

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响

姚青¹, 韩素芹², 张裕芬³, 毕晓辉³, 王晓佳¹, 蔡子颖¹

(1. 天津市环境气象中心, 天津 300074; 2. 天津市气象科学研究所, 天津 300074; 3. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350)

摘要: 挥发性有机物是 O₃ 重要的前体物之一, 在 O₃ 生成方面起着决定性作用. 为研究天津郊区 VOCs 特征及其对 O₃ 生成的作用, 利用 Syntech Spectras GC955 在线监测系统监测天津市津南区 54 种 VOCs 的浓度, 并结合最大增量活性因子计算 VOCs 的臭氧生成潜力. 结果表明, 2018 年 7 月津南区 VOCs 总浓度为 $(32.33 \pm 23.77) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中烷烃质量浓度最高, 芳香烃和烯烃次之, 炔烃最低, 丙烷、乙烯和甲苯分列 VOCs 质量浓度的前 3 位. 观测期间 TVOC 的 OFP 为 $107.81 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 烯烃对 OFP 的贡献最大, 为 55.80%, 乙烯、异戊二烯和甲苯分列 OFP 贡献率的前 3 位. 后向轨迹分析表明, 不同来向和性质的气团下 TVOC 及其 OFP 不同. VOCs/NO_x 体积分数比值估算表明, 观测期间 O₃ 生成对 VOCs 较为敏感. 乙苯/间、对-二甲苯和乙烷/乙炔等特定物种对浓度比值的变化表明, 3 次 O₃ 污染过程均伴随 VOCs 的老化过程.

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 臭氧生成潜势 (OFP); 特征物种; 后向轨迹; 天津

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1573-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201908078

Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer

YAO Qing¹, HAN Su-qin², ZHANG Yu-fen³, BI Xiao-hui³, WANG Xiao-jia¹, CAI Zi-ying¹

(1. Tianjin Environmental Meteorology Center, Tianjin 300074, China; 2. Tianjin Institute of Meteorological Science, Tianjin 300074; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) play an important role in the formation of ozone. The concentrations of VOCs in the Jinnan District of Tianjin were monitored by the Syntech Spectras GC955 online monitoring system, and the ozone generation potential of VOCs was calculated by the maximum incremental activity factor. The results showed that the total concentration of VOCs in the Jinnan District was $(32.33 \pm 23.77) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, in which the mass concentration of alkane was the highest, and propylene, ethylene and toluene had the highest mass concentration. During the observation period, the ozone formation potential (OFP) of TVOC was $107.81 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and the contribution of alkenes to OFP was the largest, which was 55.80%. Ethylene, isoprene, and toluene accounted for the first three places of OFP contribution rate. The backward trajectory analysis showed that TVOC and its OFPs were different under different trajectories. The estimation of VOCs/NO_x volume fraction ratio showed that O₃ formation was sensitive to VOCs, which showed that atmospheric photochemical pollution has a considerable degree of regional characteristics. The concentration ratio of ethylbenzene/*m*,*p*-xylene, and ethane/acetylene can be used to measure the progress of atmospheric chemical reaction and photochemical age in the air mass, which was proved by the aging process of VOC.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); typical species; backward trajectory; Tianjin

近年来伴随着工业和城市交通快速发展,大量化石燃料消耗,京津冀和长三角珠三角城市群呈现区域性复合型大气污染特征,颗粒物和臭氧污染成为我国当前面临的主要大气环境问题. 随着一系列大气污染防治和控制措施的开展,部分重点地区颗粒物污染得到初步遏制,臭氧逐步取代 PM_{2.5} 成为首要污染物,文献[1]显示 2018 年京津冀及周边地区有 46.0% 的超标日首要污染物为 O₃,长三角地区这一比例则高达 49.3%,均超过 PM_{2.5}. 有研究表明,京津冀区域城市和背景地区 O₃ 浓度呈逐年递增趋势^[2],这与 PM_{2.5} 浓度下降,太阳辐射强度增大有关^[3]. 挥发性有机化合物 (volatile organic compound, VOCs) 大多以气态形式存在,能透过人体的呼吸系统和皮肤进入人体,引发人体健康问题,同时作为二次有机气溶胶和臭氧的重要前体物,参与大气光化

学反应,严重影响大气环境质量^[4]. 研究环境大气中 VOCs 的浓度分布与组成特征,估算其 O₃ 生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 有助于深入认识 O₃ 的生成过程,以及制定科学合理可行的 O₃ 控制策略. Li 等^[5] 采用中国地区 1990 ~ 2017 年非甲烷 VOCs 排放清单的分析表明,与 2013 ~ 2017 年期间 SO₂、NO_x 和 PM 等主要空气污染物的排放量大幅减少相比, NMVOC 排放量及其 OFP 变化相对平稳,芳香烃 (43%) 和烯烃 (37%) 是 OFP 的主要贡献者,这可能导致同期 O₃ 浓度增加. 国内大量研究估算了城市、乡村和工业园区等不同点位 VOCs 对

收稿日期: 2019-08-09; 修订日期: 2019-11-15

基金项目: 天津市生态环境治理科技重大专项 (18ZXSZSF00160); 中国气象局预报员专项 (CMAYBY2019-007)

作者简介: 姚青 (1980 ~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: yao.qing@163.com

OFP 的贡献,各地 VOCs 组成各异,对 OFP 贡献的优势物种也不尽相同. 成都双流夏秋季 VOCs 的化学反应消耗速率的计算表明,芳香烃和烯烃的反应活性最大,苯乙烯、间、对-二甲苯和异戊二烯等反应活性最强^[6]. 盛涛等^[7]在上海某石化园区周边区域的观测显示,烯烃和炔烃对 OFP 的贡献最高,丙烯、反-2-丁烯和乙烯是关键的活性组分. 纪德钰^[8]在大连地区的观测显示芳香烃对该地区 OFP 的贡献最大,其优势物种为乙烯、间-乙基甲苯和对-乙基甲苯,这可能与该站点临近区域有大量石油化工园区有关. Yang 等^[9]在位于北京怀柔的中国科学院大学校园内的观测分析表明,冬季减少燃煤消耗,有助于降低 VOCs 排放. 大气中各类 VOC 具有不同的光化学活性,特定 VOCs 的体积比,如甲苯/苯、乙苯/间、对-二甲苯和乙烷/乙炔等特定物种对浓度比值的变化,可用于衡量气团中大气化学反应进度和光化学年龄,并判断其来源^[10-16]. 王鸣等^[17]对北京、上海和广州等典型城市甲苯/苯分析表明,北京夏季该比值与隧道实验接近,表明机动车尾气的重要性,成都、重庆和北京冬季显著低于隧道实验结果,表明其还受到煤和生物质燃烧等影响,上海和广州则高于隧道实验值,与溶剂涂料使用有关. 解鑫等^[18]选取乙苯和间、对-二甲苯的浓度比值作为光化学指数,来考察大气光化学进程,结果表明广州市区气团经历的光化学进程越久,臭氧浓度越高. 天津作为我国北方重要的工业城市,石化工业发达,城市交通近年来快速发展,汽车保有量逐年增加,大气环境问题日益突出. 近年来通过不断治理,空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度逐年降低,但与 2013 年相比,2018 年全市 O_3 浓度上升 33.1%^[19]. 以往研究多关注天津中心城区 VOCs 的组成特征及其 OFP 等^[20-22],对郊区关注很少,张新民等^[23]2006 年夏季在天津武清的观测表明,郊区与城区相比大气 VOCs 不仅组成不同,化学活性物种也不同. 在京津冀区域协同发展和大气污染区域性特征增强的背景下,郊区与城区界限逐渐模糊,有必要开展郊区 VOCs 的监测和分析,以利于 O_3 的精准治理. 本文采用在线色谱仪观测天津市津南区的 VOCs 浓度水平与组成特征,并计算其臭氧生成潜势,利用特征组分的相关性探讨 VOCs 在 O_3 生成的作用,以期为天津市 VOCs 和 O_3 的治理提供技术支持.

1 材料与方法

采样点位于南开大学津南校区,该校区位于天津市津南区海河教育园内. 津南区系天津市环城四区之一,地处市区东南方向,位于天津市区和滨海新区

区中间,地理位置如图 1 所示,津南校区主要为科教和居住用地,四周有工业园和高速公路分布^[24]. 本次观测时间为 2018 年 7 月 1 ~ 31 日,期间津南区平均气温为 $(28.8 \pm 3.3)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(71 \pm 12)\%$,风速为 $(1.8 \pm 0.8) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,主导风向为东-东南风,发生频率为 67%,月降水量为 149.5 mm,其中 7 月的 8、13、17 和 24 日有中雨及以上量级(24 h 降水量 $\geq 10 \text{ mm}$)降水发生. 津南区常年(1981 ~ 2010 年)7 月平均气温为 $(26.5 \pm 1.0)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(76 \pm 5)\%$,风速为 $2.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,月降水量为 141.6 mm,最多风向为东南风(发生频率 13%). 与常年平均值相比,观测期间气温偏高,相对湿度偏低,风速偏低,高温低湿小风的气象条件有利于 O_3 生成^[25].



图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site in Tianjin

采用荷兰 SYNSPEC 公司生产的 SyntechSpectras GC955 在线监测系统分析 54 种 VOCs,其中 27 种烷烃,10 种烯烃,1 种炔烃和 16 种芳香烃,时间分辨率为 1 h. 检测器采用光离子化检测器(PID)和火焰离子化检测器(FID),使用双检测器以确保分析的高灵敏度和高选择性,各 VOC 的检测限见文献[18]. 观测期间每周进行一次校正,标气由美国光谱特种气体公司(Spectra Gases Inc.)提供,含有 54 种组分,标气浓度为 1×10^{-6} 体积分数,经 DIM200 稀释至 10×10^{-9} 体积分数用以仪器校准, N_2 作为平衡气. 剔除观测期间因标定、断电和维护等造成的缺失值和异常值后,可用数据时长为 729 h,资料有效率为 98.0%. 采用 TE 49i 和 42i 分析仪观测 O_3 和 NO_2 等大气污染物,温度、相对湿度、风向、风速等气象资料采用津南国家一般气象站(北纬 $38^\circ 59'$,东经 $117^\circ 22'$,海拔高度 3.7 m,台站编号:54622)数据,观测数据均经过严格的质量控制,两站点相距 1 km,地形和环境一致性较好.

2 结果与讨论

2.1 VOC 组成与日变化特征

天津地区夏季多高温和降水天气,高温和强

辐射天气有利于 O₃ 生成, 2018 年 7 月全市共有 15 d O₃ 达到轻度或中度污染程度, 其中 7 月的 4、5、21 和 22 日为中度污染. 表 1 给出了观测期间各 VOCs 的平均质量浓度及其标准偏差, 观测期间 VOCs 总浓度为 (32.33 ± 23.77) μg·m⁻³, 其中烷烃质量浓度最高, 为 (19.09 ± 16.21) μg·m⁻³, 芳香烃次之, 质量浓度为 (5.92 ± 5.10) μg·m⁻³, 烯炔与之相当, 为 (5.90 ± 6.98)

μg·m⁻³, 炔烃最低, 仅有乙炔, 为 (1.42 ± 3.64) μg·m⁻³, 各类 VOC 的标准偏差较大, 表明 VOCs 浓度波动很大. 本次观测值低于天津 2012 年夏季 BTEX 浓度^[26], 与采样地点位于大学城, 工业和机动车等污染源排放量较低有关, 此外观测期间多东南风, 采样点处于城区的上风向, 较少受到城区 VOCs 的影响, 这些可能都是造成本次观测 VOCs 浓度较低的主要原因.

表 1 观测期间各 VOCs 的平均质量浓度及其标准偏差
Table 1 Mass concentration and standard deviation of VOCs during the observation period

类别	物种	平均浓度 ± 标准差/μg·m ⁻³	类别	物种	平均浓度 ± 标准差/μg·m ⁻³
烷烃	乙烷	1.31 ± 2.06	烯炔	乙烯	3.66 ± 5.78
	丙烷	4.33 ± 3.71		丙烯	0.80 ± 2.16
	正丁烷	1.17 ± 1.71		正丁烯	0.01 ± 0.05
	异丁烷	0.32 ± 0.48		顺-2-丁烯	0.28 ± 0.17
	正戊烷	1.48 ± 1.62		反-2-丁烯	0.17 ± 0.93
	异戊烷	1.97 ± 3.26		1-戊烯	0.02 ± 1.04
	环戊烷	0.93 ± 3.43		顺-2-戊烯	0.01 ± 0.03
	2-甲基戊烷	2.18 ± 1.50		反-2-戊烯	0.01 ± 0.01
	甲基环戊烷	1.22 ± 3.68		1-己烯	0.01 ± 0.02
	3-甲基戊烷	0.08 ± 0.11		异戊二烯	1.02 ± 1.04
	2,3-二甲基丁烷	0.15 ± 0.25		合计	5.90 ± 6.98
	2,2-二甲基丁烷	0.04 ± 0.12	芳香烃	苯	1.28 ± 1.07
	2,4-二甲基戊烷	0.09 ± 0.16		甲苯	2.61 ± 2.49
	2,3,4-三甲基戊烷	0.34 ± 0.49		乙苯	0.48 ± 0.41
	2,2,4-三甲基戊烷	0.65 ± 0.60		邻-二甲苯	0.43 ± 0.42
	2,3-二甲基戊烷	0.01 ± 0.05		间、对-二甲苯	0.68 ± 0.65
	正己烷	1.91 ± 1.76		苯乙烯	0.08 ± 0.16
	环己烷	0.15 ± 0.26		正丙苯	0.03 ± 0.22
	3-甲基己烷	0.30 ± 0.66		异丙苯	0.05 ± 0.19
	2-甲基己烷	0.07 ± 0.17		间-乙基甲苯	0.07 ± 0.24
	甲基环己烷	0.03 ± 0.29		对-乙基甲苯	0.01 ± 0.23
	正庚烷	0.28 ± 0.73		邻-乙基甲苯	0.02 ± 0.31
	2-甲基庚烷	0.03 ± 0.53		1,2,3-三甲苯	0.02 ± 0.24
	3-甲基庚烷	0.09 ± 0.21		1,2,4-三甲苯	0.10 ± 0.30
	正辛烷	0.16 ± 0.28		1,3,5-三甲苯	0.01 ± 0.20
	正壬烷	0.03 ± 0.19		间-二乙苯	0.03 ± 0.31
	正癸烷	0.15 ± 0.79		对-二乙苯	0.01 ± 0.34
	合计	19.09 ± 16.21		合计	5.92 ± 5.10
炔烃	乙炔	1.42 ± 3.64	TVOC		32.33 ± 23.77

源排放特征、化学转化和区域传输等因素都会影响 VOCs 的分布与组成^[27,28], 如图 2 所示, VOCs 质量浓度的日变化特征呈单峰分布, 受夜间消耗降低、边界层结构不利于扩散等因素影响, VOCs 夜间逐步积累, 最高值发生在 05:00, 随着太阳辐射强度增大, 大气光化学反应增强, 大量 VOCs 参与光化学反应, 同时边界层结构和大气扩散条件有利于 VOCs 扩散, VOCs 浓度至 14:00 降至最低, 烷烃、烯炔和芳香烃都遵循类似的日变化特征. 选取质量浓度最高的 3 种烷烃和烯炔, 以及研究较多的苯系物 (BTEX) 作为典型 VOCs, 图 3 给出了其日变化特征, 丙烷和异戊烷的日变化特征相似, 呈现近似单峰

分布, 峰值发生在 05:00 前后, 16:00 出现谷值, 2-甲基戊烷常用作溶剂、有机合成中间体和化学试剂, 其峰值出现在 13:00, 可能与采样点处于大学校园内, 存在实验室溶剂挥发等因素有关. 丙烯和苯系物具有较高的 MIR, 其日变化特征主要受大气光化学反应影响, 在太阳辐射强烈的白昼, 尤其是午后, 快速消耗, 在夜间迅速积累. 异戊二烯主要来自于植物排放, 白昼随温度升高和光照增强, 排放速率加快, 在 12:00 其质量浓度达到峰值, 其后受大气光化学反应的消耗, 浓度逐渐降低. 乙烯的日变化特征很不规律, 需要结合采样点周边排放源等因素做进一步分析.

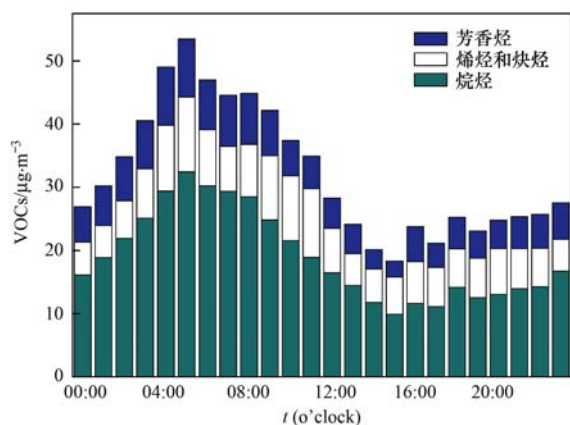


图2 观测期间烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的日变化分布

Fig. 2 Diurnal variation distribution of alkane, alkene, alkyne, and aromatic hydrocarbons during the observation period

2.2 OFP 特征

VOCs 作为对流层 O_3 的重要前体物,其光化学反应活性和臭氧生成潜力研究受到广泛重视,研究表明芳香烃和烯烃的臭氧生成潜势量显著高于烷烃、卤代烃和含氧有机化合物. VOCs 的臭氧生成潜力取决于含碳数浓度、动力学活性和机理活性,通常采用 VOCs 与 $\cdot OH$ 的反应速率作为 VOCs 的动力学活性,采用 VOCs 被氧化为过氧自由基后与 NO 的反应速率来表征其机制活性,本文采用最大增量活性因子(maximum incremental reactivity, MIR)来表征 VOCs 的臭氧生成潜力,

臭氧生成潜势的计算方法如下^[29]:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOCs]_i$$

式中, OFP_i 为组分 i 的最大臭氧生成潜势量,单位为 $\mu g \cdot m^{-3}$; MIR_i 为组分 i 的最大增量反应活性,引用自 Carter 的研究^[30]; $[VOCs]_i$ 为各组分 i 的质量浓度,单位为 $\mu g \cdot m^{-3}$.

观测期间平均 OFP 为 $107.81 \mu g \cdot m^{-3}$, VOCs 平均 MIR 为 $3.3 \mu g \cdot \mu g^{-1}$,略高于乙苯的 MIR ($3.04 \mu g \cdot \mu g^{-1}$),与上海某石化周边居民区^[7]接近,说明本地区 VOCs 具有较强的化学反应活性,这可能与该站点位于天津中心城区和滨海新区,周边分布有多家石油化工企业和工业园有关. 图4给出了观测期间 VOC 质量浓度及其 OFP 前10位的物种,前10位 VOCs 占 VOCs 总质量浓度的 68.54%,丙烷、乙烯和甲苯分列 VOC 质量浓度的前3位;前10位 VOCs 的 OFP 占总 OFP 的 78.75%,乙烯、异戊二烯和甲苯分列 OFP 贡献率的前3位,其中乙烯对 O_3 生成潜势的贡献率超过了 30%,这与其较高的质量浓度和高 MIR 有关. 乙烯质量浓度占 TVOC 的 11.3%,并且其 MIR(9)远高于 VOC 平均 MIR(3.33).

观测期间烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的 OFP 依

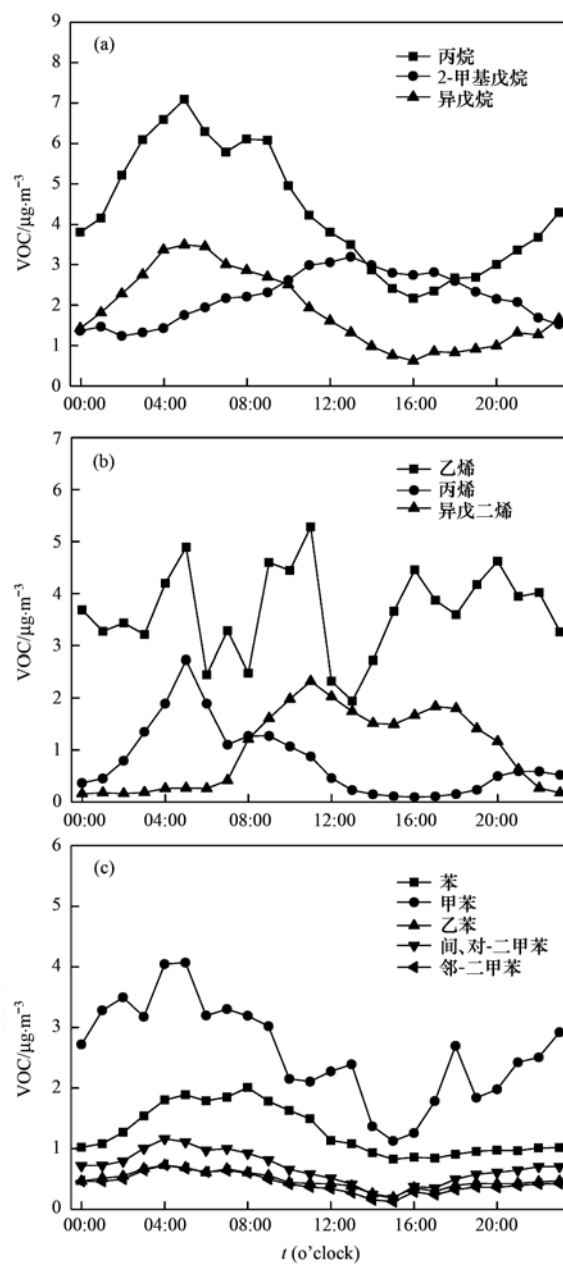


图3 典型 VOC 质量浓度的日变化分布

Fig. 3 Diurnal variation distribution of typical VOC mass concentration

次为 22.44、60.16、1.36 和 23.86 $\mu g \cdot m^{-3}$, 烯烃对 OFP 的贡献最大,为 55.80%,芳香烃与烷烃的贡献相当,考虑到芳香烃质量浓度仅为烷烃的 30%左右,其 OFP 贡献主要与其高 MIR 有关. 不同类别 VOCs 的 OFP 日变化分布情况见图5所示,与 VOCs 质量浓度的日变化特征类似, OFP 呈近似的单峰分布,白昼随着太阳辐射强度增大,大气光化学反应增强,大量 VOCs 参与光化学反应,其 OFP 逐渐消耗,至 14:00 降至最低,与 VOCs 日变化分布特征的差异主要在于烯烃和烷烃的 OFP 所占比例不同,这主要由两类 VOCs 的 MIR 差异导致.

观测期间津南地区常伴有高温和强辐射天气,

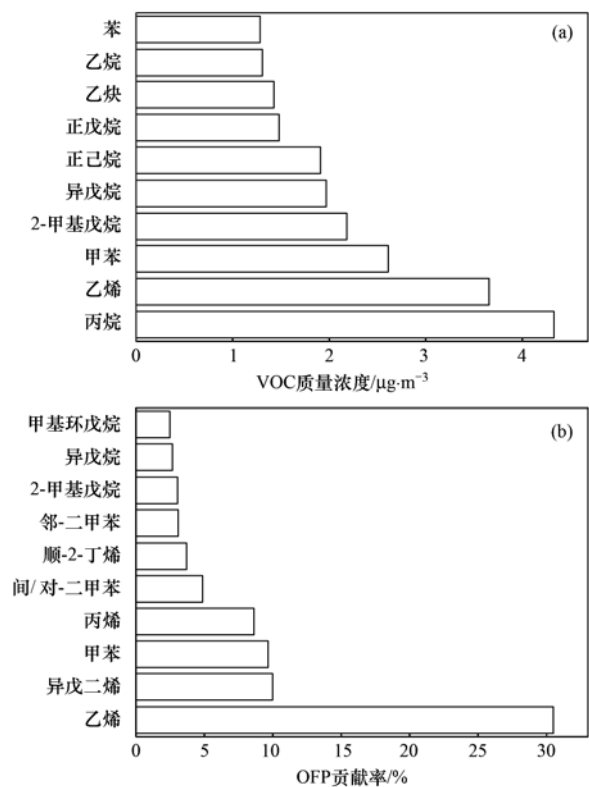


图4 观测期间 VOC 质量浓度及其 OFP 前 10 位的物种
Fig. 4 Mass concentration of the ten most abundant species of VOCs and its OFP during the observation period

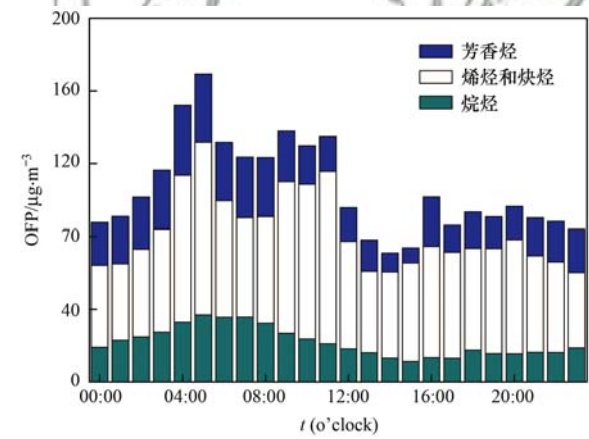


图5 不同类别 VOCs 臭氧生成潜势的日变化分布
Fig. 5 Diurnal variation distribution of ozone generation potential in different categories of VOCs

有助于 VOCs 的挥发和大气光化学反应,而不同来向和性质的气团下 VOCs 的浓度和组成存在差异^[31],并对其 OFP 产生影响.本研究采用美国国家海洋和大气局 (NOAA) 等研发的,提供质点轨迹、扩散及沉降分析使用的综合模式 HYSPLIT-4 (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) 分析天津气流后向轨迹,轨迹模式所采用的气象资料是美国国家环境预报中心 (NCEP) 的全球分析资料,并经过美国国家海洋和大气管理局空气资源实验室 (NOAA-Air Resources Laboratory) 的预处理模块转

化成模式所需要的格式.以南开大学津南校区 ($\text{N}39^{\circ}00'$, $\text{E}117^{\circ}20'$, 海拔高度 3.7 m) 为参考点,选取 200 m 作为高度层,计算观测期内每日 00:00、06:00、12:00 和 18:00 (UTC) 的后向轨迹,追踪抵达天津的气团过去 48 h 的轨迹,并进行聚类分析 (图 6),各轨迹对应的 TVOC 和 O_3 浓度及 OFP 见图 7.从聚类结果可见,4 类气团轨迹数目大致相当,各类轨迹下的 TVOC 和 O_3 浓度及 OFP 存在显著不同,其中第 1 类轨迹来自东南方向的海上,途经山东半岛等地,第 2 类轨迹气流较短,来自辽东半岛,途经渤海,这 2 类轨迹下 TVOC 浓度较低,OFP 也是各类轨迹中最低的,与其途经海洋等洁净地区有关.第 3 和第 4 类轨迹为偏南气流,全部来自和途经陆地,TVOC 浓度及其 OFP 较高,区别在于第 4 类轨迹贴地,且轨迹较长,因而 TVOC 浓度及其 OFP 高于第 3 类轨迹. O_3 浓度分布特征大致相同,主要差异在于第 2 类轨迹下 O_3 浓度较高,这可能与沿海地区的边界层结构和海陆风输送有关. O_3 浓度增高一般受大气光化学反应和污染气团水平输送共同影响,有研究表明,垂直输送 (如夹卷等) 也是边界层内 O_3 的一个重要来源,戚慧雯等^[32] 采用化学-地表-大气-土壤 (CLASS) 模式评估表明,自由大气中 O_3 浓度达到一定值时,夹卷作用对 O_3 浓度的影响与大气光化学反应相当,此外强风切变产生的机械对流可引起边界层内气团的垂直混合,有利于高层臭氧向低层输送^[33],第 2 类轨迹影响下 VOCs 浓度较低,而 O_3 浓度偏高,是否与沿海边界层内频繁的热力和动力交换有关,需要结合探空资料进行进一步分析.

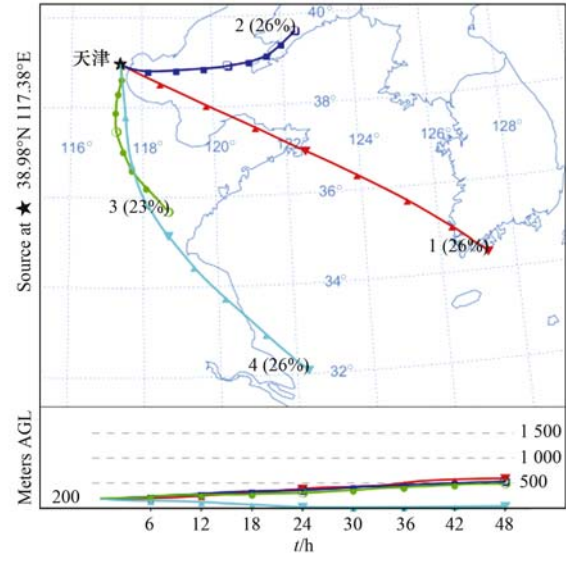


图6 观测期间后向轨迹的聚类分布
Fig. 6 Mean back trajectories caused by the cluster analysis during the observation period

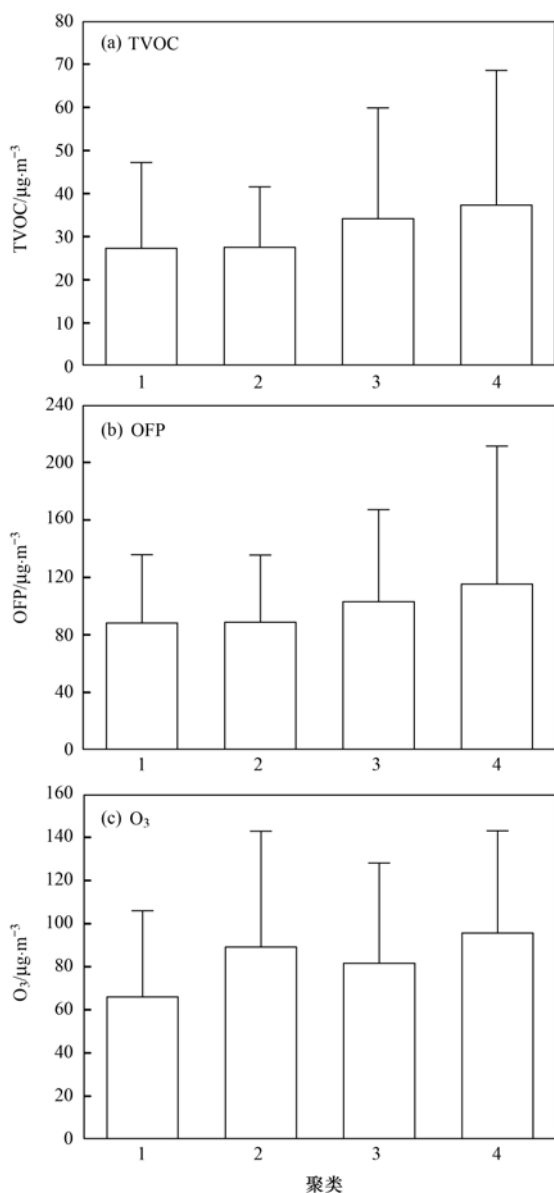


图7 观测期间不同轨迹聚类下 TVOC 和 O₃ 浓度及 OFP 分布

Fig. 7 Average pollutant concentrations and OFP with standard error of the mean for different clusters during the observation period

2.3 光化学指数分析

对流层大气中 O₃ 的光化学反应生成量,取决于 NO_x 和 VOCs 对 ·OH 的争夺. 城市典型大气条件下 VOCs/NO_x 体积分数比值为 5.5, 当 OH 自由基与 NO_x 和 VOCs 的反应速率相等时, O₃ 浓度最高, 这一比值低于 5.5 时, NO_x 与 OH 自由基的反应快于 VOCs, O₃ 生成对 VOCs 较为敏感, 反之则 O₃ 生成对 NO_x 较为敏感, 该方法可用于快速判断大气中 O₃ 浓度与 NO_x 和 VOCs 的关系^[29]. 图 8 给出了 VOCs 和 NO_x 体积分数的散点图, 可见所有的观测样本 VOCs/NO_x 体积分数比值均低于 5.5, 表明观测期间 O₃ 生成对 VOCs 较为敏感, 本研究与杨笑笑等在南京夏季市区的观测结果一致^[29], 岳婷婷等^[34]于 2006 年在天津武清的观测分析显示, 与城

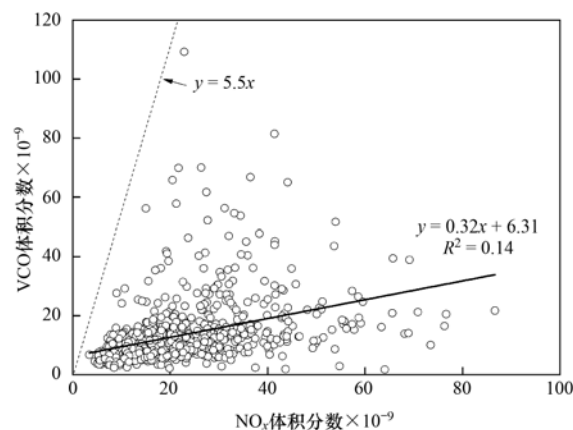


图8 观测期间 VOCs/NO_x 体积分数比值

Fig. 8 Ratio of VOCs/NO_x volume fraction during the observation period

区不同, 该地区 O₃ 对 NO_x 更为敏感, 这可能与当时武清尚处于开发阶段, 大气污染区域性不强有关.

大气中各类 VOC 具有不同的光化学活性, 甲苯/苯、乙苯/间, 对-二甲苯和乙烷/乙炔等特定物种对浓度比值的变化主要取决于其大气光化学过程, 可用于衡量气团中大气化学反应进度和光化学年龄^[16]. 选取某些特定 VOC 的浓度比值作为光化学指数, 可以通过比例关系消除大气物理传输的影响. 乙苯 [$k_{\text{OH}} = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 和间, 对-二甲苯 [$k_{\text{OH}} = 21 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 的浓度比值 (E/m, p-X) 常作为特定的物种对^[18], 来考察大气光化学进程. 图 9 给出了观测期间乙苯和间, 对-二甲苯质量浓度的散点图及其拟合关系, 两者显著相关 ($R^2 = 0.91$) 表明其具有相似的来源, 乙苯和间, 对-二甲苯从同一污染源排放到大气中, 因为间, 对-二甲苯比较活泼, 随着它们在大气中逐渐消耗, E/m, p-X 越来越高, 进而表明气团经历的化学进程较长. 从图 10(a) 中可以看出, 观测期内发生了 3 次 O₃ 逐渐增高的污染过程 (P1、P2 和 P3), E/m, p-X 与 O₃ 具有近似的日变化特征, 图 10(b) 进一步显示了 3 次污染过程中 E/m, p-X 与 O₃ 质量浓度具有较好的正相关性, O₃ 浓度越高, 气团经历的化学进程越长, E/m, p-X 越高, 3 次 O₃ 污染过程均伴随 VOCs 的老化过程. E/E (乙烷和乙炔的体积分数之比) 常用来评价气团光化学年龄长短^[35]. 隧道实测结果显示, 新鲜机动车尾气污染气团中 E/E 比值为 0.47 ± 0.26 ^[36], 因乙炔更加活泼, 在大气化学反应中消耗更快, 随着光化学进程发展, 该值逐渐增大. 观测期间 E/E 平均值为 0.80, 与上海夏季观测结果^[35] 相当, 表明存在大气变性老化现象, 这与 E/m, p-X 的分析结果一致.

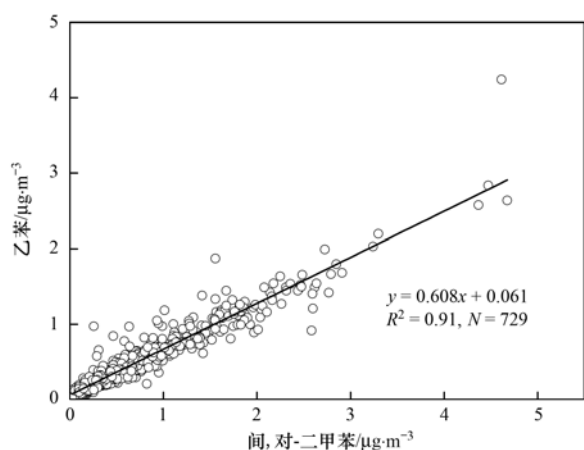


图9 观测期间乙苯和间,对-二甲苯质量浓度的散点图

Fig. 9 Fitting relation of ethylbenzene and *m,p*-xylene during the observation period

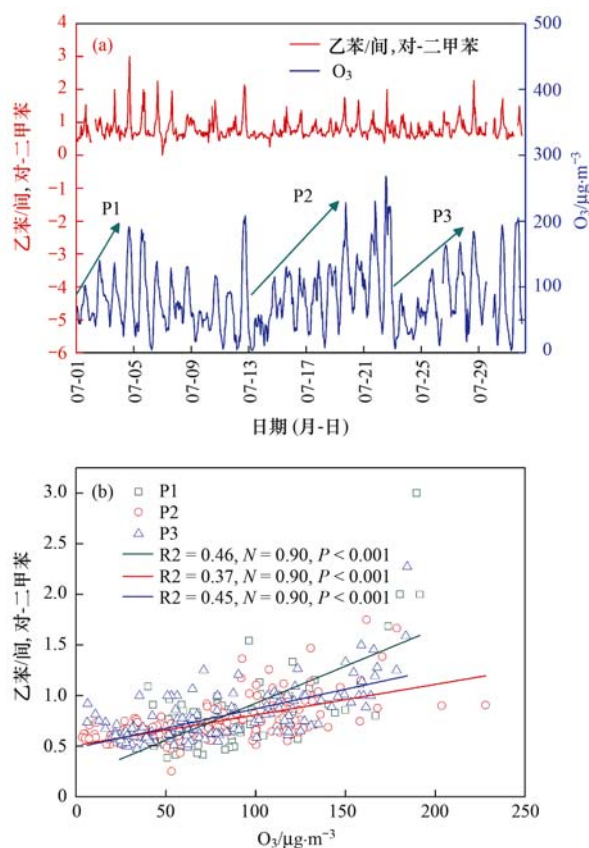


图10 观测期间乙苯/间,对-二甲苯与臭氧的时间序列及其相关性

Fig. 10 Time series and correlation of ethylbenzene to *m,p*-xylene ratio, and ozone mass concentration during observation period

3 结论

(1) 2018 年 7 月津南区 VOCs 总浓度为 $(32.33 \pm 23.77) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中烷烃质量浓度最高, 为 $(19.09 \pm 16.21) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 芳香烃和烯烃次之, 炔烃最低, 丙烷、乙烯和甲苯分列 VOC 质量浓度的前 3 位; 受大气光化学反应强度、边界层结构等气象因素影响, VOCs 质量浓度的日变化特征呈单峰分布, 2-

甲基戊烷、异戊二烯和乙烯的日变化特征受来源影响, 与多数 VOCs 不同。

(2) 观测期间 TVOC 的 OFP 为 $107.81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均 MIR 为 $3.3 \mu\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}$, 烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的 OFP 依次为 22.44、60.16、1.36 和 $23.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烯烃对 OFP 的贡献最大, 为 55.80%, 芳香烃与烷烃的贡献相当, 乙烯、异戊二烯和甲苯分列 OFP 贡献率的前 3 位, 不同类别 VOCs 的 OFP 日变化分布特征与 VOCs 质量浓度的日变化类似。后向轨迹分析表明, 不同来向和性质的气团下 TVOC 及其 OFP 不同, 偏南气流下 VOCs 浓度较高。

(3) 观测样本 VOCs/ NO_x 体积分数比值低于 5.5, 表明观测期间 O_3 生成对 VOCs 较为敏感。乙苯/间,对-二甲苯和乙烷/乙炔等特定物种对浓度比值的变化, 可用于衡量气团中大气化学反应进度和光化学年龄, 观测发现 3 次 O_3 污染过程均伴随 VOC 的老化过程。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/home/jrtt_1/201905/t20190529_704841.shtml, 2019-05-29.
- [2] 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.
- [3] 刘长焕, 邓雪娇, 朱彬, 等. 近 10 年中国三大经济区太阳总辐射特征及其与 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的关系[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(8): 2820-2829. Liu C H, Deng X J, Zhu B, et al. Characteristics of GSR of China's three major economic regions in the past 10 years and its relationship with O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(8): 2820-2829.
- [4] Fishbein L. An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons. I. Benzene[J]. Science of the Total Environment, 1984, **40**(1): 189-218.
- [5] Li M, Zhang Q, Zheng B, et al. Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990-2017: drivers, speciation and ozone formation potential [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(13): 8897-8913.
- [6] 邓媛元, 李晶, 李亚琦, 等. 成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5323-5333. Deng Y Y, Li J, Li Y Q, et al. Characteristics of ambient VOCs at the Shuangliu site in Chengdu, China, during summer and autumn[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5323-5333.
- [7] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 4901-4908. Sheng T, Chen X J, Gao S, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 4901-4908.

- [8] 纪德钰. 大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3535-3543.
- Ji D Y. Characteristics and source analysis of non-methane hydrocarbons (NMHC) in Dalian[J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3535-3543.
- [9] Yang W Q, Zhang Y L, Wang X M, *et al.* Volatile organic compounds at a rural site in Beijing: influence of temporary emission control and wintertime heating [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(17): 12663-12682.
- [10] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(1): 617-638.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Huang Y, Ling Z H, Lee S C, *et al.* Characterization of volatile organic compounds at a roadside environment in Hong Kong: an investigation of influences after air pollution control strategies [J]. Atmospheric Environment, 2015, **122**: 809-818.
- [14] Akagi S K, Yokelson R J, Wiedinmyer C, *et al.* Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(9): 4039-4072.
- [15] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, *et al.* Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: exposure levels, source implications and health risks [J]. Science of the Total Environment, 2015, **511**: 792-800.
- [16] Nelson P E, Quigley S M. The m,p-xylenes:ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres[J]. Atmospheric Environment (1967), 1983, **17**(3): 659-662.
- [17] 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 等. 我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- Wang M, Chen W T, Lu S H, *et al.* Ratios of volatile organic compounds in ambient air of various cities of China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4393-4399.
- [18] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(1): 54-62.
- Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(1): 54-62.
- [19] 天津市生态环境局. 2018 天津市生态环境状况公报 [EB/OL]. http://sthj.tj.gov.cn/root16/mechanism/hjjcc/201906/t20190605_35585.html, 2019-06-05.
- [20] 卢学强, 韩萌, 冉靛, 等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(2): 373-380.
- Lu X Q, Han M, Ran L, *et al.* Characteristics of nonmethane organic compounds and their ozone formation potentials in downtown Tianjin in summer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(2): 373-380.
- [21] 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.
- [22] 姚青, 蔡子颖, 马志强, 等. 天津大气中 BTEX 的变化特征与健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(9): 3276-3284.
- Yao Q, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Variation characteristics and health risk assessment of BTEX in Tianjin [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(9): 3276-3284.
- [23] 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 天津武清大气挥发性有机化合物污染特征及来源[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.
- [24] 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 等. 利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3492-3501.
- Wen J, Shi X R, Tian Y Z, *et al.* Analysis of chemical composition of the fine particulate matter in summer in Tianjin city via a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) [J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3492-3501.
- [25] 姚青, 樊文雁, 黄鹤, 等. 天津夏季地面 O₃ 浓度变化规律与影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(1): 12-16.
- Yao Q, Fan W Y, Huang H, *et al.* Surface ozone characteristics and the correlated factors in summer in Tianjin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, **18**(1): 12-16.
- [26] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖, 等. 2012 年夏季天津城区 BTEX 污染特征与臭氧潜势分析[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(5): 793-798.
- Yao Q, Han S Q, Cai Z Y, *et al.* The diurnal variation and ozone production potential of BTEX in Tianjin in the summer of 2012[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(5): 793-798.
- [27] Yuan Z B, Lau A K H, Shao M, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, **114**(D2): D00G15.
- [28] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [29] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 443-451.
- Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 443-451.
- [30] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, **44**(7): 881-899.
- [31] 吴方堃, 孙杰, 余晔, 等. 长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3308-3314.
- Wu F K, Sun J, Yu Y, *et al.* Variation characteristics and sources analysis of atmospheric volatile organic compounds in Changbai Mountain station [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3308-3314.

- [32] 戚慧雯, 包云轩, 黄建平, 等. 夹卷对郊外大气边界层内臭氧影响的数值模拟研究[J]. 热带气象学报, 2018, **34**(5): 713-720.
Qi H W, Bao Y X, Huang J P, *et al.* Numerical simulation of the impact of entrainment on ozone concentration in the rural atmospheric boundary layer[J]. Journal of Tropical Meteorology, 2018, **34**(5): 713-720.
- [33] 林莉文, 卞建春, 李丹, 等. 北京城区大气混合层内臭氧垂直结构特征的初步分析——基于臭氧探空[J]. 地球物理学报, 2018, **61**(7): 2667-2678.
Lin L W, Bian J C, Li D, *et al.* Preliminary analysis on vertical distribution of ozone in the mixing layer over urban Beijing based on ozonesonde data[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2018, **61**(7): 2667-2678.
- [34] 岳婷婷, 柴发合, 张新民, 等. 天津武清地区夏季臭氧光化学研究[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(1): 23-27.
Yue T T, Chai F H, Zhang X M, *et al.* Ozone photochemistry in summer in Wuqing, Tianjin [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, **22**(1): 23-27.
- [35] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(2): 367-376.
Chen C H, Su L Y, Wang H L, *et al.* Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(2): 367-376.
- [36] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 机动车排放中挥发性有机污染物的组成及其特征研究[J]. 环境科学研究, 2006, **19**(6): 75-80.
Wang B G, Shao M, Zhang Y H, *et al.* A study of volatile organic compounds and its emission factors from city vehicles [J]. Research of Environmental Sciences, 2006, **19**(6): 75-80.

环境科学

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)