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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}-O₃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_{2.5}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PM₁₀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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}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O₃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N₂O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, 孙展翔, 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, 孙灼兵, 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N₂O和N₂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)

淄博市城区臭氧超标期间的 VOCs 污染特征与来源解析

王帅¹, 王秀艳^{1*}, 杨文², 王雨燕¹, 白瑾丰¹, 程颖¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 近年来,我国城市的臭氧(O₃)污染问题日益突出.挥发性有机物(VOCs)是O₃生成的重要前体物,因此,了解VOCs主要特征以及来源对控制O₃污染具有重要意义.于2019年5~9月在淄博市开展了在线VOCs观测,共计监测56个物种.观测期间,O₃超标率为67.8%, ρ (VOCs)平均值为140.71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,O₃超标日的VOCs浓度为非超标日的1.04倍.从VOCs组分结构上看,浓度从高到低依次为:芳香烃>烷烃>烯烃>炔烃.其中1,3,5-三甲苯、邻-乙基甲苯、1-丁烯和正己烷为超标日和非超标日排放较高的物种.臭氧生成潜势(OPF)中芳香烃和烯烃贡献较大.由PMF源解析结果得出,该城区VOCs来源主要包括机动车源、固定燃烧源、溶剂使用源、工艺过程源和天然植物源,其中机动车源为该城区最主要的VOCs来源.此外,O₃超标日的机动车源占比为32.3%,固定燃烧源占比为24.2%,相比于非超标日分别升高了3.3%和6.9%;而溶剂使用源和工艺过程源占比却相比于非超标日都降低了5.1%.

关键词:挥发性有机物(VOCs);臭氧(O₃);污染特征;臭氧生成潜势(OPF);PMF源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)03-1277-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106197

Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City

WANG Shuai¹, WANG Xiu-yan^{1*}, YANG Wen², WANG Yu-yan¹, BAI Jin-feng¹, CHENG Ying¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In recent years, ozone pollution has been growing increasingly serious in the urban areas of China. Volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of O₃ formation, which is of great significance to studying the main characteristics and sources of VOCs for controlling O₃ pollution. In this study, we conducted online VOCs observation in Zibo City from May to September in 2019, monitoring 56 species in total. During the observation, the over-standard rate of ozone was up to 67.8%, the average of ρ (VOCs) was 140.71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the concentration of VOCs in the ozone over standard days was 1.04 times that on the non-standard days. The rank of VOC classes was aromatic hydrocarbons > alkanes > alkenes > alkynes. Among them, 1,3,5-tritoluene, *o*-ethyltoluene, 1-butene, and *n*-hexane achieved high emission in the exceeding O₃ and non-exceeding days. Aromatic hydrocarbon and alkenes contributed more to the potential of ozone formation. According to the PMF source analysis results, VOCs sources in the urban area mainly included motor vehicle sources, fixed combustion sources, solvent sources, process sources, and natural plant sources, among which motor vehicle sources were the most important source of VOCs in the urban area. In addition, motor vehicle sources accounted for 32.3%, and fixed combustion sources accounted for 24.2% on days when ozone exceeded the standard, which increased by 3.3% and 6.9%, respectively, compared with those on days when ozone did not exceed the standard. However, the proportion of solvent sources and process sources decreased by 5.1% when ozone exceeded the standard compared with that on a non-standard day.

Key words: volatile organic compounds(VOCs); ozone (O₃); pollution characteristics; ozone formation potential (OPF); PMF source apportionment

近年来我国政府颁布和实施了多项大气污染防治政策,我国环境颗粒物浓度呈现持续下降的趋势,而O₃污染超标天数和占比在各大城市群中不断增加,逐渐取代颗粒物成为城市中的首要污染物^[1,2]. 2012年我国将O₃小时标准和8h标准纳入环境空气质量标准^[3],自此全国开展大范围的O₃监测工作.根据中国生态环境状况公报显示,2013~2019年O₃平均浓度升高了6.1%,PM_{2.5}和PM₁₀平均浓度分别下降了50.0%和46.6%^[4].由此看出随着颗粒物排放浓度逐渐受到管控,O₃污染情况日益严重.近地面O₃是大气中的二次污染物^[5,6],主要来源于挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和NO_x的光化学反应^[7-9],其变化趋势受其前体物与气象条件的共同影响^[10-12].O₃在大气中的存在会对人类和动植物产生一定的破坏作用^[13,14],控制O₃污

染已经成为目前研究的热点.此外,有研究表明O₃生成对VOCs的敏感性会随着PM_{2.5}浓度的下降而增强^[15],因此深入开展VOCs相关研究,对于改善O₃污染现状、实现O₃和PM_{2.5}污染协同控制具有重要意义.

目前,国内外学者对环境空气中VOCs的研究主要集中在组分特征、化学反应活性与机制和来源解析等方面.例如,张博韬等^[16]对北京市市区大气VOCs的组分特征进行研究得出,烷烃占比最高,之后依次是含氧VOCs,烯烃、芳香烃、卤代烃和乙炔

收稿日期: 2021-06-23; 修订日期: 2021-08-17

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0107-20); 淄博市空气质量调控综合决策支撑体系服务项目

作者简介: 王帅(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制,E-mail: 15822210652@163.com

* 通信作者, E-mail: wangxy@nankai.edu.cn

等物质. 姚青等^[17]对天津市夏季郊区 VOCs 对 O₃ 生成的影响研究得出, 烷烃浓度虽然在 VOCs 排放中占比相对较高, 但其化学活性不强, OFP 较低; 烯烃和芳香烃由于其活性较强, 其 OFP 较大. 有学者的研究表明我国 VOCs 和 OFP 的空间分布受到土地利用结构的影响^[18], 其中工业区对于其空间分布的影响大于城区和郊区, 而且不同土地利用结构下的主要 VOCs 影响物种也有所不同. 不同地区污染源谱的建立是对其进行溯源解析的重要基石, 我国目前已开展不同城市的 VOCs 各类源源谱的研究工作, 并在移动源^[19]、工业源^[20]和溶剂使用源^[21]方面已经建立较为完备的数据库. 目前, VOCs 源解析方面广泛应用的模型是 PMF (positive matrix factorization) 受体模型, 牛月圆等^[22]的研究利用其对阳泉市区夏季 VOCs 进行来源解析得出该市区 VOCs 来源分别为燃煤源、机动车排放源、汽油挥发源、工业排放源、植物排放源和溶剂使用源. 李一丹等^[23]的研究对郑州市某城区冬季 VOCs 进行来源解析得出, 该市区 VOCs 主要来源于机动车排放、工业排放、燃烧源、溶剂使用和液化石油气 (LPG) 使用, 且不同霾污染事件中来源贡献差异明显. 总结以上研究结果发现, 目前的 VOCs 来源解析对不同 O₃ 污染情况下 VOCs 污染特征及来源变化鲜见报道, 为进一步提高我国的环境空气质量, 开展 O₃ 超标日和非超标日的 VOCs 污染状况研究具有重要意义.

淄博市作为《大气重污染成因与治理攻关项目》“2+26”城市中重点城市之一, 依据 2019 年生态环境公报, 淄博市环境空气质量排名位于 168 个地级以上城市的 161 位^[4]. 自 2017 年以来, 淄博市 O₃ 浓度逐年上升, 2017~2019 年 $\rho(O_3)$ 分别为 193、201 和 204 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 2020 年 $\rho(O_3)$ 有所下降, 其值为 188 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 尽管如此, 淄博市 O₃ 污染情况仍然较为严峻. 因此, 本研究于 2019 年 5~9 月开展了淄博市 O₃ 超标日和非超标日的 VOCs 观测, 研究 VOCs 排放特征与来源差异, 以期控制该城市 O₃ 防治情况提供依据.

1 材料与方 法

1.1 监测点位

本次观测时间为 2019 年 5 月 1 日至 9 月 30 日, 观测点位为淄博主城区 4 个站点 (北郊、永安、房镇和东孙), 其分布情况如图 1 所示. 由于 4 个站点地理位置较为接近, 均位于淄博市主城区, 并通过皮尔森相关性分析得到 4 个站点具有相关性 ($P < 0.05$), 因此将其合并为一个区域代表城区环境的

实际污染特征. 本次观测的主要对象为 O₃、NO_x、CO、PM_{2.5} 和 VOCs 等污染物以及气象参数.

图 1 采样点位分布示意

Fig. 1 Distribution map of sampling sites

1.2 监测方法

本研究的 4 个站点均采用 Thermo-5900 型 VOCs 在线分析仪采集大气中的 VOCs, 时间分辨率为 1 h, 其中设备取样 30 min, 样品进行分析 30 min. 检测物种为美国 EPA 光化学评价监测站规定的 PAMs 56 种 VOCs, 包含 29 种烷烃、10 种烯烃、乙炔和 16 种芳香烃这 4 类. 本研究所有的气象数据通过淄博市气象局的环境自动监测监控系统获取, 连续在线观测时间为 2019 年 5~9 月.

1.3 质量控制与保证

本研究在监测过程中严格执行质量保证和质量控制, 主要包括: ①每周对仪器进行日常维护并使用标准气体进行单点校准标样, 检测出的数值应相差 20% 以内; ②每月使用 5 点校准曲线定量 VOCs 浓度, 保证线性相关系数高于 0.99, 线性响应关系明显; ③定期通过远程登录在线监测仪器平台, 检查仪器运行分析情况; ④安排专人对在线仪器分析结束后得到的每个样品谱图进行核对, 根据各物质在标准谱图中的出峰顺序及保留时间, 对所得的样品谱图的峰窗漂移情况进行检查和修正, 对显示错误的文件和基线严重漂移的谱图进行剔除, 正常的谱图经手工校准后, 导出数据并进行整合, 保证数据的

准确性. 其中间-二甲苯和对-二甲苯由于在色谱柱上难以分开, 本研究中作为一种混合物表示.

1.4 研究方法

大气中的各类 VOCs 的反应活性是指其生成臭氧潜势的大小^[10], 目前常用的 OFP 评估方法包括: 最大反应增量活性法^[24]、羟基消耗速率法^[25]和等效丙烯浓度法^[26], 本研究采用 Carter^[24]修正的 MIR 系数对 VOCs 的臭氧生成潜势进行评估, 计算公式如下:

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

式中, OFP 为某一 VOCs 物种的臭氧生成潜势, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{VOCs}_i]$ 为该 VOCs 物种的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; MIR 为最大增量反应活性系数.

本研究选用正定矩阵因子分解模型 (PMF) 方法进行 VOCs 来源解析. PMF 方法是由芬兰赫尔辛基大学的 Paatero 等^[27]于 1993 年开发的一种用于源解析的受体模型, 其将受体成分谱矩阵拆分成两个矩阵, 并对其进行非负约束, 使其物理意义得到解释. 同时使用不确定度赋予数据相应的权重, 降低部分数据对源解析结果的影响. 本研究数据分析采用美国环境保护署的 EPA PMF 5.0 版本^[28]. 基本算法如下式所示:

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \cdot \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij}$$

式中, $\mathbf{x}_{ij}$ 为 i 样品中 j 物质的浓度; p 为因子个数, 即源的个数; $\mathbf{g}_{ik}$ 为因子谱, 即表示在第 k 个因子 (源) 中 i 样品的相对贡献量; $\mathbf{f}_{kj}$ 为源贡献, 即在 k 因子成分谱中 j 物质的含量; $\mathbf{e}_{ij}$ 为 PMF 计算过程中 i 样品 j 物质的残差. 矩阵 $\mathbf{g}$ 和 $\mathbf{f}$ 中的元素都是正值, 即都是非负限制的, 为得到最优的因子解析结果, 模型定义了一个目标函数 Q , 当 Q 取最小值时的矩阵 $\mathbf{g}$ 和 $\mathbf{f}$ 就是最终解析结果, 其公式如下:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{\mathbf{e}_{ij}}{\mathbf{u}_{ij}} \right)^2$$

式中, n 为物种数量, m 为样本数量, $\mathbf{u}_{ij}$ 为人为定义的第 j 个样品中第 i 个化学组分的标准偏差或不确定度. 模型通过最小二乘法进行迭代运算, 不断分解原始矩阵 $\mathbf{x}$, 最终收敛, 计算得到正值的矩阵 $\mathbf{g}$ 和 $\mathbf{f}$. 在使用 PMF 5.0 模型解析时, 缺失数据均剔除, 低于检出限的不确定度替换为 5/6 倍检出限, 浓度高于检出限的物质其不确定度计算方法如下:

$$\text{Unc} = [(\text{Error Fraction} \times \text{Concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2]^{1/2}$$

式中, Unc 为物种不确定度, Error Fraction 为误差系数, Concentration 为污染物浓度, MDL 为物种检出限.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染水平

本研究观测期间的气象参数与污染物浓度的时间序列如图 2 所示, 数据缺失的时间以空白断开. 整个监测期间, 城区 ρ (总 VOCs) 平均值为 $140.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{O}_3)$ 平均值为 $101.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{NO}_2)$ 平均值为 $42.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 气温平均值为 25.72°C , 湿度平均值为 63.91% . 由于本次监测涉及多个站点, 为使研究结果更具有普遍意义, 本文选取各观测站点天气情况相同的时期进行 O_3 超标日和非超标日的相关研究. 依据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012), $\rho(\text{O}_3_{1\text{h}})$ 限值为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\rho(\text{O}_3_{8\text{h}})$ 限值为 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 将监测期间划分为 O_3 超标日和非超标日. 其中 5 月 O_3 超标日为 14 d, 非超标日为 14 d; 6 月超标日为 25 d, 非超标日为 1 d; 7 月超标日为 18 d, 非超标日为 3 d; 8 月超标日为 8 d, 非超标日为 9 d; 9 月超标日为 17 d, 非超标日为 12 d, 该区域 5~9 月 O_3 共计超标 82 d, O_3 超标率为 67.8% .

表 1 是 O_3 超标日和非超标日各污染物浓度与气象参数的统计数据. 结果显示 O_3 超标日中 O_3 的平均浓度高于非超标日 $\rho(\text{O}_3)$ 平均值 $53.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其约为非超标日 O_3 浓度的 1.76 倍; 此外, O_3 前体物 VOCs 在本研究选取的超标日浓度高于非超标日 $5.51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其约为非超标日 VOCs 浓度的 1.04 倍. 这一方面由于 O_3 超标日的温度高, 光化学反应强度增大, 导致生成的 O_3 浓度升高; 另一方面, 紫外辐射在水汽作用下会因为消光机制而发生衰减, 进而降低光化学反应的情况, 而且低相对湿度不利于 O_3 干沉降作用的发生, 减弱了 O_3 的湿清除作用, 即低湿条件促进了 O_3 超标情况的发生^[29]. 此外, 各类 VOCs 浓度水平在 O_3 超标日和非超标日均表现为: 芳香烃 > 烷烃 > 烯烃 > 炔烃, 而且超标日的

表 1 O_3 超标日和非超标日污染物浓度及气象参数¹⁾

Table 1 Pollutant concentration and meteorological parameters in ozone-exceeding days and non-exceeding days

项目	超标日	非超标日
ρ (烷烃)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	51.90	51.55
ρ (烯烃)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	30.62	28.90
ρ (炔烃)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.50	0.74
ρ (芳香烃)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	57.15	53.47
ρ (VOCs)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	140.17	134.66
$\rho(\text{NO}_2)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	45.04	42.33
$\rho(\text{O}_3)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	123.44	70.07
气温/ $^\circ\text{C}$	27.02	23.13
湿度/%	59.44	63.67

1) 数据为平均值

图2 观测期间气象参数及污染物浓度时间序列

Fig. 2 Time series diagram of meteorological parameters and pollutant concentration during observation period

芳香烃浓度较非超标日浓度明显上升,促进了光化学反应的发生,造成了 O_3 污染。

O_3 超标日和非超标日 VOCs 浓度以及 OFP 排在前 15 位的组分如表 2 所示。超标日和非超标日 VOCs 浓度排名前 15 的物种基本一致,其占超标日和非超标日总浓度的 66.3% 和 61.8%,即这 15 个物种在不同的 O_3 水平下对城区内 VOCs 浓度的贡献较大。其中,1,3,5-三甲苯、邻-乙基甲苯、1-丁烯和正己烷为超标日和非超标日排放较高的物种,这 4 种物种对 VOCs 的贡献情况在超标日均高于非超标日,主要与该地区的溶剂使用源或机动车的排放有关^[30]。超标日和非超标日中 2-甲基戊烷、顺-2-丁烯和反-2-戊烯含量均较高,有研究表明其与燃烧有关^[31],本研究其来源主要是由于城区附近车流量较大。

有研究表明苯/甲苯 (B/T) 比值可用来初步指示 VOCs 来源,当 B/T > 1 时主要受燃煤影响^[31, 32],此次观测中超标日和非超标日 B/T 分别为 1.36 和 1.27,说明超标日燃煤影响要高于非超标日。异丁烷或正丁烷可能来源于液化石油气 (LPG) 和汽油,其比值可用来判断这两个物种的主要来源^[33]。本次观测期间异丁烷与正丁烷的比值在超标日和非超标日分别为 1.78 和 1.39,与油气挥发有关。异戊烷与正戊烷的比值在超标日和非超标日分别为 3.65 和 2.68,均远高于其在 LPG 的比值(0.8 ~ 0.9)及在汽

油挥发比值(1.5 ~ 3.0),且非常接近机动车尾气的比值(2.2 ~ 3.8),因此这两个物种在本研究与机动车尾气排放有关^[34],而且超标日的机动车排放要高于非超标日,由此机动车排放也是造成 O_3 超标的一个重要原因。

本次观测期间 O_3 超标日的 OFP 为 $674.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于非超标日 $29.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中芳香烃贡献最高,在超标日达到 $343.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,非超标日达到 $319.68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。烯烃的贡献也较高,其在超标日 OFP 贡献了 $271.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,非超标日贡献了 $264.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这两类物种在超标日和非超标日共计贡献了 $614.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $584.42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占总 OFP 的 91.1% 和 90.6%,因此这两大类物种是 OFP 的主要贡献者。尽管烷烃浓度很高,但是由于反应活性较低,所以其对 OFP 的贡献在超标日和非超标日仅为 $59.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $60.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。依据表 2 中 OFP 贡献排在前 15 位的物种,烯烃主要以 $C_2 \sim C_5$ 为主,芳香烃以 $C_6 \sim C_9$ 为主,1,3,5-三甲苯、1-丁烯和邻-乙基甲苯为 O_3 超标日和非超标日 OFP 贡献前 3 的物种。此外,超标日和非超标日 OFP 贡献在前 15 的物种浓度百分比只占到 50.0% 和 45.2%,但是 OFP 贡献量却均超过了 80.0%,因此除了控制高浓度的 VOCs 外,对 O_3 潜在生成贡献较大的高活性物种也应重点关注。

表 2 O₃ 超标日和非超标日浓度最高的前 15 种 VOCs 组分及其 OFP 值

Table 2 Top 15 kinds of VOCs with the highest concentration and their OFP on ozone-exceeding days and non-exceeding days

O ₃ 超标日				O ₃ 非超标日			
物种	$\rho(\text{VOCs})$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	物种	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	物种	$\rho(\text{VOCs})$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	物种	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
1,3,5-三甲苯	14.16	1,3,5-三甲苯	143.02	1,3,5-三甲苯	12.13	1,3,5-三甲苯	122.51
邻-乙基甲苯	11.23	1-丁烯	81.15	邻-乙基甲苯	9.42	1-丁烯	73.87
1-丁烯	9.12	邻-乙基甲苯	80.84	1-丁烯	8.30	邻-乙基甲苯	67.81
正己烷	8.67	顺-2-丁烯	64.07	正己烷	7.26	反-2-戊烯	57.43
顺-2-丁烯	6.41	反-2-戊烯	52.76	反-2-戊烯	6.53	顺-2-丁烯	50.35
苯	6.38	1-戊烯	22.21	苯	5.33	1-戊烯	24.81
反-2-戊烯	6.00	反-2-丁烯	17.01	顺-2-丁烯	5.04	反-2-丁烯	18.22
甲苯	4.67	对-二乙苯	15.69	苯乙烯	4.79	对-乙基甲苯	16.50
正丙苯	4.51	1,2,4-三甲苯	15.51	2-甲基戊烷	4.74	1,2,4-三甲苯	14.33
2-甲基戊烷	4.38	对-乙基甲苯	14.02	甲苯	4.19	1,2,3-三甲苯	13.80
环己烷	4.27	1,2,3-三甲苯	13.76	1-戊烯	4.00	对-二乙苯	12.88
异戊烷	3.87	甲苯	12.61	正丙苯	3.89	甲苯	11.31
苯乙烯	3.83	丙烯	10.15	异戊烷	3.82	顺-2-戊烯	11.27
1-戊烯	3.58	顺-2-戊烯	9.50	环己烷	3.62	间-乙基甲苯	10.97
异丁烷	3.32	正丙苯	9.46	异丁烷	3.14	邻-二甲苯	10.87

2.2 日变化趋势

O₃、NO₂、温度、湿度和典型 VOCs 日变化特征如图 3 所示。O₃ 日变化情况呈现出“中午高, 夜间低”的单峰趋势, 而 NO₂ 与苯和甲苯等部分典型 VOCs 物种呈现出“两峰一谷”的双峰趋势。VOCs 和 NO₂ 从 06:00 左右的早高峰起浓度开始明显上升,

在 08:00 左右达到第一个峰值, 随后由于边界层提升和光化学反应的发生被消耗掉^[35], 浓度开始下降; 与此同时, 随着光化学反应的进行 O₃ 浓度开始升高, 并在 14:00 左右达到一天的峰值。VOCs 和 NO₂ 在 16:00 时左右达到 1 d 的谷值, 此时, 由于晚高峰开始, 车流量增大, 太阳辐射减低, 温度下降, 湿

图 3 O₃ 超标日和非超标日 O₃、NO₂、温度、湿度与典型 VOCs 日变化特征

Fig. 3 Diurnal variation in O₃, NO₂, temperature, humidity, and typical VOCs on the days when O₃ exceeded the standard and the days when it was not exceeded

度增高导致光化学反应减弱^[36],浓度再次上升,在23:00左右达到第二个峰值.此时, O_3 浓度随着光化学反应情况降低而下降,同时,机动车排放的 NO_x 会与 O_3 发生滴定作用产生消耗^[36], O_3 浓度快速下降,到了夜间维持在较低水平.

O_3 超标日异戊烷、苯和甲苯的浓度高于非超标日,而丙烷、乙烯和乙炔的浓度低于非超标日,各污染物均在清晨出现了快速积累,为 O_3 日间生成提供了条件.异戊二烯主要来源于植物排放,其排放情况与温度有关^[37],整体呈现出单峰状态的日变化趋势,且 O_3 超标日和非超标日的排放浓度接近.从整体上看,甲苯在夜间保持相对较高的浓度水平,说明夜间可能存在局地排放源. O_3 超标日和非超标日甲

苯/苯(T/B)在凌晨排放明显升高说明溶剂源夜间排放有所增强^[36].

2.3 VOCs 源解析

为研究淄博市主城区 O_3 污染的主要来源,本研究采用PMF 5.0对观测期间的VOCs进行来源解析.源解析因子数通过 Q_{true} 和 $Q_{theoretical}$ 的比值来判断^[38], $Q_{true}/Q_{theoretical}$ 在因子数为5时出现突变,且模型多次运行的结果稳定,因此最终选择5个来源因子对该区域进行源解析分析.源解析结果中各因子的VOCs浓度与贡献率如图4所示.

因子1中主要贡献物质为苯系物,包括间-乙基甲苯、苯乙烯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、1,3,5-三甲苯和邻-二甲苯等,苯系物是有机溶剂的主要成

(a) 因子1-溶剂使用源, (b) 因子2-工艺过程源, (c) 因子3-固定燃烧源, (d) 因子4-机动车源, (e) 因子5-天然植物源; 1. 乙烷, 2. 丙烷, 3. 异丁烷, 4. 正丁烷, 5. 异戊烷, 6. 正戊烷, 7. 2,2-二甲基丁烷, 8. 2,3-二甲基丁烷, 9. 2-甲基戊烷, 10. 环戊烷, 11. 3-甲基戊烷, 12. 正己烷, 13. 2,4-二甲基戊烷, 14. 甲基环戊烷, 15. 2-甲基己烷, 16. 2,3-二甲基戊烷, 17. 环己烷, 18. 3-甲基己烷, 19. 2,2,4-三甲基戊烷, 20. 正庚烷, 21. 甲基环己烷, 22. 2,3,4-三甲基戊烷, 23. 2-甲基庚烷, 24. 3-甲基庚烷, 25. 正辛烷, 26. 正壬烷, 27. 正癸烷, 28. 正十一烷, 29. 正十二烷, 30. 乙烯, 31. 丙烯, 32. 1-丁烯, 33. 反-2-丁烯, 34. 顺-2-丁烯, 35. 1-戊烯, 36. 反-2-戊烯, 37. 顺-2-戊烯, 38. 1-己烯, 39. 乙炔, 40. 异戊二烯, 41. 苯, 42. 甲苯, 43. 乙苯, 44. 间/对-二甲苯, 45. 邻-二甲苯, 46. 苯乙烯, 47. 异丙苯, 48. 正丙苯, 49. 间-乙基甲苯, 50. 对-乙基甲苯, 51. 1,3,5-三甲苯, 52. 邻-乙基甲苯, 53. 1,2,4-三甲苯, 54. 1,2,3-三甲苯, 55. 对-二乙苯

图4 各因子中VOCs物种浓度及贡献率

Fig. 4 VOCs species concentration and contribution rate in each factor

分,工业溶剂挥发过程中会挥发出大量芳香烃类化合物^[39~40],因此判断因子1为溶剂使用源。

因子2中主要特征物种为2,2-二甲基丁烷、环己烷、2,3-二甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和2-甲基戊烷等,依据文献^[41]上述物种符合淄博市重点行业的工业排放特征。此外,根据图5中各因子的时变化特征中因子2的日变化特征呈现夜间高白天低的趋势,符合工艺过程源排放特征,因此判断因子2为工艺过程源。

因子3主要特征物种为甲基环戊烷、2-甲基己烷、乙炔、3-甲基戊烷、正庚烷、3-甲基己烷和环戊烷,其中乙炔贡献率在5个因子中占比为64.0%,为5个因子中含量最高,乙炔是燃烧源典型的示踪剂^[42],其他物种也为燃烧源排放的主要物种,因此判断因子3为固定燃烧源。

因子4贡献最大的物种为异戊烷、苯、异丁烷、乙烷、正戊烷、丙烷、正丁烷和乙烯等,其中异戊烷和正戊烷是汽油挥发物的主要成分^[43],也属于汽车尾气排放的典型物质。此外,根据图5,因子4的日变化特征为06:00~08:00浓度显著升高,出现早高峰现象;17:00浓度开始增加,出现晚高峰情况,浓度随车流量增加持续升高。因此判断因子4为机动车源。

异戊二烯为天然植物源的特征物种^[44],其在因子5中贡献率为74.0%,远超过其他几个因子的贡献率。此外,根据图5中因子5日变化特征,该因子相较于其他因子在午间呈现上升趋势,符合天然植物的日变化趋势,因此判断因子5为天然植物源。

图5 各因子日变化特征

Fig. 5 Diurnal variation characteristics of each factor

图6为O₃超标日和非超标日的VOCs源类贡献占比。其结果表明机动车源为该城区超标日和非超标日的最主要的VOCs来源,说明机动车源是淄博主城区VOCs排放主要来源,主要与城区机动车量大,车流量密集有关。O₃超标日的机动车源占比为32.3%,固定燃烧源占比为24.2%,均高于两种源在非超标日占比3.3%和6.9%;而溶剂使用源和工艺过程源占比却都相比于其在非超标日中的占比

下降了5.1%。由此可见应在O₃超标日加大对于机动车源与固定燃烧源的管控,日常兼顾对溶剂使用源和工艺过程源的管控。

图6 O₃超标日和非超标日5类源贡献比例

Fig. 6 Contributions of five types of sources on days exceeding the ozone standard and those not exceeding ozone standard

3 结论

(1) 观测期间 ρ (VOCs)平均值为140.71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,O₃超标日的O₃浓度为非超标日的1.76倍,O₃超标日的VOCs浓度为非超标日的1.04倍;O₃超标日和非超标日的VOCs组分结构相同,均表现出:芳香烃>烷烃>炔烃>烯烃。其中1,3,5-三甲苯、邻-乙基甲苯、1-丁烯和正己烷为超标日和非超标日排放较高的物种。

(2) 本次观测期间O₃超标日的OFP为674.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于非超标日29.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中芳香烃贡献最高,这两类物种在超标日和非超标日共计贡献了614.66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和584.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占总OFP的91.1%和90.6%,因此,这两大类物种是OFP的主要贡献者。

(3) 源解析结果表明该城区的主要污染源为机动车源、固定燃烧源、溶剂使用源、工艺过程源和天然植物源,其中机动车源为该城区最主要的VOCs来源。此外,为进一步改善淄博城区O₃污染情况在超标日应加大对于机动车源与固定燃烧源的管控,日常兼顾对溶剂使用源和工艺过程源的管控。

参考文献:

- [1] Xue W X, Zhang J, Zhong C, et al. Satellite-derived spatiotemporal PM_{2.5} concentrations and variations from 2006 to 2017 in China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 712, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134577.
- [2] Han X K, Guo Q J, Lang Y C, et al. Seasonal and long-term trends of sulfate, nitrate, and ammonium in PM_{2.5} in Beijing: implication for air pollution control[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(19): 23730-23741.
- [3] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 2013~2019中国生态环境状况公报[R]. 2014-2020.
- [5] Koman P D, Mancuso P. Ozone exposure, cardiopulmonary health, and obesity: a substantive review [J]. Chemical Research in Toxicology, 2017, 30(7): 1384-1395.

- [6] Mirowsky J E, Carraway M S, Dhingra R, *et al.* Ozone exposure is associated with acute changes in inflammation, fibrinolysis, and endothelial cell function in coronary artery disease patients [J]. *Environmental Health*, 2017, **16**(1), doi: 10.1186/s12940-017-0335-0.
- [7] Crutzen P. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere [J]. *Pure and Applied Geophysics*, 1973, **106**(1): 1385-1399.
- [8] Lin X, Trainer M, Liu S C. On the nonlinearity of the tropospheric ozone production [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1988, **93**(D12): 15879-15888.
- [9] Hembeck L, He H, Vinciguerra T P, *et al.* Measured and modelled ozone photochemical production in the Baltimore-Washington airshed [J]. *Atmospheric Environment: X*, 2019, **2**, doi: 10.1016/j.aeoa.2019.100017.
- [10] 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. 102-107.
- [11] 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.
- [12] 邓思欣, 刘永林, 司徒淑娉, 等. 珠三角产业重镇大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(7): 2993-3003.
Deng S X, Lin Y X, Situ S P, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in an industrial town of Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(7): 2993-3003.
- [13] 严茹莎, 王红丽, 黄成, 等. 上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3577-3584.
Yan R S, Wang H L, Huang C, *et al.* Characteristics and control strategies on summertime peak ozone concentration in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3577-3584.
- [14] Wang P, Chen Y, Hu J L, *et al.* Source apportionment of summertime ozone in China using a source-oriented chemical transport model [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **211**: 79-90.
- [15] Xu W Y, Kuang Y, Bian Y X, *et al.* Current challenges in visibility improvement in southern China [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, **7**(6): 395-401.
- [16] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4400-4407.
Zhang B T, An X X, Wang Q, *et al.* Temporal variation, spatial distribution, and reactivity characteristics of air VOCs in Beijing 2015 [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- [17] 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津夏季郊区 VOCs 对臭氧形成的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1573-1581.
Yao Q, Han S Q, Zhang Y F, *et al.* Effects of VOCs on ozone formation in the Tianjin suburbs in summer [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1573-1581.
- [18] Luo H, Li G Y, Chen J Y, *et al.* Spatial and temporal distribution characteristics and ozone formation potentials of volatile organic compounds from three typical functional areas in China [J]. *Environmental Research*, 2020, **183**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109141.
- [19] Wang M L, Li S Y, Zhu R C, *et al.* On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117294.
- [20] 王红丽, 杨肇勋, 景盛翱. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
Wang H L, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- [21] 崔金梦, 王体健, 李秋潼, 等. 连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
Cui J M, Wang T J, Li Q T, *et al.* Component characteristics and source appointment of volatile organic compounds in Lianyungang city [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- [22] 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 等. 阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
Niu Y Y, Liu Z C, Li R M, *et al.* Characteristics, source apportionment, and environmental impact of volatile organic compounds in summer in Yangquan [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3066-3075.
- [23] 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 等. 郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3500-3510.
Li Y D, Yi S S, Zhang R Q, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs at different pollution levels during the winter in an urban area in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3500-3510.
- [24] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [D]. California Air Resources Board Contract, 2010.
- [25] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [26] Liu B S, Liang D N, Yang J M, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 757-769.
- [27] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [28] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [29] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究 [D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017.
- [30] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou city [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [31] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [32] dos Santos C Y M, de Almeida Azevedo D, de Aquino Neto F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment*,

- 2004, **38**(9): 1247-1257.
- [33] Song C B, Liu Y, Sun L N, *et al.* Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline-and liquified natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **234**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117626.
- [34] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117340.
- [35] Maji S, Beig G, Yadav R. Winter VOCs and OVOCs measured with PTR-MS at an urban site of India: role of emissions, meteorology and photochemical sources [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113651.
- [36] 林理量, 程勇, 曹礼明, 等. 深圳臭氧污染日的 VOCs 组成与来源特征[J/OL]. *中国环境科学*, 2021, **41**(8): 3484-3492. Lin L L, Cheng Y, Cao L M, *et al.* The characterization and source apportionment of VOCs in Shenzhen during ozone polluted period[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(8): 3484-3492.
- [37] Oku H, Inafuku M, Takamine T, *et al.* Temperature threshold of isoprene emission from tropical trees, *Ficus virgata* and *Ficus septica*[J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 268-273.
- [38] Chen W T, Shao M, Lu S H, *et al.* Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 3047-3062.
- [39] Huang Z, Kong S F, Xing X L, *et al.* Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in northwest China for 1 year [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(7): 4567-4595.
- [40] 胡崑, 王鸣, 郑军, 等. 基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响: 以南京市江北工业区为例[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 493-501. Hu K, Wang M, Zheng J, *et al.* Quantification of the influence of industrial emissions on volatile organic compounds (VOCs) using PMF model; a case study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 493-501.
- [41] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1078-1084. Wang Y Y, Wang X Y, Du M, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds from typical industries in Zibo[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1078-1084.
- [42] Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, *et al.* An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(22): 3749-3760.
- [43] 高亢, 章慧, 刘梦迪, 等. 芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4885-4894. Gao K, Zhang H, Liu M D, *et al.* Characteristics, atmospheric reactivity, and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4885-4894.
- [44] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2577-2585. Ren Y J, Ma S L, Wang S W, *et al.* Ambient VOCs characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of air pollution in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2577-2585.

CONTENTS

Analysis of Change and Driving Factors of PM _{2.5} 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 _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (1140)
Source Analysis of Ambient PM _{2.5} 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 ₁ 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 _{2.5} in the Yangtze River Economic Belt	WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i> (1190)
Spatial Heterogeneity of PM _{2.5} 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 _{2.5} 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 ₃ 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 ₂ 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 ₂ O and N ₂ 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)