

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期
Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征: 以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀峰, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀峰, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郇建建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书停, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性

钱骏¹, 徐晨曦^{1,2*}, 陈军辉^{1,3}, 姜涛¹, 韩丽¹, 王成辉¹, 李英杰¹, 王波^{1,2}, 刘政¹

(1. 四川省生态环境科学研究院, 成都 610041; 2. 四川省环保科技工程有限责任公司, 成都 610041; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 2020 年 4 月 24 日至 5 月 6 日成都市臭氧(O_3)和细颗粒物($PM_{2.5}$)复合污染过程期间, 在成都市城区开展大气臭氧及其前体物(NO_x 、VOCs)和气象参数观测实验, 基于观测数据采用 OBM 模型对市区臭氧敏感性和主控因子进行识别, 并采用 PMF 模型对关键 VOCs 物种进行来源解析。结果表明, 臭氧超标日各污染物浓度均有所上升, VOCs 物种中芳香烃和含氧(氮)化合物上升幅度较大; 成都市城区 O_3 超标天对应的臭氧处于显著 VOCs 控制区, 芳香烃和烯烃对 O_3 生成最为敏感, 且存在削减 NO_x 的不利效应; 结合 VOCs 来源解析, 城区 VOCs 主要来源: 移动源(22.4%)、餐饮及生物质燃烧源(21.8%)、工业源(15.1%)和溶剂使用源(9.3%), 臭氧超标天溶剂使用源、餐饮及生物质类燃烧源贡献率明显上升。成都市城区春季应以 VOCs 减排为重点, 并加大芳香烃和烯烃相关源控制力度。

关键词: 臭氧(O_3); NO_x ; 挥发性有机物(VOCs); 臭氧敏感性; 主控因子; 来源解析

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5736-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202103201

Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020

QIAN Jun¹, XU Chen-xi^{1,2*}, CHEN Jun-hui^{1,3}, JIANG Tao¹, HAN Li¹, WANG Cheng-hui¹, LI Yin-jie¹, WANG Bo^{1,2}, LIU Zheng¹

(1. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China; 2. Sichuan Province Environmental Protection Technology Engineering Co., Ltd., Chengdu 610041, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The online monitoring of meteorology and ozone (O_3) level and its precursors and parameters was carried out in the urban areas of Chengdu City during the combined ozone (O_3) pollution process and fine particulate matter ($PM_{2.5}$) from April to May, 2020. The pollution characteristics of O_3 and its precursors and the sensitivity of O_3 generation to its precursors were analyzed based on the OBM model and PMF. The study showed that the concentration of pollutants increased on the day when the ozone exceeded the standard, and the aromatic hydrocarbons and oxygen-containing (nitrogen) compounds in volatile organic compound (VOCs) species increased greatly. In the urban area of Chengdu, the ozone corresponding to the excessive O_3 days was during the significant VOCs control, and aromatic hydrocarbons and olefin were the most sensitive to O_3 generation and had the adverse effect of reducing NO_x . Combined with the analysis of the source of VOCs, it was found that the main sources of VOCs in the urban areas were mobile sources (22.4%), catering and biomass combustion sources (21.8%), industrial sources (15.1%), solvent sources (9.3%), and solvent sources when the ozone level exceeded the standard. The contribution rate of catering and biomass combustion sources have increased significantly. It is suggested that Chengdu urban areas should focus on VOC emission reduction in the spring and strengthen the control of aromatic hydrocarbon-and olefin-related sources.

Key words: ozone(O_3); nitric oxide(NO_x); volatile organic compounds (VOCs); ozone sensitivity; main controlling factors; source analysis

近地面臭氧(O_3)主要由挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和氮氧化物(NO_x)等前体物发生光反应生成, 高浓度臭氧不仅直接影响人体、农作物及生态健康, 同时作为一种温室气体影响着全球气候变暖^[1,2]。近年来, 中国各地尤其是高浓度 O_3 频发地区已逐步开展相关研究, 但由于 O_3 与前体物之间呈复杂的非线性关系, 控制某单一前体物排放可能并无法有效降低臭氧浓度, 甚至某些地区控制单一前体物可能出现适得其反的现象, 导致 O_3 浓度不降反升^[3,4]。例如: 漏嗣佳等^[5]的研究表明, 华北和东北地区冬季控制 NO_x 会使臭氧浓度上升。因此, 掌握其与前体物之间敏感性关系对区域或城市 O_3 污染防控至关重要。 O_3 污染研究也从刚开始的浓度特征研究, 逐渐发展至前体物观测溯源, 臭氧污染主控因子敏感性分析。前体物 VOCs 的溯源通常采用正交矩阵因子法(positive matrix factorization,

PMF)、化学质量平衡法(CMB)和主成分分析法(PCA), 而 EKMA(empirical kinetic modeling approach)曲线和相对增量反应活性是研究者常用来判断地区臭氧控制区和主控因子^[6], 既可通过基于观测的 OBM(observation-based model)模型, 也可通过空气质量模型研究。王红丽^[6]在 2015 年研究了上海臭氧污染过程 VOCs 组分特征变化及不同地区臭氧污染的主控因子。Kannari 等^[7]通过 EKMA 曲线研究表明, 日本 O_3 呈明显周末效应, 主要受 NO_x 控制。Cheng 等^[8]使用 OBM 模式研究香港东涌站和广州万顷沙站, 两站点主要处于 VOCs 控制区, 且存

收稿日期: 2021-03-24; 修订日期: 2021-05-19

基金项目: 四川省科技厅财政专项资金项目(2020JDKY0023); 四川省生态环境厅大气类科研项目(2021-008); 国家重点研发计划项目(2018YFC0214001, 2018YFC0214006)

作者简介: 钱骏(1968~), 男, 硕士, 教授级高工, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: 584987226@qq.com

* 通信作者, E-mail: 172626527@qq.com

在 NO_x 削减不利效应. 叶绿萌等^[9]的研究使用大气化学在线耦合模式(WRF-Chem)模拟珠三角地区夏季臭氧污染过程发现,珠三角中心城区和下风向处于 VOCs 控制区,而上风向和郊区则处于 NO_x 控制区.

成都市位于四川盆地西部,人口密集,工业发达,污染排放量大,是四川省空气污染较重的城市之一.“十三五”期间,成都市采取了一系列大气污染防治措施,颗粒物污染改善明显,但 O_3 污染有所加重, O_3 超标天数逐年增加,已成为制约优良天数比例提升的首要因素.曹庭伟等^[10]的研究发现成都市 O_3 污染过程呈明显的 O_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ 复合型污染特征.吴楷等^[11]的研究总结出成都市 2013 ~ 2016 年 O_3 浓度逐年上升,光化学污染更加严重.目前已有研究大多基于长时间或区域尺度,就成都市臭氧污染提出控制策略,而针对成都市臭氧污染过程的研究较少,尤其缺乏对臭氧持续污染过程的形成机制分析.本研究选取 2020 年成都市典型臭氧污染过程(4 月 24 日至 5 月 6 日)开展连续观测,基于观测数据结合 OBM 模型开展成都市臭氧控制区及主控因子研究,以期成都市臭氧污染防控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点与方法

本研究观测点位于四川省生态环境科学研究院大气复合污染超级监测站(104.07°E, 30.63°N),站点距地面约为 35 m,处于成都市南一环,毗邻人民南路主干道,周边居民住宅密集、商业发达,属于成熟的交通、居民和商业混合区.

VOCs 组分采用 TH-300B 大气挥发性有机物监测系统观测,VOCs 分析采用 TO15 和 PAMS 标气标定,定量监测 95 种物质[26 种烷烃、16 种烯烃、1 种炔烃、23 种卤代烃、16 种芳香烃、12 种含氧(氮)化合物和 1 种硫化物].该系统联用超低温在线预浓缩仪和 GC-MS/FID 检测仪,大气样品通过采样系统直接进入在线浓缩仪,通过毛细管捕集柱低温冷冻捕集,再进行快速升温解析,然后进入分析系统,采用色谱柱分离后进入检测器分析.其中 GC-FID 通道检测低沸点($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$)碳氢化合物,GC-MS 通道检测高沸点($\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$)VOCs 物种.系统 24 h 自动运行,每日 00:00 进标准气校核,其它整点采样,采样时间 10 min,数据分辨率 60 min,每日采集分析 23 个大气样品.其他污染物(NO_2 、 NO 、 O_3 和 CO 等)观测采用 Ecotech 公司的的气态污染物连续自动监测系统, $\text{PM}_{2.5}$ 观测采用 Met One 公司的环境颗粒物监测仪(BAM-1020 型),气象因素(相对湿度、温

度、能见度和风速等)观测采用美国戴维斯公司的 DAVISVantagePro2Plus 设备,各参数时间分辨率均为 1 h.

1.2 分析方法

1.2.1 臭氧生成潜势(OFP)

不同 VOCs 物种对臭氧生成的活性不同,通常采用 MIR(最大增量反应活性)来计算各类 VOCs 物种的 OFP 值,以衡量不同 VOCs 物种的臭氧生成能力^[12]. OFP 计算公式:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOCs}]_i \times \text{MIR}_i$$

式中, OFP_i 为 VOCs 中 i 物种的 OFP 值, 10^{-9} ; $[\text{VOCs}]_i$ 为 VOCs 中 i 物种的体积分数, 10^{-9} ; MIR_i 为 VOCs 中 i 物种的 MIR 值, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,用 O_3/VOCs 计,MIR 数据参考文献[13].

1.2.2 OBM 模型

OBM 模型为基于观测的盒子模式,用于利用观测数据作为约束条件来模拟大气光化学反应^[14],该模型需要输入 CO 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、VOCs 物种、温度、相对湿度和气压等参数,输入数据均为小时值,采用 CB05 机制模拟后输出数据是与光化学反应相关参数浓度,模拟大气化学过程,从而反推 NO_x 和 VOCs 的源效应^[15,16].

1.2.3 EKMA 曲线

该曲线(empirical kinetics modeling approach)采用不同 VOCs 和 NO_x 表征量对应不同 O_3 表征量的等值曲线,将等值线转折点连线即为 EKMA 脊线,通常认为位于脊线下方臭氧处于 NO_x 控制区,削减 NO_x 排放有利于控制 O_3 生成,位于脊线上方处于 VOCs 控制区,削减 VOCs 排放有利于控制 O_3 生成^[17~19].

1.2.4 相对增量反应活性(RIR)

相对增量反应活性用于探索不同 O_3 生成前体物与 O_3 之间的敏感性关系,为光化学 O_3 生成速率的变化率(%)和源效应变化率(%)之间的比值^[16],计算公式:

$$\text{RIR}(i) = \frac{[P_{\text{O}_3}(i) - P_{\text{O}_3}(i - \Delta i)]/P_{\text{O}_3}(i)}{\Delta c(i)/c(i)}$$

式中, $\text{RIR}(i)$ 为前体物 i 的相对增量反应活性; P_{O_3} 为日间(07:00 ~ 19:00)臭氧生成速率的积分值; i 为一次污染物[如 NO 、 CO 、AVOCs(人为源 VOCs)]; $\Delta c(i)$ 为物种 i 浓度变化量; $P_{\text{O}_3}(i - \Delta i)$ 为物种 i 浓度变化量后对应的臭氧生成速率;本研究模拟过程中 $\Delta c(i)$ 选择为 $c(i)$ 的 10%^[20],逐小时 O_3 生成速率 P_{O_3} 通过 OBM 模型模拟输出参数进行计算,生成速率 P_{O_3} 的计算公式参考文献[20].

1.2.5 正文矩阵因子分解法源解析

本研究采用 USEPA 推荐的 PMF5.0 模型对大气中 VOCs 进行来源解析,其模型原理详见文献[21~23].该模型需要输入各时刻特征 VOCs 物种体积分数,解析结果物种残差大部分时间在 $-3.0 \sim 3.0$ 范围,物种信噪比大于 1 定义为强(Strong),可直接放入模型计算;信噪比位于 $0.5 \sim 1$ 范围,定义为弱“weak”,此时模型输入文件设置的物种不确定度应乘以 3 倍;信噪比小于 0.5,定义为差(bad),且不纳入模式计算^[22].

2 结果与讨论

2.1 臭氧及前体物污染特征分析

2020 年,四川省首次区域性臭氧污染提前至 4 月 24 日至 5 月 6 日,共 16 个城市出现臭氧污染,6 个城市出现臭氧中度污染,为当年污染涉及区域最广、程度最重、持续时间最长的一次污染过程.成都市 4 月 28 日至 5 月 6 日合计 9 d 污染,其中 5 月的 2、3 和 6 日出现臭氧中度污染,4 月 29 日为 NO_2 轻度污染,其余均为 O_3 轻度污染.此过程中 O_3 和颗粒物交替污染, $\rho(\text{O}_3)$ 小时峰值达到 $260 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 轻度污染累计时长分别为 35 h, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 小时峰值达到 $96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;同时 $\rho(\text{NO}_2)$ 较高,4 月 27~30 日 22:00~23:00 及 00:00~01:00 的 $\rho(\text{NO}_2)$ 小时数值达到 $121 \sim 139 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,4 月 29 日出现 NO_2 日均值超标($93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);此次污染过程表现出典型的大气复合型污染.

2020 年 4 月 24 日至 5 月 6 日,四川省生态环境

科学研究院超级监测站点出现 7 d 臭氧超标,同时伴随 5 d $\rho(\text{NO}_2)$ 超标和 1 d $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 超标.观测期间,气象参数、 O_3 、 CO 、 NO 、 NO_2 、VOCs 和 VOCs 物种等浓度均值如表 1、图 1 和表 2 所示.对比非超标日,超标日伴随高温、低湿、高能见度、少雨和静风天气,5 月 1~4 日臭氧污染期间站点温度明显上升,5 月的 3 日和 4 日平均气温达到 30°C 以上,其中 5 月 3 日最高气温达到 36.5°C ;同时臭氧超标日相对湿度在 $35\% \sim 45\%$ 之间,显著低于非超标日($52\% \sim 61\%$).臭氧超标日,各污染物浓度均有所上升, $\rho(\text{O}_3)$ 、 $\rho[\text{NO}_x(\text{NO} + \text{NO}_2)]$ 和 $\rho(\text{CO})$ 的上升幅度分别为 49.5%、46.5% 和 34.0%, $\varphi[\text{TVOCs}(\text{VOCs 物种加和})]$ 上升幅度为 26.2%.VOCs 组分而言,芳香烃和含氧(氮)化合物上升幅度较大,分别为 77.9% 和 36.2%,烷烃和烯烃上升幅度均在 25% 左右,炔烃上升 13.8%,卤代烃上升 3.9%.臭氧前体物(VOCs 和 NO_x)总体呈现夜间高白天低的特点, $\varphi(\text{VOCs})$ 平均为 41.24×10^{-9} ,最高小时值达 209.9×10^{-9} ,出现在 4 月 28 日凌晨 02:00; $\rho(\text{NO}_x)$ 平均为 $88.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,4 月 27~28 日凌晨至早晨小时浓度超过 $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最高小时浓度 $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.夜间大量前体物累积,次日强光照条件下迅速生成 O_3 ,应加强对夜间前体物 VOCs 和 NO_x 的管控^[24].

观测期间,烷烃、含氧(氮)化合物和卤代烃为主要 VOCs 组分,超标日 VOCs 物种体积分数在凌晨和上午时段往往存在大幅升高现象.超标日乙烷、丙酮、丙烷、2,3-二甲基丁烷、二氯甲烷、乙炔、乙烯、

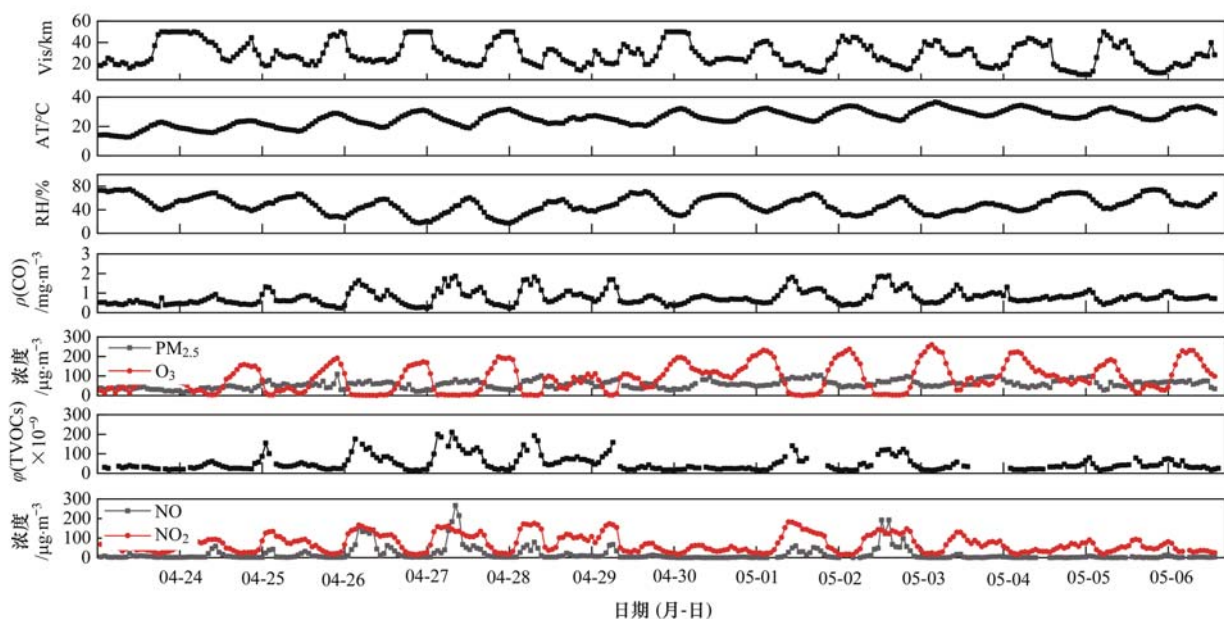


图1 污染物浓度及气象参数时间序列

Fig. 1 Time series diagram of pollutants (VOCs , O_3 , NO , NO_2 , CO , and $\text{PM}_{2.5}$) concentration and meteorological parameters

正丁烷、异丁烷和异戊烷为体积分数排名靠前物种，间/对-二甲苯、乙烯、甲苯、丙烯醛、邻-二甲苯、2,3-二甲基丁烷、丙烯、正丁烷、异戊烷和异戊二烯为主要 OFP 贡献物种，如图 2~4 所示。其中乙烷和乙炔为典型的燃烧产物^[25]，丙烷主要来自液化石油气，乙烯和正丁烷可能来自燃烧或石化等工业排放^[26]，2,3-二甲基丁烷、异丁烷和异戊烷主要来自油气挥发或机动车尾气排放^[26]，间/对-二甲苯和甲苯主要

来自机动车或溶剂使用排放^[26]，丙酮为光化学反应产物，同二氯甲烷类似，可能来自生物质燃烧和工业生产排放^[27]。乙酸乙酯是典型溶剂使用排放物种^[27]。超标日与非超标日主要物种变化不大，体积分数高低顺序有一定变化，其中丙烷、正丁烷、异戊烷、乙炔、二氯甲烷、甲苯、间/对-二甲苯和乙酸乙酯的绝对体积分数上升较大，且丙烯、乙烯和间/对-二甲苯 OFP 值超标日明显上升。

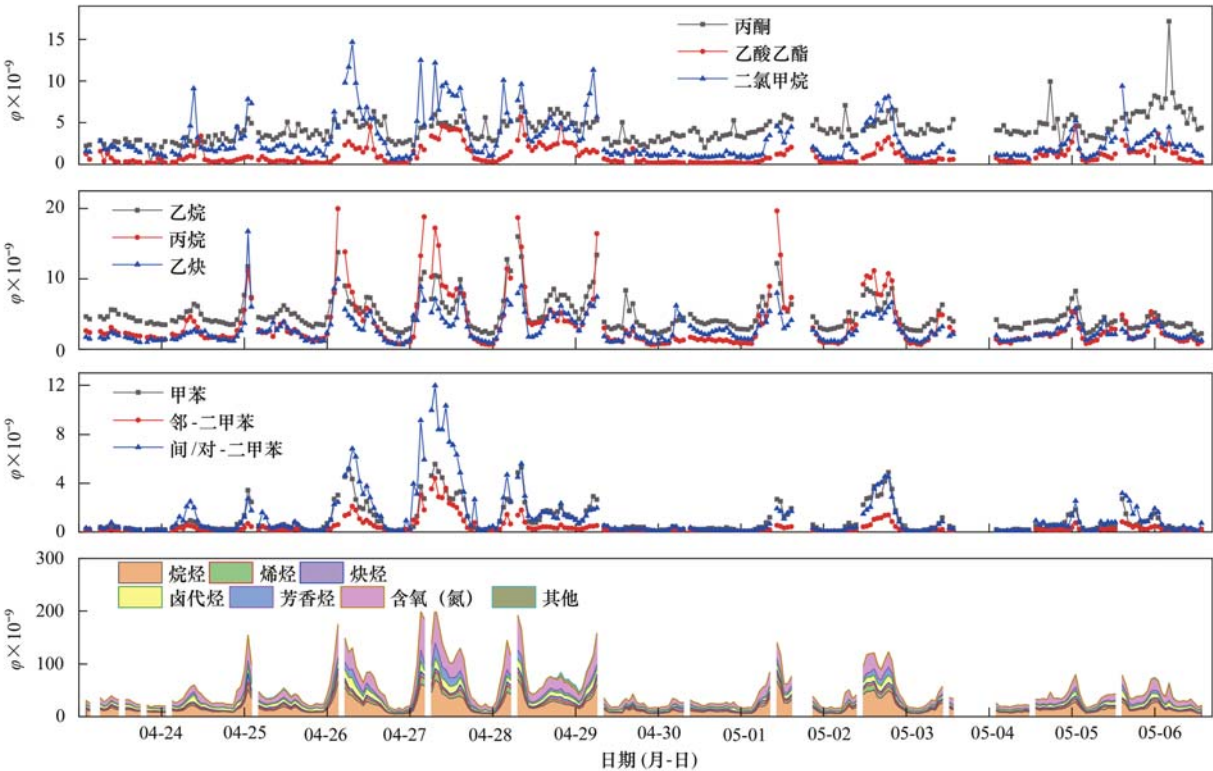


图2 VOCs 主要物种体积分数时间序列

Fig. 2 Time series diagram of the concentration of major VOCs species

表 1 观测期间气象相关参数

Table 1 Meteorological-related parameters during the observation period

类别	风速 (WS)/m·s ⁻¹	相对湿度 (RH)/%	温度(AT) /℃	大气压(BP) /hPa	降雨量(RS) /mm·h ⁻¹	能见度 (Vis)/km
平均	0.80	48.78	25.76	953.02	0.00	29.04
超标日	0.80	46.17	27.44	950.65	0.00	28.35
非超标日	0.81	54.64	21.96	958.34	0.00	30.59

2.2 EKMA 曲线

利用 EKMA 曲线对成都市城区站点臭氧生成控制区进行研究，将超标日对应的 NO_x、VOCs 和 CO 等前体物及气象条件参数平均值作为绘制 EKMA 曲线的基准条件，开展 225 个输入监测情景模拟，绘制 EKMA 曲线。EKMA 曲线用于表征臭氧及前体物(VOCs 和 NO_x)之间的非线性关系，横坐标可以为排放量、环境浓度或·OH消耗速率，臭氧指标也可用浓度或生成速率表示^[28]。本研究中 EKMA 曲线横坐标为环境浓度，臭氧指标同样采用浓度表

示。整体判断，不同日期站点分布在 EKMA 脊线上方，说明成都市城区站点基本均处于典型 VOCs 控制区，如图 5 所示。

2.3 前体物增量反应活性分析

基于站点观测数据，对污染过程开展 RIR 计算，4 月 24 日、5 月 2 日和 5 月 4 日部分时刻缺失 VOCs 数据，因为未进行 OBM 模型模拟。将 O₃ 前体物分为 CO、NO_x、人为源 VOCs (AVOCs) 和天然源 VOCs (BVOCs，以观测物种异戊二烯代表)^[29]，分别模拟得到不同日期对应的 RIR 值，如图 6 所示。RIR

表 2 观测期间 O₃ 及前体物浓度

Table 2 Concentrations of O₃ and precursors during the observation period

污染物	平均浓度	标准偏差	污染天 平均浓度	污染天偏差	非污染天 平均浓度	非污染天偏差
$\rho(\text{O}_3)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	162.25	37.54	191.50	18.06	128.12	18.06
$\rho(\text{NO})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	17.02	17.90	21.37	19.79	7.23	4.60
$\rho(\text{NO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	71.28	22.67	76.48	24.38	59.57	11.61
$\rho(\text{CO})/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.79	0.17	0.85	0.14	0.64	0.11
$\rho(\text{SO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7.60	2.28	7.57	1.54	7.67	3.41
VOCs 加和	41.24	22.55	42.82	25.68	33.93	9.65
烷烃	17.70	7.37	18.41	8.60	14.70	2.85
烯烃	3.16	1.57	3.27	1.82	2.57	0.63
炔烃	2.75	1.00	2.82	1.15	2.48	0.67
卤代烃	6.29	2.46	6.10	2.74	5.87	1.18
芳香烃	3.44	2.73	3.69	3.06	2.07	0.68
含氧(氮)	7.44	7.66	8.01	8.49	5.88	3.62
其他	0.45	0.65	0.53	0.79	0.36	0.28
乙烷	4.78	1.05	4.77	1.29	4.68	0.38
丙烷	3.42	1.65	3.58	1.93	2.73	0.53
正丁烷	1.81	0.93	1.99	1.06	1.28	0.26
异丁烷	1.18	0.63	1.30	0.72	0.82	0.20
正戊烷	0.54	0.28	0.59	0.32	0.38	0.09
异戊烷	1.09	0.52	1.19	0.58	0.77	0.16
甲基环戊烷	0.07	0.05	0.08	0.05	0.04	0.01
环己烷	0.05	0.02	0.05	0.03	0.04	0.01
正己烷	0.24	0.15	0.27	0.17	0.13	0.04
3-甲基戊烷	0.19	0.09	0.19	0.09	0.16	0.04
2-甲基戊烷	0.65	0.28	0.62	0.30	0.60	0.12
2,3-二甲基丁烷	3.13	1.13	3.16	1.28	2.73	0.46
2,2-二甲基丁烷	0.05	0.02	0.05	0.02	0.04	0.01
甲基环己烷	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04	0.01
正庚烷	0.08	0.07	0.09	0.08	0.05	0.02
3-甲基己烷	0.05	0.04	0.06	0.04	0.03	0.01
2-甲基己烷	0.06	0.04	0.06	0.05	0.03	0.01
2,4-二甲基戊烷	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	/
2,3-二甲基戊烷	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	/
辛烷	0.08	0.05	0.09	0.06	0.05	0.02
3-甲基庚烷	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	/
2-甲基庚烷	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	/
正壬烷	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01
正癸烷	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	/
十一烷	0.01	0.01	0.01	0.01	N. D	/
2,3,4-三甲基戊烷	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	/
2,2,4-三甲基戊烷	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
乙烯	2.20	0.97	2.25	1.14	1.88	0.35
丙烯	0.42	0.19	0.44	0.22	0.34	0.06
1,3-丁二烯	0.03	0.03	0.04	0.04	0.01	0.01
顺-2-丁烯	0.06	0.03	0.07	0.03	0.04	0.01
反-2-丁烯	0.05	0.04	0.06	0.04	0.03	0.02
1-丁烯	0.12	0.06	0.13	0.06	0.09	0.02
顺-2-戊烯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
反-2-戊烯	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01
1-戊烯	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
异戊二烯	0.13	0.07	0.14	0.07	0.08	0.03
1-己烯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
2-甲基-2-丁烯	0.01	0.01	0.01	0.01	N. D	/
3-甲基-1-丁烯	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01
2-甲基丙醛	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
环戊烯	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
2-甲基-1-戊烯	0.01	0.01	0.01	0.01	N. D	/

续表 2

污染物	平均浓度	标准偏差	污染天 平均浓度	污染天偏差	非污染天 平均浓度	非污染天偏差
乙炔	2.75	0.86	2.82	0.98	2.48	0.56
氟利昂 12	0.94	0.36	0.73	0.16	1.29	0.36
氟利昂 11	0.38	0.10	0.32	0.05	0.47	0.10
氟利昂 114	0.10	0.06	0.06	0.01	0.17	0.07
氟利昂 113	0.11	0.02	0.10	0.01	0.12	0.02
四氯化碳	0.10	0.02	0.09	0.01	0.12	0.02
二氯甲烷	2.83	1.48	2.83	1.65	2.28	0.49
溴甲烷	N. D	/	N. D	/	N. D	/
氯甲烷	0.48	0.16	0.56	0.13	0.34	0.15
三氯甲烷	0.15	0.04	0.15	0.04	0.13	0.03
1,2-二氯乙烷	0.72	0.37	0.71	0.40	0.60	0.15
1,1-二氯乙烷	0.05	0.02	0.05	0.02	0.04	0.01
氯乙烷	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00
1,2-二氯丙烷	0.12	0.07	0.13	0.08	0.10	0.04
四氯乙烯	0.12	0.09	0.13	0.10	0.07	0.02
顺-1,2-二氯乙烯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
1,1-二氯乙烯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
反-1,2-二氯乙烯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
氯乙烯	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	/
三氯乙烯	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	/
1,4-二氯苯	0.09	0.05	0.11	0.05	0.05	0.02
氯苯	0.01	/	0.01	/	0.01	/
苄基氯	0.01	/	0.01	/	0.01	0.01
4-甲基-1-戊烯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
苯	0.40	0.15	0.44	0.17	0.30	0.05
甲苯	0.90	0.64	0.97	0.72	0.56	0.17
乙苯	0.27	0.24	0.29	0.27	0.18	0.06
邻二甲苯	0.33	0.36	0.36	0.40	0.17	0.05
间/对二甲苯	1.13	1.14	1.18	1.25	0.60	0.22
苯乙烯	0.04	0.05	0.05	0.06	0.02	0.01
正丙基苯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	/
异丙苯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
1,3,5-三甲基苯	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
1,2,4-三甲基苯	0.06	0.04	0.06	0.04	0.05	0.02
1,2,3-三甲基苯	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
2-乙基甲苯	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	/
3-乙基甲苯	0.04	0.02	0.04	0.02	0.03	0.01
4-乙基甲苯	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01
1,4-二乙基苯	0.01	0.01	0.01	0.01	N. D	/
萘	0.16	0.08	0.19	0.09	0.10	0.04
丙烯醛	0.67	0.23	0.70	0.26	0.57	0.10
丙酮	4.17	1.09	4.55	1.07	3.40	0.83
2-丁酮	0.35	0.18	0.41	0.20	0.23	0.09
4-甲基-2-戊酮	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
异丙醇	0.01	/	0.01	/	0.01	/
乙酸乙烯酯	N. D	/	N. D	/	N. D	/
乙酸乙酯	1.01	0.65	1.10	0.76	0.74	0.33
甲基叔丁基醚	0.31	0.13	0.31	0.14	0.27	0.07
四氢呋喃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00
乙酸丙酯	0.33	0.29	0.28	0.31	0.33	0.16
乙酸正丁酯	0.51	0.46	0.56	0.55	0.31	0.13
5-甲基-2-己酮	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
二硫化碳	0.45	0.64	0.53	0.79	0.36	0.27

1) “N. D”表示未检出; “/”表示无相关数据; VOCs 加和及 VOCs 物种为体积分数,单位为 $\times 10^{-9}$

值可评估判断不同前体物对 O_3 的敏感性, RIR 值为正时,表明降低该前体物浓度可降低 O_3 生成,导致

O_3 浓度降低,正值越大,其 O_3 生成越敏感. RIR 值为负时,表明降低该前体物反而促使 O_3 生成,导致

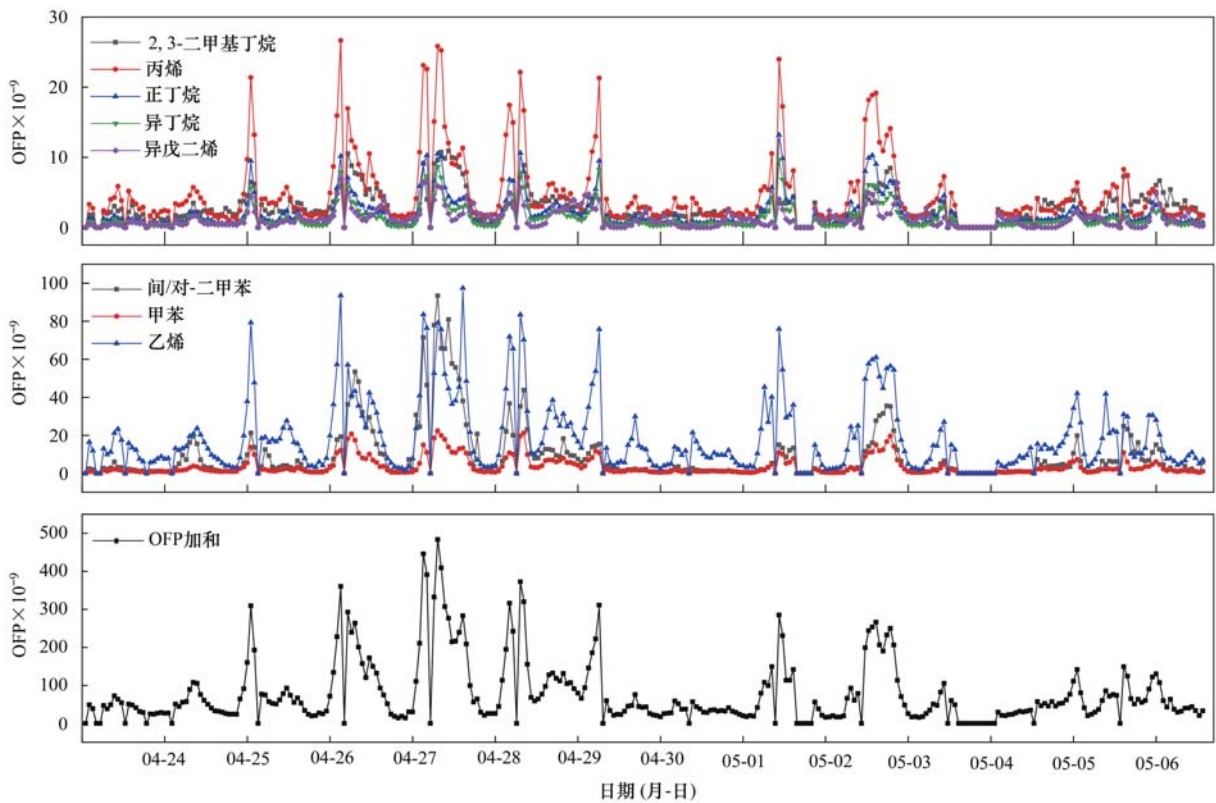


图3 主要 VOCs 物种 OFP 时间序列
Fig. 3 Time series of the OFP of the major VOCs species

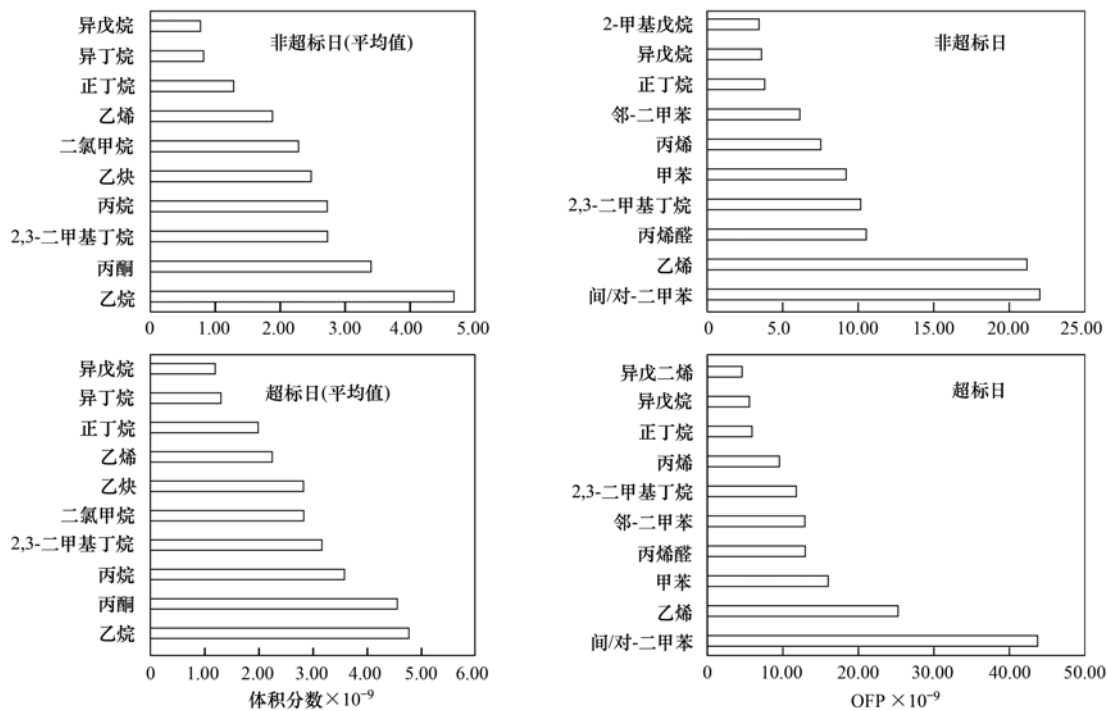


图4 VOCs 体积分数及 O₃ 生成潜势前 10 物种

Fig. 4 Top ten species of VOCs concentration and O₃ potential

O₃ 浓度升高^[30]. 总体来看, 站点主要处于显著的 VOCs 控制区, 人为源 VOCs 对 O₃ 生成最为敏感, 而对天然源 (异戊二烯) 和 CO 的敏感性较弱, 同时站点存在削减 NO_x 的不利效应, 说明大力控制人为源

排放的 VOCs 是降低 O₃ 浓度的最直接有力的方式. 模拟不同种类 VOCs 对应的 RIR 值如图 7 所示, 芳香烃和烯烃对 O₃ 生成最为敏感, 成都市春季臭氧应加大对该类 VOCs 物种的控制.

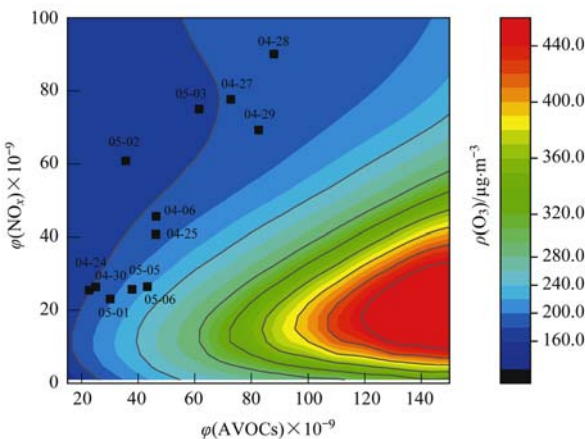


图5 成都市城区臭氧超标日 EKMA 曲线
Fig. 5 EKMA curve of ozone exceeding the standard day in Chengdu

2.4 VOCs 来源解析

本研究采用 USEPA 最新版的 EPA PMF5.0 模型对观测期间 VOCs 数据进行来源解析,筛选 34 种特征物种输入模型进行计算,参与 PMF 的物种在各类污染源中占比如图 8 所示.因子 1 中,贡献较大的主要为 C₂~C₅ 烷烃、乙炔、甲苯和苯,均为机动车示踪物种^[31],因此判断因子 1 为移动源排放.因子 2 中,贡献较大的组分主要有二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和丙

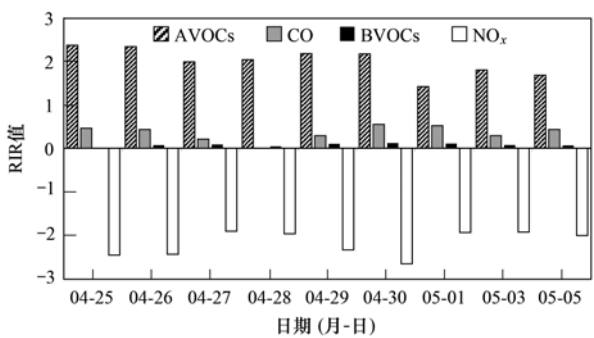


图6 成都市城区不同 O₃ 前体物 RIR 值
Fig. 6 RIR values of different O₃ precursors in the urban areas of Chengdu

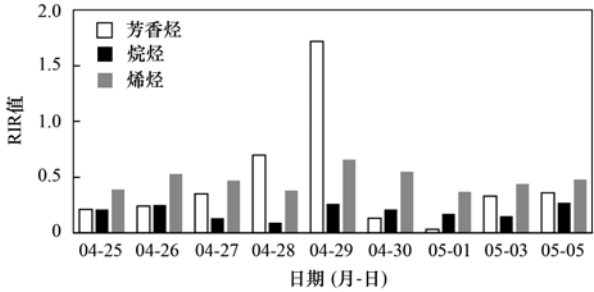
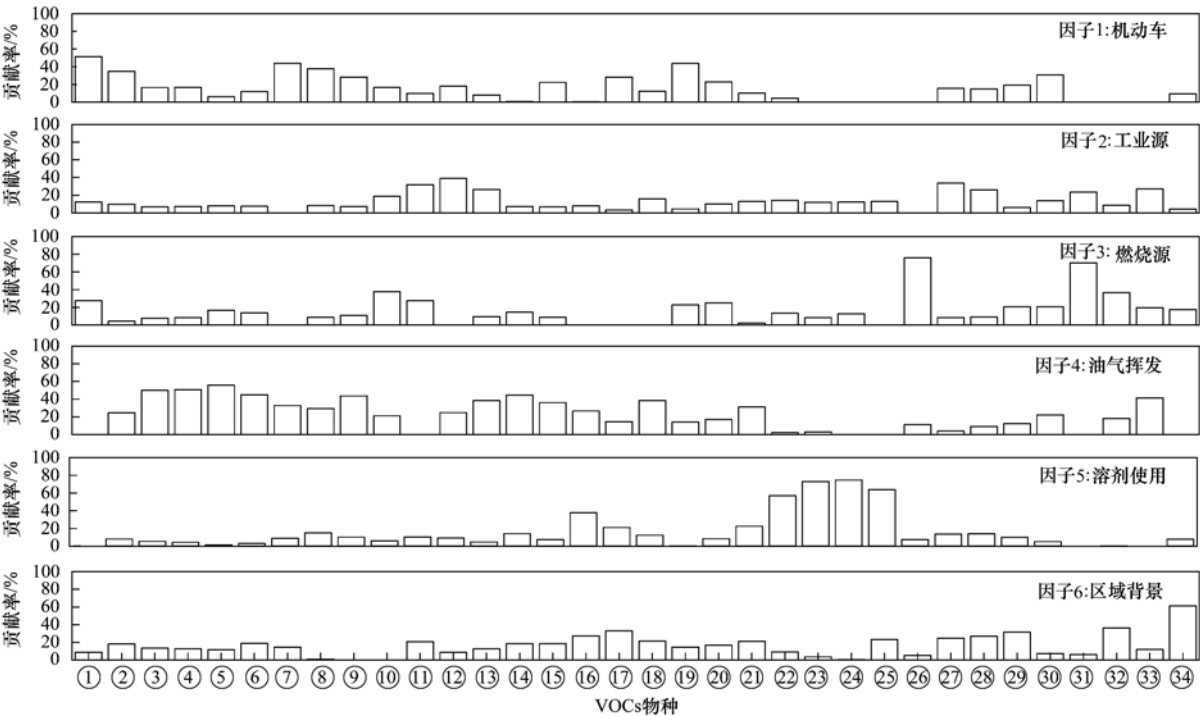


图7 成都市城区不同 VOCs 物种 RIR 值
Fig. 7 RIR values of different VOCs species of Chengdu

酮,占比 20%~40%,其中二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷等卤代烃主要来自工业排放^[32], 2,3-二甲基丁烷曾



①乙烷, ②丙烷, ③异丁烷, ④正丁烷, ⑤异戊烷, ⑥正戊烷, ⑦乙烯, ⑧丙烯, ⑨1-丁烯, ⑩异戊二烯, ⑪2,3-二甲基丁烷, ⑫2-甲基戊烷, ⑬3-甲基戊烷, ⑭正己烷, ⑮环己烷, ⑯正庚烷, ⑰甲基环己烷, ⑱辛烷, ⑲乙炔, ⑳苯, ㉑甲苯, ㉒乙苯, ㉓间/对-二甲苯, ㉔邻-二甲苯, ㉕苯乙烯, ㉖氯甲烷, ㉗二氯甲烷, ㉘1,2-二氯乙烷, ㉙1,2-二氯丙烷, ㉚丙烯醛, ㉛丙酮, ㉜2-丁酮, ㉝甲基叔丁基醚, ㉞乙酸乙酯

图8 成都市城区 PMF 来源解析因子分析结果
Fig. 8 Results of source analytical factor analysis of PMF in the urban areas of Chengdu

在家具行业成分谱研究中发现该物种体积分数较大,丙酮主要来自工业溶剂、清洗剂等挥发,因此判断因子2为工业源排放.因子3,氯甲烷贡献率最高(76%),氯甲烷主要来自生物质燃烧,其次还有乙烷和乙炔等燃烧类产物,丙酮和2-丁酮贡献占比25%左右,这两种物质可能来自溶剂挥发或餐饮油烟排放,站点周边餐饮源较多,因此判断该因子为餐饮、生物质燃烧排放.因子4,贡献率较高的物种有 $C_4 \sim C_5$ 烷烃和甲基叔丁基醚,均为油气示踪物种^[33],判断该因子为油气挥发.因子5,主要贡献物种为芳香烃,如间/对-二甲苯、邻-二甲苯和苯乙烯等物质,为溶剂使用排放特征物种^[34],判断此为溶剂使用排放.因子6,贡献率较高的物种包括有溶剂使用挥发物中乙酸乙酯、苯乙烯、甲苯和2-丁酮等,工业排放卤代烃二氯甲烷和1,2-二氯乙烷,机动车尾气排放物种 $C_2 \sim C_5$ 烷烃,该因子混合各类源排放的特征物种,因此判断该因子为本地混合排放,定义为区域背景源.

观测期间,站点环境空气 VOCs 来源贡献占比如图9所示. VOCs 主要来自于移动源(22.4%)、餐饮及生物质燃烧源(21.8%)、工业源(15.1%)和溶剂使用源(9.3%)等.分析观测期间 VOCs 来源贡献变化情况,将逐日 VOCs 源解析模式输出数据进行提取,各类源贡献占比变化如图10所示.4月24~26日(非超标日)移动源、工业源贡献占比较大,分别为35%和27%;4月27~29日(超标日)溶剂使用源贡献率高于非超标日,最高达26%,较非超标日

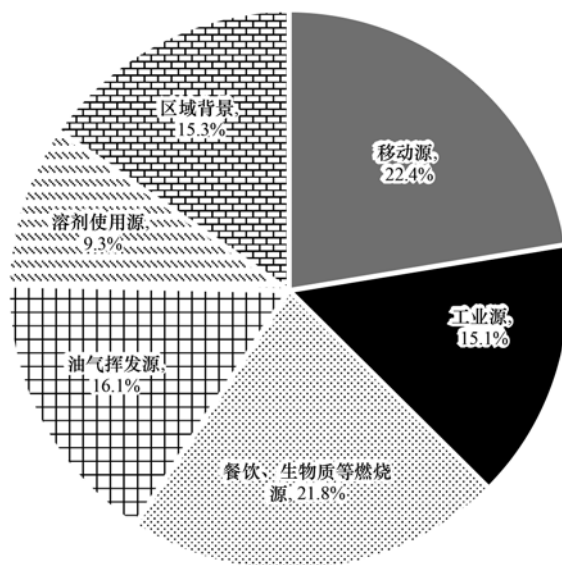


图9 成都市城区 PMF 来源解析结果

Fig. 9 Result of PMF source in urban areas of Chengdu

上升15%左右;餐饮及生物质燃烧源在4月30日至5月4日(超标日,且达到中度污染)体积分数及总体贡献均有所升高,其占比最高达44%,较非超标日上升20%.

同时,采用特征物种比值法进行对比分析,甲苯与苯体积分数比值(T/B)可初步判断其污染来源,4月27~29日(超标日),平均比值均在3左右,说明苯和甲苯受到溶剂源影响较大^[35];而在4月30日、5月1日和5月4日,平均比值均在1左右,说明苯和甲苯除受机动车排放影响外,还受到其他源影响^[35].

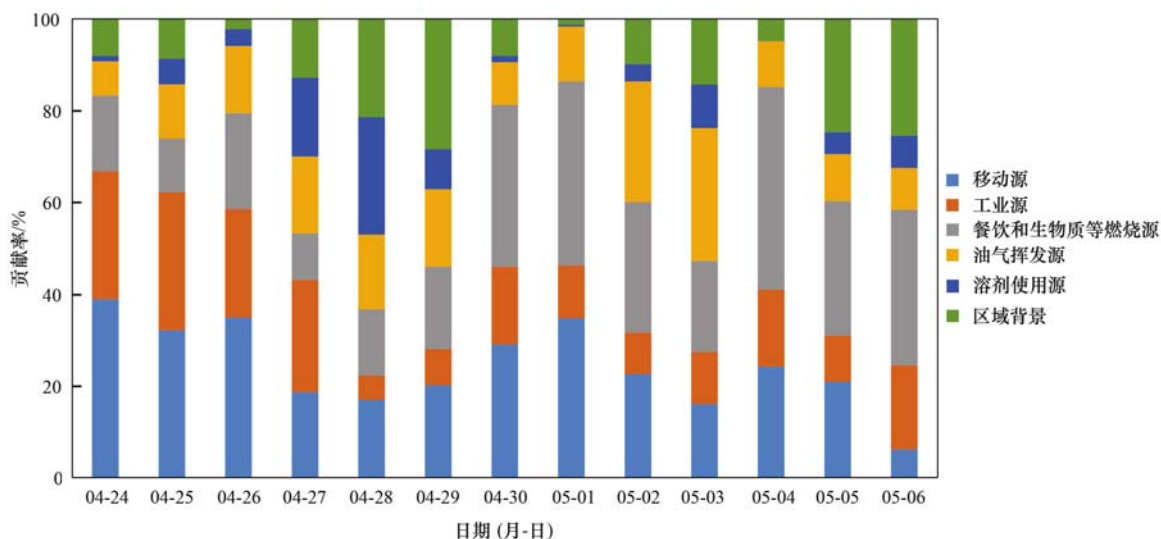


图10 成都市城区逐日 PMF 来源解析结果

Fig. 10 Source analysis of daily PMF in the urban areas of Chengdu

3 结论

(1)2020年成都市典型臭氧污染过程4月24

日至5月6日期间, O_3 、 NO_2 和 $PM_{2.5}$ 多种污染物出现超标现象,表现出突出的大气复合型污染.成都市市区观测站点 O_3 日最大8h平均值为162.3

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超标日伴随高温、低湿、高能见度、少雨、静风天气, 且各污染物浓度均有所上升. 芳香烃、含氧(氮)化合物体积分数上升幅度较大, 丙烷、异戊烷、乙炔、二氯甲烷、甲苯、间/对-二甲苯和乙酸乙酯等物质体积分数上升较大.

(2) 通过 EKMA 曲线和相对增量反应活性研究表明, 成都市城区臭氧超标天对应臭氧处于显著 VOCs 控制区, 且主要受人为源 VOCs 控制, 并存在削减 NO_x 的不利效应. 不同 VOCs 物种而言, 芳香烃和烯烃对 O_3 生成最为敏感, 成都市春季对于臭氧应加大对该类 VOCs 物种的控制.

(3) 使用 PMF 模型对成都市城区 VOCs 来源进行解析, 移动源 (22.4%)、餐饮及生物质燃烧源 (21.8%)、工业源 (15.1%) 和溶剂使用源 (9.3%) 为主要贡献源. 超标日溶剂使用源、餐饮及生物质燃烧源贡献率较非超标日体积分数及贡献率明显上升, 建议成都市城区春季加强相关污染源管控.

参考文献:

- [1] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [2] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [3] 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.
- [4] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4105-4120.
- [5] 漏嗣佳, 朱彬, 廖宏. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响 [J]. *大气科学学报*, 2010, **33**(4): 451-459.
- [6] Lou S J, Zhu B, Liao H. Impacts of O_3 precursor on surface O_3 concentration over China [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2010, **33**(4): 451-459.
- [7] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [8] Wang H L. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [9] Kannari A, Ohara T. Theoretical implication of reversals of the ozone weekend effect systematically observed in Japan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(14): 6765-6776.
- [10] Cheng H R, Guo H, Wang X M, *et al.* On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: application of an observation-based model (OBM) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(3): 547-560.
- [11] 叶绿萌, 樊少芬, 常鸣, 等. 珠三角地区秋季臭氧生成敏感性时空变化模拟研究 [J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2016, **52**(6): 977-988.
- [12] Ye L M, Fan S F, Chang M, *et al.* Spatial and temporal distribution of ozone sensitive district in Pearl River Delta region during autumn [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2016, **52**(6): 977-988.
- [13] 曹庭伟, 吴锴, 康平, 等. 成渝城市群臭氧污染特征及影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1275-1284.
- [14] Cao T W, Wu K, Kang P, *et al.* Study on ozone pollution characteristics and meteorological cause of Chengdu-Chongqing urban agglomeration [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1275-1284.
- [15] 吴锴, 康平, 王占山, 等. 成都市臭氧污染特征及气象成因研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(11): 4241-4252.
- [16] Wu K, Kang P, Wang Z S, *et al.* Ozone temporal variation and its meteorological factors over Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(11): 4241-4252.
- [17] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运远, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O_3 生成潜势的相关性分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 443-451.
- [18] Yang X X, Tang L L, Zhang Y Y, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 443-451.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气臭氧污染来源解析技术试行 [EB/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/58e143be250c844769eac009581b6bd97f19bca3.html>, 2018-08-20.
- [20] 伏志强, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市夏季大气臭氧生成对前体物的敏感性分析 [J]. *环境化学*, 2019, **38**(3): 531-538.
- [21] Fu Z Q, Dai C H, Wang Z W, *et al.* Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation to its precursors in summer of Changsha [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(3): 531-538.
- [22] 赵乐, 刘新军, 范莉茹, 等. 石家庄夏季典型时段臭氧污染特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2019, **35**(4): 78-84.
- [23] Zhao L, Liu X J, Fan L R, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs during summer typical periods in Shijiazhuang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, **35**(4): 78-84.
- [24] 高东峰, 张远航, 曹永强. 应用 OBM 模型研究广州臭氧的生成过程 [J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(1): 47-51.
- [25] Gao D F, Zhang Y H, Cao Y Q. Process analysis of ozone formation in Guangzhou: application of observation based model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, **20**(1): 47-51.
- [26] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(10): 76-80.
- [27] Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in urban Tianjin in the summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(10): 76-80.
- [28] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [29] 梁昱, 刘禹含, 王红丽, 等. 基于主成分分析的上海春季近地面臭氧污染区域性特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(10): 3807-3815.
- [30] Liang Y, Liu Y H, Wang H L, *et al.* Regional characteristics of

- ground-level ozone in Shanghai based on PCA analysis[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(10): 3807-3815.
- [20] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(4): 407-420.
- 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]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2010, **40**(4): 407-420.
- [21] 付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 等. 鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1085-1092.
- Fu Y M, Yang H G, Lu M Y, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of atmospheric VOCs in Ezhou City[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1085-1092.
- [22] 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.
- [23] 赵秋月, 李春燕, 陈凤, 等. 南通市夏季 VOCs 污染特征与来源研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 148-156.
- Zhao Q Y, Li C Y, Chen F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer in Nantong[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 148-156.
- [24] 陆倩, 唐丽彬, 田静, 等. 承德市臭氧及其前体物浓度变化特征[J]. *沙漠与绿洲气象*, 2018, **12**(6): 77-83.
- Lu Q, Tang L B, Tian J, *et al.* Variation characteristics of ozone and its precursor concentration in Chengde[J]. *Desert and Oasis Meteorology*, 2018, **12**(6): 77-83.
- [25] 王鸣, 项萍, 牛其恺, 等. 南阳市冬春交替期大气 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(6): 2233-2241.
- Wang M, Xiang P, Niu Q K, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs during alternating period between winter and spring in Nanyang City, Henan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(6): 2233-2241.
- [26] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(2): 367-376.
- Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [27] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. *科学通报*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- Jiang M Q, Lu K D, Su R, *et al.* Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [28] Lin W, Xu X, Ge B, *et al.* Gaseous pollutants in Beijing urban area during the heating period 2007-2008: variability, sources, meteorological, and chemical impacts[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(15): 8157-8170.
- [29] Wu W J, Zhao B, Wang S X, *et al.* Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **53**: 224-237.
- [30] Zhang Y J, Tang L L, Wang Z, *et al.* Insights into characteristics, sources, and evolution of submicron aerosols during harvest seasons in the Yangtze River delta region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(3): 1331-1349.
- [31] 吴方堃, 王悦思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 10-16.
- Wu F K, Wang Y S, An J L, *et al.* Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics period[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 10-16.
- [32] 邹巧莉, 孙鑫, 田旭东, 等. 嘉善夏季典型时段大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(4): 91-98.
- Zou Q L, Sun X, Tian X D, *et al.* Ozone formation potential and sources apportionment of atmospheric VOCs during typical periods in Summer of Jiashan[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(4): 91-98.
- [33] 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.
- [34] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [35] 张利慧, 毋振海, 李斌, 等. 北京市城区春季大气挥发性有机物污染特征[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(3): 526-535.
- Zhang L H, Wu Z H, Li B, *et al.* Pollution characterizations of atmospheric volatile organic compounds in spring of Beijing urban area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(3): 526-535.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)