

南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征

张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铎, 侯思宇



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年7月

第43卷 第7期
Vol.43 No.7

目次

两种模式下中国未来发电行业发展情景及其环境效益分析	刘春景, 吕建毅, 赵汶畅, 徐卿, 金玉佳 (3375)
基于 LEAP 模型的兰州市道路交通温室气体与污染物协同减排情景模拟	庞可, 张芊, 马彩云, 祝禄祺, 陈恒葵, 孔祥如, 潘峰, 杨宏 (3386)
基于半级别的城市空气质量预报评估方法探讨	王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 高愈霄, 朱媛媛, 汪巍, 刘冰 (3396)
厦门港大气 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价	肖思晗, 蔡美君, 李香, 黄屋, 王坚, 朱清墩, 吴水平 (3404)
南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征	张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铖, 侯思宇 (3416)
晋中盆地主要城市冬季 PM _{2.5} 传输特征分析	王小兰, 王雁, 闫世明, 岳江, 郭伟, 郝振荣 (3423)
鄂尔多斯市夏秋季黑碳气溶胶时间演变特征及其来源解析	孔祥晨, 张连霞, 张彩云, 王红磊, 许晶, 郑佳峰 (3439)
济源冬季 VOCs 污染特征、来源和 SOAP	王芳, 李利霞, 王红果, 赵宗生, 张建平, 张栋 (3451)
长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析	罗达通, 张青梅, 刘湛, 尤翔宇, 黄杰, 宋云飞, 张敬巧 (3463)
2019 年 7 月石家庄市 O ₃ 生成敏感性控制策略解析	朱家贤, 王晓琦, 欧盛菊, 张新宇 (3473)
华北平原 AOD 时空演化与影响因素	郭霖, 孟飞, 马明亮 (3483)
基于地基太阳光度计观测的长安区气溶胶光学特性变化及其与颗粒物浓度的关系	郑玉蓉, 王旭红, 崔思颖, 冯子豪, 张秀, 刘康 (3494)
基于长时序“地-星”数据的京津冀大气污染时空分布及演变特征	王耀庭, 殷振平, 郑祚芳, 李炬, 李青春, 孟春雷, 李威 (3508)
近十年洪泽湖富营养化状态变化趋势及原因分析	陈天宇, 刘常清, 史小丽, 李云, 范子武, 贾本有, 廖轶鹏 (3523)
高原湖泊周边浅层地下水: 磷素时空分布及驱动因素	杨恒, 李桂芳, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 张丹, 陈安强 (3532)
三峡水库不同支流库湾蓄水期溶解氧分层特性及差异性	纪道斌, 方娇, 龙良红, 杨正健, 赵星星, 杨霞, 郭亚丽 (3543)
典型喀斯特城市湖泊溶解性有机质成分特征及来源解析	倪茂飞, 周慧, 马永梅, 苏印, 王晓丹, 王志康 (3552)
骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估	黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 陈书琴, 项颂, 庞燕 (3562)
千岛湖浮游植物群落结构的垂向分布特征及其影响因素	王吉毅, 霍翟, 国超旋, 朱广伟, 龚志军, 范亚文, 王建军 (3575)
泗河水系沉积物磷的存在形态及其空间分布特征	张子涵, 张鑫茹, 贾传兴, 甘延东, 王世亮 (3587)
降雨径流过程中土地利用优化配置对磷流失的影响	周豪, 陈方鑫, 罗义峰, 龙翼, 周继, 王小燕, 李丹丹, 陈晓燕 (3597)
典型生物滞留设施重金属累积分布特征与风险评价	储杨阳, 杨龙, 周媛, 王喜龙, 王嗣禹, 张敏 (3608)
筑坝蓄水对不同水深浮游微生物群落结构和种间互作模式的影响	王洵, 张佳佳, 袁秋生, 胡斌, 刘胜 (3623)
天津独流减河流域不同等级河流沉积物细菌区系及功能辨识	刘嘉元, 丰玥, 杨雪纯, 张彦, 李德生, 刘福德 (3635)
地表水悬浮态多环芳烃时空变化特征及主要输入源响应机制	彭珂醒, 李瑞飞, 周亦辰, 卓泽铭, 张晋, 李梅, 李雪 (3645)
北京市通州区河流中微塑料组成的空间分布及潜在来源解析	门聪, 李頔, 左剑恶, 邢薇, 刘梦瑶, 魏凡钦, 胡嘉敏, 谢珍雯, 邢鑫, 沈杨贵 (3656)
微塑料对鲫鱼生长、肝脏损伤和肠道微生物组成的影响	胡嘉敏, 左剑恶, 李金波, 张艳艳, 艾翔, 龚大惠, 张继文, 孙丁明 (3664)
不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响	任俊, 殷鹏, 王威振, 唐婉莹, 尹洪斌, 朱丽娟 (3672)
微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd ²⁺ 吸附机制	马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 孙约兵 (3682)
不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素	连宁海, 张树楠, 刘锋, 邢宏霖, 吴金水 (3692)
Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能	印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 冯彦房, 杨根, 何世颖, 薛利红 (3699)
一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺污泥膨胀发生和恢复过程中微生物群落演替及 PICRUS2 功能预测分析	李亚男, 闫冰, 郑蕊, 姚丽, 隋倩雯, 魏源送 (3708)
丝状菌膨胀污泥好氧颗粒化稳定性及微生物多样性	高春娣, 杨箫阳, 欧家丽, 韩颖璐, 程阳阳, 彭永臻 (3718)
2000~2020 年长江流域植被 NDVI 动态变化及影响因素探测	徐勇, 郑志威, 郭振东, 宴世卿, 黄雯婷 (3730)
近 40 年来福建省水稻土有效磷富集效应及潜在生态风险评估	陈中星, 邱龙霞, 陈瀚闾, 范协裕, 毋亭, 沈金泉, 邢世和, 张黎明 (3741)
土地利用变化对西南喀斯特土壤团聚体组成、稳定性以及 C、N、P 化学计量特征的影响	何宇, 盛茂根, 王轲, 王霖娇 (3752)
长江经济带矿山土壤重金属污染及健康风险评价	张浙, 卢然, 伍思扬, 贾智彬, 王宁 (3763)
煤矸石堆积区周边土壤重金属污染特征与植物毒性	尚誉, 桑楠 (3773)
燃煤工业区不同土地利用类型土壤汞含量污染评价	李强, 姚万程, 赵龙, 张朝, 张恩月, 苏迎庆, 刘庚 (3781)
广州市南沙区第四剖面镉富集特征及生物有效性	王芳婷, 包科, 黄长生, 赵信文, 顾涛, 曾敏 (3789)
黔西北山区耕地重金属健康风险评价及环境基准	徐梦琪, 杨文毅, 杨利玉, 陈勇林, 景灏楠, 吴攀 (3799)
土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测	张加文, 田彪, 罗晶晶, 吴凡, 张聪, 刘征涛, 王晓南 (3811)
添加有机物料对豫中烟田土壤呼吸的影响	鲁琪飞, 叶协锋, 韩金, 潘昊东, 张明杰, 王晶, 杨佳豪, 姚鹏伟, 李雪利 (3825)
不同稻作系统土壤的 CH ₄ 产生潜力与产生途径	沈皖豫, 黄琼, 马静, 张广斌, 徐华 (3835)
东部平原矿区复垦土壤微生物群落特征及其组装过程	马静, 董文雪, 朱燕峰, 肖栋, 陈浮 (3844)
同质环境下不同锦鸡儿属植物根际土壤细菌群落结构差异及其影响因素	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐潞, 马飞 (3854)
岩溶与非岩溶区水稻土团聚体细菌群落结构和功能类群比较	肖筱怡, 靳振江, 冷蒙, 李雪松, 熊丽媛 (3865)
紫色土中微生物群落结构及功能特征对土壤 pH 的差异化响应	王智慧, 蒋先军 (3876)
有机物料还田对稻田土壤 DOM 碳源代谢能力的影响	肖怡, 李峥, 黄容, 汤奥涵, 李冰, 王昌全 (3884)
《环境科学》征订启事 (3403) 《环境科学》征稿简则 (3462) 信息 (3493, 3655, 3834)	

长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析

罗达通¹, 张青梅¹, 刘湛¹, 尤翔宇¹, 黄杰¹, 宋云飞¹, 张敬巧^{2*}

(1. 湖南省环境保护科学研究院 湖南省环境保护大气复合污染防治工程技术中心, 长沙 410004; 2. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 于 2020 年 8 月 18 ~ 27 日在长沙、株洲和湘潭这 3 市, 使用罐采样方法开展了大气挥发性有机物 (VOCs) 连续采集, 并使用 GC/FID/MSD 分析了 106 种 VOCs 物种浓度, 开展区域 VOCs 污染特征、生成潜势和来源解析研究。结果表明, 长株潭区域 φ (VOCs) 平均值为 $(20.5 \pm 10.5) \times 10^{-9}$, 其中 OVOCs (33.5%) 和烷烃 (28.2%) 所占质量分数较高; VOCs 的臭氧生成潜势 (OFP) 平均值为 $118.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃、烯烃和 OVOCs 对 OFP 的贡献率分别为 37.4%、24.2% 和 23.6%; VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 (SOA_p) 平均值为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃对 SOA_p 的贡献率达 97.0%, 其中 C8 类芳香烃贡献率为 41.7%, 甲苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯是对 OFP 和 SOA_p 有显著贡献的共同优势物种。特征比值结果表明长沙 VOCs 受工业过程和溶剂使用影响相对较大, 而株洲和湘潭受煤和生物质燃烧影响相对较多; PMF 解析结果显示, VOCs 主要来源于机动车尾气及油气挥发 (27.2%)、煤和生物质燃烧 (23.7%)、工业过程 (20.4%)、溶剂使用 (17.2%) 和天然源 (11.5%), 机动车排放、油气挥发和燃烧源为重点关注对象。

关键词: 长株潭; 挥发性有机物 (VOCs); 臭氧生成潜势 (OFP); 二次有机气溶胶生成潜势 (SOA_p); 来源解析

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)07-3463-10 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202109163

Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area

LUO Da-tong¹, ZHANG Qing-mei¹, LIU Zhan¹, YOU Xiang-yu¹, HUANG Jie¹, SONG Yun-fei¹, ZHANG Jing-qiao^{2*}

(1. Engineering and Technical Center of Hunan Provincial Environmental Protection for Air Pollution Control, Hunan Research Academy of Environmental Protection, Changsha 410004, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Continuous sampling using the tank sampling method were conducted in Changsha, Zhuzhou, and Xiangtan cities from August 18 to 27, 2020, and 106 VOCs species were analyzed using GC-MS analysis. Then, the regional VOCs concentrations, generation potential, and source of VOCs were studied. The results showed that the average φ (VOCs) was $(20.5 \pm 10.5) \times 10^{-9}$ in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan area, in which OVOCs (33.5%) and alkanes (28.2%) accounted for the highest proportion. The ozone formation potential (OFP) of VOCs was $118.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and the contributions of aromatic hydrocarbons, olefin, and OVOCs to OFP were 37.4%, 24.2%, and 23.6%, respectively. The average secondary organic aerosol formation potential (SOA_p) of the VOCs was $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and the contribution of aromatic hydrocarbons to SOA_p was 97.0%, among which C8 aromatic hydrocarbons contributed 41.7%. Toluene, *m/p*-xylene, and *o*-xylene were the common dominant species that contributed significantly to OFP and SOA_p . The characteristic ratio results showed that VOCs in Changsha were relatively influenced by industrial processes and solvent use, whereas Zhuzhou and Xiangtan were more affected by coal and biomass combustion. The PMF results showed that the VOCs mainly came from vehicle exhaust and oil and gas volatilization (27.2%), coal and biomass combustion (23.7%), industrial processes (20.4%), solvent use (17.2%), and natural sources (11.5%) in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan area.

Key words: Chang-Zhu-Tan; volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential; secondary organic aerosol formation potential; source analysis

近年来我国城市大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 浓度不断下降, 但 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次组分占比持续增加, 城市臭氧 (O_3) 污染问题也日益凸显^[1,2]。大气挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是在常温下以蒸气形式存在的一类有机物, 是光化学反应生成臭氧、其他氧化物 (如过氧乙酰硝酸酯等) 和二次有机气溶胶 (second organic aerosol, SOA) 的关键前体物^[3,4], 有研究表明我国多数城市城区 O_3 光化学生成对 VOCs 敏感^[5,6]。VOCs 来源广泛、组成复杂, 可来源于溶剂使用、工业生产、机动车尾气和居民生活等众多人为源排放, 其中的一些苯系物、含氧有机物 (OVOCs) 和卤代烃类等, 具有刺激性和毒性并可致癌, 严重危害人体健康^[7,8]。

城市 VOCs 的污染特征与来源、VOCs 在臭氧和 SOA 光化学反应生成中的作用已引起研究者的广泛关注, 当前相关研究主要集中在京津冀及周边地区、长三角和珠三角区域。王琴等^[9]的研究监测北京市大气 φ (VOCs) 的年均值为 $(47.36 \pm 13.78) \times 10^{-9}$, 其中烷烃和 OVOCs 所占质量分数分别为 39.55% 和 18.75%。王艺璇等^[10]对天津市夏季 VOCs 进行精细化来源解析, 发现 O_3 污染事件中液化石油气、汽油车尾气和柴油车尾气贡献率分别较

收稿日期: 2021-09-17; 修订日期: 2021-11-19

基金项目: 湖南省重点领域研发计划项目 (2019SK2071)

作者简介: 罗达通 (1989 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气污染成因分析与环境管理, E-mail: 984414190@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhangjq@craes.org.cn

非臭氧污染时期增长 4.84% 和 5.29%。林理量等^[11]的研究使用 PMF 模型,解析得到深圳市 VOCs 主要来源包括生物质燃烧、汽油挥发、机动车尾气、工业过程和溶剂使用等,其中对臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 贡献较大的排放源为溶剂使用(45.8%)和机动车尾气(27.3%)。

长株潭城市群包括长沙、株洲和湘潭这 3 市,位于中国湖南省中东部,为长江中游城市群重要组成部分,是湖南省经济发展的核心增长极。相比于 2015 年,2020 年长株潭城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度下降了 28%,但臭氧 8h 滑动平均值 90% 分位数上升了 8%,臭氧导致的污染天数增加了 52%,臭氧污染的有效防治已成为改善区域环境空气质量的重中之重。长株潭分布有较多的汽车整车及机械制造、涂料制造、包装印刷和燃煤电厂等 VOCs 排放量较大的企业,但当前区域有关 VOCs 污染特征及来源分析的研究鲜见报道。本研究以 2020 年夏季在长沙、株洲和湘潭这 3 市开展的 VOCs 离线观测实验为基础,分析 VOCs 浓度特征及化学反应活性,并对其来源进行定量解析,以期为区域 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的协同防治提供一些科学支撑。

1 材料与方法

1.1 采样点位与时间

本研究在长沙、株洲和湘潭这 3 市分别设置 1 个采样点位,分别位于湖南省环境保护科学研究院(省环科院)、株洲银海学校和湘潭生态环境监测中心,具体位置如图 1 所示。省环科院采样点位于办公楼 5 楼楼顶,离地高度约 12 m,距离交通主干道直线距离约 0.4 km;株洲银海学校采样点位于教学楼 6 楼楼顶,离地高度约 15 m,距离交通主干道约 0.1 km;湘潭生态环境监测中心采样点位于监测楼 8 楼楼顶,离地高度约 20 m,距离交通主干道约 0.1 km。3 个点位均在城市中心城区内,周边没有明显工业污染源,属典型城市站点。本研究采样时间为 2020 年 8 月 18~27 日,连续采集 10 d,3 个点位同时采集样品,每天在污染源排放增强时间段(07:00~10:00)和光化学反应活跃时间段(12:00~15:00)^[12,13]分别采集 1 个样品。

1.2 VOCs 采集及组分分析

1.2.1 样品采集及分析

使用 SUMMA 罐(3L)采集 VOCs 样品,采样前,使用清罐系统(Entech 3108)将采样罐清洗 4 次,然后抽成高真空(<6 Pa),每清洗 10 只至少取一只注入高纯氮气进行分析,检测是否清洗干净。采样时 SUMMA 罐加积分采样器(Entech CS1200E),每个



图 1 长沙、株洲和湘潭采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites of VOCs in Chang-Zhu-Tan area

样品采样时间为 3 h,采样后 SUMMA 罐密闭并于 25℃ 空调房保存,确保 20 d 内完成分析。

本次共分析 106 种 VOCs,包括 29 种烷烃、16 种芳香烃、37 种卤代烃、12 种 OVOCs 和 11 种烯烃以及乙炔。样品分析通过预浓缩系统(Entech 7200)及气相色谱质谱联用仪(GC/FID/MSD, Agilent 7890B/5977B)完成,其中乙烯、乙炔、乙烷、丙烯和丙烷由 FID 分析,其他目标组分由 MSD 分析。SUMMA 罐连接进样口,以设定流量抽取一定体积的样品进入一二级冷阱进行富集,此时一级冷阱温度 -50°C ,二级冷阱温度 -80°C ,随后将一级冷阱加热到 10°C ,利用高纯氦气将一级冷阱再解析出的目标化合物带入二级冷阱,在此过程中,除去样品中大部分的水和二氧化碳,然后二级冷阱加热至 220°C ,载气将目标化合物转移至 -180°C 的三级冷阱,最后三级冷阱迅速升温到 80°C ,将富集的目标化合物解析进入气质联用系统进行分离和检测。在气质联用系统中,目标化合物首先在高纯氦气的作用下进入 DB-1 毛细管柱($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.0\mu\text{m}$)进行分离,然后进入一个分流平板以固定的分流比被分成两路,一路进入 PLOT-Q 毛细管柱($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 20\mu\text{m}$)经再次分离后进入 FID 检测器产生信号,另一路经过一段长 0.65 m 内径 0.10 mm 的空柱管线进入 MSD 检测器产生信号。色谱升温程序为: -50°C 起温,保持 3 min,然后以 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升到 10°C ,再以 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升到 120°C ,最后以 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升到 250°C ,保持 20 min。MSD 以单扫模式工作,离子化方式为电子轰击(electron impacting, EI, 70 eV)。目标化合物根据色谱保留时间和质谱图进行定性分析,根据样品色谱峰面积和标准样品色谱峰面积进行定量分析,使用内标法定量。

1.2.2 质量控制和保证

苏玛罐配有真空阀门,密闭性好,内壁无吸附,在使用前均用高纯度氮气清洗。分析过程严格执行

质量控制和保证措施,使用具有标准证书的 VOCs 标准样品稀释后绘制标准曲线. 本研究将体积分数为 1×10^{-6} 的 PAMS 和 TO15 标准样品 (Linde Gas) 用高精度稀释系统 (Entech 4700) 稀释成二级标样 (体积分数分别为 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 5×10^{-9} 、 10×10^{-9} 和 15×10^{-9}), 使用与样品同样的分析方法对标准样品和一个零空气进行分析,采用 5 点法对每个化合物建立工作曲线,目标化合物在校准曲线中的相关系数均为 0.99 以上. 在每天分析环境样品之前,先分析浓度为 5×10^{-9} 的标准样品. 用已有的标准曲线进行定量,内标校准物质为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯和氯苯-d5 (体积分数为 10×10^{-9}),分析过程中定量离子峰面积偏差在 $\pm 30\%$ 之间,如果定量结果与理论浓度值偏差大于 30%,则重新做标准曲线.

1.3 研究方法

1.3.1 臭氧生成潜势 (OFP)

OFP 可用来评估 VOCs 物种对 O_3 生成的影响^[14], Carter^[15] 的研究指出 VOCs 增量反应活性 (IR) 的概念,定义为去除单位被测 VOCs 所产生的 O_3 浓度的变化 (以 O_3 /VOCs 计, $g \cdot g^{-1}$),通过改变 VOCs/ NO_x 的比值,使 IR 达到最大值,即最大增量反应活性 (MIR), MIR 可用来表征各 VOCs 物种转化生成 O_3 的能力,即 OFP. 大气 VOCs 的总 OFP 即各单个物种 OFP 的加和,具体物种 OFP 计算公式如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i \quad (1)$$

式中, $[VOC]_i$ 为某一 VOCs 物种的大气环境体积分数, $\times 10^{-9}$; MIR_i 为该 VOCs 物种的最大增量反应活性系数, $g \cdot g^{-1}$, 本文采用 Carter^[15] 的研究获得的 MIR 系数.

1.3.2 二次有机气溶胶生成潜势 (SOA_p)

SOA_p 为判断 VOCs 对有机气溶胶影响大小的一种方法,本研究根据 Grosjean 烟雾箱实验^[16],采用 FAC 系数法来估算大气中 VOCs 对 SOA 贡献,公式如下:

$$SOA_p = VOC_{s0} \times FAC \quad (2)$$

式中, SOA_p 为物种的 SOA 生成潜势, $\mu g \cdot m^{-3}$; VOC_{s0} 为大气中排放的 VOCs 物种初始浓度, $\mu g \cdot m^{-3}$; FAC 为溶胶生成系数, %; 直接测得的 VOCs 是经过光化学反应后的浓度 VOC_{s1} , 需与 VOC_{s0} 进行换算,公式如下:

$$VOC_{s1} = VOC_{s0} \times (1 - FVOC_r) \quad (3)$$

式中, FVOC_r 为原始排放的 VOCs 反应体积分数, %. Grosjean 假设上述反应只在白天进行,并且

假设 VOCs 只同 $\cdot OH$ 进行反应而生成有机气溶胶.

1.3.3 PMF 受体模型解析

本研究使用 EPA PMF5.0 模型对 VOCs 进行定量来源识别,该模型目前已被广泛应用于 $PM_{2.5}$ 和 VOCs 等污染物的源解析研究,其基本原理是将受体矩阵 (X) 分解为源成分谱矩阵 (F) 与贡献率矩阵 (G) 以及残差矩阵 (E):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \cdot F_{kj} + E_{ij} \quad (4)$$

式中, X_{ij} 为第 i 个环境样品中第 j 个物种的浓度, G_{ik} 为第 i 个环境样品中第 k 个来源的贡献率, F_{kj} 为第 k 个来源中第 j 个物种的成分, E_{ij} 为第 i 个环境样品中第 j 个物种的残差, p 为来源数量,即因子个数. PMF 模型的拟合目标是计算目标函数 Q 的最小值,通过最小化目标函数 Q 值推导出因子贡献和概况,由 Q 值与 $Q_{\text{theoretical}}$ 的比值确定因子个数 (p),其中目标函数 Q 与 $Q_{\text{theoretical}}$ 计算公式如下所示:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{E_{ij}}{\mu_{ij}} \right]^2 \quad (5)$$

$$Q_{\text{theoretical}} = i \times j - p \times (i + j) \quad (6)$$

式中, μ_{ij} 为第 i 个环境样品中第 j 个物种的不确定性,可用于加权包括缺失数据和检测限等在内的观察值; n 和 m 分别为环境样品数量和物种数量.

2 结果与讨论

2.1 VOC_s 浓度及组成特征

图 2 和表 1 为观测期间 3 个点位 VOCs 及物种组成情况,长株潭区域烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物 (OVOCs) 和乙炔共 6 类 VOCs 物种的 φ (TVOCs) 平均值为 $(20.5 \pm 10.5) \times 10^{-9}$, 07:00 ~ 10:00 (时段 1) 及 12:00 ~ 15:00 (时段 2) φ (VOCs) 分别为 $(23.1 \pm 12.7) \times 10^{-9}$ 和 $(17.9 \pm 6.9) \times 10^{-9}$. 从空间分布特征看,株洲 VOCs 相对较高,时段 1 和时段 2 的 φ (VOCs) 分别为 $(29.6 \pm 19.7) \times 10^{-9}$ 和 $(21.4 \pm 6.8) \times 10^{-9}$,明显高于长沙的 $(19.7 \pm 5.4) \times 10^{-9}$ 和 $(15.5 \pm 6.2) \times 10^{-9}$ 以及湘潭的 $(20.1 \pm 5.4) \times 10^{-9}$ 和 $(16.6 \pm 6.8) \times 10^{-9}$, VOCs 体积分数在时段 1 均明显高于时段 2,可能与时段 2 光化学反应较强导致 VOCs 消耗有关; 3 个点位 6 类 VOCs 组分质量分数相似,从高到低依次为: OVOCs (29.6% ~ 36.9%)、烷烃 (25.6% ~ 30.7%)、卤代烃 (13.9% ~ 19.8%)、芳香烃 (5.8% ~ 12.9%)、烯烃 (5.4% ~ 8.9%) 和炔烃 (3.3% ~ 4.9%),相比于 07:00 ~ 10:00 时段, 12:00 ~ 15:00 时段烷烃、芳香烃和卤代烃质量分数分别

下降 2.7%、2.1% 和 3.6%, OVOCs 质量分数上升 8.9%. 对于常规污染物浓度,除 O₃ 时段 1 浓度低于时段 2 外,其他污染物时段 2 浓度均低于时段 1,可能与时段 2 扩散条件相对较好有关. 从气象条件看,时段 2 风速和温度有所升高,而相对湿度和气压均有所降低.

从图 3 的优势物种看,研究区域 VOCs 浓度排名前 15 位的物种从大到小依次为:丙酮、乙烷、丙烷、异戊烷、乙烯、乙炔、二氯甲烷、2-丁酮、正丁烷、氯甲烷、二氯氟甲烷、甲苯、异丁烷、丙烯醛和苯,各物种体积分数范围在 $0.4 \times 10^{-9} \sim 4.3 \times 10^{-9}$ 之

间, 15 种物种质量分数为 70.8%. 图 3 为长株潭区域 3 个点位 15 种物种浓度对比情况,各物种体积分数水平在不同点位存在一定差别,长沙的丙酮、2-丁酮和甲苯体积分数占比相对明显,株洲和湘潭的乙烷、乙烯和乙炔体积分数相对较高,丙酮、2-丁酮和甲苯常用作溶剂或涂料、油墨清洗剂^[17],乙烷、乙烯和乙炔主要来源于燃烧和工业过程^[18],各点位物种浓度差异可能反映长沙受涂装和印刷等涉溶剂使用源影响相对较高,而株洲和湘潭作为典型工业城市,其燃煤等燃烧源和工业过程对环境空气 VOCs 影响相对较高.

表 1 观测期间不同时段 VOCs、常规污染物浓度及气象要素特征

Table 1 Concentration of VOCs and conventional pollutants and meteorological conditions during observation period

项目	长沙			株洲			湘潭		
	时段 1	时段 2	整体	时段 1	时段 2	整体	时段 1	时段 2	整体
$\varphi(\text{TVOCs}) \times 10^{-9}$	19.7	15.5	17.6	29.6	21.4	25.5	20.1	16.6	18.3
$\varphi(\text{烷烃}) \times 10^{-9}$	5.1	3.9	4.5	8.4	6.0	7.2	6.9	4.4	5.6
$\varphi(\text{烯烃}) \times 10^{-9}$	1.0	0.9	0.9	2.5	1.9	2.2	2.0	1.3	1.6
$\varphi(\text{炔烃}) \times 10^{-9}$	0.5	0.6	0.6	1.1	0.6	0.8	1.0	0.8	0.9
$\varphi(\text{芳香烃}) \times 10^{-9}$	3.4	2.2	2.8	6.8	3.3	5.0	2.7	2.5	2.6
$\varphi(\text{卤代烃}) \times 10^{-9}$	2.5	2.0	2.3	3.5	1.8	2.7	1.4	0.8	1.1
$\varphi(\text{OVOCs}) \times 10^{-9}$	7.1	5.9	6.5	7.3	7.8	7.6	6.2	7.0	6.6
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	17.7	18.4	18.0	14.3	16.4	15.4	18.0	18.4	18.2
$\rho(\text{PM}_{10})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	33.8	25.7	29.8	29.5	28.2	28.8	29.8	27.8	28.8
$\rho(\text{O}_3)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	48.1	132.6	90.4	43.8	127.6	85.7	43.1	123.7	83.4
$\rho(\text{NO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	14.9	6.7	10.8	18.7	7.1	12.9	24.8	13.7	19.2
$\rho(\text{SO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5.9	4.6	5.3	12.4	9.2	10.7	9.9	7.4	8.6
$\rho(\text{CO})/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5
$\rho(\text{NO}_x)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	19.3	8.6	14.0	27.9	11.2	19.5	33.8	16.1	24.9
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1.8	2.3	2.1	1.4	1.9	1.6	1.9	2.5	2.2
风向/ $^\circ$	163.2	196.8	180.0	168.1	184.6	176.3	113.3	94.7	104.0
温度/ $^\circ\text{C}$	29.2	33.1	31.1	29.2	34.5	31.9	28.3	33.7	31.0
湿度/%	75.9	58.8	67.4	74.4	54.0	64.2	76.3	54.1	65.2
气压/kPa	995.0	992.9	993.9	998.1	996.9	997.5	1 007.0	1 005.3	1 006.1

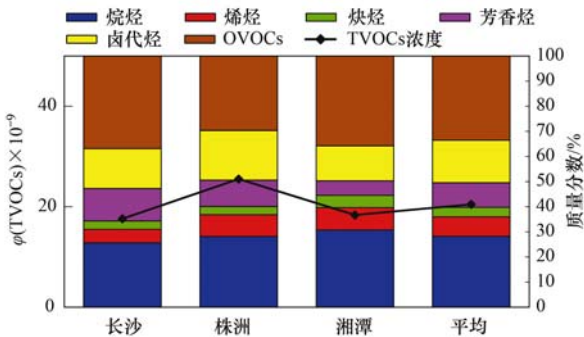


图 2 各点位 $\varphi(\text{VOCs})$ 和质量分数

Fig. 2 The $\varphi(\text{VOCs})$ and ratio of VOCs species at the sampling sites

与国内其它城市相关研究相比(见表 2),长株潭 3 个点位 TVOCs 质量分数比北京北郊略高,明显低于其他对比城市,除污染源排放因素差异外,可能也与本研究未观测夜间 TVOCs 体积分数高的时段有关. 从物种质量分数上看,研究区域烷烃质量分数相对较

低,而 OVOCs 质量分数相对较高,烯炔烃、芳香烃和卤代烃质量分数处于中等水平,低碳烷烃主要来源于 LPG 等油气的挥发,OVOCs 除了与工业和溶剂使用等一次排放有关外,还来源于二次光化学生成^[11].

观测期间,长株潭 3 个点位小时 $\rho(\text{O}_3)$ 平均值分别为 (90.4 ± 48.7) 、 (85.7 ± 49.4) 和 $(83.4 \pm 51.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 3 个点位 O₃ 污染水平较为接近. 时段 1 及时段 2 的 3 个点位的小时 $\rho(\text{O}_3)$ 平均值分别为 $(45.0 \pm 14.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(128.0 \pm 33.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 太阳辐射的增强促进光化学反应,时段 2 的 O₃ 浓度水平大幅上升. 为识别研究区域影响 O₃ 浓度的主要因素,将观测时段 3 个点位 NO_x、TVOCs 和气象因子按照不同 O₃ 污染水平作统计分析,见表 3. 结果显示,随着 O₃ 浓度的升高, TVOCs 和 NO_x 浓度及两者相对比值变化没有明显规律,而湿度和温度分别呈稳定下降和上升趋势,风速也基本呈整体

减小趋势,而其中湿度变化规律最为明显. 温度升高可预示太阳辐射增强,而湿度小可减少水蒸气所含自由基将 O_3 分解为氧分子^[23~25], 虽然 NO_x 和

VOCs 作为关键前体物对 O_3 污染浓度存在基本影响,但太阳辐射和湿度等环境因子的变化可使 O_3 污染水平呈现显著差异.

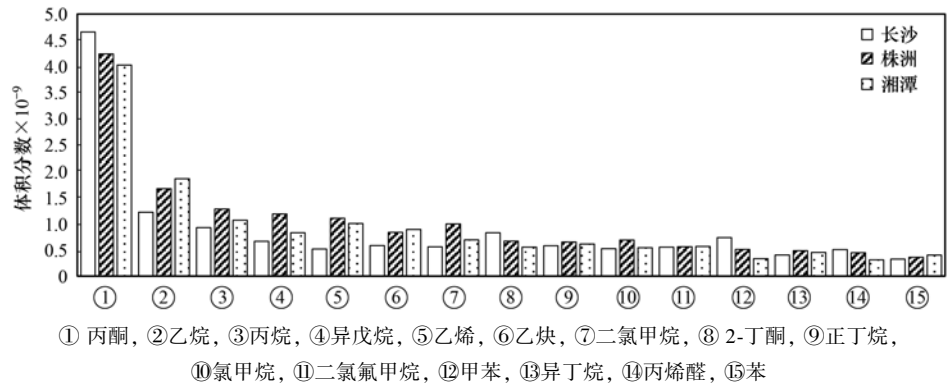


图3 不同点位主要 VOCs 物种体积分数

Fig. 3 Volume fraction of main VOCs species at different points

表2 长株潭区域与国内典型城市 VOCs 及组成观测值比较

Table 2 Concentration and compositions of VOCs in Chang-Zhu-Tan and typical cities in China									
城市	日期(年-月)	物种数	$\varphi(\text{TVOCs}) \times 10^{-9}$	质量分数/%					文献
				烷烃	烯炔烃	芳香烃	卤代烃	OVOCs	
北京北郊	2016-07 ~ 2016-08	99	18.3	39.2	11.6	7.8	13.3	28.1	[19]
上海城区	2017-08	103	48.0	30.4	6.3	11.3	18.5	33.5	[17]
深圳城区	2019-09 ~ 10	104	38.9	33.4	11.4	11.6	15.7	25.4	[11]
成都城区	2017-08	98	31.9	41.4	20.4	9.5	11.7	17.1	[20]
济南城区	2019-06	115	29.4	35.2	14.8	5.3	15.4	29.3	[21]
南通城区	2018-07	100	38.2	31.0	8.0	20.0	18.0	23.0	[22]
长株潭	2020-08	106	20.5	28.3	11.6	9.6	16.9	33.6	本研究

表3 不同 O_3 污染水平污染物浓度及气象条件状况

Table 3 Pollutant concentrations and meteorological conditions at different O_3 pollution levels						
$\rho(O_3)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	小时 $\rho(O_3)$ 平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\varphi(\text{TVOCs}) \times 10^{-9}$	NO_x / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	湿度 /%	温度 / $^{\circ}\text{C}$	风速 / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
20 ~ 60	41.1	22.7	29.1	74.9	29.2	1.7
60 ~ 100	79.6	20.5	13.2	65.7	30.8	2.6
100 ~ 140	116.9	16.2	11.2	58.1	31.7	2.2
140 ~ 180	153.1	20.9	12.3	55.3	33.7	1.9
180 ~ 220	204.0	18.5	21.3	44.0	34.7	1.7

2.2 臭氧及二次有机气溶胶生成潜势

VOCs 是大气中的重要污染物,对臭氧和二次有机气溶胶的生成都有着很大影响, VOCs 各组分大气反应活性也参差不齐,本研究中选取有反应活性 VOCs 物种进行臭氧生成潜势 OFP 和 SOA_p 分析. 观测期间,长株潭区域 VOCs 的 OFP 平均值为 $118.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中株洲 ($168.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 长沙 ($102.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 湘潭 ($85.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 株洲 OFP 最高. VOCs 各组分 OFP 贡献率如图 4 所示,芳香烃对区域 OFP 贡献最大,贡献率为 37.4%,其次为烯炔、OVOCs、烷烃、卤代烃和炔烃, OFP 贡献率平均值分别为 24.2%、23.6%、12.8%、1.2% 和 0.7%. 有研究表明,芳香烃和烯炔是大气环境中活性较强

组分,对 O_3 形成具有较大贡献,长株潭区域芳香烃和烯炔浓度虽只占 TVOCs 的 17.6%,但两者对 OFP 的总贡献率却超过 60.0%,因此,芳香烃类及烯炔类物种的控制对区域 O_3 污染防治尤为重要. 各点位相同 VOCs 类别对 OFP 贡献率存在一定差异,烯炔在湘潭点位贡献率最高,达 34.1%,而芳香烃在株洲和长沙点位贡献率相对较大,均超过 40.0%. 观测期间对区域 OFP 贡献排名前 10 的物种为:间/对-二甲苯、乙烯、甲苯、丙烯醛、1-丁烯、异戊二烯、甲基丙烯醛、乙酸乙酯、丙烯和邻-二甲苯(图 5), 10 种 VOCs 物种质量分数为 16.6%,但对 OFP 的总贡献率达到 57.9%.

有研究认为6碳以上的芳香烃和长链烷烃经氧

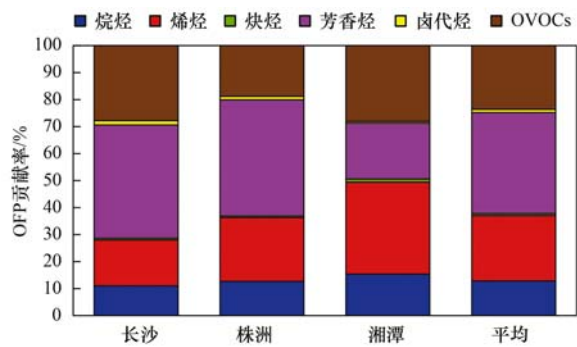


图4 不同点位 VOCs 各组分对 OFP 贡献情况
Fig. 4 Contribution of main VOCs components to OFP at different sampling sites

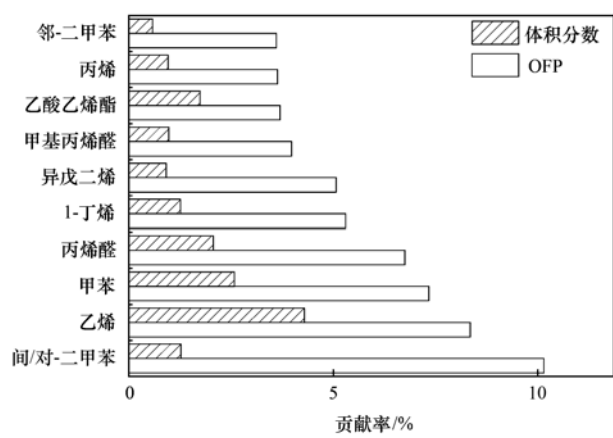


图5 对 OFP 和 SOA_p 贡献最高的 10 种 VOCs 物种
Fig. 5 Top ten VOCs species contributing to OFP and SOA_p

化才能形成 SOA^[16,26],对观测期间测得的 16 种芳香烃和 11 种长链烷烃核算 SOA 生成潜势(SOA_p),不同碳数芳香烃和烷烃对 SOA_p 的贡献率见图 6. 长株潭区域 VOCs 的 SOA_p 均值为 0.5 μg·m⁻³,其中株洲(0.8 μg·m⁻³) > 长沙(0.6 μg·m⁻³) > 湘潭(0.2 μg·m⁻³). 从 VOCs 组分类别看,芳香烃对 SOA_p 的贡献率达 97.0%,其中 C8 类芳香烃(乙苯、间/对二甲苯、苯乙烯和邻二甲苯)的 SOA_p 贡献率最大,为 41.7%,其次为 C7(甲苯),贡献率为 25.8%. 对于观测期间对研究区域 SOA_p 贡献排名前 10 的 VOCs 物种(图 5),与对 OFP 贡献率排名前

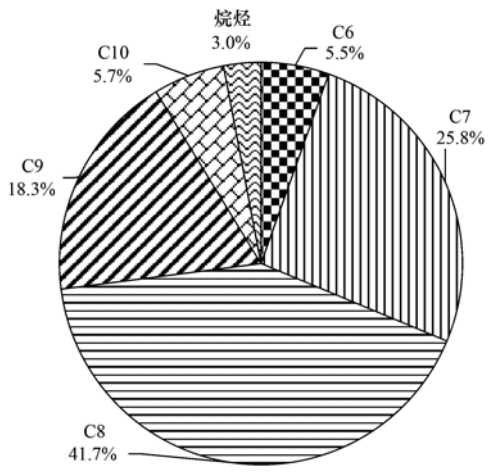
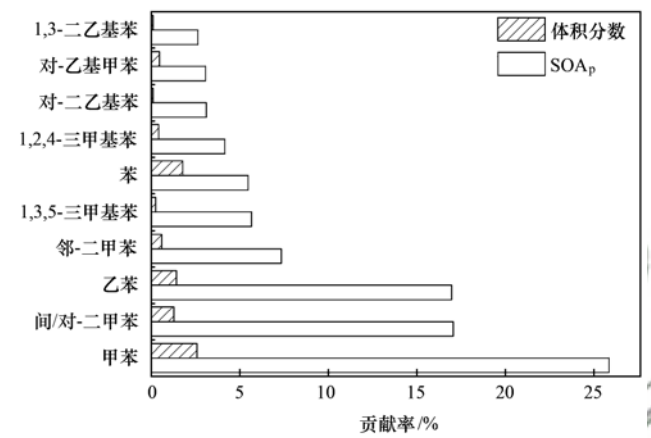


图6 长株潭不同碳数芳香烃及烷烃对 SOA_p 的贡献
Fig. 6 Contribution of aromatic hydrocarbons and alkanes with different carbon numbers to SOA_p

10 的物种相比,发现甲苯、间/对二甲苯和邻二甲苯这 3 种物种均是贡献显著的物种,三者体积分数和仅为 0.9×10^{-9} ,占 TVOCs 的 4.4%,但对区域 OFP 和 SOA_p 的贡献率分别达 21.1% 和 50.2%,甲苯、间/对二甲苯和邻二甲苯是各种溶剂涂料的主要成分,因此溶剂使用源的有效控制是降低区域 VOCs 光化学反应导致 O₃ 和 PM_{2.5}污

染的关键.

2.3 VOCs 来源解析

2.3.1 特征比值分析

苯与甲苯比值(B/T)常被用来衡量机动车尾气的贡献^[27],通常认为 B/T 大于 0.5 表示受机动车尾气排放影响显著,该值越大说明气团受机动车的影响越大,而受溶剂挥发等其他 VOCs 排放的影响越小^[28]. 观测期间,长株潭区域 B/T 平均值为 0.7,长沙、株洲和湘潭 3 个点位 B/T 值分别为 0.4、0.7 和 1.2,相对而言,株洲和湘潭 2 个点位受机动车影响相对突出,而长沙可能是偏机动车和溶剂使用等多种源的混合影响. 苯系物是长株潭区域影响 O₃ 和 SOA 生成潜势的关键物种,不同排放源中苯、甲苯和乙苯三者的比值(B/T/E)特征有所差异,通过样品中 B/T/E 的值可以判断苯系物可能来源^[29,30]. 张洲等^[31]的研究通过汇总整理生物质燃料/煤燃烧源谱、柴油车尾气/汽油车尾气/汽油挥发/路边或隧道实验数据,以及工业过程和溶剂使用源谱等 237 个不同研究组报道的源谱数据,得到苯系物的三角形源识别区,参考该三角形源识别区对观测期间全部样品的 B/T/E 比值进行分析,结果如图 7 所示. 可以看到,长株潭 3 个采样点位均有相当比重的 B/

T/E 比值落在机动车排放识别区, 机动车排放对研究区域苯系物的贡献明显, 值得注意的是, 长沙点位有较多样品的 B/T/E 比值落在工业过程和溶剂使用源识别区, 而株洲和湘潭点位 B/T/E 比值落在或偏向于生物质和煤燃烧识别区的点位较多。

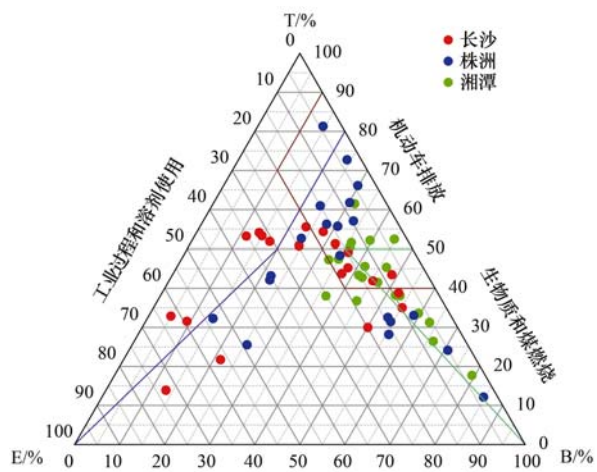


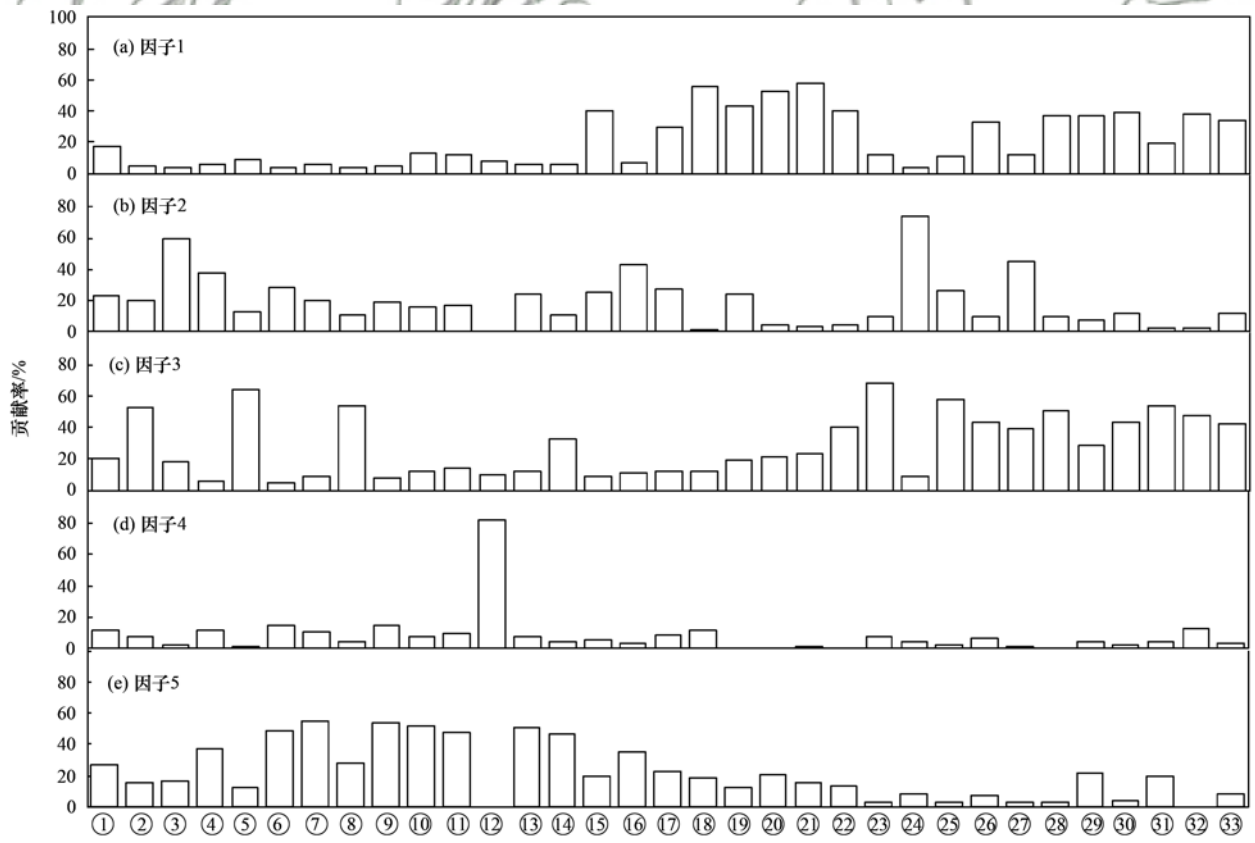
图 7 观测期间 VOCs 样品 B/T/E 比值
Fig. 7 B/T/E ratio of VOCs samples during observation

2.3.2 PMF 来源解析

基于观测得到的 VOCs 数据, 采用 EPA 推荐的

PMF 5.0 模型对研究区域的 VOCs 进行来源解析。但并非所监测的 106 种 VOCs 物种均输入到 PMF 模型中, 物种选取通常遵循以下 3 个原则^[32]: ①选取相关性较高的物种, 例如丙烷和丁烷; ②排除具有较高光化学反应活性的单体化合物 (植物排放源指示物异戊二烯除外, 用于辨别自然来源); ③选取典型的污染源的指示物, 如燃烧排放的标志物乙炔。综合考虑物种的指示性、物种浓度水平、O₃ 及 SOA_p 生成潜势关键物种等因素, 选取 32 种物种参与拟合计算。经过模型多次拟合, 计算结果趋于稳定, 模型运算参数 $Q_{\text{robust}}/Q_{\text{true}}$ 值为 0.995, 拟合结果收敛高; 各物种残差主要分布在 -3 ~ 3 范围内, 符合正态分布; 各物种拟合值与实测值之间相关系数主要分布在 0.85 ~ 0.99 之间, 相关性较高。根据 PMF 模型运算参数, 最终识别 5 个因子如图 8 所示。

因子 1 中: 间/对-二甲苯、正庚烷、甲苯、正己烷、邻-二甲苯、环己烷、氯仿、四氯化碳和丙酮等贡献率相对较高, 甲苯、乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯主要来源于溶剂涂料的使用^[33-35], 正己烷和正庚烷是常见的胶合物成分^[36], 环己烷在印刷行业中常作为清洗剂使用^[37], 丙酮以及氯仿来源于有机



①TVOCs, ②乙烯, ③乙炔, ④乙烷, ⑤丙烯, ⑥丙烷, ⑦异丁烷, ⑧ 1-丁烯, ⑨正丁烷, ⑩异戊烷, ⑪正戊烷, ⑫异戊二烯, ⑬2-甲基戊烷, ⑭3-甲基戊烷, ⑮正己烷, ⑯苯, ⑰环己烷, ⑱正庚烷, ⑲甲苯, ⑳乙苯, ㉑间/对-二甲苯, ㉒邻-二甲苯, ㉓二氯二氟甲烷, ㉔氯甲烷, ㉕一氟三氯甲烷, ㉖二氯甲烷, ㉗三氟三氯乙烷, ㉘氯仿, ㉙1,2-二氯乙烷, ㉚四氯化碳, ㉛1,2-二氯丙烷, ㉜丙酮, ㉝2-丁酮

图 8 PMF 解析不同因子对 VOCs 的贡献率
Fig. 8 Factor profiles of each source estimated by PMF

溶剂^[35],因此因子1可识别为溶剂使用源;因子2的特点是乙炔、氯甲烷贡献突出,同时苯以及低碳烷烃贡献也较为明显,乙炔为化石燃料燃烧的主要示踪物,氯甲烷为生物质燃烧的典型特征物种^[38],同时煤和生物质燃烧过程中也会排放乙烷和丙烷等烷烃以及苯^[18],据此判断因子2为煤和生物质燃烧源;因子3中:乙烯、丙烯、1-丁烯、卤代烃、丙酮和2-丁酮等贡献相对突出,乙烯、丙烯、丁烯和苯是重要的化工原料^[39],卤代烃在工业生产中被广泛使用^[40],因此识别因子3为工业过程源;因子4中异戊二烯贡献率最为明显,且其他物种贡献率很低,异戊二烯是植物排放的标志性物种^[41],因此因子4识别为天然源;因子5中乙烷、丙烷、正/异-丁烷、正/异-戊烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷等烷烃贡献率突出,乙烷、正/异-戊烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷均是典型汽车尾气排放示踪物质^[42,43],丙烷和正/异-丁烷是LPG的主要组成部分^[42,44],因此识别因子5为机动车尾气及油气挥发源。

综上分析,PMF解析出夏季观测期间长株潭区域VOCs的5类主要排放源,各源类对区域VOCs的贡献率依次为机动车尾气及油气挥发(27.2%)、煤和生物质燃烧(23.7%)、工业过程(20.4%)、溶剂使用(17.2%)和天然源(11.5%)。因此,机动车尾气及汽油挥发、煤和生物质燃烧为长株潭区域VOCs的重点控制对象。

3 结论

(1)观测期间,长株潭区域 φ (VOCs)平均值为 $(20.5 \pm 10.5) \times 10^{-9}$,烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物和乙炔质量分数分别为28.2%、7.8%、9.8%、16.9%、33.5%和3.8%。相比于07:00~10:00和12:00~15:00,烷烃、芳香烃和卤代烃质量分数分别下降2.7%、2.1%和3.6%,OVOCs质量分数上升8.9%。

(2)不同 O_3 浓度与 NO_x 、VOCs和气象因子统计分析显示,随着 O_3 浓度升高,VOCs和 NO_x 浓度变化没有明显规律,而湿度和温度分别呈稳定下降和上升趋势,太阳辐射和湿度等环境因子的变化使得 O_3 污染水平呈现显著差异。

(3)VOCs的OFP平均值为 $118.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,芳香烃、烯烃和OVOCs对OFP贡献率分别为37.4%、24.2%和23.6%;VOCs的 SOA_p 的贡献值平均为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,芳香烃对 SOA_p 的贡献达97.0%,其中C8类芳香烃贡献了41.7%。甲苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯是对OFP和 SOA_p 有显著贡献的共同物种,三者贡献率总计分别为21.1%和50.2%。

(4)PMF解析结果显示,研究区域VOCs主要来源于机动车尾气及油气挥发(27.2%)、煤和生物质燃烧(23.7%)、工业过程(20.4%)、溶剂使用(17.2%)和天然源(11.5%)。物种特征比值表明,长沙点位苯系物受工业过程和溶剂使用源影响相对较大,而株洲和湘潭点位受煤和生物质燃烧影响较多。

参考文献:

- [1] Lyu X P, Wang N, Guo H, *et al.* Causes of a continuous summertime O_3 pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(5): 3025-3042.
- [2] Zhu J X, Cheng H R, Peng J, *et al.* O_3 photochemistry on O_3 episode days and non- O_3 episode days in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117236.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Li K W, Chen L H, Ying F, *et al.* Meteorological and chemical impacts on ozone formation: a case study in Hangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **196**: 40-52.
- [6] Feng R, Wang Q, Huang C C, *et al.* Ethylene, xylene, toluene and hexane are major contributors of atmospheric ozone in Hangzhou, China, prior to the 2022 Asian Games [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**(2): 1151-1160.
- [7] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Carcinogenic effects of benzene: an update [R]. Washington: Prepared by the National Center for Environmental Health, Office of Research and Development, 2002.
- [8] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评估[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in Urban-rural Junction Belt Area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [9] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气VOCs的时空分布特征及化学反应活性[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
Wang Q, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [10] 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 等. 天津市郊夏季VOCs化学特征及其时间精细化的来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5644-5655.
Wang Y X, Liu B S, Wu J H, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment with temporal refinement for VOCs in Tianjin suburb in Summer [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5644-5655.
- [11] 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]. *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.
- [12] 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.
- [13] Robinson J, Kotsakis A, Santos F, *et al.* Using networked Pandora observations to capture spatiotemporal changes in total column ozone associated with stratosphere-to-troposphere transport [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **238**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104872.
- [14] Wu W J, Zhao B, Wang S X, *et al.* Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **53**: 224-237.
- [15] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [16] 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.
- [17] 林燕芬, 段玉森, 高宗江, 等. 基于 VOCs 加密监测的上海典型臭氧污染过程特征及成因分析[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(1): 126-133.
- Lin Y F, Duan Y S, Gao Z J, *et al.* Typical ozone pollution process and source identification in Shanghai based on VOCs intense measurement[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 126-133.
- [18] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **192**: 55-71.
- [19] 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.
- Qi Y X. Pollution characteristics and influence factors of ozone and its precursors in northern rural area of Beijing[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2017.
- [20] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(4): 619-626.
- Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu city in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(4): 619-626.
- [21] 夏志勇, 范国兰, 陈妍君. 夏季济南市城区大气 VOCs 污染特征及来源解析[A]. 见: 2020 中国环境科学学会科学技术年会议论文集(第四卷)[C]. 南京: 中国环境科学学会, 2020. am
- [22] 赵秋月, 李春燕, 陈凤, 等. 南通市夏季 VOCs 污染特征与来源研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 148-156.
- Zhao Q Y, Li C Y, Chen F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer in Nantong [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 148-156.
- [23] 王闯, 王帅, 杨碧波, 等. 气象条件对沈阳市环境空气臭氧浓度影响研究[J]. *中国环境监测*, 2015, **31**(3): 32-37.
- Wang C, Wang S, Yang B B, *et al.* Study of the effect of meteorological conditions on the ambient air ozone concentrations in Shenyang[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, **31**(3): 32-37.
- [24] 张红. 典型沿江城市空气污染物特征及与气象条件的耦合关系研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- Zhang H. Study on relationship & characteristics of atmospheric pollution and meteorological conditions of cities along the Yangtze River [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [25] Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, *et al.* Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **299**(1-3): 97-113.
- [26] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [27] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, **111**(D11), doi: 10.1029/2005JD006481.
- [28] Nelson P F, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from Gasoline fuelled vehicles[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(1): 79-87.
- [29] Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(4): 557-566.
- [30] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition[J]. *Science of the Total Environment*, 1995, **169**(1-3): 149-156.
- [31] 张洲. 中国大气非甲烷碳氢化合物时空分布特征初步研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
- Zhang Z. Spatiotemporal patterns of ambient non-methane hydrocarbons in China[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [32] Ma Z B, Liu C T, Zhang C L, *et al.* The levels, sources and reactivity of volatile organic compounds in a typical urban area of Northeast China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **79**: 121-134.
- [33] Yan Y L, Peng L, Li R M, *et al.* Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuozhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 295-304.
- [34] Liu Y, Shao M, Zhang J, *et al.* Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing City, China[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005, **40**(10): 1843-1860.
- [35] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [36] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [37] 莫梓伟, 陆思华, 李悦, 等. 北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 374-380.
- Mo Z W, Lu S H, Li Y, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use factories in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 374-380.
- [38] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source

- apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [39] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- Gao S L, Yan X J, Liu G H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in serious ozone pollution period of summer in Ji'nan[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- [40] Zeng L W, Dang J, Guo H, *et al.* Long-term temporal variations and source changes of halocarbons in the Greater Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **234**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117550.
- [41] 杜桂敏, 张良, 王晓利, 等. 衡水夏季典型时段 VOCs 污染特征及 O₃ 污染过程分析[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(6): 72-79.
- Du J M, Zhang L, Wang X L, *et al.* Analysis of VOCs pollution characteristics and O₃ pollution process in the typical summer period of Hengshui[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(6): 72-79.
- [42] 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.
- [43] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [44] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. *Environmental Science & Policy*, 2014, **38**: 180-191.



CONTENTS

Development Scenarios and Environmental Benefits Analysis of Future Power Generation Industry Under Two Modes in China	LIU Chun-jing, LÜ Jian-yi, ZHAO Wen-chang, <i>et al.</i>	(3375)
Forecasting of Emission Co-reduction of Greenhouse Gases and Pollutants for the Road Transport Sector in Lanzhou Based on the LEAP Model	PANG Ke, ZHANG Qian, MA Cai-yun, <i>et al.</i>	(3386)
Discussion of Air Quality Forecasting Evaluation for Cities Based on Half-level Method	WANG Xiao-yan, ZHU Li-li, XU Rong, <i>et al.</i>	(3396)
Characterization and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} in Xiamen Port	XIAO Si-han, CAI Mei-jun, LI Xiang, <i>et al.</i>	(3404)
Deposition Characteristics of Water-soluble Inorganic Nitrogen and Organic Nitrogen in Atmospheric Precipitation in the Northern Suburbs of Nanjing	ZHANG Jia-ying, YU Xing-na, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i>	(3416)
Analysis of PM _{2.5} Transmission Characteristics in Main Cities of Jinzhong Basin in Winter	WANG Xiao-lan, WANG Yan, YAN Shi-ming, <i>et al.</i>	(3423)
Temporal Evolution and Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, ZHANG Lian-xia, ZHANG Cai-yun, <i>et al.</i>	(3439)
Characteristics, Sources, and SOAP of VOCs During Winter in Jiyuan	WANG Fang, LI Li-xia, WANG Hong-guo, <i>et al.</i>	(3451)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area	LUO Da-tong, ZHANG Qing-mei, LIU Zhan, <i>et al.</i>	(3463)
Ozone Sensitivity Analysis and Control Strategy in Shijiazhuang City in July 2019	ZHU Jia-xian, WANG Xiao-qi, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(3473)
Spatiotemporal Variation and Influencing Factors of AOD in the North China Plain	GUO Lin, MENG Fei, MA Ming-liang	(3483)
Aerosol Optical Characteristics with Ground-based Measurements via Sun Photometer and Its Relationship with PM Particle Concentration in Chang'an	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, CUI Si-ying, <i>et al.</i>	(3494)
Spatial-temporal Distribution and Evolution Characteristics of Air Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Long-term "Ground-Satellite" Data	WANG Yao-ting, YIN Zhen-ping, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i>	(3508)
Ten-year Trend Analysis of Eutrophication Status and the Related Causes in Lake Hongze	CHEN Tian-yu, LIU Chang-qing, SHI Xiao-li, <i>et al.</i>	(3523)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Phosphorus and Its Driving Factors	YANG Heng, LI Gui-fang, YE Yuan-hang, <i>et al.</i>	(3532)
Characteristics and Differences of Dissolved Oxygen Stratification in Different Tributaries of Three Gorges Reservoir During Impoundment Period	Ji Dao-bin, FANG Jiao, LONG Liang-hong, <i>et al.</i>	(3543)
Dissolved Organic Matter Component and Source Characteristics of the Metropolitan Lakes and Reservoirs in a Typical Karst Region	NI Mao-fei, ZHOU Hui, MA Yong-mei, <i>et al.</i>	(3552)
Characteristics, Sources, and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Water and Sediment of Luoma Lake	HUANG Jia-hao, WU Wei, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i>	(3562)
Vertical Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community Structure in Qiandao Lake	WANG Ji-yi, HUO Di, GUO Chao-xuan, <i>et al.</i>	(3575)
Chemical Forms and Spatial Distribution of Phosphorus in the Sediment of Sihe River	ZHANG Zi-han, ZHANG Xin-ru, JIA Chuan-xing, <i>et al.</i>	(3587)
Influence of Optimal Land Use Allocation on Phosphorus Loss in the Process of Rainfall and Runoff	ZHOU Hao, CHEN Fang-xin, LUO Yi-feng, <i>et al.</i>	(3597)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Accumulated Heavy Metals in Bioretention Systems	CHU Yang-yang, YANG Long, ZHOU Yuan, <i>et al.</i>	(3608)
Effects of Damming and Impoundment on Planktonic Microbial Community Structure and Interspecific Interaction Patterns in Different Water Depths	WANG Xun, ZHANG Jia-jia, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i>	(3623)
Identification of Bacterial Flora and Metabolic Function of Sediments in Different Channels of Duliujian River Basin, Tianjin	LIU Jia-yuan, FENG Yue, YANG Xue-chun, <i>et al.</i>	(3635)
Spatiotemporal Distribution and Source Apportionment of Suspended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water	PENG Ke-xing, LI Rui-fei, ZHOU Yi-chen, <i>et al.</i>	(3645)
Spatial Variation and Potential Sources of Microplastics in Rivers in Tongzhou District, Beijing	MEN Cong, LI Di, ZUO Jian-e, <i>et al.</i>	(3656)
Effects of Microplastic Exposure on Crucian Growth, Liver Damage, and Gut Microbiome Composition	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Jin-bo, <i>et al.</i>	(3664)
Influence of Different Types of Dewatering Agents on the Solidification Effect and Physical and Chemical Properties of Sediment	REN Jun, YIN Peng, WANG Wei-zhen, <i>et al.</i>	(3672)
Structural Characteristics of Micro-nano Particle Size Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺	MA Wen-yan, PEI Peng-gang, GAO Ge, <i>et al.</i>	(3682)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Different Biochar Types and Its Influencing Factors	LIAN Shen-hai, ZHANG Shu-nan, LIU Feng, <i>et al.</i>	(3692)
Development of Zeolite Loaded Mg-La-Fe Ternary (hydr)oxides for Treatment of Low Concentration Phosphate Wastewater	YIN Xue-jie, SONG Xiao-bao, DING Chen-man, <i>et al.</i>	(3699)
Succession and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Microbial Communities During the Sludge Bulking Occurrence and Restoration in One-stage Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	LI Ya-nan, YAN Bing, ZHENG Rui, <i>et al.</i>	(3708)
Aerobic Granulation Stability and Microbial Diversity of Filamentous Bulking Sludge	GAO Chun-di, YANG Xiao-yang, OU Jia-li, <i>et al.</i>	(3718)
Dynamic Variation in Vegetation Cover and Its Influencing Factor Detection in the Yangtze River Basin from 2000 to 2020	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, GUO Zhen-dong, <i>et al.</i>	(3730)
Enrichment and Ecological Risk Assessment of Available Phosphorus in Paddy Soil of Fujian Province Over Past 40 years	CHEN Zhong-xing, QIU Long-xia, CHEN Han-yue, <i>et al.</i>	(3741)
Effects of Land Use Change on Constitution, Stability, and C, N, P Stoichiometric Characteristics of Soil Aggregates in Southwest China Karst	HE Yu, SHENG Mao-yin, WANG Ke, <i>et al.</i>	(3752)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment of Mine Soil in Yangtze River Economic Belt	ZHANG Zhe, LU Ran, WU Si-yang, <i>et al.</i>	(3763)
Pollution Characteristics and Phytotoxicity of Heavy Metals in the Soil Around Coal Gangue Accumulation Area	SHANG Yu, SANG Nan	(3773)
Evaluation of Mercury Pollution in Soil of Different Land Use Types in Coal-fired Industrial Area	LI Qiang, YAO Wan-cheng, ZHAO Long, <i>et al.</i>	(3781)
Cadmium Enrichment and Bioavailability of Quaternary Profiles in Nansha District, Guangzhou, China	WANG Fang-ting, BAO Ke, HUANG Chang-sheng, <i>et al.</i>	(3789)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Mountainous Area of Northwest Guizhou Province	XU Meng-qi, YANG Wen-tao, YANG Li-yu, <i>et al.</i>	(3799)
Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility	ZHANG Jia-wen, TIAN Biao, LUO Jing-jing, <i>et al.</i>	(3811)
Effect of Organic Material Amendments on Soil Respiration in Tobacco Fields of Central Henan	LU Qi-fei, YE Xie-feng, HAN Jin, <i>et al.</i>	(3825)
Methane Production Potential and Methanogenic Pathways in Paddy Soils Under Different Rice-based Cropping Systems	SHEN Wan-yu, HUANG Qiong, MA Jing, <i>et al.</i>	(3835)
Characteristics and Assembly Process of Reclaimed Soil Microbial Communities in Eastern Plain Mining Areas	MA Jing, DONG Wen-xue, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i>	(3844)
Differences in Bacterial Community Structure in Rhizosphere Soil of Three <i>Caragana</i> Species and Its Driving Factors in a Common Garden Experiment	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i>	(3854)
Comparison of Bacterial Community Structure and Functional Groups of Paddy Soil Aggregates Between Karst and Non-karst Areas	XIAO Xiao-yi, JIN Zhen-jiang, LENG Meng, <i>et al.</i>	(3865)
Contrasting Responses of the Microbial Community Structure and Functional Traits to Soil pH in Purple Soils	WANG Zhi-hui, JIANG Xian-jun	(3876)
Effects of Agricultural Organic Waste Incorporation on the Metabolic Capacity of Microbial Carbon Sources of Dissolved Organic Matter in Paddy Soil	XIAO Yi, LI Zheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(3884)