

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PM<sub>2.5</sub>空间异质性和驱动因素的地理探测

王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年3月

第43卷 第3期

Vol.43 No.3

目次

2000~2020年天津PM<sub>2.5</sub>质量浓度演变及驱动因子分析 ..... 蔡子颖, 郝团, 韩素芹, 唐颖潇, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨(1129)

天津市PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染特征及来源分析 ..... 肖致美, 徐虹, 高璟寰, 蔡子颖, 毕温凯, 李鹏, 杨宁, 邓小文, 戴运峰(1140)

基于随机森林模型的武汉市城区大气PM<sub>2.5</sub>来源解析 ..... 张志豪, 陈楠, 祝波, 陶卉婷, 成海容(1151)

华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析 ..... 任秀龙, 胡伟, 吴春苗, 胡偲豪, 高娜娜, 张崇崇, 岳亮, 王金喜, 樊景森, 牛红亚(1159)

“大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征 ..... 吴安南, 黄小娟, 何仁江, 李金建, 叶秋麟, 吴涛, 肖智丹, 刘子锐, 王跃思, 张小玲, 张军科(1170)

郑州市典型污染过程PM<sub>10</sub>中重金属浓度、来源及健康风险评估 ..... 翟诗婷, 王申博, 张栋, 赵孝因, 杨洁茹, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹(1180)

长江经济带PM<sub>2.5</sub>空间异质性和驱动因素的地理探测 ..... 王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦(1190)

长三角地区PM<sub>2.5</sub>浓度对土地利用/覆盖转换的空间异质性响应 ..... 周丽霞, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞, 解雪峰(1201)

“2+26”城市春节和元宵节期间污染特征、气象影响和预报回顾分析 ..... 朱媛媛, 王晓斐, 汪巍, 刀谔, 王帅, 陈善荣(1212)

基于小波变换的山西省PM<sub>2.5</sub>污染特征及影响因素 ..... 张可可, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 段小琳, 尹浩, 王凯, 邓萌杰(1226)

中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估 ..... 赵楠, 卢毅敏(1235)

湖南省臭氧污染基本特征分析及长期趋势变化主控因素识别 ..... 刘妍妍, 杨雷峰, 谢丹平, 泽仁央宗, 黄志烟, 杨俊, 赵鹏, 韩静磊, 贾文超, 袁自冰(1246)

山东半岛近地面O<sub>3</sub>浓度时空变化及潜在源区解析 ..... 李乐, 刘旻霞, 肖仕锐, 王思远, 米佳乐(1256)

COVID-19疫情期间雄安新区VOCs的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析 ..... 刘新军, 王淑娟, 刘程, 范莉茹, 付翠轻, 齐莹, 宿文康(1268)

淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析 ..... 王帅, 王秀艳, 杨文, 王雨燕, 白瑾丰, 程颖(1277)

淄博市夏季城区与背景点VOCs污染特征比较 ..... 秦涛, 徐勃, 王信梧, 李丽明, 杨文, 王晓丽, 耿春梅(1286)

四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单 ..... 钱骏, 韩丽, 陈军辉, 王斌, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波(1296)

餐饮源气相与颗粒相多环芳烃排放特征 ..... 李源速, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭(1307)

堆肥厂不同工作区空气真菌的多样性与群落结构 ..... 于奥园, 邢礼军, 孙兴滨, 仇天雷, 王旭明, 高敏(1315)

城市扬尘污染主要成因与精准治尘思路 ..... 李廷昆, 冯银厂, 毕晓辉, 张裕芬, 吴建会(1323)

黄河干流水质评价与时空变化分析 ..... 刘彦龙, 郑易安(1332)

典型山地城市河流营养元素空间分布特征及影响因素分析:以重庆市清水溪为例 ..... 王超, 叶秋, 贾伯阳, 何文战, 党超军, 黄焱, 杜浪(1346)

三峡库区支流的河-湖两态及其对沉积物不同形态磷含量的影响 ..... 黄伟, 张研, 罗晓佼, 张磊(1356)

派河及其支流溶解性有机质分子组成特征 ..... 詹亚, 尹浩, 冯景伟, 冯艾荣, 胡艳云, 张刘, 郑刘根(1365)

粤港澳大湾区典型潮间带环境多介质中Cd形态空间分布特征及其影响因素 ..... 崔新月, 莫武秋, 廖建波(1375)

骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评估 ..... 龚润强, 赵华璋, 高占欣, 胡冠九, 卜元卿, 张圣虎, 邱惠(1384)

宁夏第三排水沟中抗生素的污染特征与生态风险评估 ..... 李富娟, 高礼, 李凌云, 卜兰香, 陶红, 杨桂钦(1394)

百年来北方湖泊沉积物PAHs的变化特征及其对人类活动的响应 ..... 龚雄虎, 赵中华, 丁琪琪, 张路, 姚书春, 薛滨(1404)

长江流域河流和湖库的浮游细菌群落差异 ..... 胡愈忻, 张静, 黄杰, 段春建, 李天翠, 刘威, 王英才, 胡圣(1414)

河套平原灌溉间隙期乌梁素海水体细菌群落结构特征 ..... 史玉娇, 李文宝, 张博尧, 姚国旺, 史小红(1424)

不同空间尺度的景观结构对袁河浮游细菌群落的影响 ..... 舒旺, 王鹏, 丁明军, 张华, 黄高翔, 聂明华(1434)

鄱阳湖白鹤保护区微塑料表面微生物群落结构特征 ..... 刘淑丽, 简敏菲, 邹龙, 胡启武(1447)

微塑料对变形杆菌生物膜生长发育的影响 ..... 陶辉, 戚怡婷, 于多, 杨兰, 顾颖, 厉彦辉(1455)

乌梁素海低密度微塑料聚合物沉降规律 ..... 刘禹, 史小红, 张生, 郝若男, 孙标, 赵胜男(1463)

老化前后微塑料对富里酸的吸附 ..... 宋亚丽, 俞娅, 郑磊, 汪华, 朱文芳(1472)

天津市滨海河流N<sub>2</sub>O扩散通量及控制因子 ..... 汤梦瑶, 胡晓康, 王洪伟, 王云仓, 常素云, 王松庆, 钟继承(1481)

铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响 ..... 陈鑫童, 郝庆菊, 熊艳芳, 胡剑, 江长胜(1492)

降雨径流污染风险等级识别与优化方法 ..... 齐小天, 张质明, 赵鑫, 胡文翰, 刘迪(1500)

基于贝叶斯网络的给水管网消毒副产物生成因素分析 ..... 江杉杉, 王臻宇, 高权, 杨愿愿, 高方舟, 华佩, 应光国(1512)

聚硫代酰胺修饰活性炭对Au(III)的选择性吸附效果与机制 ..... 赵文金, 张顺, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 曲久辉(1521)

F/M对活性污泥微生物生态网络的影响 ..... 张冰, 孙展朝, 文湘华(1529)

城乡融合区土壤元素地球化学特征与源解析:以天府新区青龙片区为例 ..... 刘书准, 王德伟, 施泽明, 唐亮, 章凤英, 廖程, 李晓雨, 徐文斌(1535)

基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估 ..... 王蕊, 陈楠, 张二喜(1546)

湖南锡矿山周边土壤-农作物系统镉迁移转换特征及污染评价 ..... 张龙, 宋波, 黄凤艳, 肖乃川, 顿梦杰(1558)

生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土土壤中重金属的阻控效应 ..... 杨士, 刘祖文, 龙培, 毕永顺, 林苑, 左华伟(1567)

溶解性有机质强化棉花修复镉污染土壤 ..... 闵涛, 罗彤, 陈丽丽, 茹思博, 李俊华(1577)

铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制 ..... 连斌, 吴骥子, 赵科理, 叶正钱, 袁峰(1584)

不同冬小麦品种镉富集转运及离子组特征差异 ..... 刘畅, 徐应明, 黄青青, 陶雪莹, 王林, 孙均兵, 赵立杰(1596)

镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性 ..... 任超, 任或仲, 王浩, 朱利文, 李竞天, 杜倩倩, 李萍(1606)

嘉陵江滨岸带不同土地利用类型对土壤细菌群落多样性的影响 ..... 刘坤和, 薛玉琴, 竹兰萍, 徐飞, 朱志豪, 张拓, 张富斌(1620)

蚯蚓/钾改性生物炭对As污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响 ..... 苏倩倩, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧, 刘雪, 耿兵, 田云龙, 黄晓雅(1630)

DA-6和EDDS施用对龙葵生长、Cd吸收和土壤细菌群落结构的影响 ..... 罗洋, 孙丽, 刘方, 任军, 郭金梅, 闫修民(1641)

地膜覆盖对农田土壤养分和生态酶计量学特征的影响 ..... 胡志娥, 肖谋良, 王双, 董瑶瑶, 鲁顺保, 陈剑平, 葛体达(1649)

增温和增雨对黄土丘陵区撂荒地土壤呼吸的影响 ..... 王兴, 钟泽坤, 朱玉帆, 王佳懿, 杨改河, 任成杰, 韩新辉(1657)

秸秆还田、地膜覆盖及施肥对冬小麦田N<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>排放的影响 ..... 彭毅, 李惠通, 张少维, 阳婷, 王筱斐, 周春菊, 王林权(1668)

基于Meta分析的不同生产条件下秸秆还田对土壤挥发性的影响 ..... 赵政鑫, 王晓云, 田雅洁, 王锐, 彭青, 蔡焕杰(1678)

施肥对农田土壤抗生素抗性基因影响的整合分析 ..... 冉继伟, 肖琼, 黄敏, 蔡岸冬, 张文菊(1688)

《环境科学》征订启事(1331) 《环境科学》征稿简则(1403) 信息(1462, 1511, 1605)

# 天津市 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特征及来源分析

肖致美<sup>1</sup>, 徐虹<sup>1\*</sup>, 高璟贇<sup>1</sup>, 蔡子颖<sup>2</sup>, 毕温凯<sup>1</sup>, 李鹏<sup>1</sup>, 杨宁<sup>1</sup>, 邓小文<sup>1</sup>, 戢运峰<sup>1\*</sup>

(1. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191; 2. 天津市环境气象中心, 天津 300074)

**摘要:** 为了解天津市 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特征及来源, 基于 2017~2019 年高时间分辨率 PM<sub>2.5</sub>、O<sub>3</sub> 和挥发性有机物(VOCs)在线监测数据, 对复合污染下天津市 VOCs 浓度水平、化学组成及 O<sub>3</sub> 和二次有机气溶胶(SOA)生成潜势来源进行分析。结果表明, 2017~2019 年, 天津市复合污染日为 34 d, 分布在每年的 3~9 月, 年度变化呈现稳中略升趋势; 小时  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  在 75~85  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  时, 小时  $\rho(\text{O}_3)$  存在峰值区(301~326  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )。复合污染下  $\rho(\text{VOCs})$  为 72.59  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 烷烃、芳香烃、烯烃和炔烃质量分数分别为 61.51%、20.38%、11.54% 和 6.57%; VOCs 中浓度较高的前 20 种物种的浓度均上升, 其中乙烷、正丁烷、异丁烷和异戊烷等烷烃类物种质量分数上升, 烯烃和炔烃类质量分数略下降, 芳香烃类中的苯和 1,2,3-三甲苯质量分数略升。复合污染下烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率分别为 19.68%、39.99%、38.08% 和 2.25%, 烷烃、烯烃、芳香烃对 SOA 生成潜势贡献率分别为 7.94%、2.17% 和 89.89%。与非复合污染相比, 复合污染下烷烃和芳香烃对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率分别上升 13.8% 和 4.3%, 对 SOA 生成潜势贡献率分别上升 2.3% 和 0.2%; 烯烃对 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成潜势贡献率分别下降 9.4% 和 15.6%; 炔烃对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率上升 7.7%。复合污染下主要物种中 1-戊烯、正丁烷、甲基环戊烷、异戊烷、1,2,3-三甲苯、丙烷、甲苯、乙炔、邻-二甲苯、乙苯、1-乙基-3-甲基苯和间/对-二甲苯对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率上升, 2-甲基-1,3-丁二烯对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率下降; 苯、1,2,3-三甲苯、甲苯和邻-二甲苯对 SOA 生成潜势贡献率上升。解析结果表明: 复合污染下 O<sub>3</sub> 和 SOA 的生成潜势的来源主要为溶剂使用、机动车排放、石化工业、天然源、LPG、燃烧源、油气挥发和其他源, 各源对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率分别为 21.9%、16.9%、16.7%、12.4%、8.3%、7.7%、2.9% 和 13.2%, 对 SOA 生成潜势贡献率分别为 46.8%、14.4%、7.1%、11.9%、5.9%、6.6%、1.6% 和 5.7%, 溶剂使用源、机动车排放源和石化工业源是 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染的主要来源。

**关键词:** 天津; PM<sub>2.5</sub>; 臭氧(O<sub>3</sub>); 挥发性有机物(VOCs); 臭氧生成潜势(OPF); SOA 生成潜势; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)03-1140-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108164

## Characteristics and Sources of PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> Compound Pollution in Tianjin

XIAO Zhi-mei<sup>1</sup>, XU Hong<sup>1\*</sup>, GAO Jing-yun<sup>1</sup>, CAI Zi-ying<sup>2</sup>, BI Wen-kai<sup>1</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, YANG Ning<sup>1</sup>, DENG Xiao-wen<sup>1</sup>, JI Yun-feng<sup>1\*</sup>

(1. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Environmental Meteorological Center, Tianjin 300074, China)

**Abstract:** The characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> compound pollution were analyzed based on the high-resolution online monitoring data of PM<sub>2.5</sub>, O<sub>3</sub> and volatile organic compounds(VOCs) observed in Tianjin from 2017 to 2019. The results showed that total PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> compound pollution was 34 days, which only appeared between March and September and slightly increased by year. The peak value of  $\rho(\text{O}_3)$  (301-326  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) appeared when  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  ranged from 75  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  to 85  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . During PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> compound pollution, the average  $\rho(\text{VOCs})$  was 72.59  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , and the chemical compositions of VOCs were alkanes, aromatics, alkenes, and alkynes, accounting for 61.51%, 20.38%, 11.54%, and 6.57% of VOCs concentration on average, respectively. The concentration of the top 20 species of VOCs increased, among which the proportion of alkane species such as ethane, n-butane, isobutane, and isopentane increased; the proportion of alkenes and alkynes decreased slightly; and the proportion of benzene and 1,2,3-trimethylbenzene of aromatic hydrocarbons increased slightly. The ozone formation potential (OPF) contribution of alkanes, alkenes, aromatics, and alkynes were 19.68%, 39.99%, 38.08%, and 2.25%, respectively; the contributions of alkanes, alkenes, and aromatics to secondary organic aerosol(SOA) formation potential were 7.94%, 2.17%, and 89.89%, respectively. Compared with that of non-compound pollution, the contribution of alkanes and aromatics to OPF increased 13.8% and 4.3%, and that to SOA formation potential increased 2.3% and 0.2%, respectively. The contribution of alkenes to OPF and SOA formation potential decreased 9.4% and 15.6%, respectively, and the contribution of alkynes to OPF increased 7.7% in compound pollution. The contributions of main species such as 1-pentene, n-butane, methyl cyclopentane, isopentane, 1,2,3-trimethylene, propane, toluene, acetylene, o-xylene, ethylbenzene, m-ethyltoluene, and m/p-xylene to OPF increased, and that of isoprene to OPF decreased. The contribution of benzene, 1,2,3-trimethylbenzene, toluene, and o-xylene to the potential formation of SOA increased during compound pollution. Positive matrix factorization was applied to estimate the contributions of sources to OPF and SOA formation potential in compound pollution, solvent usage, automobile exhaust, petrochemical industrial emission, natural source, liquefied petroleum gas(LPG) evaporation, combustion source, gasoline evaporation, and other industrial process sources were identified as major sources of OPF and SOA formation potential; the contributions of each source to OPF were 21.9%, 16.9%, 16.7%, 12.4%, 8.3%, 7.7%, 2.9%, and 13.2%, respectively, and to SOA formation potentials were 46.8%, 14.4%, 7.1%, 11.9%, 5.9%, 6.6%, 1.6%, and 5.7%, respectively. Solvent usage, automobile exhaust, and petrochemical industrial emissions were main sources for PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> compound pollution.

**Key words:** Tianjin; PM<sub>2.5</sub>; ozone(O<sub>3</sub>); volatile organic compounds(VOCs); ozone formation potential(OPF); SOA formation potential; source apportionment

收稿日期: 2021-08-16; 修订日期: 2021-08-29

基金项目: 中国工程院院地合作项目(2020C0-0002); 天津市细颗粒物和臭氧污染协同防控综合解决方案研究项目(DQGG202102)

作者简介: 肖致美(1972~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 污染协同防控, E-mail: xiaozhimei01@163.com

\* 通信作者, E-mail: xuhong198674@163.com; yf\_2100@163.com

随着《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》深入实施,我国环境空气质量逐年改善,城市 PM<sub>2.5</sub> 平均浓度下降明显,以 PM<sub>2.5</sub> 为首要污染物的超标天数和重污染的天数也明显减少<sup>[1]</sup>,但对污染较重京津冀及周边地区来说,2020 年  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  平均值仍高达  $51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[1]</sup>,是《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)二级标准限值的 1.46 倍. 在 PM<sub>2.5</sub> 浓度改善的同时,城市环境空气 O<sub>3</sub> 浓度逐年上升<sup>[1-8]</sup>,导致区域城市优良天数比例没有出现增加<sup>[8]</sup>,近年来还出现了以 O<sub>3</sub> 为首要污染物的重度污染天气<sup>[1]</sup>,O<sub>3</sub> 已成为继 PM<sub>2.5</sub> 之后影响城市环境空气质量的重要污染物<sup>[1,6-9]</sup>,PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 已成为制约我国城市环境空气质量改善的重要因素.

PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 污染具有典型的季节分布特征<sup>[7,10]</sup>,PM<sub>2.5</sub> 污染主要发生在秋冬季<sup>[11-13]</sup>,O<sub>3</sub> 污染主要发生在春夏季<sup>[6,7,14]</sup>,但对京津冀及周边地区来说,春夏季节依然存在 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度同时超标的复合污染情况<sup>[15]</sup>. PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 污染具有一定的关联性,二者具有共同的前体物氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs),NO<sub>x</sub> 和 VOCs 通过光化学反应产生 O<sub>3</sub><sup>[16]</sup>,我国城市 O<sub>3</sub> 生成主要是受 VOCs 控制<sup>[17,18]</sup>,同时,VOCs 通过大气光氧化过程、成核过程、凝结和气粒分配过程及非均相反应等化学过程生成二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA)<sup>[19,20]</sup>. 有研究表明,SOA 是 PM<sub>2.5</sub> 的重要组成部分,在北京和南京,SOA 在 PM<sub>2.5</sub> 中的质量分数均达 13.1%<sup>[21,22]</sup>,Huang 等<sup>[23]</sup>的研究也表明,北京、上海、广州和西安的 PM<sub>2.5</sub> 来源中,SOA 的贡献率分别为 25.8%、12.2%、18.1% 和 15.5%,VOCs 在 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 复合污染形成过程中具有主导作用<sup>[24]</sup>. 从已有报道可知,当前对于京津冀区域 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 复合污染的研究主要集中在污染物浓度和气象成因以及 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 的相互影响等方面<sup>[25-28]</sup>,对于复合污染特征和来源分析涉及较少.

天津市位于京津冀区域的中北部,是典型工业和港口城市,石油、化工和装备制造等工业发达,拥有国家级石油化工基地,同时机动车保有量高、港口吞吐量大,是京津冀区域大气污染较重的城市之一<sup>[29]</sup>. 近年来天津市 PM<sub>2.5</sub> 浓度逐年下降,但依然高于国家二级标准限值<sup>[30]</sup>,同时 O<sub>3</sub> 浓度逐年上升,2020 年  $\rho(\text{O}_3)$  达  $190 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[30]</sup>,较 2013 年上升 25.8%,是国家二级标准限值 1.19 倍,环境空气质量呈现 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特点. 近年来对天津市的研究主要集中在 PM<sub>2.5</sub> 污染特征、变化趋势与来源

解析<sup>[31-36]</sup>和 O<sub>3</sub> 与 VOCs 污染特征分析<sup>[37-45]</sup>等,缺乏 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特征和来源方面的研究工作. 本研究基于天津市城区高时间分辨率在线观测数据,开展天津市 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特征和来源分析,以期对 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 的协同防治提供依据. 本研究将日均  $\rho(\text{PM}_{2.5}) > 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,同时 O<sub>3</sub> 日最大 8 h 滑动平均值  $[\rho(\text{O}_3-8 \text{ h})] > 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  定义为 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染日,由于发生在每年的 3~9 月,将该时期日均  $\rho(\text{PM}_{2.5}) \leq 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,同时日最大 8 h 滑动平均值  $[\rho(\text{O}_3-8 \text{ h})] \leq 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  定义为非复合污染日.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测场地

天津市 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度数据来源于空气质量监测网络国控评价点,VOCs 监测数据来源于生态环境监测中心超级观测站. 超级观测站周边为居住区和学校,北面 300 m 左右为主要交通线复康路,监测时间为 2017~2019 年,所有监测数据均为标准状态下的监测数据. 监测点位分布见图 1.

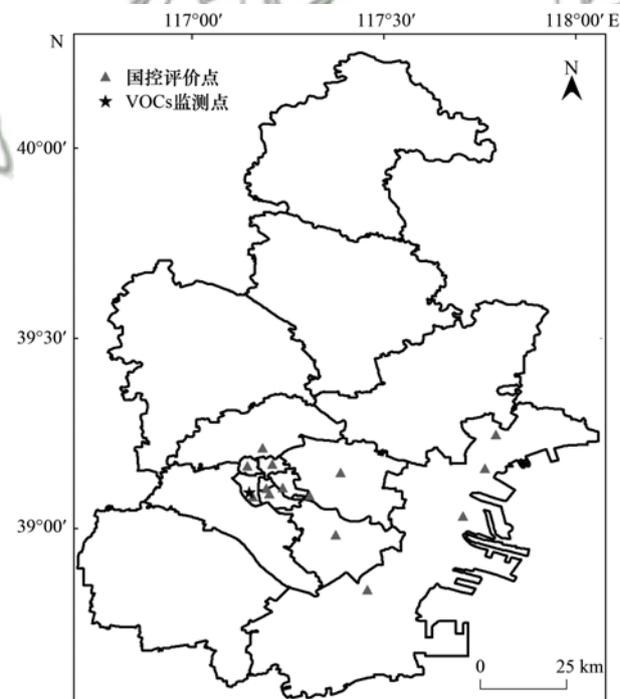


图 1 监测点位分布示意

Fig. 1 Location of the sampling station

### 1.2 采样及分析方法

采用美国 Thermo 公司 TEOM 1405F 监测 PM<sub>2.5</sub>、Thermo 49i 监测 O<sub>3</sub>,时间分辨率为 1 h. PM<sub>2.5</sub> 监测仪器每月更换采样滤膜,对采样流量进行校准,每季度进行压力传感器和温度传感器校验,每半年进行比例系数(K<sub>0</sub>)校验,质量控制均严格按照

《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)要求进行。O<sub>3</sub>监测仪器每天进行自动校准,质量控制均严格按照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)要求进行。

采用美国 PerkinElmer Clarus 公司在线气相色谱分析系统监测环境空气中 VOCs,可监测 56 种光化学评估监测网(PAMS)挥发性有机化合物,包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和乙炔,时间分辨率为 1 h。每日 00:00~01:00 采用摩尔分数为 2 × 10<sup>-9</sup>的 Linde Gas North America LLC 标准气体自动进行单点质控检查,定期开展设备维护和校准,符合《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及监测方法》(HJ 1010-2018)和文献[46]的相关质控要求,保证监测数据准确性和有效性,去除仪器故障或维护等造成的数据缺失,共获得 3~9 月复合污染日和非复合污染日 VOCs 有效监测数据 7252 组(有效数据率为 82.1%)。气象观测数据来自中国气象局天津大气边界层观测站(台站编号为 54517)。

### 1.3 研究方法

#### 1.3.1 O<sub>3</sub>生成潜势计算方法

采用最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)法估算 VOCs 的臭氧生成潜势(ozone formation potentials, OFP)<sup>[47,48]</sup>,计算公式如式(1):

$$\text{OFP}_i = \rho(\text{VOCs}_i) \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中, OFP<sub>i</sub> 为 VOCs 物种 *i* 的 O<sub>3</sub> 生成潜势, μg·m<sup>-3</sup>; ρ(VOCs<sub>i</sub>) 为物种 *i* 的实测浓度, μg·m<sup>-3</sup>; MIR<sub>i</sub> 为在不同 VOC/NO<sub>x</sub> 比值下 VOCs 物种单位浓度增加最大可产生的 O<sub>3</sub> 浓度<sup>[47]</sup>, μg·μg<sup>-1</sup>(以 O<sub>3</sub>/VOCs 计)。OFP 越大表明 VOCs 的 O<sub>3</sub> 生成潜势越大。

#### 1.3.2 SOA生成潜势计算方法

采用气溶胶生成系数(FAC)估算 VOCs 的 SOA 生成潜势。计算公式如式(2):

$$\text{SOA}_i = \frac{\rho(\text{VOCs}_i)}{1 - F_{\text{VOCr}}} \times \text{FAC} \quad (2)$$

式中, SOA<sub>i</sub> 为 VOCs 物种 *i* 对 SOA 的生成潜势, μg·m<sup>-3</sup>; ρ(VOCs<sub>i</sub>) 为物种 *i* 的实测浓度, μg·m<sup>-3</sup>; F<sub>VOCr</sub> 为该物种参与反应的质量分数, %; FAC 为 SOA 生成系数, μg·μg<sup>-1</sup>, 以 SOA/VOCs 计。公式中 FAC 和 F<sub>VOCr</sub> 由烟雾箱实验获得<sup>[49,50]</sup>。

#### 1.3.3 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染来源解析

综合 PMF 模型与 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成潜势对 PM<sub>2.5</sub>-

O<sub>3</sub> 复合污染进行解析。首先利用 PMF 对 VOCs 来源进行解析,确定主要污染源及其贡献<sup>[51,52]</sup>,模型为:

$$\mathbf{X} = \mathbf{G} \times \mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (3)$$

式中,  $\mathbf{X}$  为受体点位样品的各组分质量浓度矩阵,  $\mathbf{G}$  为源贡献矩阵,  $\mathbf{F}$  为源成分谱矩阵,  $\mathbf{E}$  为残差。

基于 VOCs 的物种监测数据和公式(3)得到的因子谱,结合式(1)和(2)计算的各物种的 OFP 和 SOA 生成潜势,计算各源类对 OFP 和 SOA 生成潜势贡献,即:

$$\eta_{\text{OFP}_j} = \frac{\text{OFP}_j}{\sum_{j=1}^n \text{OFP}_j} = \frac{\sum_{i=1}^m F_{ij} \cdot S_i \cdot \text{MIR}_i}{\sum_{j=1}^n \text{OFP}_j} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{SOA}_j} = \frac{\text{SOA}_j}{\sum_{j=1}^n \text{SOA}_j} = \frac{\sum_{i=1}^m F_{ij} \cdot S_i \cdot \frac{\text{FAC}}{1 - F_{\text{VOCr}}}}{\sum_{j=1}^n \text{SOA}_j} \quad (5)$$

式中, *m* 为物种个数, *n* 为源类个数;  $F_{ij}$  为 *j* 类源对 VOCs 物种 *i* 的贡献比, %;  $S_i$  表示 VOCs 物种 *i* 的浓度, μg·m<sup>-3</sup>; OFP<sub>j</sub> 和 SOA<sub>j</sub> 分别表示 *j* 源的 OFP 和 SOA 生成潜势,  $\eta_{\text{OFP}_j}$  和  $\eta_{\text{SOA}_j}$  分别表示 *j* 源对 OFP 和 SOA 生成潜势贡献。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天津市 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染状况

2017~2019 年,天津市共出现 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染日 34 d,分别为 2017 年 10 d、2018 年 10 d 和 2019 年 14 d,稳中略升(图 2)。复合污染日 ρ(PM<sub>2.5</sub>) 平均值呈现下降趋势,由 2017 年的 101 μg·m<sup>-3</sup> 降至 2019 年的 88 μg·m<sup>-3</sup>,下降率为 12.9%; ρ(O<sub>3</sub>-8 h) 平均值呈现上升趋势,由 2017 年的 199 μg·m<sup>-3</sup> 升至 2019 年的 216 μg·m<sup>-3</sup>,上升率为 8.5%。从月度分布上看, PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染日出现在每年的 3~9 月,呈双峰型态,4 月和 9 月出现复合污染日最多,分别为 11 d 和 8 d,主要是因为天津市 5~8 月降水较多, PM<sub>2.5</sub> 浓度较低,日均 ρ(PM<sub>2.5</sub>) 超过 75 μg·m<sup>-3</sup> 的概率低; 4 月和 9 月分别是春初和秋初,降水相对较少,期间温度也利于 O<sub>3</sub> 生成,因此出现 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染日较多。每年复合污染日月分布变化较大,2017 年 9 月最多,2018 年 4 月最多,2019 年分布在 4 月和 9 月。

PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染具有 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 双重危害,从复合污染日 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 小时浓度散点分布看(图 3),小时 ρ(O<sub>3</sub>) > 160 μg·m<sup>-3</sup> 主要发生在小时 ρ(PM<sub>2.5</sub>) 为 45~140 μg·m<sup>-3</sup> 区间,小时 ρ(PM<sub>2.5</sub>) 在 75~85 μg·m<sup>-3</sup> 时,小时 ρ(O<sub>3</sub>) 存在峰值区(301~

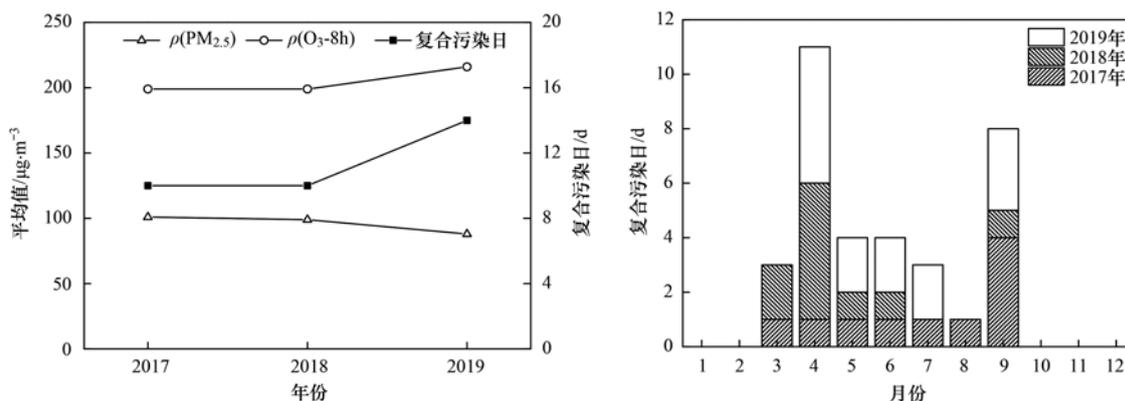


图2 天津市 2017~2019 年复合污染日分布和复合污染下 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub>-8 h 平均值变化趋势

Fig. 2 Variations in compound pollution days and average concentrations of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub>-8 h during compound pollution in Tianjin from 2017 to 2019

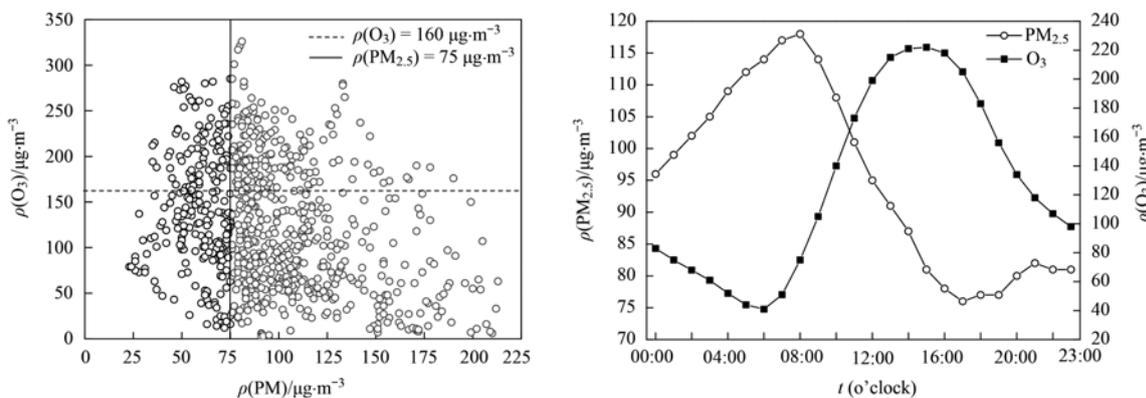


图3 天津市 2017~2019 年复合污染日小时 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度分布及日变化趋势

Fig. 3 Distribution and diurnal variations in PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> concentration during compound pollution in Tianjin from 2017 to 2019

326  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),随着 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 上升,颗粒物的散射和反射作用抑制 O<sub>3</sub> 的光化学反应<sup>[53]</sup>,小时 $\rho(\text{O}_3)$ 出现降低.从复合污染下 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度日变化趋势看,PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度峰值交替出现,小时 $\rho(\text{PM}_{2.5})$  在 00:00~08:00 时较高,与晚间大气扩散条件差和早间交通高峰有关;小时 $\rho(\text{O}_3)$  在 12:00~18:00 时高,与下午太阳辐射强,利于前体物光化学反应生成 O<sub>3</sub> 有关.

## 2.2 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染下气象要素特征

PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染发生的气象条件如图 4 所示.从风向分布上看,复合污染日风向主要以西南-南风为主,在所有风向中占比达 54.3%;整体风速平均值为 1.5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,小时风速平均值范围为 0.1~3.8  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,小时风速平均值低于 2  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  的频率为 76.2%;出现西南风时高空多为暖平流,层结稳定,风速较小,不利于污染物扩散.复合污染日气温整体较高,气温平均值为 24℃,当温度区间为 25~35℃ 时,小时 $\rho(\text{PM}_{2.5}) > 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  且小时 $\rho(\text{O}_3) > 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  出现的频率高;相对湿度平均值为 55%,当相对湿度区间为 40%~60% 时,小时 $\rho(\text{PM}_{2.5}) > 75$

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  且小时 $\rho(\text{O}_3) > 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  出现的频率高.总之,西南风、较低的风速、较高的温度和相对湿度是复合污染发生的主要气象条件.

## 2.3 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染下 VOCs 分布特征

### 2.3.1 VOCs 浓度和主要物种分布

复合污染下 $\rho(\text{VOCs})$ 平均值为 72.59  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\rho(\text{烷烃})$ 、 $\rho(\text{烯烃})$ 、 $\rho(\text{芳香烃})$  和 $\rho(\text{炔烃})$  平均值分别为 44.65、8.38、14.79 和 4.77  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (图 5). 烷烃在 VOCs 中质量分数最高(61.51%),其次是芳香烃和烯烃(20.38% 和 11.54%),炔烃质量分数相对较低(6.57%).与非复合污染情况相比,从浓度值上看, $\rho(\text{VOCs})$  上升了 46.1%,其中烷烃升高幅度最高,为 52.1%,其次是炔烃和芳香烃,分别升高 45.0% 和 44.3%,烯烃上升 23.2%;从质量分数看,复合污染下烷烃上升,其余均略有下降.复合污染情况下,化学活性较稳定的烷烃类物种质量分数上升,活性较高的烯烃类、芳香烃类和炔烃类质量分数下降,可能与复合污染天气下大气光化学反应较强,活性较高的物种反应程度较高有关.

从 VOCs 主要物种分布上看(图 6),与非复合

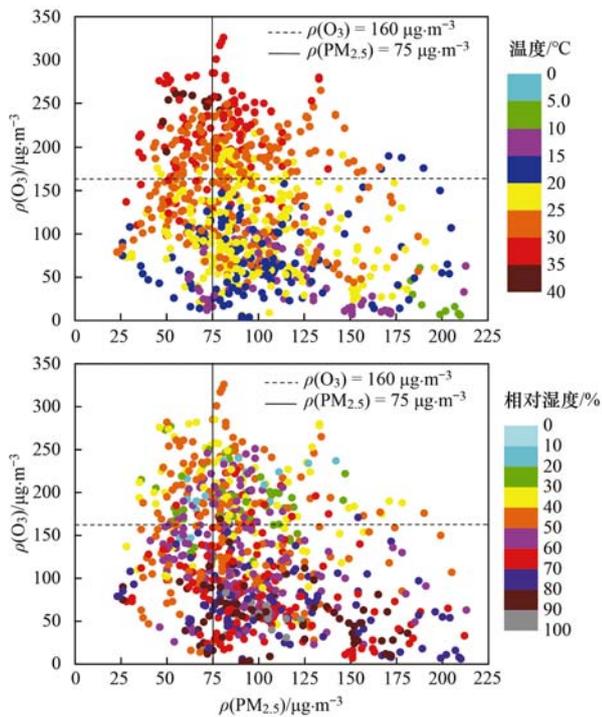
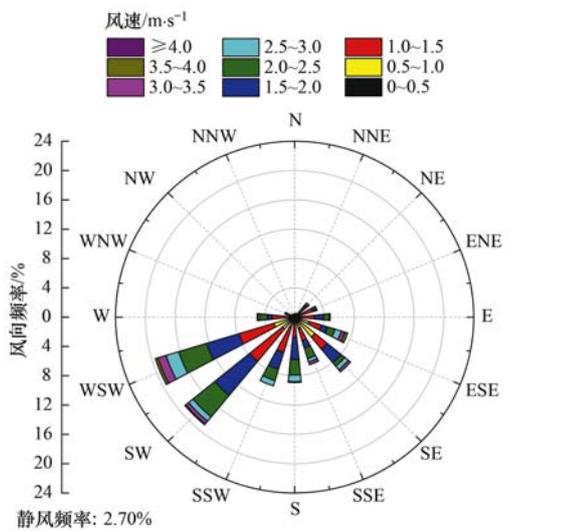


图4 天津市2017~2019年PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染下气象要素特征  
Fig. 4 Meteorological data during PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> compound pollution in Tianjin from 2017 to 2019

污染相比,复合污染下VOCs中浓度较高的前20物种浓度均上升,其中正丁烷和苯升幅最高,分别为81.9%和77.3%,其次是异丁烷、甲基环戊烷、异戊烷、乙烷和正戊烷等烷烃类物种,升幅均在50%以上;间/对-二甲苯、1,2,3-三甲苯、甲苯、乙炔和乙苯升幅在34.9%~49.4%之间;乙烯、顺-2-戊烯、2-甲基-1,3-丁二烯和丙烯等烯烃类升幅在13.3%~31.8%之间.从主要物种质量分数上看,复合污染情况下乙烷、正丁烷、异丁烷和异戊烷等烷烃类物种上升,正丁烷和异丁烷是液化石油气(LPG)的主要成分<sup>[54, 55]</sup>,这些组分浓度上升与气温升高导致挥发性增强有关;烯炔类和炔炔类略下降,与复合污染天气

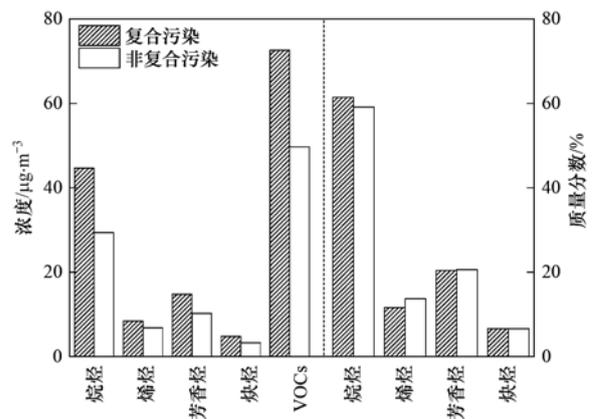


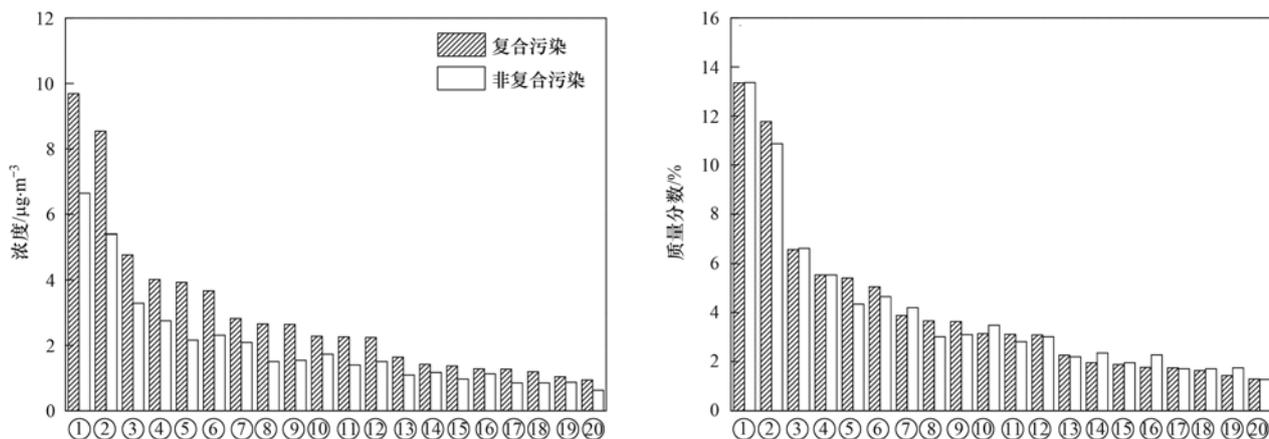
图5 复合污染和非复合污染下VOCs及其物种分布  
Fig. 5 Concentrations and compositions of VOCs in compound pollution and non-compound pollution

下大气光化学反应较强,活性较高的物种反应程度较高有关;芳香烃类中的苯和1,2,3-三甲苯略升,可能与复合污染天气下气温较高,芳香烃作为有机溶剂的主要成分,随气温升高挥发性增强有关<sup>[37]</sup>.

### 2.3.2 主要VOCs物种O<sub>3</sub>和SOA生成潜势

#### 2.3.2.1 O<sub>3</sub>生成潜势

复合污染下,烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的O<sub>3</sub>生成潜势(OFP)分别为39.59、80.44、76.61和4.53 µg·m<sup>-3</sup>(图7),对总OFP的贡献率分别为19.68%、39.99%、38.08%和2.25%,烯烃和芳香烃是OFP的主要贡献者.与非复合污染相比,烷烃、芳香烃和炔烃OFP的贡献率分别上升13.8%、4.3%和7.7%,烯烃OFP的贡献率下降9.4%.从VOCs中主要物种的臭氧生成潜势上看(图8),间/对-二甲苯(10.88%)、乙烯(10.07%)、甲苯(7.85%)、1,2,3-三甲苯(7.54%)、丙烯(7.36%)、顺-2-戊烯(7.26%)、2-甲基-1,3-丁二烯(5.42%)、邻-二甲苯(3.50%)、1-戊烯(2.56%)、1-乙基-3-甲基苯(2.50%)、异戊烷(2.48%)、甲基环戊烷(2.30%)、乙炔(2.25%)、丙烷(2.22%)、正丁烷(2.11%)和乙苯(2.02%)是臭氧生成潜势贡献率较高的16种化合物,占总OFP的78.32%.与非复合污染相比,复合污染下VOCs的臭氧生成潜势上升34.2%,主要化合物中1-戊烯、正丁烷、甲基环戊烷、异戊烷、1,2,3-三甲苯、丙烷、甲苯、乙炔、邻-二甲苯、乙苯、1-乙基-3-甲基苯和间/对-二甲苯对OFP贡献率上升,升幅分别为39.1%、36.1%、20.4%、18.7%、11.4%、9.4%、8.9%、7.7%、6.4%、5.8%、1.2%和0.6%,2-甲基-1,3-丁二烯对OFP贡献率下降10.9%.正丁烷和异丁烷是液化石油气(LPG)的主要成分<sup>[53, 54]</sup>,2-甲基-1,3-丁二烯主要来自天然源的排放<sup>[56]</sup>,甲



①丙烷, ②乙烷, ③乙炔, ④甲苯, ⑤正丁烷, ⑥异戊烷, ⑦间/对-二甲苯, ⑧苯, ⑨异丁烷, ⑩乙烯, ⑪甲基-环戊烷, ⑫正己烷, ⑬正戊烷, ⑭顺-2-戊烯, ⑮乙苯, ⑯丙烯, ⑰1,2,3-三甲苯, ⑱2,3-二甲基丁烷, ⑲2-甲基-1,3-丁二烯, ⑳环己烷

图 6 复合污染和非复合污染下主要 VOCs 物种浓度及质量分数

Fig. 6 Concentration and contributions of major VOCs species in compound pollution and non-compound pollution

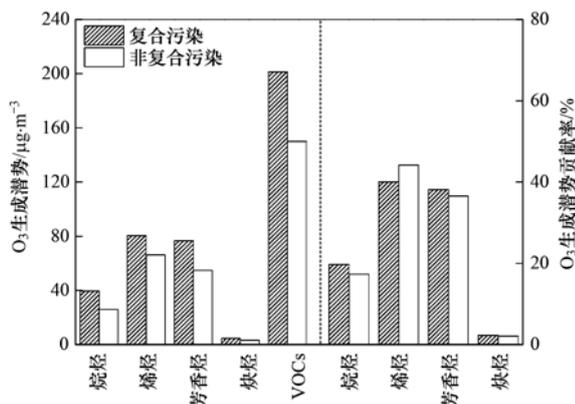


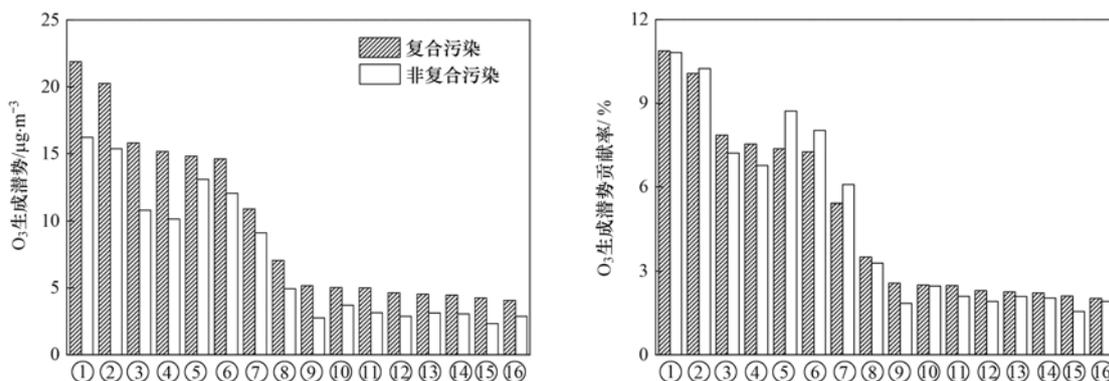
图 7 复合污染和非复合污染下 VOCs 臭氧生成潜势

Fig. 7 Ozone formation potential of VOCs in compound pollution and non-compound pollution

苯、邻-二甲苯、乙苯和间/对-二甲苯是有机溶剂的主要成分,丙烷和芳香烃类也是机动车排放的组成部分<sup>[57,58]</sup>,说明复合污染下液化石油气、有机溶剂和机动车等人为源排放对臭氧生成的影响明显。

### 2.3.2.2 SOA 生成潜势

对 SOA 生成潜势有贡献的主要包括 13 种非芳香烃类物质及 15 种芳香烃类化合物(表 1)。基于式(2)对气溶胶生成系数(FAC)进行估算,结果如下:复合污染下 SOA 生成潜势为 0.96  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,烷烃、烯烃和芳香烃的 SOA 生成潜势分别为 0.08、0.02 和 0.86  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,对 SOA 生成潜势贡献率分别为 7.94%、2.17% 和 89.89%,芳香烃是 SOA 生成潜势主要贡献者,与非复合污染相比,复合污染下烷烃和芳香烃对 SOA 生成潜势贡献率分别上升 2.3% 和 0.2%;烯烃对 SOA 生成潜势贡献率下降 15.6%。从 SOA 生成潜势上看,贡献率较高的物种主要为甲苯(25.73%)、间/对-二甲苯(20.95%)、1,2,3-三甲苯(9.73%)、乙苯(9.08%)、邻-二甲苯(6.56%)、1-乙基-3-甲基苯(6.48%)和苯(6.17%),对 SOA 生成潜势累计贡献率达 84.70%。与非复合污染相比,复合污染下 VOCs 的 SOA 生成潜势上升 41.3%,苯、1,2,3-三甲苯、甲苯



①间/对-二甲苯, ②乙烯, ③甲苯, ④1,2,3-三甲苯, ⑤丙烯, ⑥顺-2-戊烯, ⑦2-甲基-1,3-丁二烯, ⑧邻-二甲苯, ⑨1-戊烯, ⑩1-乙基-3-甲基苯, ⑪异戊烷, ⑫甲基环戊烷, ⑬乙炔, ⑭丙烷, ⑮正丁烷, ⑯乙苯

图 8 主要 VOCs 物种 O<sub>3</sub> 生成潜势及贡献率

Fig. 8 Ozone formation potential of major VOCs species and their contributions in compound pollution and non-compound pollution

表 1 VOCs 物种的 SOA 生成潜势  
Table 1 Formation potential of VOCs to SOA

| VOCs 类别 | 物种          | FAC/%        | $F_{\text{VOC}_i}/\%$ | 浓度平均值<br>$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ |       | SOA 生成潜势 $\times 10^{-2}$<br>$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ |        | SOA 生成潜势贡献率<br>$/\%$ |       |
|---------|-------------|--------------|-----------------------|---|-------|---|--------|----------------------|-------|
|         |             |              |                       | 复合污染                                      | 非复合污染 | 复合污染  | 非复合污染  | 复合污染                 | 非复合污染 |
| 烷烃      | 甲基环戊烷       | 0.17         | 10                    | 2.26                                      | 1.4   | 0.43  | 0.26   | 0.45                 | 0.39  |
|         | 2,2,4-三甲基戊烷 | 0.73         | 16                    | 0.82                                      | 0.69  | 0.71  | 0.60   | 0.74                 | 0.88  |
|         | 正庚烷         | 0.06         | 14                    | 0.84                                      | 0.54  | 0.06  | 0.04   | 0.06                 | 0.06  |
|         | 环己烷         | 0.17         | 14                    | 0.94                                      | 0.63  | 0.19  | 0.12   | 0.19                 | 0.18  |
|         | 甲基环己烷       | 2.7          | 20                    | 0.63                                      | 0.47  | 2.13  | 1.59   | 2.22                 | 2.34  |
|         | 3-甲基庚烷      | 0.5          | 10                    | 0.23                                      | 0.19  | 0.13  | 0.11   | 0.13                 | 0.16  |
|         | 2-甲基庚烷      | 0.5          | 10                    | 0.35                                      | 0.26  | 0.19  | 0.14   | 0.20                 | 0.21  |
|         | 正辛烷         | 0.06         | 17                    | 0.48                                      | 0.38  | 0.03  | 0.03   | 0.04                 | 0.04  |
|         | 正壬烷         | 1.5          | 20                    | 0.14                                      | 0.09  | 0.26  | 0.17   | 0.27                 | 0.25  |
|         | 癸烷          | 2            | 22                    | 0.23                                      | 0.19  | 0.59  | 0.49   | 0.62                 | 0.72  |
|         | 十一烷         | 2.5          | 25                    | 0.32                                      | 0.21  | 1.07  | 0.70   | 1.11                 | 1.03  |
|         | 十二烷         | 3            | 26                    | 0.45                                      | 0.25  | 1.82  | 1.01   | 1.90                 | 1.49  |
|         | 小计          | —            | —                     | 7.69                                      | 5.30  | 7.61  | 5.26   | 7.94                 | 7.76  |
|         | 烯烃          | 2-甲基-1,3-丁二烯 | 2                     | —   | 1.04  | 0.87  | 2.08   | 1.74                 | 2.17  |
| 小计      |             | —            | —                     | 1.04                                      | 0.87  | 2.08  | 1.74   | 2.17                 | 2.57  |
| 芳香烃     | 甲苯          | 5.40         | 12                    | 4.02                                      | 2.75  | 24.67   | 16.88  | 25.73                | 24.88 |
|         | 苯           | 2.00         | 10                    | 2.66                                      | 1.5   | 5.91  | 3.33   | 6.17                 | 4.92  |
|         | 间/对-二甲苯     | 4.70         | 34                    | 2.82                                      | 2.09  | 20.08   | 14.88  | 20.95                | 21.95 |
|         | 邻-二甲苯       | 5.00         | 26                    | 0.93                                      | 0.65  | 6.28  | 4.39   | 6.56                 | 6.48  |
|         | 乙苯          | 5.40         | 15                    | 1.37                                      | 0.97  | 8.70  | 6.16   | 9.08                 | 9.09  |
|         | 1-乙基-2-甲基苯  | 5.60         | 23                    | 0.07                                      | 0.06  | 0.51  | 0.44   | 0.53                 | 0.64  |
|         | 1-乙基-3-甲基苯  | 6.30         | 31                    | 0.68                                      | 0.5   | 6.21  | 4.57   | 6.48                 | 6.73  |
|         | 对乙基甲苯       | 2.50         | 21                    | 0.16                                      | 0.12  | 0.51  | 0.38   | 0.53                 | 0.56  |
|         | 对二乙苯        | 6.30         | 47                    | 0.06                                      | 0.06  | 0.71  | 0.71   | 0.74                 | 1.05  |
|         | 1,3-二乙基苯    | 6.30         | 47                    | 0.06                                      | 0.06  | 0.71  | 0.71   | 0.74                 | 1.05  |
|         | 1,2,3-三甲苯   | 3.60         | 51                    | 1.27                                      | 0.85  | 9.33  | 6.24   | 9.73                 | 9.21  |
|         | 1,2,4-三甲苯   | 2.00         | 58                    | 0.27                                      | 0.22  | 1.29  | 1.05   | 1.34                 | 1.54  |
|         | 1,3,5-三甲苯   | 2.90         | 74                    | 0.08                                      | 0.07  | 0.89  | 0.78   | 0.93                 | 1.15  |
|         | 异丙苯         | 4.00         | 13                    | 0.05                                      | 0.04  | 0.23  | 0.18   | 0.24                 | 0.27  |
|         | 正丙苯         | 1.60         | 12                    | 0.07                                      | 0.06  | 0.13  | 0.11   | 0.13                 | 0.16  |
| 小计      | —           | —            | 14.57                 | 10.00                                     | 86.16 | 60.82   | 89.89  | 89.68                |       |
| 合计      | —           | —            | 23.30                 | 16.17                                     | 95.86 | 67.82   | 100.00 | 100.00               |       |

和邻-二甲苯对 SOA 生成潜势贡献率上升,升幅分别为 25.5%、5.7%、3.4% 和 1.2%,芳香烃主要来自溶剂使用和机动车排放,复合污染下溶剂使用和机动车排放对 SOA 生成潜势的贡献率上升。

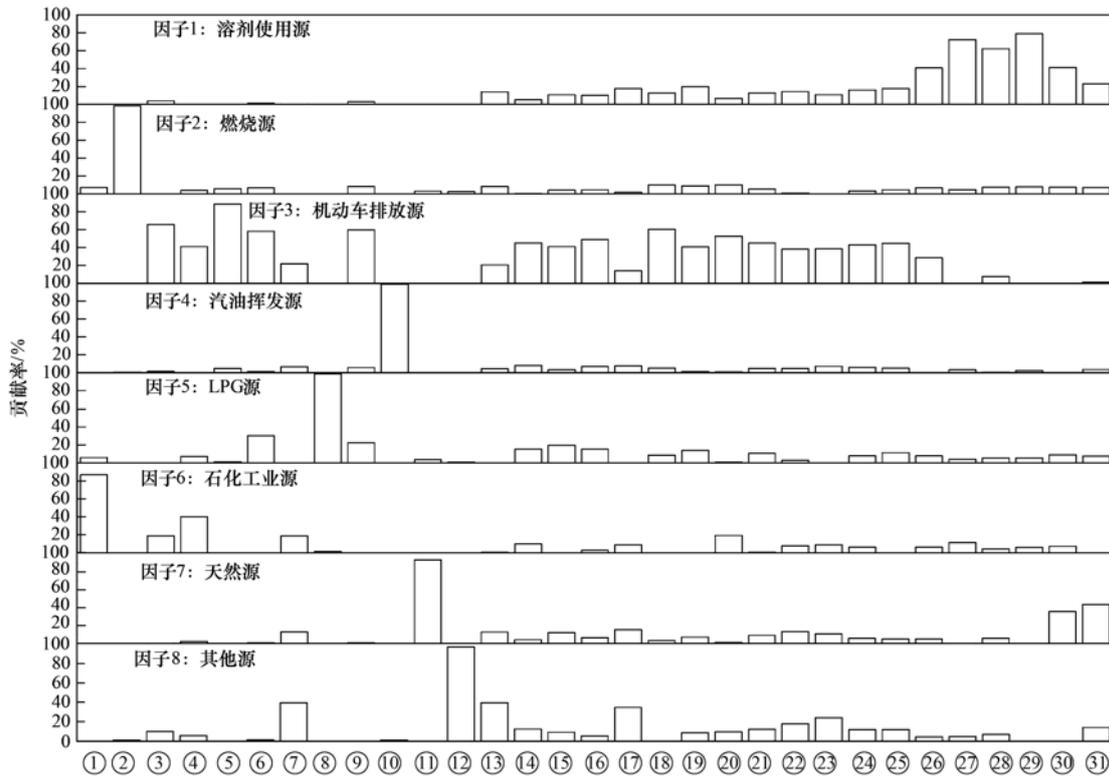
#### 2.4 $\text{PM}_{2.5}\text{-O}_3$ 复合污染来源

利用 PMF 受体模型对 VOCs 进行来源解析,综合考虑 VOCs 物种的浓度水平、示踪作用和实际污染源排放情况,选择样本缺失少、浓度水平高且示踪意义较明确的 31 种物种纳入模型计算.多次运行分析使  $Q$  值收敛且趋向最小,选取 8 个因子时计算结果较为稳定,  $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$  值为 1.09,多数物种观测值与模拟值的拟合相关性  $R^2 > 0.90$ ,能够较好地解释原始数据所包含的源信息。

结合模型解析得到的因子谱图(图 9),因子 1 中邻-二甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、甲苯、甲基环戊烷和甲基环己烷类有机溶剂成分载荷较高,推断因子 1 为溶剂使用源;因子 2 的乙炔占比较高,乙

炔是燃烧源的重要示踪物<sup>[59]</sup>,因子 2 代表燃烧源;因子 3 低碳烷烃贡献率较高且含有少量苯系物,低碳类烷烃化合物是机动车尾气排放的主要组分<sup>[57]</sup>,芳香烃类组分比例较高也是我国油品的主要特点<sup>[58]</sup>,判定因子 3 为机动车排放源;因子 4 正戊烷贡献率高,戊烷是汽油挥发的重要示踪物<sup>[60]</sup>,因子 4 代表汽油挥发源;因子 5 正丁烷贡献较高,丁烷是 LPG 的主要成分<sup>[54,55]</sup>,因子 5 表示 LPG 源;因子 6 乙烯和丙烯贡献较大,二者是石油化工行业的重要基础化工原料和产品,判定因子 6 为石化工业源;因子 7 中 2-甲基-1,3-丁二烯载荷最高,2-甲基-1,3-丁二烯是天然源排放的标志物种<sup>[56]</sup>,因子 7 判定为天然源;因子 8 中载荷较高的为顺-2-戊烯,可能受其他工艺过程源影响。

在 VOC 因子谱的基础上,结合各物种  $\text{O}_3$  和 SOA 生成潜势,计算各源类对  $\text{O}_3$  和 SOA 生成潜势的贡献率(图 10)。从解析结果看,复合污染下  $\text{O}_3$  和



①乙烯, ②乙炔, ③乙烷, ④丙烯, ⑤丙烷, ⑥异丁烷, ⑦正丁烯, ⑧正丁烷, ⑨异戊烷, ⑩正戊烷, ⑪2-甲基-1,3-丁二烯, ⑫顺-2-戊烯, ⑬2,2-二甲基丁烷, ⑭环戊烷, ⑮2,3-二甲基丁烷, ⑯2-甲基戊烷, ⑰1-己烯, ⑱正己烷, ⑲甲基环戊烷, ⑳苯, ㉑环己烷, ㉒2-甲基己烷, ㉓2,2,4-三甲基戊烷, ㉔正庚烷, ㉕甲基环己烷, ㉖甲苯, ㉗间/对-二甲苯, ㉘乙苯, ㉙邻-二甲苯, ㉚1-乙基-3-甲基苯, ㉛1,2,3-三甲苯

图9 天津市 VOCs 源成分谱  
Fig. 9 Source profiles of VOCs in Tianjin

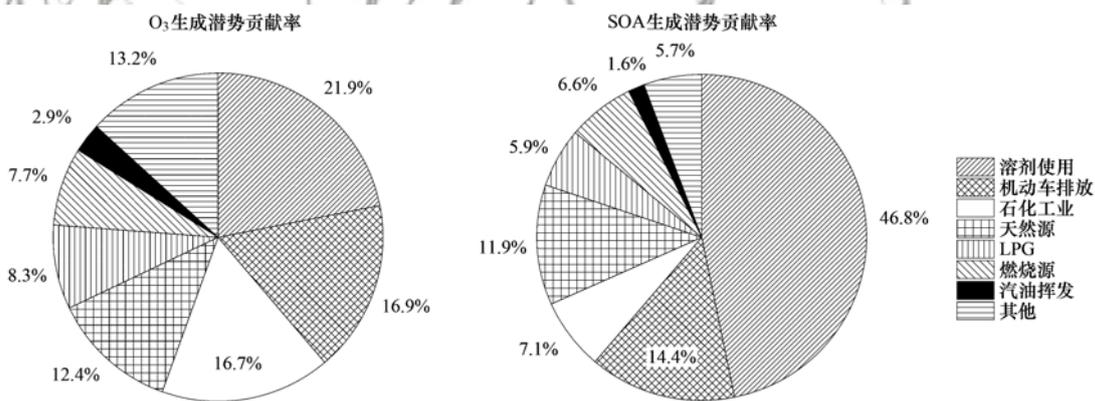


图10 复合污染下 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成潜势贡献率

Fig. 10 Source contributions of ozone and SOA formation potential in compound pollution

SOA 生成潜势来源主要为溶剂使用、机动车排放、石化工业、天然源、LPG、燃烧源、汽油挥发和其他源,各源类对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率分别为 21.9%、16.9%、16.7%、12.4%、8.3%、7.7%、2.9% 和 13.2%,对 SOA 生成潜势贡献率分别为 46.8%、14.4%、7.1%、11.9%、5.9%、6.6%、1.6% 和 5.7%,除天然源外,溶剂使用、机动车排放和石化工业是复合污染下 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成潜势的主要来源.与非复合污染相比,复合污染下溶剂使用、机动车排放、LPG、燃烧源和汽油挥发源等

源类对 O<sub>3</sub> 生成潜势贡献率略升,分别由非复合污染下 21.2%、16.4%、7.4%、7.3% 和 2.7% 升至 21.9%、16.9%、8.3%、7.7% 和 2.9%;复合污染下机动车排放和石化工业对 SOA 生成潜势贡献率略升,分别由非复合污染下 13.6% 和 7.0% 升至 14.4% 和 7.1%,溶剂使用对 SOA 生成潜势贡献率略降,由非复合污染下 47.5% 降至 46.8%.综合 O<sub>3</sub> 和 SOA 生成潜势来源解析结果,溶剂使用源、机动车排放源和石化工业源是 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染的主要来源,尤其是溶剂使用源和机动车排

放源应作为重中之重。

### 3 结论

(1) 2017~2019年,天津市PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染日34d,稳中略升,4月和9月复合污染日最多。小时ρ(O<sub>3</sub>)峰值(301~326 μg·m<sup>-3</sup>)出现在小时ρ(PM<sub>2.5</sub>)在75~85 μg·m<sup>-3</sup>区间,日变化呈现PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>浓度峰值交替出现的特点。复合污染日风向以西南风-南风为主,当温度区间为25~35℃、相对湿度区间为40%~60%时,小时ρ(PM<sub>2.5</sub>)>75 μg·m<sup>-3</sup>且小时ρ(O<sub>3</sub>)>160 μg·m<sup>-3</sup>出现的频率高。

(2) 复合污染下ρ(VOCs)平均值为72.59 μg·m<sup>-3</sup>,VOCs中烷烃、芳香烃、烯烃和炔烃质量分数分别为61.51%、20.38%、11.54%和6.57%。复合污染下VOCs中浓度较高的前20种物种浓度均上升,乙烷、正丁烷、异丁烷和异戊烷等烷烃类物种质量分数上升,烯烃类和炔烃类质量分数略下降,芳香烃类中的苯和1,2,3-三甲苯质量分数略升。

(3) 复合污染下,烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃对OFP的贡献率分别为19.68%、39.99%、38.08%和2.25%,烷烃、烯烃、芳香烃对SOA生成潜势的贡献率分别为7.94%、2.17%和89.89%。与非复合污染相比,复合污染下烷烃和芳香烃对O<sub>3</sub>生成潜势贡献率分别上升13.8%和4.3%,对SOA生成潜势贡献率分别上升2.3%和0.2%;烯烃对O<sub>3</sub>和SOA生成潜势贡献率分别下降9.4%和15.6%;炔烃对O<sub>3</sub>生成潜势贡献率上升7.7%。复合污染下主要物种中1-戊烯、正丁烷、甲基环戊烷、异戊烷、1,2,3-三甲苯、丙烷、甲苯、乙炔、邻二甲苯、乙苯、1-乙基-3-甲基苯和间/对-二甲苯对OFP贡献率上升;2-甲基-1,3-丁二烯对OFP贡献率下降;苯、1,2,3-三甲苯、甲苯和邻二甲苯对SOA生成潜势贡献率上升。

(4) 复合污染下O<sub>3</sub>和SOA的生成潜势来源主要为溶剂使用、机动车排放、石化工业、天然源、LPG、燃烧源、油气挥发和其他源,各源类对O<sub>3</sub>生成潜势贡献率分别为21.9%、16.9%、16.7%、12.4%、8.3%、7.7%、2.9%和13.2%,对SOA生成潜势贡献率分别为46.8%、14.4%、7.1%、11.9%、5.9%、6.6%、1.6%和5.7%,溶剂使用、机动车排放和石化工业是天津市PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>复合污染的主要来源。

#### 参考文献:

[1] 中国环境监测总站. 2013-2016 中国环境状况公报, 2017-2020 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/zghjzkgb/>, 2021-07-04.

[2] Lyu X P, Wang N, Guo H, *et al.* Causes of a continuous

summertime O<sub>3</sub> pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(5): 3025-3042.

- [3] Qu Y W, Wang T J, Cai Y F, *et al.* Influence of atmospheric particulate matter on ozone in Nanjing, China; observational study and mechanistic analysis [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2018, **35**(11): 1381-1395.
- [4] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China; a case study from radical chemistry to O<sub>3</sub>-VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 775-786.
- [5] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 106-114.
- Yu Y J, Meng X Y, Wang Z, *et al.* Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, during 2013-2018 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 106-114.
- [6] 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.
- [7] 王玫, 郑有飞, 柳艳菊, 等. 京津冀臭氧变化特征及与气象要素的关系[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(7): 2689-2698.
- Wang M, Zheng Y F, Liu Y J, *et al.* Characteristics of ozone and its relationship with meteorological factors in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(7): 2689-2698.
- [8] 孟晓艳, 李婧妍, 解淑艳, 等. 2017-2019年中国337个城市及重点区域臭氧污染状况分析[J]. *中国环境监测*, 2021, **37**(3): 9-17.
- Meng X Y, Li J Y, Xie S Y, *et al.* Analysis of ozone pollution in 337 cities and key regions of China in 2017-2019 [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, **37**(3): 9-17.
- [9] Cleaner air for China [J]. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(7), doi: 10.1038/s41561-019-0406-7.
- [10] Jia M W, Zhao T L, Cheng X H, *et al.* Inverse relations of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(3), doi: 10.3390/atmos8030059.
- [11] 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 等. 2020年天津市两次重污染天气污染特征分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- Xiao Z M, Xu H, Cai Z Y, *et al.* Characterization of two heavy pollution episodes in Tianjin in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- [12] 周静博, 段菁春, 王建国, 等. 2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 39-49.
- Zhou J B, Duan J C, Wang J G, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> during heavy pollution in Shijiazhuang City around New Year's Day 2019 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 39-49.
- [13] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014年10月北京市4次典型空气重污染过程成因分析[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(2): 163-170.
- Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, *et al.* Analysis about the characteristics and formation mechanisms of serious pollution events in October 2014 in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(2): 163-170.
- [14] 齐冰, 牛彧文, 杜荣光, 等. 杭州市近地面大气臭氧浓度变化特征分析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(2): 443-451.
- Qi B, Niu Y W, Du R G, *et al.* Characteristics of surface ozone

- concentration in urban site of Hangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(2): 443-451.
- [15] 李红, 彭良, 毕方, 等. 我国 PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> and ozone in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- [16] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 272-273.
- [17] Jin X M, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the ozone monitoring instrument[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(14): 7229-7246.
- [18] 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.
- [19] 谢绍东, 田晓雪. 挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制[J]. *化学进展*, 2010, **22**(4): 727-733.  
Xie S D, Tian X X. Formation mechanism of secondary organic aerosols from the reaction of volatile and semi-volatile compounds [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, **22**(4): 727-733.
- [20] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of secondary organic aerosol formation potential in china derived from speciated anthropogenic volatile organic compound emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(15): 8146-8156.
- [21] Zhang J W, An J L, Qu Y, *et al.* Impacts of potential HONO sources on the concentrations of oxidants and secondary organic aerosols in the Beijing-Tianjin-Hebei Region of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 836-852.
- [22] 卫菲菲, 刘昊, 陆晓波, 等. 南京市大气细颗粒物二次组分的时空变化特征[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(8): 2866-2876.  
Wei F F, Liu H, Lu X B, *et al.* Temporal and spatial characteristics of secondary components of PM<sub>2.5</sub> in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(8): 2866-2876.
- [23] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [24] 冯凝, 唐梦雪, 李孟林, 等. 深圳市城区 VOCs 对 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 耦合生成影响研究[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(1): 11-17.  
Feng N, Tang M X, Li M L, *et al.* Research on the influence of VOCs on the coupling generation of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(1): 11-17.
- [25] 王占山, 张大伟, 李云婷, 等. 北京市夏季不同 O<sub>3</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 污染状况研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 807-815.  
Wang Z S, Zhang D W, Li Y T, *et al.* Different air pollution situations of O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> during summer in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 807-815.
- [26] 李婷婷, 尉鹏, 程水源, 等. 北京一次近地面 O<sub>3</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 复合污染过程分析[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(5): 1979-1985.  
Li T T, Wei P, Cheng S Y, *et al.* Analysis of a near earth surface O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> pollution in combination with its contaminating process in Beijing [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(5): 1979-1985.
- [27] 唐斌雁. 京津冀地区近地层臭氧和颗粒物污染相互影响研究[D]. 成都: 成都信息工程大学, 2018. 10-19.
- [28] 赵淑婷, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸市 PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> 复合污染特征及相互影响研究[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(6): 2250-2261.  
Zhao S T, Wang L T, Qi M Y, *et al.* Study on the characteristics and mutual influence of PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub> complex pollution in Handan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(6): 2250-2261.
- [29] 中国环境监测总站. 2018-2019 年全国城市空气质量报告 [EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/kqzlkbg>, 2021-07-20.
- [30] 天津市生态环境局. 2020 年天津市生态环境状况公报 [EB/OL]. [http://sthj.tj.gov.cn/YWGWZ7406/HJZL9827/HJZKGB866/TJSLNHJZKGB6653/202109/t20210902\\_5577540.html](http://sthj.tj.gov.cn/YWGWZ7406/HJZL9827/HJZKGB866/TJSLNHJZKGB6653/202109/t20210902_5577540.html), 2021-07-20.
- [31] 肖致美, 徐虹, 李立伟, 等. 基于在线观测的天津市 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4355-4363.  
Xiao Z M, Xu H, Li L W, *et al.* Characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> based on the online observation in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4355-4363.
- [32] 魏欣, 毕晓辉, 董海燕, 等. 天津市夏季灰霾与非灰霾天气下颗粒物污染特征与来源解析[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(11): 1193-1200.  
Wei X, Bi X H, Dong H Y, *et al.* Characteristics and sources of particulate matter during hazy and non-hazy episodes in Tianjin City in summer [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(11): 1193-1200.
- [33] 肖致美, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 天津市大气颗粒物污染特征与来源构成变化[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(3): 246-252.  
Xiao Z M, Bi X H, Feng Y C, *et al.* Variations of characteristics and sources of ambient particulate matter pollution in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(3): 246-252.
- [34] 元洁, 刘保双, 程渊, 等. 2017 年 1 月天津市区 PM<sub>2.5</sub> 化学组分特征及高时间分辨率来源解析研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 1090-1101.  
Yuan J, Liu B S, Cheng Y, *et al.* Study on characteristics of PM<sub>2.5</sub> and chemical components and source apportionment of high temporal resolution in January 2017 in Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 1090-1101.
- [35] Liu B S, Yang J M, Yuan J, *et al.* Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **185**: 22-31.
- [36] Xu H, Xiao Z M, Chen K, *et al.* Spatial and temporal distribution, chemical characteristics, and sources of ambient particulate matter in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 280-293.
- [37] 王文美, 高璟贻, 肖致美, 等. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3585-3594.  
Wang W M, Gao J Y, Xiao Z M, *et al.* Characteristics and sources of VOCs at different ozone concentration levels in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3585-3594.
- [38] 关玉春, 肖致美, 陈魁, 等. 天津市臭氧污染特征与影响因素分析[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(4): 40-49.  
Guan Y C, Xiao Z M, Chen K, *et al.* Characteristics of ozone pollution and its influencing factors in Tianjin [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(4): 40-49.
- [39] 李源, 孔君, 徐虹, 等. 天津市臭氧污染特征及来源解析研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(6): 647-651.  
Li Y, Kong J, Xu H, *et al.* Analysis of ozone pollution

- characteristic in Tianjin and its source apportionment [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, **41**(6): 647-651.
- [40] 高璟赞, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 55-64.  
Gao J Y, Xiao Z M, Xu H, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 55-64.
- [41] 高璟赞, 唐邈, 陈魁, 等. 天津市不同功能区大气挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. *环境污染与防治*, 2016, **38**(5): 43-47.  
Gao J Y, Tang M, Chen K, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in different function areas, Tianjin [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, **38**(5): 43-47.
- [42] 董海燕, 朱玲, 边玮璐, 等. 天津市滨海新区夏季挥发性有机物的污染特征分析[J]. *环境污染与防治*, 2016, **38**(5): 77-81.  
Dong H Y, Zhu L, Bian W L, *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in the summer of Binhai New Area, Tianjin [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, **38**(5): 77-81.
- [43] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4513-4518.  
Zhai Z X, Zou K H, Li W F, *et al.* Pollution characterization of volatile organic compounds in ambient air of Tianjin downtown [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4513-4518.
- [44] 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(10): 1085-1091.  
Zhang X M, Chai F H, Yue T T, *et al.* Photochemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Wuqing, Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(10): 1085-1091.
- [45] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(10): 76-80.  
Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in Urban Tianjin in the summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(10): 76-80.
- [46] 中国环境监测总站. 国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)[EB/OL]. [http://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/202001/t20200101\\_756415.shtml](http://www.cnemc.cn/gzdt/wjtz/202001/t20200101_756415.shtml), 2021-07-20.
- [47] Zeinali M, McConnell L L, Hapeman C J, *et al.* Volatile organic compounds in pesticide formulations: methods to estimate ozone formation potential [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(14): 2404-2412.
- [48] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [49] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*(1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [50] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [51] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **37**(1): 23-35.
- [52] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA Positive Matrix Factorization(PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [53] 赖安琪, 陈晓阳, 刘一鸣, 等. 珠江三角洲 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 复合污染过程的数值模拟[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(11): 4022-4031.  
Lai A Q, Chen X Y, Liu Y M, *et al.* Numerical simulation of a complex pollution episode with high concentrations of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> over the Pearl River Delta region, China [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(11): 4022-4031.
- [54] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [55] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 502-510.  
Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 502-510.
- [56] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [57] 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 等. 晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4042-4050.  
Yang F, Yan Y L, Ge Y F, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in winter in Jincheng [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4042-4050.
- [58] Jorquera H, Rappenglück B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(25): 4243-4263.
- [59] 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.
- [60] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, *et al.* Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in south China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3281-3288.

## CONTENTS

|  |  |        |
|--|--|--------|
| Analysis of Change and Driving Factors of PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in Tianjin from 2000 to 2020  | CAI Zi-ying, HAO Jian, HAN Su-qin, <i>et al.</i>           | (1129) |
| Characteristics and Sources of PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> Compound Pollution in Tianjin   | XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i>         | (1140) |
| Source Analysis of Ambient PM <sub>2.5</sub> in Wuhan City Based on Random Forest Model  | ZHANG Zhi-hao, CHEN Nan, ZHU Bo, <i>et al.</i>             | (1151) |
| Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Aerosols in the Surrounding District of a Heavily Polluted City in the Southern Part of North China  | REN Xiu-long, HU Wei, WU Chun-miao, <i>et al.</i>          | (1159) |
| Characteristics of Water-soluble Ions in an Autumn Haze Process in the Southern Sichuan Urban Agglomeration After the Implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan | WU An-nan, HUANG Xiao-juan, HE Ren-jiang, <i>et al.</i>    | (1170) |
| Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM <sub>1</sub> Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou  | ZHAI Shi-ting, WANG Shen-bo, ZHANG Dong, <i>et al.</i>     | (1180) |
| Geographical Detection of Spatial Heterogeneity and Drivers of PM <sub>2.5</sub> in the Yangtze River Economic Belt  | WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i>           | (1190) |
| Spatial Heterogeneity of PM <sub>2.5</sub> Concentration in Response to Land Use/Cover Conversion in the Yangtze River Delta Region  | ZHOU Li-xia, WU Tao, JIANG Guo-jun, <i>et al.</i>          | (1201) |
| Analysis of Pollution Characteristics, Meteorological Impact, and Forecast Retrospective During the Spring Festival and the Lantern Festival in "2 + 26" Cities                                  | ZHU Yuan-yuan, WANG Xiao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i>      | (1212) |
| Pollution Characteristics and Influencing Factors of PM <sub>2.5</sub> in Shanxi Province Based on Wavelet Transform   | ZHANG Ke-ke, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i>       | (1226) |
| Estimation of Surface Ozone Concentration and Health Impact Assessment in China  | ZHAO Nan, LU Yi-min  | (1235) |
| Analysis of Ozone Pollution Spatio-temporal Evolution Characteristics and Identification of Its Long-term Variation Driving Factor over Hunan Province   | LIU Yan-yan, YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, <i>et al.</i>    | (1246) |
| Temporal and Spatial Variation in O <sub>3</sub> Concentration Near the Surface of Shandong Peninsula and Analysis of Potential Source Areas   | LI Le, LIU Min-xia, XIAO Shi-ni, <i>et al.</i>             | (1256) |
| Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of VOCs During the COVID-19 Epidemic in Xiong'an  | LIU Xin-jun, WANG Shu-juan, LIU Cheng, <i>et al.</i>       | (1268) |
| Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City   | WANG Shuai, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i>          | (1277) |
| Comparison of VOCs Pollution Characteristics Between an Urban Site and a Background Site in Summer in Zibo   | QIN Tao, XU Bo, WANG Xin-wu, <i>et al.</i>                 | (1286) |
| Emission Characteristics and Inventory of Volatile Organic Compounds from Cooking in Sichuan Province  | QIAN Jun, HAN Li, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>              | (1296) |
| Emission Characteristics of Gas-and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooking   | LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>        | (1307) |
| Diversity and Community Structure of Airborne Fungi in Different Working Areas of Composting Plants  | YU Ao-yuan, XING Li-jun, SUN Xing-bin, <i>et al.</i>       | (1315) |
| Main Problems and Refined Solutions of Urban Fugitive Dust Pollution in China  | LI Ting-kun, FENG Yin-chang, BI Xiao-hui, <i>et al.</i>    | (1323) |
| Water Quality Assessment and Spatial-temporal Variation Analysis in Yellow River Basin   | LIU Yan-long, ZHENG Yi-an                                  | (1332) |
| Spatial Distribution and Influential Factors of Nutrients in Rivers of a Typical Mountainous City: A Case Study of the Qingshuixi River in Chongqing   | WANG Chao, YE Qiu, JIA Bo-yang, <i>et al.</i>              | (1346) |
| River-Lake States in the Tributary of the Three Gorges Reservoir Area and Their Effects on the Phosphorus Content of Different Forms in the Sediment   | HUANG Wei, ZHANG Xing, LUO Xiao-jiao, <i>et al.</i>        | (1356) |
| Molecular Signatures of Dissolved Organic Matter in the Paihe River and Its Tributaries  | ZHAN Ya, YIN Hao, FENG Jing-wei, <i>et al.</i>             | (1365) |
| Multiphase Spatial Distribution Characteristics of Cd Morphology in Typical Intertidal Zones in the Guanglong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area and Its Influencing Factors                       | CUI Xin-yue, MO Wu-qiu, LIAO Jian-bo                       | (1375) |
| Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in the Surface Water of Luoma Lake and Its Main Inflow Rivers  | GONG Run-qiang, ZHAO Hua-jin, GAO Zhan-qi, <i>et al.</i>   | (1384) |
| Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Third Drain of Ningxia  | LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i>             | (1394) |
| Historical Changes and Responses to Human Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments from Northern China During the Past 100 Years   | GONG Xiong-hu, ZHAO Zhong-hua, DING Qi-qi, <i>et al.</i>   | (1404) |
| Characteristics of Bacterioplankton Community Between River and Lake/Reservoir in the Yangtze River Basin  | HU Yu-xin, ZHANG Jing, HUANG Jie, <i>et al.</i>            | (1414) |
| Characteristics of Bacterial Community Structure in Wuliangs Lake During an Irrigation Interval in Hetao Plain   | SHI Yu-jiao, LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i>       | (1424) |
| Effects of Landscape Structures on Bacterioplankton Communities at Multi-spatial Scales in the Yuanhe River  | SHU Wang, WANG Peng, DING Ming-jun, <i>et al.</i>          | (1434) |
| Microbial Community Structure on Microplastic Surface in the <i>Grus leucogeranus</i> Reserve of Poyang Lake   | LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZOU Long, <i>et al.</i>          | (1447) |
| Influence of Microplastics on the Development of <i>Proteus</i> Biofilm  | TAO Hui, QI Yi-ting, YU Duo, <i>et al.</i>                 | (1455) |
| Deposition Law of Low-Density Microplastics Aggregation in Wuliangs Lake   | LIU Yu, SHI Xiao-hong, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>          | (1463) |
| Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics  | SONG Ya-li, YU Ya, ZHENG Lei, <i>et al.</i>                | (1472) |
| Diffusive Fluxes and Controls of N <sub>2</sub> O from Coastal Rivers in Tianjin City  | TANG Meng-yao, HU Xiao-kang, WANG Hong-wei, <i>et al.</i>  | (1481) |
| Effects of Hematite and Biochar Addition on Wastewater Treatment Efficiency, Greenhouse Gas Emission, and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetland                             | CHEN Xin-tong, HAO Qing-ju, XIONG Yan-fang, <i>et al.</i>  | (1492) |
| Identification and Optimization Method of Rainfall-Runoff Pollution Risk Level   | QI Xiao-tian, ZHANG Zhi-ming, ZHAO Xin, <i>et al.</i>      | (1500) |
| Factor Analysis of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water Distribution Systems Through the Bayesian Network  | JIANG Shan-shan, WANG Zhen-yu, GAO Quan, <i>et al.</i>     | (1512) |
| Selective Adsorption of Au(III) by Activated Carbon Supported Polthioamides and Adsorption Mechanism   | ZHAO Wen-jin, ZHANG Shen, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i>     | (1521) |
| Impacts of F/M Ratio on Microbial Networks in Activated Sludge   | ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, WEN Xiang-hua                  | (1529) |
| Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Soil Elements in an Urban-rural Integration Area: A Case Study in the Qinglong Area of Tianfu New District                               | LIU Shu-huai, WANG De-wei, SHI Ze-ming, <i>et al.</i>      | (1535) |
| Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas   | WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi                            | (1546) |
| Characteristics of Antimony Migration and Transformation and Pollution Evaluation in a Soil-Crop System Around a Tin Mine in Hunan Province  | ZHANG Long, SONG Bo, HUANG Feng-yan, <i>et al.</i>         | (1558) |
| Effect of Controlling Heavy Metals in Soil of Rare Earth Mining Area by Biochar Supported Graphene Oxide   | YANG Shi, LIU Zu-wen, LONG Bei, <i>et al.</i>              | (1567) |
| Enhanced Remediation of Cd Contaminated Soil by Cotton with DOM  | MIN Tao, LUO Tong, CHEN Li-li, <i>et al.</i>               | (1577) |
| Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(II) and As(III)   | LIAN Bin, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i>              | (1584) |
| Variations in Cadmium Accumulation and Transport and Ionic Traits Among Different Winter Wheat Varieties   | LIU Chang, XU Ying-ming, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i>    | (1596) |
| Cadmium Accumulation Characteristics of Different Heat Varieties Under Cadmium Stress  | REN Chao, REN Yu-zhong, WANG Hao, <i>et al.</i>            | (1606) |
| Effect of Different Land Use Types on the Diversity of Soil Bacterial Community in the Coastal Zone of Jialing River   | LIU Kun-he, XUE Yu-qin, ZHU Lan-ping, <i>et al.</i>        | (1620) |
| Effects of Earthworms/Biochar on Bacterial Diversity and Community in As-contaminated Red Soil   | SU Qian-qian, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> | (1630) |
| Effects of DA-6 and EDDS on Growth and Cd Uptake by <i>Solanum nigrum</i> L. and on the Soil Bacterial Community Structure   | LUO Yang, SUN Li, LIU Fang, <i>et al.</i>                  | (1641) |
| Effects of Plastic Mulch Film on Soil Nutrients and Ecological Enzyme Stoichiometry in Farmland  | HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, WANG Shuang, <i>et al.</i>       | (1649) |
| Effects of Warming and Increased Precipitation on Soil Respiration of Abandoned Grassland in the Loess-Hilly Regions   | WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>         | (1657) |
| Effect of Film Mulching, Straw Retention, and Nitrogen Fertilization on the N <sub>2</sub> O and N <sub>2</sub> Emission in a Winter Wheat Field   | PENG Yi, LI Hui-tong, ZHANG Shao-wei, <i>et al.</i>        | (1668) |
| Effects of Straw Returning on Soil Ammonia Volatilization Under Different Production Conditions Based on Meta-analysis   | ZHAO Zheng-xin, WANG Xiao-yun, TIAN Ya-jie, <i>et al.</i>  | (1678) |
| Impacts of Fertilization on Soil Antibiotic Resistance Genes Across Croplands: A Meta-Analysis   | RAN Ji-wei, XIAO Qiong, HUANG Min, <i>et al.</i>           | (1688) |