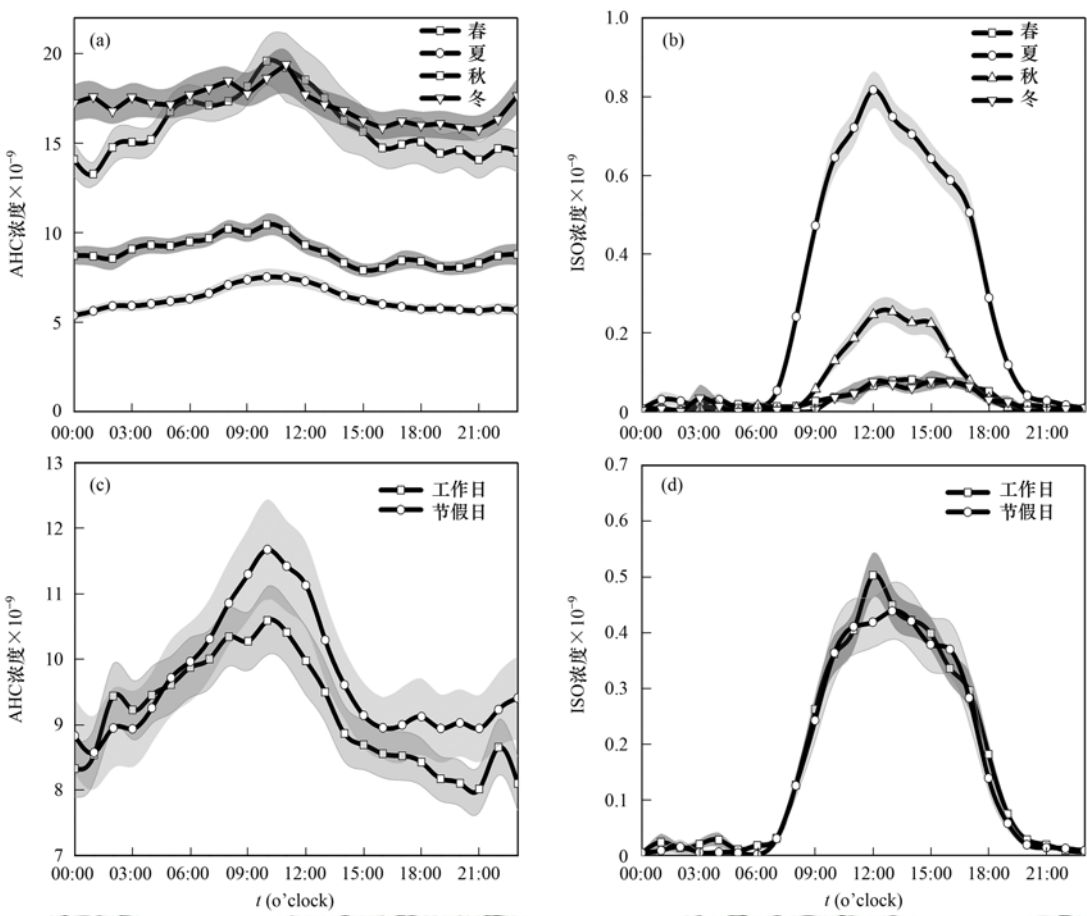


图3 VOCs 人为源和植物源浓度的日变化

Fig. 3 Diurnal variation in the concentration of AHC and ISO

中·OH消耗速率方法充分考虑了 VOCs 的活性动力学,但忽略了不同 VOCs 物种活性机制的差异;最大臭氧生成潜势方法既考虑了不同 VOCs 物种的活性动力学差异,同时又考虑了活性机制差异;但其最大增量反应活性系数(MIR)主要来源国外的研究结果,与当地的大气环境毕竟存在差异,因此研究在综合考虑物种浓度与两种活性计算结果下对杨梅坑关键组分进行识别。

图4分别给出了不同季节 VOCs 浓度和活性的前10物种.乙炔、乙烯、乙烷、丙烷、丙烯、异戊烷、正丁烷、异丁烷和甲苯是不同季节均出现在 VOCs 浓度贡献前十排名中的物种,其浓度之和占总 VOCs 浓度的82.3%~88.3%.丙烯、乙烯、间/对-二甲苯、1,2,3-三甲基苯、甲苯和异戊烷则是不同季节均出现在 L_{OH} 和 OFP 前十排名中的物种,其中除1,2,3-三甲基苯浓度水平较低不在浓度贡献前十排名中,其他物种均在浓度贡献排名前十物种名单中.在不考虑季节差异的情况下,乙烯、丙烯、甲苯和异戊烷这4个物种是杨梅坑浓度和活性贡献均较突出的物种.需要注意的是,不同季节关键物种存在一定差异,受太阳辐射和高温影响,异戊二烯在夏季是关键

物种之一;而间/对-二甲苯是大气中活性较强的物种,冬季·OH的丰度下降,间/对-二甲苯的光化学反应消耗减弱,更多的间/对-二甲苯浓度残留在了大气中,成为冬季的关键物种之一;正丁烷和乙炔则分别是秋季和春夏季的关键物种之一.因此,综合考虑各季节物种浓度与活性之后,确定乙烯、丙烯、甲苯、异戊烷、异戊二烯、间/对-二甲苯、正丁烷和乙炔是影响珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 化学组成的关键物种,其加和占总浓度的59.0%,占总 L_{OH} 的79.0%,占总 OFP 的74.2%.需要说明的是,与大多数背景区研究结果相似^[31~34],活性较低的乙炔由于在总 VOCs 浓度中贡献较大而成为背景区化学组成的重要物种,这也表明了背景区气团老化程度相对较高。

表2汇总了杨梅坑关键 VOCs 物种与其他有鲜明代表意义的站点的浓度数据,通过与这些站点的 VOCs 物种浓度进行比较,可以更清晰地了解杨梅坑所处的珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 的浓度水平.表2中深圳点位,位于深圳大学城北校区,是城市与工业区的过渡区域,代表了珠江三角洲城市的平均情况;鼎湖山位于肇庆,是有别于沿海地

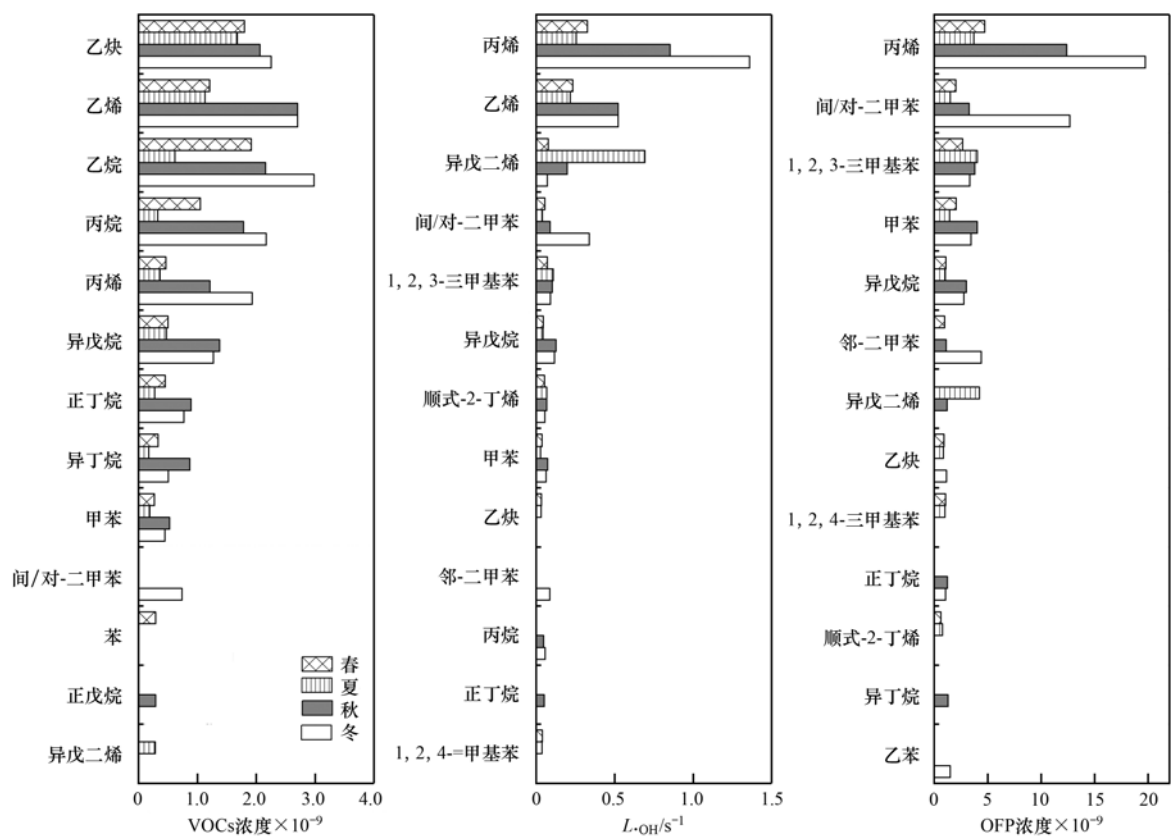


图 4 不同季节 VOCs 浓度、·OH 活性和 OFP 的主要组成物种

Fig. 4 Main species of VOCs concentrations, ·OH reactivity, and OFP in different seasons

区的珠江三角洲内陆地区高山背景站；尖峰岭位于中国南方的热带岛屿海南岛的西南部，可作为中国南部海岛高山背景站；泰山是中国东部高山背景站；瓦里关是中国青藏高原的大陆性全球大气本底基准监测站，代表了大陆的本底条件；Mauna Loa 是美国夏威夷群岛的海洋性全球大气本底基准监测站，代表了海洋大气的本底条件。比较可见，杨梅坑 VOCs 浓度水平整体低于深圳城市水平与鼎湖山，但是杨梅坑的乙烯明显高于深圳城市水平，丙烯略高于鼎湖山。这表明同属于珠江三角洲背景地区的海岸区相对内陆高山点的背景条件更清洁，但同时也受到了一定程度的污染。从瓦里关与 Mauna Loa 的比较也能看出海洋大气相对于大陆背景受到人为污染的影响要更小些。与尖峰岭和泰山比较，杨梅坑浓度水平则要更高一些，说明与我国东部和南部区域背景相比，珠江三角洲海岸背景区受到人为源影响比较大，综合反映了珠江三角洲地区 VOCs 污染的严重性。

2.3 来源特征

2.3.1 基于受体模型的来源解析

本研究使用美国环保署推荐的 PMF 5.0 版进行 VOCs 的来源解析，关于 PMF (positive matrix factorization) 模型的详细介绍与使用方法可见文献

[36~38]。PMF 模型的输入数据文件包括浓度和不确定度两个数据文件，对于最终模型输入的浓度和不确定度的文件，参考文献[36,38]，进行了如下处理：①浓度(c)缺失时用同一时刻值的平均值代替，对应的不确定度(unc)取 $4c$ ；浓度小于最低方法检出限(MDL)的，浓度取 $MDL/2$ ，对应的不确定度取 $(5/6)MDL$ ；浓度大于检出限的，不确定度取 $0.1c + MDL/3$ 。②对于浓度值大量低于检出限的物种，由

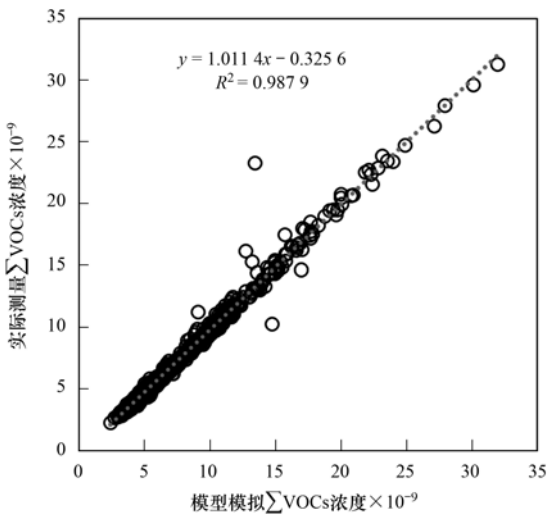


图 5 实际测量和模型模拟 VOCs 浓度之间的关系

Fig. 5 Relationship between the measured and modeled concentrations of VOCs

于对因子的识别参考帮助不大,研究将大于 70% 的浓度值低于检出限的物种排除在 PMF 分析之外,同时结合 PMF 给出的 VOCs 物种测量浓度与模拟浓度之间的拟合相关系数,保留相关性较好的物种 ($R^2 > 0.5, P < 0.01$). 最终参与源解析的物种共 19 种,由图 5 给出的测量 VOCs 浓度之和与模拟浓度之和的相关性可见,模型模拟浓度与实际测量浓度

的一致性显著 ($R^2 = 0.98$). 同时这 19 个物种的浓度之和占总 VOCs 浓度的 95%,其结果基本能够解释 VOCs 的主要来源.

经模型多次运算,共解析出 7 个源因子. 图 6 是参与 PMF 计算的物种在各个源中的浓度及其来源贡献率. 因子 1 中异戊二烯的含量最高,可判断因子 1 为植物源,从图 7 的日变化趋势也可见其具有明

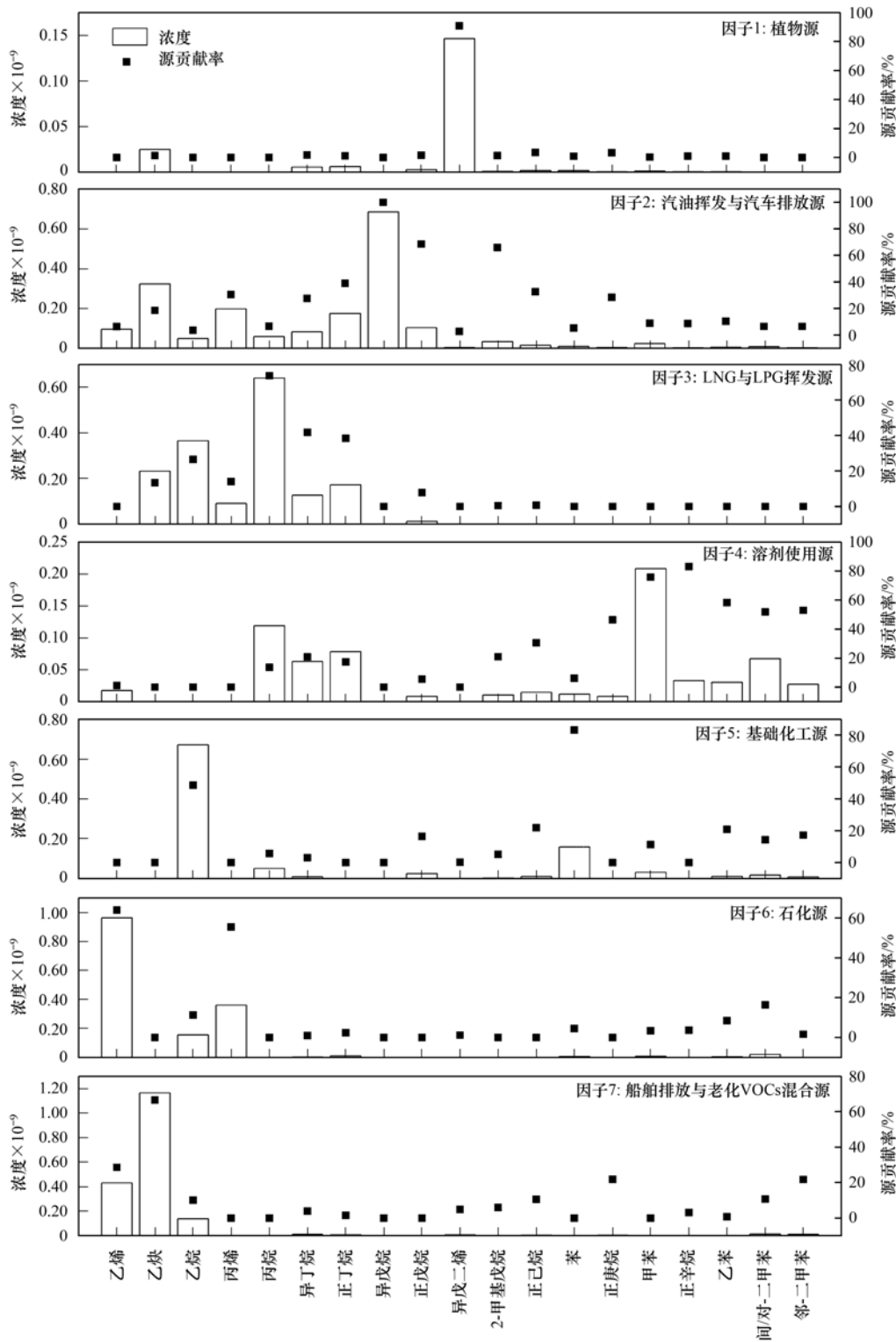


图 6 VOCs 的 PMF 源解析分配结果

Fig. 6 PMF source profiles for VOCs

表 2 杨梅坑关键 VOCs 物种浓度与其它站点对比¹⁾ × 10⁻⁹

Table 2 Comparison of major VOCs levels at Yangmeikeng with observations at other sites × 10⁻⁹

物种	杨梅坑					深圳 ^[35]	鼎湖山 ^[31]	尖峰岭 ^[31]	泰山 ^[32]	瓦里关 ^[33]	Mauna Loa ^[34]
	春	夏	秋	冬	年均	(年均)	(春)	(春)	(夏)	(夏)	(夏)
乙烯	1.20	1.13	2.7	2.7	1.93	0.74	2.45	0.52	0.99	0.14	0.004
丙烯	0.46	0.36	1.21	1.93	0.99	—	0.43	0.13	0.11	0.03	0.002
乙炔	1.80	1.68	2.06	2.25	1.95	1.31	4.30	0.94	1.61	0.29	0.033
正丁烷	0.45	0.27	0.89	0.77	0.60	1.82	1.17	0.10	0.21	0.04	0.002
异戊烷	0.50	0.48	1.38	1.27	0.91	—	0.90	0.08	0.17	0.07	—
甲苯	0.27	0.19	0.53	0.45	0.36	2.53	3.09	0.09	0.21	0.06	—
间/对-二甲苯	0.12	0.09	0.19	0.74	0.29	—	0.66	0.04	0.04	0.02	—
异戊二烯	0.03	0.28	0.08	0.03	0.11	—	0.12	0.48	0.17	0.13	0.001

1) 杨梅坑(22°55'N, 114°58'E,海拔 41 m)研究时间:2019 年 8 月~2020 年 7 月,数据来源本研究;深圳(大学城北大校区, 22°35'N, 113°58'E,海拔 25 m)研究时间:2015 年 10 月~2016 年 7 月;鼎湖山(23°10'N, 112°31'E,海拔1 000 m)研究时间:2005 年 4 月 16~22 日;尖峰岭(18°40'N, 108°49'E,海拔 820 m)研究时间:2005 年 4 月 7~13 日和 16~18 日;泰山(36°15'N, 117°6'E,海拔1 534 m)研究时间:2006 年 6 月 2~28 日;瓦里关(36°16'N, 100°54'E,海拔3 816 m)研究时间:2003 年 7 月 15~8 月 12 日;Mauna Loa(155°34'W, 19°32'N,海拔3 400 m)研究时间:1992 年 7 月 15~8 月 15 日;“—”表示文章中没有相关数据

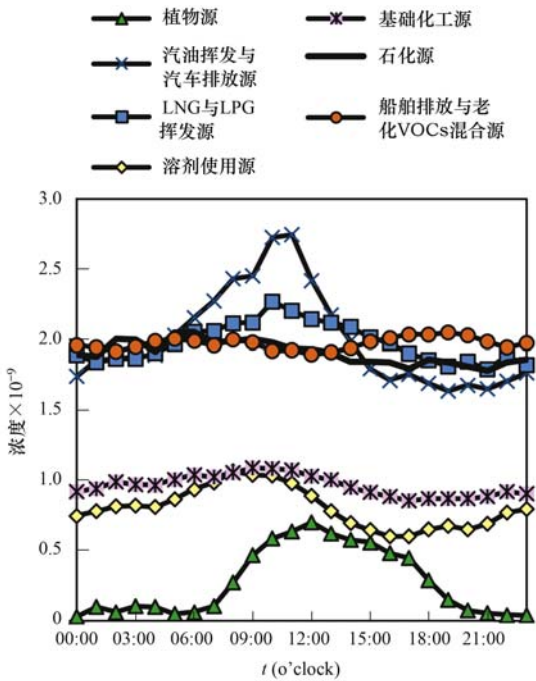


图 7 不同来源浓度的日变化

Fig. 7 Diurnal variation in concentration from different sources

显的植物排放特征. 因子 2 中异戊烷含量最高, 其次为乙炔, 异戊烷是汽油的典型标志物^[14], 而乙炔是不完全燃烧的产物; 此外, 68.4% 的正戊烷和 65.9% 的 2-甲基戊烷也集中在因子 2 中, 2-甲基戊烷主要由内燃机的不完全燃烧产生^[27,39], 可判断因子 2 为汽油挥发与汽车排放源. 因子 2 的日变化特征也符合旅游区交通活动规律. 因子 3 中丙烷含量最高, 其次为乙烷, 且对异丁烷(41.8%) 和正丁烷(38.3%) 的贡献率较高, 乙烷是天然气(LNG)的主要成分, 而丙烷、丁烷是液化石油气(LPG)的主要成分^[14], 可判断因子 3 为 LNG 与 LPG 挥发源. 其日间浓度较高, 与燃料使用及温度升高有利于挥发有关.

因子 4 甲苯含量最高, 且对正己烷、正庚烷、正辛烷、乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯这类主要来源于工业、商业和家用溶剂的物种^[40] 贡献率在 30% 以上, 可判断因子 4 为溶剂使用源. 因子 5 的主要成分为乙烷和苯, 对乙烷和苯的贡献分别达 48.6% 和 83.1%. 乙烷作为天然气的第二大成分, 还是石油化学工业生产中主要的基础原料; 苯亦是化工行业重要的基础原料, 在鞋厂、印刷厂和家具厂等基础化工生产过程中均有排放^[21,41,42], 可判断因子 5 为基础化工源. 因子 4 和因子 5 归为工业源, 其日变化趋势较为相似, 因子 4 溶剂源因所含物种活性相对较大, 午后受光化学反应消耗影响降幅较明显. 因子 6 中烯烃含量最高, 63.9% 的乙烯和 55.5% 的丙烯出现在此因子中, 同时乙炔含量较低, 可判断因子 6 为石化源. 其日变化较平缓, 可能与排放较为稳定有关. 因子 7 中乙炔含量最高, 其次为乙烯, 主要考虑为油燃烧排放^[42]; 同时含有一定量的乙烷, 而乙炔、乙烷又是 VOCs 中化学活性较低的组分. 结合杨

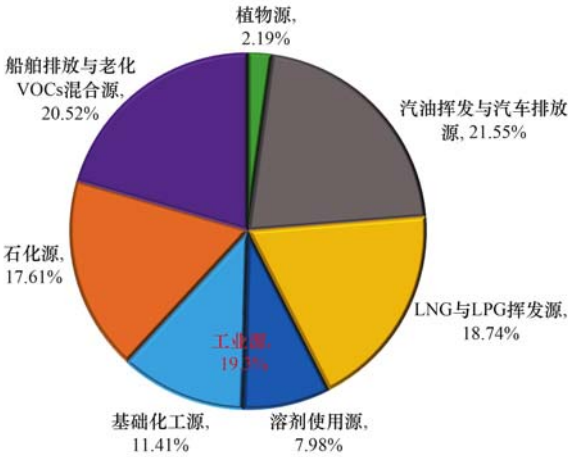


图 8 VOCs 浓度的来源贡献

Fig. 8 Source contributions to concentration of VOCs

梅坑所处地理位置,可判断因子7为船舶排放与老化 VOCs 混合源.其日变化也较为平稳,在早晚有微弱峰值.

由图8可见,植物源、汽油挥发与汽车排放源、LNG 与 LPG 挥发源、工业源(包括溶剂使用源与基础化工排放源)、石化源和船舶排放与老化 VOCs 混合源在杨梅坑 VOCs 来源中的占比分别为 2.19%、21.55%、18.74%、19.39%、17.61% 和 20.52%.除植物源外,其他5个源占比基本相当,反映人为源在海岸背景区大气中混合相对较均匀.

2.3.2 基于后向轨迹模型的气团来源分析

利用 HYSPLIT (hybrid single particle Lagrangian integrated trajectory)^[43],即拉格朗日混合单粒子轨道模型对观测期间的气团进行后向轨迹分析,帮助识别杨梅坑 VOCs 来源的区域传输特征.轨迹运行所需的气象场数据来源于美国海洋与大气管理局

(NOAA) 官网 (<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>),起始高度设置为 500 m,分析时间设置为 1 h 计算 1 条后向轨迹,后推 48 h.按季节划分根据其起源、路径、高度和运输速度进行聚类分析,判断不同季节气团的来源属性,之后将轨迹与浓度进行时间匹配用于后续分析.

由图9不同季节的轨迹聚类结果可知,气团来源主要有4类:省内短距离气团(25%)、海洋气团(27%)、沿海气团(31%)和省外内陆气团(17%).整体来看,杨梅坑所处区域春季气流变化较为频繁,夏季以海洋气流影响为主(占比48%),秋季传输来源以东北方向为主(占比79%),冬季传输来源则以省内短距离的传输为主(占比42%).

由图10可见,海洋气团影响下 VOCs 平均浓度水平最低,其他气团与之比较平均浓度升高了 70.1%~148.8%.由此可知,来自沿海及陆地的气

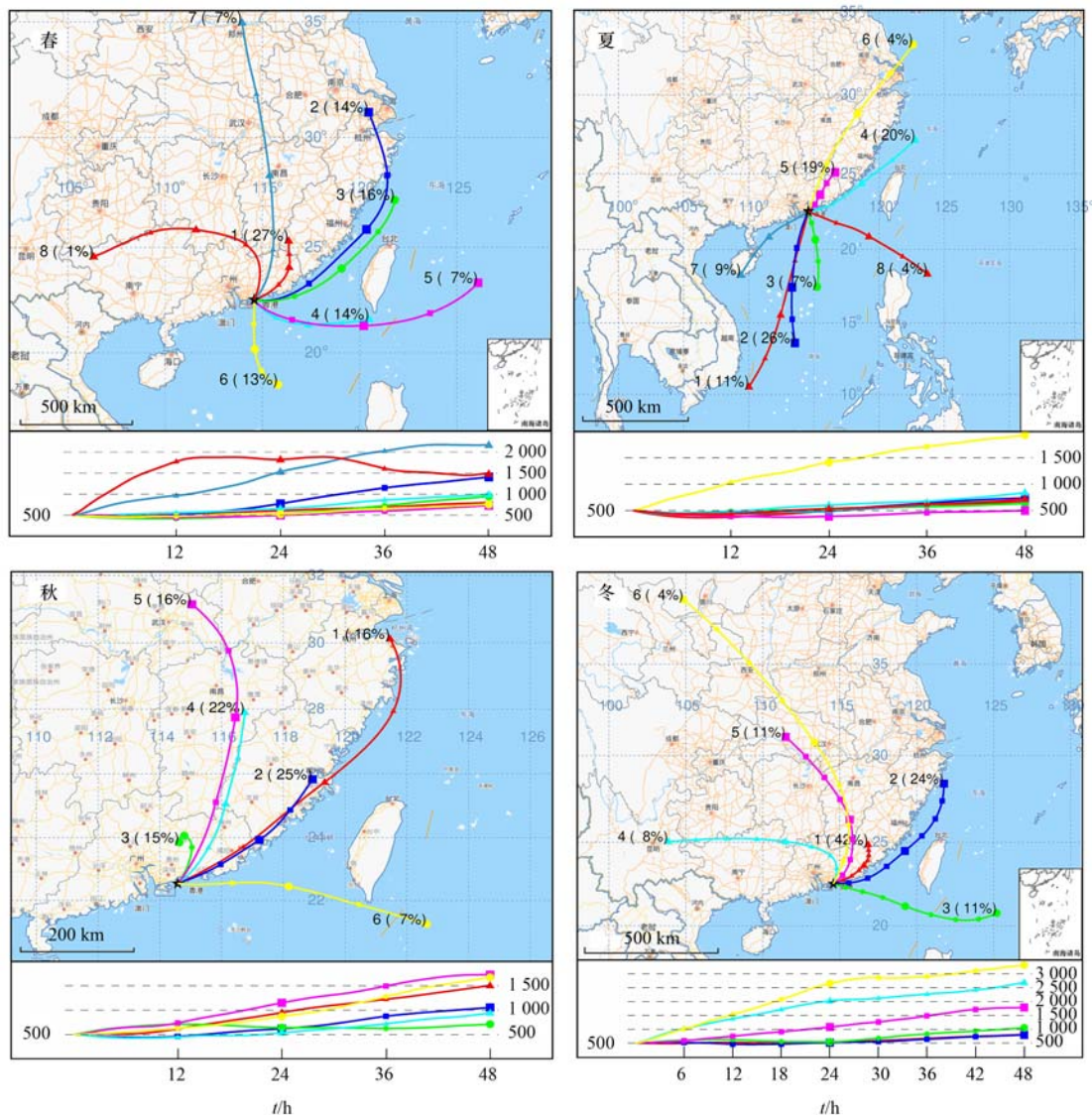


图9 不同季节后向轨迹的聚类结果

Fig. 9 Clustering results of backward trajectories during different seasons

团对珠江三角洲海岸背景区 VOCs 浓度升高的影响较大,特别是省外内陆气团影响下. 对比不同气团影响下 VOCs 来源组成差异,海洋气团中船舶排放与老化 VOCs 混合源、汽油挥发与汽车排放源占比较大,其他气团影响下更突出,主要反映了局部污染源与老化气团的影响. 工业源、LNG 与 LPG 挥发源和石化源这 3 类源在沿海及陆地气团影响下,则相较海洋气团对珠江三角洲海岸背景区 VOCs 浓度的升高影响更大. 此外笔者留意到,省内短距离气团影响下,工业源中的溶剂挥发源占比相对其他气团影响下更高,这凸显出了省内溶剂使用源对海岸背景区的影响.

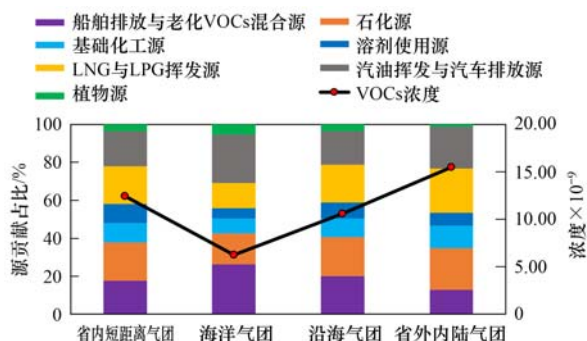


图 10 不同气团影响下 VOCs 来源组成

Fig. 10 Source composition of VOCs in different air masses

3 结论

(1) 珠江三角洲海岸背景区人为源 VOCs 年均浓度为 9.30×10^{-9} , 呈秋、冬季高, 夏季低的特点. 一日之中 VOCs 峰值主要出现在 10:00 ~ 11:00; 凌晨和 15:00 之后浓度会维持在较低水平; 冬季凌晨和夜晚则一般会有较高的浓度残留. 受旅游交通影响, 节假日人为源 VOCs 浓度还会较工作日有所升高. 与人为源不同, 植物源季节变化呈夏季高, 春冬低的特点; 日变化规律表现出对光温较强的依赖性, 呈白天高夜间低的变化趋势, 峰值出现在 12:00 ~ 15:00.

(2) 综合考虑物种浓度与活性, 乙烯、丙烯、甲苯、异戊烷、异戊二烯、间/对-二甲苯、正丁烷和乙炔是影响珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 化学组成的关键物种, 其加和占总浓度的 59.0%, 占总 L_{OH} 的 79.0%, 占总 OFP 的 74.2%. 与其他站点比较, 同处珠江三角洲海岸背景地区会相对内陆背景地区更清洁, 但与我国东部和南部区域高山背景相比, 珠江三角洲地区 VOCs 污染更突出.

(3) 珠江三角洲海岸背景区的气团主要来源为: 省内短距离气团 (占比 25%)、海洋气团 (27%)、东北沿海气团 (29%) 和东北内陆气团 (15%). 其中海洋气团影响下 VOCs 平均浓度水平

最低, 沿海及陆地的气团对珠江三角洲海岸背景区 VOCs 浓度升高的影响较大. 综合来看, 沿海背景地区大气受到人为污染影响较严重, 局部以近岸船舶污染和汽车排放影响为主, 同时受区域工业排放、燃气挥发和石化等污染源的传输影响.

参考文献:

- [1] 王文兴, 柴发合, 任阵海, 等. 新中国成立 70 年来我国大气污染防治历程、成就与经验[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1621-1635.
Wang W X, Chai F H, Ren Z H, et al. Process, achievements and experience of air pollution control in China since the founding of the people's republic of China 70 years Ago[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1621-1635.
- [2] Li K, Jacob D J, Shen L, et al. 2013-2019 increases of surface ozone pollution in China: anthropogenic and meteorological influences[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 2020, doi: 10.5194/acp-2020-298.
- [3] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, et al. Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [4] Jia X, Mathur R, Pleim J, et al. Air pollution and climate response to aerosol direct radiative effects: A modeling study of decadal trends across the northern hemisphere[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, **120**(23): 12221-12236.
- [5] Huang X, Ding A J, Gao J, et al. Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China[J]. National Science Review, 2021, **8**(2), doi: 10.1093/nsr/nwaa137.
- [6] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, et al. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [7] Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time[J]. Science China Chemistry, 2010, **53**(3): 651-663.
- [8] Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(23): 13175-13188.
- [9] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O_3 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. 科学通报, 2018, **63**(12): 1130-1141.
Jiang M Q, Lu K D, Su R, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [10] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(2): 422-427.
- [11] 李红, 彭良, 毕方, 等. 我国 $PM_{2.5}$ 与臭氧污染协同控制策略研究[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1763-1778.
Li H, Peng L, Bi F, et al. Strategy of coordinated control of $PM_{2.5}$ and ozone in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- [12] 王韵杰, 张少君, 郝吉明. 中国大气污染治理: 进展·挑战·路径[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1755-1762.

- Wang Y J, Zhang S J, Hao J M. Air pollution control in China: progress, challenges and future pathways [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(10): 1755-1762.
- [13] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [14] Lau A K H, Yuan Z C, Yu J Z, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(19): 4138-4149.
- [15] 张军科, 王跃思, 吴方堃, 等. 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4159-4166.
- Zhang J K, Wang Y S, Wu F K, *et al.* Study on atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(12): 4159-4166.
- [16] Xue L K, Gu R R, Wang T, *et al.* Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region; analysis of a severe photochemical smog episode[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(15): 9891-9903.
- [17] Chen T S, Xue L K, Zheng P G, *et al.* Volatile organic compounds and ozone air pollution in an oil production region in northern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(11): 7069-7086.
- [18] Yu D, Tan Z F, Lu K D, *et al.* An explicit study of local ozone budget and NOx-VOCs sensitivity in Shenzhen China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117304.
- [19] Xu J, Ma J Z, Zhang X L, *et al.* Measurements of ozone and its precursors in Beijing during summertime: impact of urban plumes on ozone pollution in downwind rural areas[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(23): 12241-12252.
- [20] Wu R R, Li J, Hao Y F, *et al.* Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **560-561**: 62-72.
- [21] 闫磊, 黄银芝, 高松, 等. 杭州湾北岸 36 种挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(3): 536-546.
- Yan L, Huang Y Z, Gao S, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of 36 volatile organic compounds on the north coast of Hangzhou bay[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(3): 536-546.
- [22] 深圳市气象局. 深圳市气候概况及四季特征[R]. 深圳: 深圳市气象局(台), 2020.
- [23] Arneth A, Monson R K, Schurgers G, *et al.* Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(16): 4605-4620.
- [24] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- Zhu S F, Huang X F, He L Y, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [25] Cheung K, Guo H, Ou J M, *et al.* Diurnal profiles of isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone at an urban site in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **84**: 323-331.
- [26] 张诗扬, 龚道程, 王好, 等. 南岭国家大气背景站异戊二烯的在线观测研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(7): 2504-2512.
- Zhang S Y, Gong D C, Wang H, *et al.* Online measurement of isoprene at a national air background monitoring station in the Nanling Mountains, South China [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(7): 2504-2512.
- [27] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- Yang H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- [28] 韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 等. 上甸子区域背景站 VOCs 污染特征及其对臭氧生成贡献[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2586-2595.
- Han T T, Li Y R, Qiu Y L, *et al.* Characteristics of VOCs and their roles in ozone formation at a regional background site in Beijing, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2586-2595.
- [29] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [30] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [31] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [32] Suthawaree J, Kato S, Okuzawa K, *et al.* Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006): observation of regional background and impact of biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 1269-1285.
- [33] Xue L K, Wang T, Guo H, *et al.* Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8551-8567.
- [34] Atlas E L, Ridley B A. The Mauna Loa observatory photochemistry experiment: introduction [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D9): 14531-14541.
- [35] 朱波, 王川, 于广河, 等. 深圳城市大气中非甲烷烃季节变化特征[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(2): 418-425.
- Zhu B, Wang C, Yu G H, *et al.* Characterization of seasonal variation of non-methane hydrocarbons in the urban atmosphere in Shenzhen[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 418-425.
- [36] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [37] 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.
- [38] Dumanoglu Y, Kara M, Altioğlu H, *et al.* Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 168-178.
- [39] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J].

- Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [40] Wang T, Guo H, Kam W C, *et al.* Review on the effectiveness of VOC control programme in Hong Kong [R]. AP 07-014Project. Hong Kong Environmental Protection Department, 2010.
- [41] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. Environmental Pollution, 2004, **129**(3): 489-498.
- [42] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 926-934.
- Cai C J, Geng F H, Yu Q, *et al.* Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(5): 926-934.
- [43] Draxler R, Stunder B, Rolph G, *et al.* HYSPLIT USER'S GUIDE version 5-last revision: February 2020 [EB/OL]. https://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf, 2021-01-19.

欢迎订阅 2021 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE;Scopus;化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA);Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA);Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS);Life Sciences Abstracts等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (<i>Nereididae</i>) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China: 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)