

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示  
李勖之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期  
Vol.43 No.2



# 目次

## 综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 ..... 李勛之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
- 再生水水质稳定性评价指标与体系 ..... 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

## 研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 ..... 黄文, 王胜利 (597)
- 基于多种新型受体模型的 PM<sub>2.5</sub> 来源解析对比 ..... 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
- 华中地区夏季 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源分析 ..... 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
- 淄博 2021 年元宵节 PM<sub>2.5</sub> 水溶性离子污染特征 ..... 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
- 浙江省大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 ..... 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
- 2001~2019 年气象条件对江苏省 PM<sub>2.5</sub> 分布的影响 ..... 潘晨, 康志明 (649)
- 基于神经网络和数值模型的重点区域 PM<sub>2.5</sub> 预报比较分析 ..... 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
- 2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 ..... 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
- 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 ..... 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
- 山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 ..... 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
- 基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 ..... 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
- 日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 ..... 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
- 泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 ..... 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
- 典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 ..... 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
- 2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 ..... 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
- 西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 ..... 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
- 生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮矿化和淋失特征的影响 ..... 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
- 不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 ..... 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
- 雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 ..... 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
- 廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 ..... 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
- 北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 ..... 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
- 河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 ..... 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
- 青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 ..... 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
- 鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 ..... 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
- 鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 ..... 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
- 汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 ..... 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
- 基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 ..... 王子娇, 李叙勇 (867)
- 新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 ..... 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
- 铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 ..... 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
- 氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 ..... 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
- 环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 ..... 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
- 冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 ..... 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
- 不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 ..... 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
- 云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 ..... 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
- 山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 ..... 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
- 地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 ..... 鞠铁男, 雷梅 (957)
- 西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 ..... 穆德苗, 孙约兵 (965)
- 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 ..... 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
- 矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 ..... 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
- 不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 ..... 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘祎丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
- 温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 ..... 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
- 两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全的影响 ..... 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
- 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 ..... 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
- 产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 ..... 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 虎发虎, 韩辉 (1031)
- 土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 ..... 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
- 刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 ..... 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
- 中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 ..... 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
- 稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 ..... 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
- 模拟及实际根系分泌物对苤蓝土壤微生物群落的影响 ..... 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
- 德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 ..... 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
- 陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 ..... 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
- 长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 ..... 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
- 《环境科学》征订启事(618) ..... 《环境科学》征稿简则(761) ..... 信息(685, 935, 956)

# 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析

孙晓艳<sup>1</sup>, 赵敏<sup>2</sup>, 申恒青<sup>2</sup>, 刘杨<sup>1</sup>, 杜明月<sup>1</sup>, 张文娟<sup>1</sup>, 许宏宇<sup>1</sup>, 范国兰<sup>1</sup>, 公华林<sup>1</sup>, 李青松<sup>1</sup>, 李大秋<sup>1</sup>, 高晓梅<sup>3\*</sup>, 张丽娜<sup>4</sup>

(1. 山东省济南生态环境监测中心, 济南 250101; 2. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 3. 济南大学水利与环境学院, 济南 250024; 4. 德州市生态环境局乐陵分局, 乐陵 253600)

**摘要:** 2019年夏季, 在济南市城区开展了大气臭氧( $O_3$ )及其前体物[挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物( $NO_x$ )]的综合观测研究, 观测发现, 日最大8h  $\varphi(O_3)$  均值为  $(103.0 \pm 14.5) \times 10^{-9}$ ,  $\varphi(NO_x)$  平均值为  $(16.7 \pm 11.3) \times 10^{-9}$ , VOCs 的体积分数和活性水平分别为  $(22.4 \pm 9.4) \times 10^{-9}$  和  $(9.6 \pm 3.8) s^{-1}$ . 利用局地  $O_3$  化学收支分析, 发现济南具有较高的局地  $O_3$  生成潜势, 白天局地  $O_3$  平均生成速率为  $35.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ . 运用基于观测的盒子模型(OBM)和PMF受体模型对济南  $O_3$  生成的控制因素、关键VOCs来源进行了分析, 结果表明济南市城区  $O_3$  生成总体处于人为源VOCs敏感区, 且对烯烃的敏感性最强.  $O_3$  生成机制由早晨的VOCs敏感区向午后的VOCs- $NO_x$  过渡区转变, 相应地  $O_3$  生成效率由  $18.3 \times 10^{-9} h^{-1}$  提高到  $29.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ . 机动车尾气排放和汽油挥发是城市VOCs的主要来源, 对  $O_3$  生成贡献明显.

**关键词:** 济南; 臭氧( $O_3$ ); 敏感性分析; 相对增量反应活性(RIR); VOCs来源解析

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-0686-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106068

## Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime $O_3$ Pollution Event in Ji'nan

SUN Xiao-yan<sup>1</sup>, ZHAO Min<sup>2</sup>, SHEN Heng-qing<sup>2</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, DU Ming-yue<sup>1</sup>, ZHANG Wen-juan<sup>1</sup>, XU Hong-yu<sup>1</sup>, FAN Guo-lan<sup>1</sup>, GONG Hua-lin<sup>1</sup>, LI Qing-song<sup>1</sup>, LI Da-qiu<sup>1</sup>, GAO Xiao-mei<sup>3\*</sup>, ZHANG Li-na<sup>4</sup>

(1. Ji'nan Ecological and Environmental Monitoring Center, Shandong Province, Ji'nan 250101, China; 2. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 3. School of Water Conservancy and Environment, University of Ji'nan, Ji'nan 250024, China; 4. Laoling Branch of Dezhou Ecological Environment Bureau, Laoling 253600, China)

**Abstract:** In the summer of 2019, field measurements of ozone ( $O_3$ ) and its precursors [volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides ( $NO_x$ )] were carried out at an urban site in Ji'nan. We found that the daily maximum 8-hour averages  $\varphi(O_3)$  were  $(103.0 \pm 14.5) \times 10^{-9}$ . The average  $\varphi(NO_x)$  and  $\varphi(VOCs)$ , which are ozone precursors, were  $(16.7 \pm 11.3) \times 10^{-9}$  and  $(22.4 \pm 9.4) \times 10^{-9}$ , respectively. The  $\cdot OH$  reactivity of VOCs was determined  $(9.6 \pm 3.8) s^{-1}$ . Ji'nan suffered from serious  $O_3$  pollution. An observation-constrained chemical box model was deployed to evaluate in situ photochemical  $O_3$  production, which indicated that chemical reactions made positive contributions to  $O_3$  production rates between 07:00 and 19:00 LT, with the average hourly  $O_3$  production rate of  $35.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ . To evaluate the effectiveness of various ozone precursor control strategies in reducing ozone pollution, we combined the observation-based model (OBM) with the relative incremental reactivity (RIR) method. The key indicators that affect the local ozone production rate were identified. Ji'nan was under VOC-limited conditions and the key VOC precursors were alkenes. The  $O_3$  formation mechanism changed from the VOC-limited regime in the morning to the transitional regime in the afternoon. Correspondingly, the simulated local  $O_3$  production rate was increased from  $18.3 \times 10^{-9} h^{-1}$  to  $29.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ . To further explore the role of anthropogenic emissions in ozone pollution, we used the positive matrix factorization (PMF) model to identify the major sources contributing to VOCs. The major sources in Ji'nan were vehicular exhaust and gasoline evaporation, accounting for more than 50% of the observed VOCs. Therefore, constraints on vehicular emissions is the most effective strategy to control  $O_3$  pollution in Ji'nan.

**Key words:** Ji'nan; ozone( $O_3$ ); sensitivity analysis; relative incremental reactivity(RIR); VOCs source apportionment

近地面臭氧( $O_3$ )是由人类活动排放产生的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)、氮氧化物( $NO_x$ )和一氧化碳(CO)等一次污染物在太阳光照射下,经复杂的光化学反应产生的二次污染物.它不仅是重要的氧化剂和温室气体,还是全球性主要大气污染物之一,其对区域空气质量、人体健康、生态系统和全球气候变化都具有重要的影响<sup>[1-4]</sup>.近年来  $O_3$  污染已经成为困扰我国主要经济快速发展地区的主要环境问题之一,并表现出明显的区域性特征<sup>[5,6]</sup>.因此,近地面  $O_3$  污染及防治备受环境科学领域研究人员的关注.

生态环境部监测数据表明,近年来我国主要区域  $O_3$  污染呈上升趋势,高浓度  $O_3$  污染多发生在京津冀和周边地区、长三角、珠三角、汾渭平原和成渝地区等典型城市群区域的城区或郊区,其中京津冀和周边地区  $O_3$  污染最为严重且上升幅度最大,2020年  $\varphi(O_3)$  比2015年上升10.4%<sup>[5,7,8]</sup>.长期观

收稿日期: 2021-06-08; 修订日期: 2021-07-27

基金项目: 济南市科技局社会民生专项(201807008); 泉城产业领军人才支持计划项目; 国家自然科学基金项目(21607054)

作者简介: 孙晓艳(1983~),女,博士,主要研究方向为大气污染成因, E-mail: xiaoyan\_sun1983@126.com

\* 通信作者, E-mail: stu\_gaoxm@ujn.edu.cn

测发现,2013~2019年华北地区55个监测站点夏季(4~9月)日最大8h平均 $\varphi(\text{O}_3)$ 在全国增幅最大,年增长率为 $3.3 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ,甚至有个别站点年增长率超过 $5.0 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ 以上<sup>[5]</sup>.背景点位泰山站的观测数据显示,2003~2015年夏季 $\varphi(\text{O}_3)$ 以 $(1.7 \sim 2.1) \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ 的速率增长<sup>[9]</sup>.整个京津冀和周边地区 $\text{O}_3$ 污染严重,并且正在持续加重.

为了有效地控制近地面 $\text{O}_3$ 污染,我国多地开展 $\text{O}_3$ 生成机制的研究,以探讨局地 $\text{O}_3$ 光化学产生过程的控制因素.现有研究发现,我国东部城市地区由于 $\text{NO}_x$ 排放强, $\text{VOCs}/\text{NO}_x$ 比值低,多属于 $\text{VOCs}$ 敏感区,其关键性物种为芳香烃和烯烃类<sup>[10~16]</sup>.在乡村地区由于生物源 $\text{VOCs}$ 排放量高, $\text{O}_3$ 生成则属于 $\text{NO}_x$ 敏感区<sup>[11,14,17]</sup>. $\text{O}_3$ 生成敏感性存在明显的时空差异,同一地点不同时间可能呈现不同的 $\text{O}_3$ 污染敏感区,如在京津冀、长三角和珠三角等地开展的分析发现,当地 $\text{O}_3$ 生成的敏感区在早晨为 $\text{VOCs}$ 敏感区,在下午则转变为 $\text{NO}_x$ 敏感区<sup>[18,19]</sup>.同一时段,城市、郊区和远郊区可能分别属于不同 $\text{O}_3$ 的前体物敏感区,一般城市属于 $\text{VOCs}$ 敏感区,而远郊区属于 $\text{NO}_x$ 敏感区,郊区则处于过渡区<sup>[20]</sup>.基于卫星观测的综合分析显示,近10年来我国大多数农村地区依旧为 $\text{NO}_x$ 敏感区,但是京津冀、长三角和珠三角和周边地区属于过渡区的范围在扩大,到2030年我国大部分地区在 $\text{O}_3$ 污染季节将会转换 $\text{O}_3$ 生成的过渡区<sup>[11]</sup>.开展对 $\text{O}_3$ 光化学产生过程的控制因素解析已成为当前 $\text{O}_3$ 污染防治的重点.

济南市城区南临泰山,呈南高北低的“浅碟”型地貌,风速小、逆温频繁,易造成污染物在山前“浅碟”区域汇聚,城市和区域大气污染严重.自2013年以来济南市环境空气质量虽显著改善,但是近地面的 $\text{O}_3$ 污染问题凸显,2013~2019年济南市 $\text{O}_3$ 日最大8h平均值的第90百分位数(即年评价值)年增幅为 $2.5 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ .2019年 $\text{O}_3$ 超标天数达到112d,其污染主要集中在5~9月, $\text{O}_3$ 最高小时体积分数出现在午后14:00~16:00,具有主城区较低而周围地区较高的空间分布特征.2013年6月在城市下风向的农村站点观测到 $198 \times 10^{-9}$ 的小时 $\varphi(\text{O}_3)$ 高值<sup>[21]</sup>.Lyu等<sup>[22]</sup>在对济南市2017年夏季 $\text{O}_3$ 污染的研究中发现, $\text{O}_3$ 前体物敏感性由非超标日的 $\text{VOCs}$ 敏感区向超标日的过渡区转变,同时 $\text{O}_3$ 生成效率加快,汽油车和柴油车尾气是导致 $\text{O}_3$ 污染贡献最大的前体排放物.作为京津冀大气污染传输通道的重要城市,济南市基础性监测数据较为充足,但是有关 $\text{O}_3$ 污染的研究与北京、上海、珠三角等重点

城市相比较少<sup>[22,23]</sup>,本研究选取了2019年济南市城区在夏季 $\text{O}_3$ 污染频发时段开展综合观测,分析 $\text{O}_3$ 及前体物的污染特征,并利用基于观测的模型(observation based model, OBM)对局地 $\text{O}_3$ 光化学收支和主控因子进行系统研究,应用正交矩阵因子分解模型(positive matrix factorization, PMF)进行 $\text{VOCs}$ 来源解析,以期当地 $\text{O}_3$ 污染治理提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测实验

本研究于2019年6月16~25日在市监测站(济南市山大路183号)5楼楼顶开展联合观测实验,该点位于城市主干道山大路西侧,高度约为20m,周围主要为中、高层建筑物,无明显遮挡物,受城市交通、居民生活来源污染影响明显,是典型的城市站点,能够较好地代表济南市城区环境空气污染状况.观测期间所需 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2/\text{NO}$ 和 $\text{CO}$ 等污染物数据来自济南市自动监测网络数据,所用仪器依次为API T400、API T200和API T300,时间分辨率均为1h,监测设备会在每日凌晨开展自动标定.地面气象观测数据,如温度、相对湿度、风速和风向等来自济南市气象局.

用3.2L钝化的不锈钢苏玛罐采集 $\text{VOCs}$ 样品,1d中每3h采集一个样品,每天共8个样品,采集共计80个 $\text{VOCs}$ 样品.实验室分析方法依据美国环保署(EPA)推广的TO-14和TO-15. $\text{VOCs}$ 样品在采样泵的动力下被抽入超低温预浓缩系统,被冷冻富集( $-190^\circ\text{C}$ )在捕集柱上;热解吸后目标化合物在载气的吹扫下,通过中心切割技术,首先进入TG-BOND Alumina( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 5.0 \mu\text{m}$ )毛细管色谱柱进行分离,利用氢火焰离子化检测器(FID)对 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 的碳氢化合物进行检测,再次通过TG-1MS( $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$ )毛细管色谱柱,利用质谱检测器(MS)进行分离,同时采用全扫描模式(SCAN)和选择离子模式(SIM)相结合的方式检测 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ 的碳氢化合物、卤代烃和含氧化合物等物种.采样流量为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;程序升温: $15^\circ\text{C}$ 保持4min,以 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $115^\circ\text{C}$ ,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $200^\circ\text{C}$ 保持35min;FID检测器温度: $200^\circ\text{C}$ ;氢气流量: $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;空气流量: $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;MS传输线温度: $280^\circ\text{C}$ ;MS离子源温度: $320^\circ\text{C}$ .共定量分析29种烷烃、11种烯烃、16种芳香烃、35种卤代烃和乙炔等化合物.

每个样品的分析均采用溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯和4-溴氟苯4种内标化合物,定量标



准曲线通过测量  $(0.5 \sim 15.0) \times 10^{-9}$  范围内 5~7 个体积分数点的线性回归获得. 连续校准每 24 h 分析 1 次曲线中间点, 其测定结果与理论浓度值偏差应  $\leq 30\%$ . 同时设置不少于 5% 的实验室平行样测定, 平行样中物种体积分数的偏差应  $\leq 30\%$ . 并经实验室空白测定, 实验室空白中物种的体积分数低于方法检出限.

## 1.2 模型分析

### 1.2.1 基于观测的 OBM 模型

利用 OBM-AOCP (observation-based model for investigating atmospheric oxidative capacity and photochemistry) 模型研究了济南市城市点位  $O_3$  的生成机制及其与前体物的敏感性关系, 该模型已广泛应用于以往的大气化学观测与模拟研究中, 以解析  $O_3$  光化学生成机制<sup>[13,24]</sup>、PAN 形成<sup>[25]</sup> 和  $RO_x$  自由基化学<sup>[26]</sup>. 本研究中的化学机制已更新为最新版本的 Master Chemical Mechanism (MCM) 3.3 版本.

OBM 模型是将实际观测数据作为约束条件来模拟研究大气光化学的方法, 相对增量反应活性 (relative incremental reactivity, RIR) 是评估  $O_3$  光化学污染控制因素的重要指标之一. 模型将时间分辨率为 1 h 的  $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $O_3$ 、 $SO_2$  和气象条件的实际观测数据输入到盒子模型中, 假设污染物充分混合, 模拟大气光化学反应过程, 对于未实时监测的 VOC, 将 3 h 内的数据插值为小时分辨率, 然后通过降低特定前体物的浓度 (模拟污染源的削减) 来计算不同  $O_3$  前体物的相对增量反应活性 (RIR), 据此可以判断影响  $O_3$  生成的  $NO_x$  以及不同种类 VOCs 敏感性. 模型计算从当地时间 00:00 开始, 每天 24:00 结束, 整个模拟过程提前运行 5 d, 以稳定未测物种体积分数 (如  $\cdot OH$ ). 本研究对一次排放污染物 ( $X$ ) 的源效应进行 10% 的削减进行研究. 并通过局地  $O_3$  化学收支模拟, 利用  $O_3$  的净光化学产生速率, 即为  $O_3$  的光化学总生成速率与去除速率之差, 估算近地面  $O_3$  光化学生成速率, 确定当地  $O_3$  光化学污染生成机制, 并将模拟的  $\varphi(O_3)$  与实测值进行比较, 发现模拟结果吻合较好. 具体方法介绍详见文献<sup>[13,24]</sup>.

### 1.2.2 正交矩阵因子分解模型

PMF 作为受体模型的一种, 能够更好地识别源类, 已成功应用于休斯敦、北京和珠三角等地环境空气中 VOCs 来源解析<sup>[27-31]</sup>. 作为一种多元因子分析方法, 其基本原理为先利用权重计算样本中各化学组分的误差, 然后通过最小二乘法确定主要的污染源及其贡献率. 本研究使用 USEPA 推荐的 PMF 5.0 版进行 VOCs 的来源解析, 模型需要输入 VOCs

体积分数矩阵和不确定度<sup>[27,32]</sup>. 不确定度是根据 PMF 5.0 用户指南提供的计算公式进行计算<sup>[32]</sup>, 当所测量物种的浓度高于该物种的测量检测限 (MDL) 时, 使用公式 (1), 反之低于物种的测量检测限则用公式 (2). 对于缺失值, 将其体积分数和不确定性分别设定为该物种体积分数的平均值和平均值的 4 倍.

$$U_j = k \times c_j + \frac{d_j}{3} \quad (c_j \geq \text{MDL}) \quad (1)$$

$$U_j = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (c_j < \text{MDL}) \quad (2)$$

式中,  $U_j$  为 VOCs 中物种  $j$  的不确定度,  $k$  为测量的不确定度, 取值为 10%,  $c_j$  为物种  $j$  的浓度,  $d_j$  为物种  $j$  的检测限.

为了减少数据测量误差对于 PMF 解析的影响, 本研究选取参与计算的 VOC 组分均具有较高信噪比 ( $s/n > 2$ ) 和较少缺失值, 并且具有较强源指示作用. 考虑到受体模型需满足源到受体之间污染物化学组成不发生变化这一前提假设, 在利用 PMF 来源解析时选择物种需遵循的原则主要有: ① 选取相对体积分数较高的物种及源示踪物; ② 不选择化学反应活性过高的物种, 以减少初始体积分数计算带来的不确定性. 最终选择 31 种组分参与 PMF 解析, 包括 11 种 C2~C8 烷烃、6 种烯炔烃、5 种芳香烃和 9 种卤代烃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $O_3$ 及其前体物的污染状况

图 1 给出了观测期间常规气体与气象要素的时间序列. 表 1 列出观测期间气象参数及  $\varphi(O_3)$  的逐日变化情况. 观测期间以高温晴朗天气为主, 日最高温度保持在 35℃ 以上, 高空环流基本处于脊控制或者槽后的西北下沉气流, 近地面由均压场转为高压后控制, 南风风力较小, 大气层结稳定, 高温、强太阳辐射和风速小有利于  $O_3$  的生成和积累. 其中 6 月 20 日高空槽过境, 云量增多, 午后受雷阵雨天气影响, 稳定形势被打破, 导致  $\varphi(O_3)$  下降. 到 6 月 25 日, 高空转为槽前, 水汽和云量增加,  $O_3$  污染才有所缓解.

观测期间各项气体平均  $\varphi(O_3)$ 、 $\varphi(NO_2)$ 、 $\varphi(NO_x)$  和  $\varphi(CO)$  分别为  $(71.0 \pm 32.4) \times 10^{-9}$ 、 $(15.0 \pm 9.1) \times 10^{-9}$ 、 $(16.7 \pm 11.3) \times 10^{-9}$  和  $(433.7 \pm 178.9) \times 10^{-9}$ , 日最大 8 h  $\varphi(O_3)$  平均值为  $(103.0 \pm 14.5) \times 10^{-9}$ , 10 d 均超过国家二级标准 (GB 3095-2012). 6 月的 17、21 和 24 日小时  $\varphi(O_3)$  最高值一度达到  $144.7 \times 10^{-9}$ 、 $133.0 \times 10^{-9}$

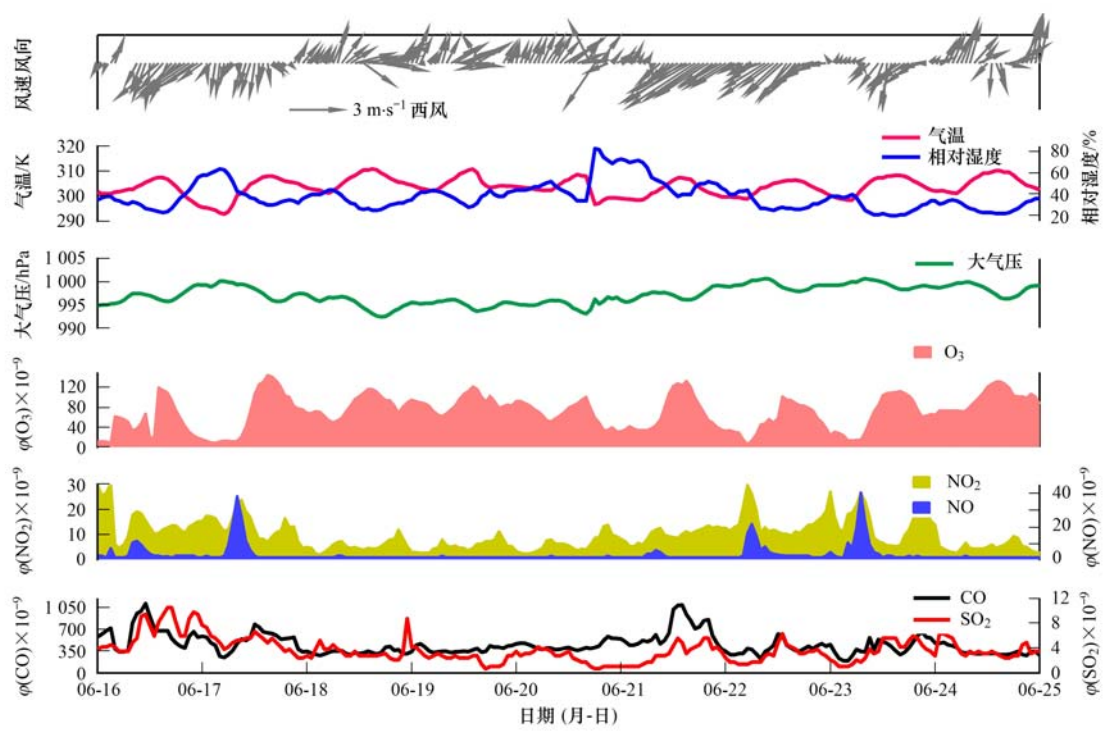


图1 观测期间常规气体和气象要素的时间序列

Fig. 1 Time series of trace gases and meteorological parameters during field measurements

表1 观测期间气象参数和  $\varphi(\text{O}_3)$  的变化情况

Table 1 Variation in meteorological parameters and ozone concentration during field measurements

| 日期<br>(月-日) | 高空    | 地面气压场 | 风向     | 风速<br>/m·s <sup>-1</sup> | 日最高气温<br>/℃ | 日照时长/h | 日最大8 h<br>$\varphi(\text{O}_3) \times 10^{-9}$ | 日最大1 h<br>$\varphi(\text{O}_3) \times 10^{-9}$ |
|-------------|-------|-------|--------|--------------------------|-------------|--------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 06-16       | 平直    | 均压    | 北风短时南风 | 1.4                      | 36          | 7.7    | 96.6                                           | 119.5                                          |
| 06-17       | 平直    | 均压    | 南风     | 1.1                      | 34.5        | 9.0    | 125.5                                          | 144.7                                          |
| 06-18       | 脊前    | 均压    | 南风     | 1.2                      | 37.2        | 9.8    | 105.9                                          | 116.2                                          |
| 06-19       | 脊前    | 均压    | 南风     | 1.1                      | 37.1        | 6.2    | 105.9                                          | 121.8                                          |
| 06-20       | 槽过境   | 均压    | 南风     | 1.2                      | 34.8        | 2.5    | 82.1                                           | 100.8                                          |
| 06-21       | 槽后    | 高压前   | 北风     | 1.4                      | 35.6        | 7.9    | 111.1                                          | 133.0                                          |
| 06-22       | 槽后    | 高压区均压 | 北风     | 1.3                      | 34.1        | 10.4   | 87.7                                           | 101.3                                          |
| 06-23       | 槽后脊前  | 高压后   | 南风     | 0.9                      | 36.5        | 12.3   | 106.4                                          | 112.5                                          |
| 06-24       | 脊前-脊后 | 高压后   | 南风     | 1.2                      | 36.6        | 8.8    | 121.3                                          | 131.6                                          |
| 06-25       | 槽前    | 高压后   | 南风     | 1.2                      | 35.1        | 11.2   | 86.8                                           | 95.2                                           |

和  $131.6 \times 10^{-9}$ , 如此高的超标率和  $\text{O}_3$  小时体积分数水平表明济南市  $\text{O}_3$  污染严重. 距离城区东南方向 40 km 的背景站点(平均海拔 700 m 以上)日最大 8 h  $\varphi(\text{O}_3)$  均值为  $(80.6 \pm 9.6) \times 10^{-9}$ , 观测期间超标率 90%. 夜间  $\text{O}_3$  小时体积分数为  $(63.6 \pm 10.9) \times 10^{-9}$ , 最大值可达  $91.5 \times 10^{-9}$ , 从侧面表明城市  $\text{O}_3$  污染具有显著区域性, 且有高浓度的  $\text{O}_3$  积累在高空, 开展  $\text{O}_3$  污染防控的空间尺度应至少为济南市.

$\varphi(\text{VOCs})$  范围在  $(8.2 \sim 44.2) \times 10^{-9}$  之间, 平均值为  $(22.4 \pm 9.4) \times 10^{-9}$ .  $\varphi(\text{烷烃})$ 、 $\varphi(\text{烯烃})$ 、 $\varphi(\text{芳香烃})$  和  $\varphi(\text{炔烃})$  在观测时段内的平均值分别为  $(12.1 \pm 5.3) \times 10^{-9}$ 、 $(3.2 \pm 1.9) \times 10^{-9}$ 、 $(4.2 \pm 3.0) \times 10^{-9}$  和  $(3.1 \pm 1.4) \times 10^{-9}$ ,  $\varphi(\text{烷烃})$  较高. 烷烃中体积分数较高的物种分别为异戊烷

$[(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-9}]$ 、正丁烷  $[(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-9}]$  和乙烷  $[(1.6 \pm 0.6) \times 10^{-9}]$ , 占总烷烃体积分数贡献的 46.1%. 烯烃中体积分数高的物种为乙烯  $[(1.8 \pm 0.8) \times 10^{-9}]$ 、1-戊烯  $[(1.5 \pm 0.6) \times 10^{-9}]$  和异戊二烯  $[(1.2 \pm 0.9) \times 10^{-9}]$ , 占总烯烃的 45.8%. 芳香烃各物种的体积分数均较低, 其中甲苯  $[(1.9 \pm 0.9) \times 10^{-9}]$ 、间-乙基甲苯  $[(1.8 \pm 0.8) \times 10^{-9}]$  和 1,3,5-三甲苯  $[(1.7 \pm 1.0) \times 10^{-9}]$  较高. 平均  $\varphi(\text{乙炔})$  为  $(3.1 \pm 1.4) \times 10^{-9}$ , 与 CO 类似, 城市大气中乙炔亦源自于燃料的不完全燃烧过程, 如机动车尾气和生物质燃烧废气中均可检测出乙炔<sup>[33]</sup>. 总体来看, C2~C5 的烷烯烃、甲苯和三甲苯的体积分数所占比例较高, 说明受汽油、液化石油气(LPG)等燃料挥发及机动车尾气排放影响较

大<sup>[33~36]</sup>. 济南市环境空气中 VOCs 组成特征揭示其污染来源较为复杂, 为确定各源类的贡献须进一步开展相关来源解析研究.

## 2.2 主要污染物的日变化

图2展示了观测期间  $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ 、人为源 VOCs (anthropogenic VOCs, AVOCs) 和异戊二烯 (isoprene) 的平均日变化.  $\varphi(NO_2)$  在 07:00 和 21:00 左右会出现高值, 早晚高峰的变化趋势明显,  $\varphi(NO)$  高值出现在 07:00 ~ 08:00 左右, 说明机动车等近地面人为排放源对  $NO_x$  污染起到主导作用. AVOCs 体积分数呈现出明显的早晚高峰的特征, 受光化学损耗较少和污染物排放积累的影响, 其峰值出现在 06:00 ~ 09:00 和 18:00 ~ 21:00. 在早高峰

$\varphi$  (乙炔)、 $\varphi$  (异戊烷) 和  $\varphi$  (1-戊烯) 达到 1d 中的高值, 分别是  $5.5 \times 10^{-9}$ 、 $4.4 \times 10^{-9}$  和  $2.4 \times 10^{-9}$ , 表明机动车排放带来的不完全燃烧和汽油挥发在此时段有所增加<sup>[33~36]</sup>. 而异戊二烯呈现单峰的日变化规律, 其体积分数高值出现在中午  $[(1.3 \pm 0.8) \times 10^{-9}]$ , 说明该点位异戊二烯主要来源于天然源, 反映出天然源排放受温度及光照强度影响较大的特点<sup>[37]</sup>.  $O_3$  日变化呈现典型的单峰型, 峰值范围在  $(95.2 \sim 144.7) \times 10^{-9}$ , 峰值出现时间集中在 14:00 ~ 16:00, 与温度和光照正相关.  $O_3$  和前体物 VOCs、 $NO_x$  的体积分数呈现出显著的负相关性, 说明  $O_3$  污染的形成伴随着 VOCs 和  $NO_x$  的减少, 光化学反应是  $O_3$  污染产生的重要原因.

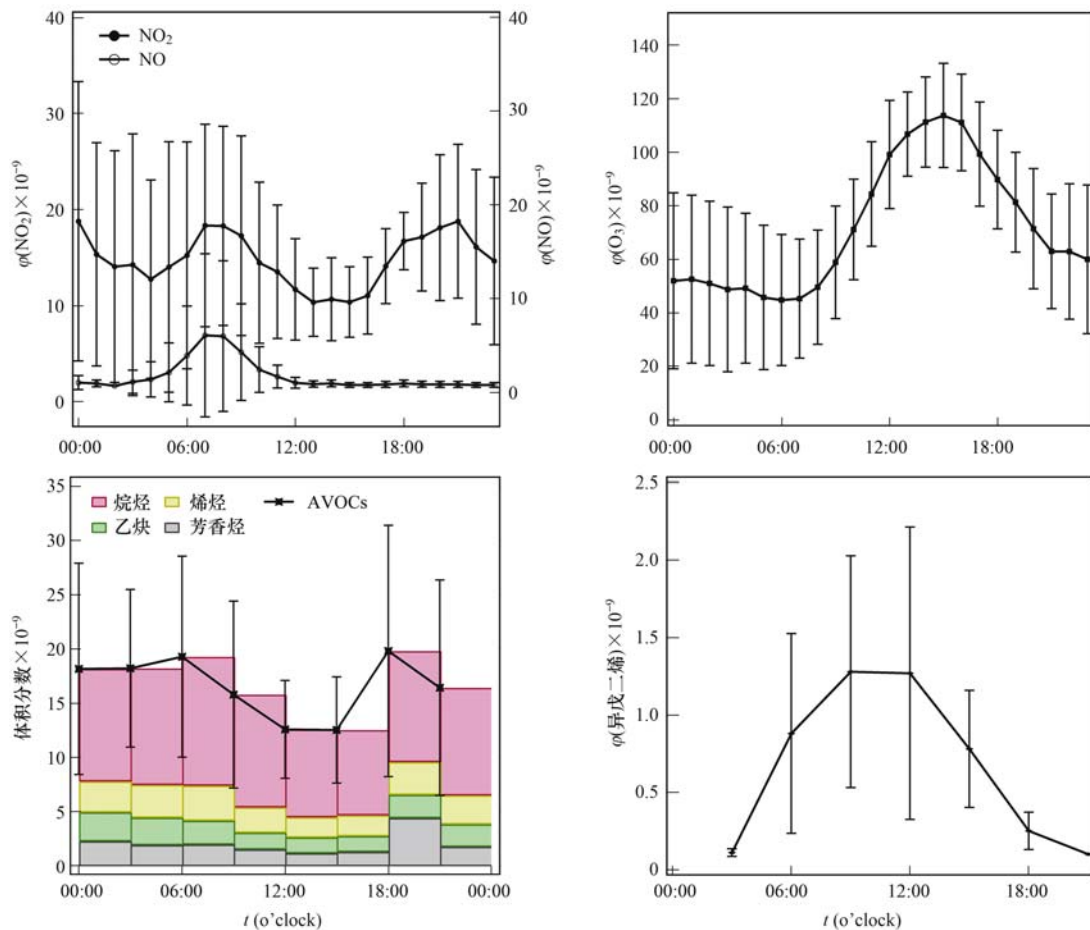


图2 观测期间济南市城区  $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $NO$ 、AVOCs 和异戊二烯体积分数的平均日变化

Fig. 2 Average diurnal patterns of  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ , AVOCs, and isoprene at urban site in Jinan during field measurements

## 2.3 局地 $O_3$ 化学收支分析

近地面  $\varphi(O_3)$  的改变是局地光化学、区域传输和沉降共同作用的结果, 局地光化学和区域传输对一个站点  $O_3$  生成的影响可正 (生成和输入) 可负 (去除和输出). 本研究利用观测值与 OBM 模型来分析局地光化学生成与区域传输对  $O_3$  生成的贡献. 首先确定实测  $\varphi(O_3)$  变化率 ( $R_{mean}$ ), 然后通过 OBM 模型计算得到局地  $O_3$  光化学产生速率  $P_{O_3}$  ( $R_{chem}$ )

和沉降速率 ( $R_{deps}$ ), 最后差值  $R_{trans} = R_{mean} - R_{chem} - R_{deps}$  即为区域传输的贡献. 结果显示济南市城区  $O_3$  局地光化学生成速率大于消耗速率, 表现为  $O_3$  光化学净生成, 日间 07:00 ~ 19:00 光化学净生成占主导地位, 局地  $O_3$  生成平均速率为  $35.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ .  $O_3$  生成速率于 13:00 ~ 14:00 达到最快, 为  $(31.5 \pm 3.8) \times 10^{-9} h^{-1}$ , 17:00 由于  $NO$  的滴定作用,  $O_3$  生成速率开始下降, 同时生成  $NO_2$ , 然后传输至下风



向,或是夜间氧化成  $\text{NO}_3$  自由基、 $\text{N}_2\text{O}_5$  转化为硝酸盐气溶胶<sup>[22]</sup>. 与其他研究结果相比,墨西哥的局地  $\text{O}_3$  生成速率为  $48 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[38]</sup>,纽约的为  $20 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[39]</sup>,东京的为  $11 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[40]</sup>,珠三角城区的为  $40 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[41]</sup>,北京的城区和乡村地区分别  $70 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  和  $30 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[42]</sup>,重庆的为  $(30 \sim 35) \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ <sup>[42]</sup>,济南市城区具有较快的局地  $\text{O}_3$  生成速率,  $\varphi(\text{O}_3)$  的上升主要来自局地光化学生成. 而区域传输通常以水平输出为主,可对下风向造成较大的影响,促使下风向的  $\varphi(\text{O}_3)$  上升<sup>[13,21]</sup>.

另外,观测期间 6 月 16 日和 6 月 18 ~ 20 日 22:00 至次日 04:00 观测到  $\varphi(\text{O}_3)$  峰值出现 (如图 3), 推测夜间高空残余层中的  $\text{O}_3$  可以在夜间随盛

行风远距离输送,残余层中的  $\text{O}_3$  可被带入混合层中,导致地面观测点位  $\varphi(\text{O}_3)$  水平升高<sup>[13,22]</sup>. 有关夜间  $\text{O}_3$  的来源还有待于持续关注和深入研究.

## 2.4 局地 $\text{O}_3$ 化学的成因分析

基于 OBM 模型,本研究计算了济南市观测期间在数据较为完整的晴天下光化学  $\text{O}_3$  产生过程中主要的一次排放前体物——AVOCs、异戊二烯、CO 和  $\text{NO}_x$  的 RIR,并进一步将 AVOCs 细化为烷烃 (alkanes)、烯烃 (alkenes) 和芳香烃 (aromatics) 这 3 类. 总体来看,济南市城区的  $\text{O}_3$  生成处于 VOCs 和  $\text{NO}_x$  共同控制区,削减 10% VOCs 排放  $\text{O}_3$  降低的幅度大于削减 10%  $\text{NO}_x$  排放  $\text{O}_3$  的降低幅度. 在 AVOCs 中,烯烃对  $\text{O}_3$  生成影响最为明显,其次是芳

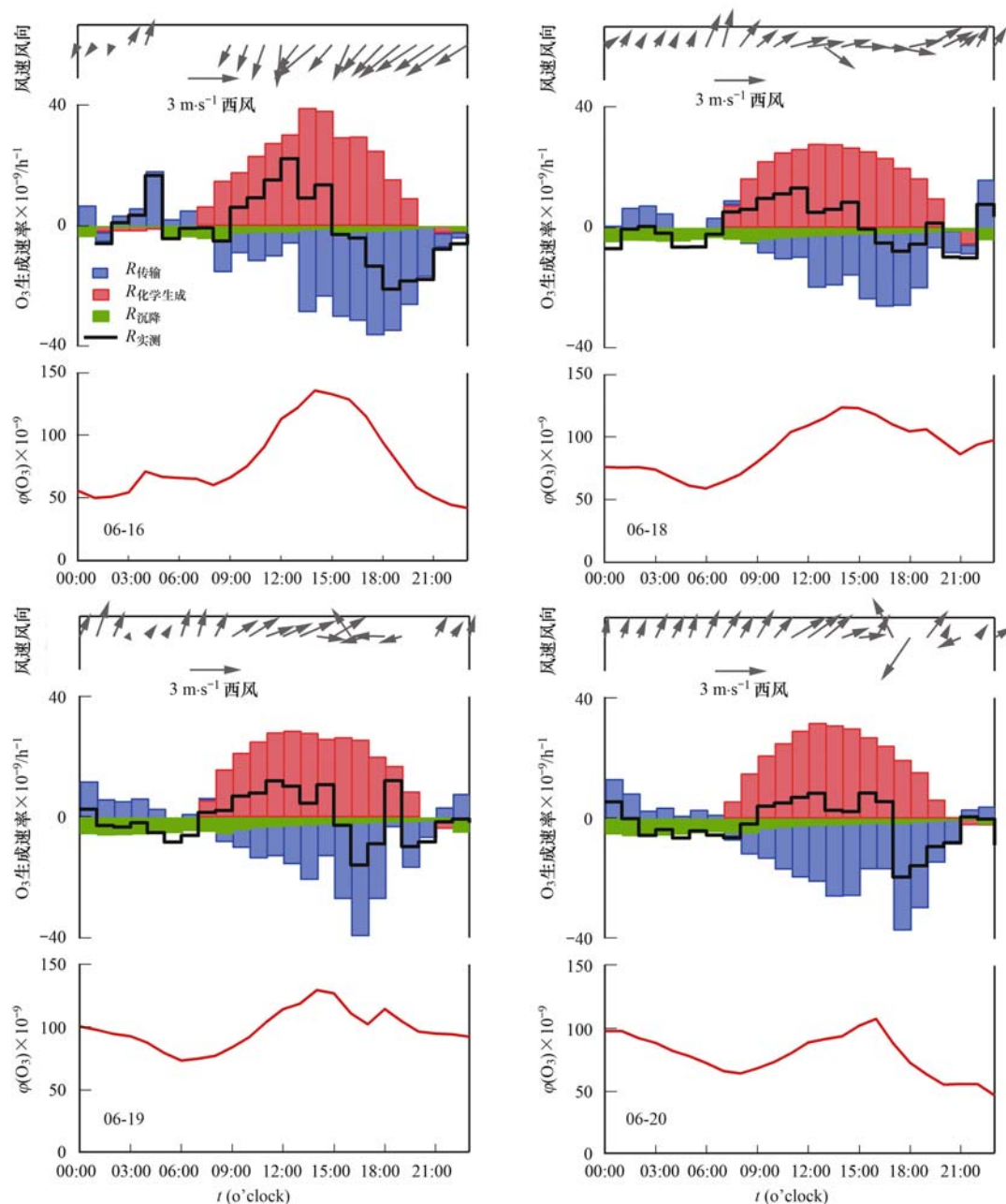


图 3 6 月 16 日和 6 月 18 ~ 20 日济南市城区  $\text{O}_3$  化学收支分析变化

Fig. 3  $\text{O}_3$  chemical formation and depletion at an urban site in Jinan on June 16<sup>th</sup> and June 18-20<sup>th</sup>



香烃.而就 CO 而言,RIR 值均为正值,但是数值一般较小,表明了 CO 的削减对于济南市  $O_3$  的控制是有利的,但并不是十分关键的因素.蒋美青等<sup>[16]</sup>的研究发现,京津冀的烯烃对  $O_3$  生成影响最为明显,其次是芳香烃.

图 4 展示观测期间  $O_3$  前体物敏感性的日变化规律.由于城区早高峰  $NO_x$  的大量排放,随着边界层的抬升, $O_3$  生成通常处于 VOCs 敏感区,控制 AVOCs 特别是烯烃对  $\varphi(O_3)$  的减少要有效得多,同时出现了  $NO_x$  的不利效应,即  $NO_x$  减少导致  $\varphi(O_3)$  的升高,这种效应是由于  $\cdot OH$  被快速清除所致.由于  $NO_x$  的快速去除, $NO_x$  的不利效应出现的时间较短(08:00~10:00),且随着时间逐渐减弱.随着  $NO_x$  排放减少, $O_3$  生成从 VOCs 敏感区向 VOCs 和  $NO_x$

过渡区转变(13:00~16:00),相应地  $O_3$  生成效率由  $18.3 \times 10^{-9} h^{-1}$  提高到  $29.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ .在同样 VOCs 排放情况下,与 VOCs(或  $NO_x$ )敏感区相比,过渡区内  $O_3$  生成速率更高, $\varphi(O_3)$  也通常在过渡区内达到最大值.以往国外研究和我国京津冀、珠三角和长三角等重点区域也发现  $O_3$  生成机制由早晨 VOCs 敏感区向午后的过渡区(珠三角的  $NO_x$  敏感区)转变,可能与  $NO_x$  的光化学消耗与垂直扩散有关<sup>[19,43,44]</sup>.

城市  $O_3$ - $NO_x$ -VOCs 敏感性的日变化转变,不仅可加快  $O_3$  生成速率,还会导致  $\varphi(O_3)$  超标时间提前 1~1.5 h<sup>[19]</sup>.整体上济南市采取基于 VOCs 的控制策略对降低  $\varphi(O_3)$  有效,如果在下午同时削减  $NO_x$  的排放将更有益于降低  $O_3$ .

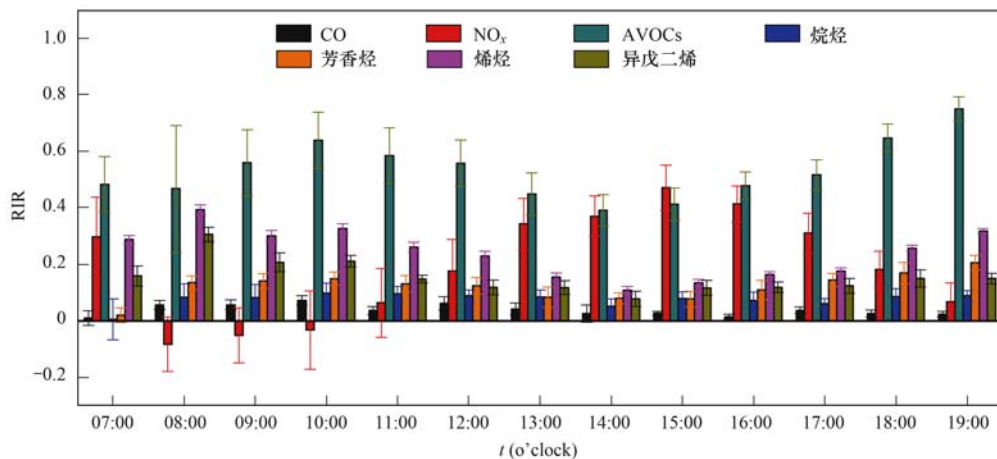


图 4 济南市城区  $O_3$ - $NO_x$ -VOCs 敏感性的日变化特征

Fig. 4 Diurnal patterns of  $O_3$ - $NO_x$ -VOCs sensitive regime at urban site in Jinan

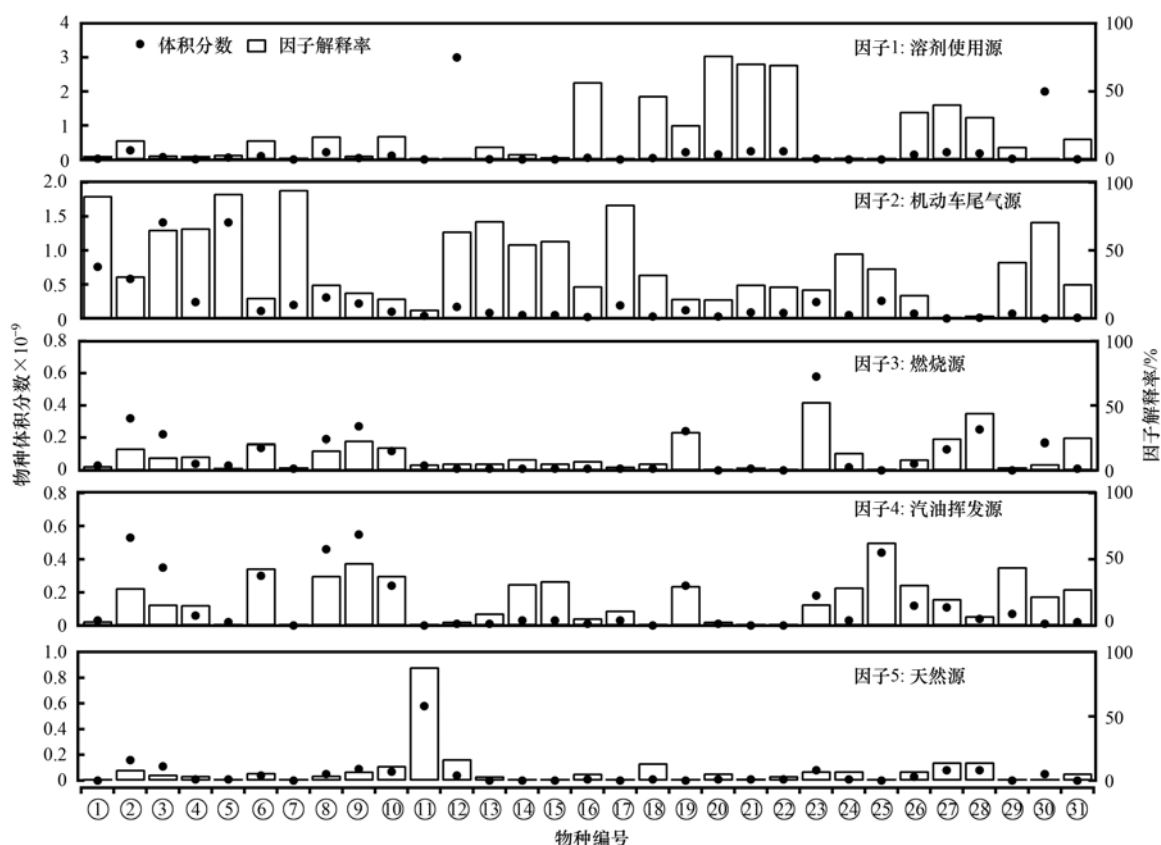
## 2.5 VOCs 活性及其来源解析

为了识别济南市城区大气中 VOCs 控制的活性物种,本研究讨论了包括烷烃、烯烃、芳香烃和异戊二烯在内的 57 种 VOCs 的化学活性,反应活性用各物种的体积分数与  $\cdot OH$  反应速率常数计算,速率常数从 MCM 3.3 中获取,具体的计算方法参照文献<sup>[25]</sup>.济南市城区 VOCs 总反应活性为  $(9.6 \pm 3.8) s^{-1}$ ,纽约 VOCs 反应活性为  $(19 \pm 3) s^{-1}$ <sup>[43]</sup>,休斯顿的为  $(9 \sim 22) s^{-1}$ <sup>[45]</sup>,蒋美青等<sup>[16]</sup>的研究发现我国四大城市群反应活性在  $1.6 \sim 10.5 s^{-1}$  之间,Xue 等<sup>[13]</sup>的研究发现上海、广州、兰州和北京下风向郊区反应活性分别为  $5.9$ 、 $5.2$ 、 $9.3$  和  $2.8 s^{-1}$ .

人为源中,烯烃的反应活性最强,占  $(43.2 \pm 21.6)\%$ ,其次是芳香烃  $[(30.8 \pm 17.8)\%]$  和烷烃  $[(26.0 \pm 12.3)\%]$ .值得注意的是,天然源的  $\cdot OH$  反应活性占总 VOCs 的  $(18.8 \pm 16.3)\%$ ,比 Yang 等<sup>[46]</sup>研究的城区天然源活性贡献(小于 10%)高一些.从 VOCs 物种来看,反应活性较强的物种为异戊

二烯、1,3,5-三甲苯、1-己烯、1-戊烯、顺-2-丁烯、1,2,3-三甲苯和反-2-戊烯等,C4~C6 的烯烃、乙烷和 C8~C9 的芳香烃.

利用 PMF 对 VOCs 进行解析,本研究测试了从 3 个因子到 8 个因子的解析结果, $Q_{true}/Q_{theoretical}$  的比值未随着因子数的增加出现明显突变,因此主要基于 PMF 解析得到的因子意义的可解释度确定因子个数为 5.每个因子中各 VOC 组分的体积分数和其占总 VOCs 的贡献率如图 5 所示,因子 1 中甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物和 C6 以上的烷烃载荷高<sup>[33]</sup>,苯系物是涂料的主要成分,故判断是溶剂使用源;因子 2 中有高载荷的乙烯、丙烯、乙烷、丙烷、C4 烯烃、3-甲基戊烷、乙炔和苯等化合物.在城市大气中机动车尾气是烯烃和乙炔、苯的重要来源,另外,C3~C6 的烷烃与机动车燃料的未充分燃烧相关,因此本研究将该因子识别为机动车尾气源;因子 3 中一氯甲烷载荷最高,一氯甲烷通常被作为生物质燃烧排放的 VOCs 标志性物种<sup>[33,36]</sup>,同时乙烷、乙炔、



①乙烯(ethylene), ②乙炔(acetylene), ③乙烷(ethane), ④丙烯(propylene), ⑤丙烷(propane), ⑥异丁烷(isobutane), ⑦1-丁烯(1-butene), ⑧正丁烷(*n*-butane), ⑨异戊烷(isopentane), ⑩正戊烷(*n*-pentane), ⑪异戊二烯(isoprene), ⑫2,3-二甲基丁烷(2,3-dimethylbutane), ⑬3-甲基戊烷(3-methylpentane), ⑭1-己烯(1-hexene), ⑮正己烷(*n*-hexane), ⑯甲基环戊烷(methylcyclopentane), ⑰苯(benzene), ⑱正庚烷(*n*-heptane), ⑲甲苯(toluene), ⑳乙苯(ethylbenzene), ㉑间/对-二甲苯(*m/p*-xylene), ㉒邻-二甲苯(*o*-xylene), ㉓氯甲烷(chloromethane), ㉔二硫化碳(carbon disulfide), ㉕二氯甲烷(methylene chloride), ㉖异丙醇(2-propanol), ㉗甲基叔丁基醚(2-methoxy-2-methylpropane), ㉘乙酸乙酯(ethyl acetate), ㉙三氯甲烷(trichloromethane), ㉚1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane), ㉛四氯化碳(carbon tetrachloride)

图5 PMF模型解析VOCs因子谱图

Fig. 5 Factor profiles of VOCs sources with the PMF model

正丁烷和异丁烷等组分载荷高,因此认为因子3为燃烧源;因子4中异戊烷、正戊烷、正丁烷和异丁烷等C4~C5烷烃载荷较高<sup>[37]</sup>,该源判断为汽油挥发源;因子5中异戊二烯载荷最高,占比为88%,且无其他高占比VOC,异戊二烯被认为是天然VOCs排放的示踪物,实际上在城市地区机动车尾气也是重要的异戊二烯来源<sup>[37]</sup>,如前文所述,该物种的日变化规律与气温和光照强度的变化一致,故判断为天然源。

经PMF解析,济南市城区夏季VOCs主要来源为人为源,天然源所占比例为9.0%,略高于石家庄(6%)<sup>[47]</sup>和太原(6.7%)<sup>[48]</sup>,低于重庆(14%)<sup>[42]</sup>。人为源中,机动车尾气贡献了VOCs的最大来源,占比达35.4%,其次为汽油挥发(22.4%),因为观测站点位于中心城区,周边以交通运输和居民生活为主,无其他明显污染源,尤其近年来随着机动车保有量的增长,与机动车有关的污染物排放如机动车尾

气及燃料汽油、柴油等的挥发排放等影响越来越突出,有研究发现在华北平原、长三角和珠三角等城市机动车排放对VOCs贡献占主导地位,且对局地O<sub>3</sub>化学生成影响较大,天津市城区与城郊机动车排放分别占VOCs的60%和42%,北京市占57.7%,南京市北郊占58.9%,珠三角占45.5%~51.5%,上海市占58%<sup>[49,50]</sup>。溶剂使用源占济南市城区VOCs的15.0%,与北京(12.4%)和上海(16.0%)接近,低于珠三角城市<sup>[50]</sup>。燃烧源占18.3%,高于北京(10.1%)、天津(13.6%)和上海(16%)等城市<sup>[49,50]</sup>,济南市能源结构以煤炭为主,另外以秸秆等为燃料的生物质燃烧在农村仍然较为普遍,因此燃烧源贡献较大。总体上人为源中对济南市O<sub>3</sub>贡献最大的为机动车尾气排放和汽油挥发。如果同时监测醛酮类、烷基酯类等含氧挥发性有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs),机动车排放的影响会更突出,同时对O<sub>3</sub>的贡献会更明



显<sup>[22]</sup>.

### 3 结论

(1)济南市城区具有较快的局地  $O_3$  生成速率,局地  $O_3$  生成平均速率为  $35.6 \times 10^{-9} h^{-1}$ ,对局地  $O_3$  体积分数的上升贡献显著,白天  $O_3$  化学生成潜势显著超标.且城市及区域高空残余层积累较高 $\varphi(O_3)$ ,可被带入混合层中,导致夜间地面观测点位 $\varphi(O_3)$ 水平升高.

(2)济南市城区局地  $O_3$  控制策略以 VOCs 控制为主, $O_3$ -VOCs- $NO_x$  敏感性的日变化特征显示午后  $O_3$  机制转变为 VOCs- $NO_x$  共同控制,使  $O_3$  生成效率加快,同时削减 VOCs 和  $NO_x$  的排放将更有益于降低  $O_3$ .

(3)VOCs 活性物种以 C4 ~ C5 的烯烃、乙烯和 C8 ~ C9 的芳香烃为主.机动车尾气排放和汽油挥发是城市 VOCs 主要来源,占比超过 50%,对  $O_3$  生成贡献明显.

#### 参考文献:

- [1] Aunan K, Bernsten T K, Seip H M. Surface ozone in China and its possible impact on agricultural crop yields[J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2000, **29**(6): 294-301.
- [2] 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响[J]. *气候与环境研究*, 1999, **4**(1): 61-66.
- [3] Kong Q X, Liu G R, Li G C. Surface ozone concentration variation and possible influences on human health[J]. *Climatic and Environmental Research*, 1999, **4**(1): 61-66.
- [4] Feng Z Z, Hu E Z, Wang X K, et al. Ground-level  $O_3$  pollution and its impacts on food crops in China: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **199**: 42-48.
- [5] Haagen-Smit A J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, **44**(6): 1342-1346.
- [6] Lu X, Zhang L, Wang X L, et al. Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since 2013[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, **7**(4): 240-247.
- [7] Xiang S L, Liu J F, Tao W, et al. Control of both  $PM_{2.5}$  and  $O_3$  in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117259.
- [8] Sun L, Xue L K, Wang Y H, et al. Impacts of meteorology and emissions on summertime surface ozone increases over Central Eastern China between 2003 and 2015 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(3): 1455-1469.
- [9] 中华人民共和国生态环境部. 2020 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/>, 2021-05-24.
- [10] Sun L, Xue L K, Wang T, et al. Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(16): 10637-10650.
- [11] Liu X H, Zhang Y, Xing J, et al. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part II. Process analysis and sensitivity of ozone and particulate matter to precursor emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(30): 3719-3727.
- [12] Jin X M, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the ozone monitoring instrument[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(14): 7229-7246.
- [13] Cheng H R, Guo H, Wang X M, et al. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: application of an observation-based model (OBM) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(3): 547-560.
- [14] Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(23): 13175-13188.
- [15] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [16] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [17] Wang H L. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(6): 1603-1611.
- [18] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群  $O_3$  污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. *科学通报*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [19] Jiang M Q, Lu K D, Su R, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [20] Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. Ozone production in summer in the megacities of Tianjin and Shanghai, China: a comparative study[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(16): 7531-7542.
- [21] Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Oxidant ( $O_3 + NO_2$ ) production processes and formation regimes in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D7), doi: 10.1029/2009JD012714.
- [22] Wang N, Lyu X P, Deng X J, et al. Aggravating  $O_3$  pollution due to  $NO_x$  emission control in eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **677**: 732-744.
- [23] 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.
- [24] Zong R H, Yang X, Wen L, et al. Strong ozone production at a rural site in the North China Plain: mixed effects of urban plumes and biogenic emissions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **71**: 261-270.
- [25] 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.
- [26] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 16-20.
- [27] Yin Y Q, Li C M, Ma G X, et al. Ozone concentration distribution of urban[J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(6): 16-20.
- [28] Xue L K, Wang T, Guo H, et al. Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory [J].

- Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13** (17): 8551-8567.
- [25] Xue L K, Wang T, Wang X F, *et al.* On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation [J]. Environmental Pollution, 2014, **195**: 39-47.
- [26] Xue L K, Saunders S M, Wang T, *et al.* Development of a chlorine chemistry module for the Master Chemical Mechanism [J]. Geoscientific Model Development, 2015, **8** (10): 3151-3162.
- [27] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, **18** (2): 183-194.
- [28] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41** (12): 4348-4353.
- [29] Yuan B, Shao M, De Gouw J, *et al.* Volatile Organic Compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012, **117** (D24), doi: 10.1029/2012JD018236.
- [30] Yuan Z B, Zhong L J, Lau A K H, *et al.* Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies [J]. Atmospheric Environment, 2013, **76**: 162-172.
- [31] Buzcu B, Fraser M P. Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40** (13): 2385-2400.
- [32] 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.
- [33] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物 (VOCs) 排放源成分谱研究进展 [J]. 环境科学学报, 2014, **34** (9): 2179-2189.
- Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34** (9): 2179-2189.
- [34] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 2003, **39** (4): 507-511.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2003, **39** (4): 507-511.
- [35] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 [J]. 环境科学, 2012, **33** (4): 1071-1079.
- Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust [J]. Environmental Science, 2012, **33** (4): 1071-1079.
- [36] 王鸣, 项萍, 牛其恺, 等. 南阳市冬春交替期大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 环境科学学报, 2018, **38** (6): 2233-2241.
- Wang M, Xiang P, Niu Q K, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs during alternating period between winter and spring in Nanyang City, Henan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38** (6): 2233-2241.
- [37] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, **35** (S1): 123-130.
- Shao M, Fu L L, Liu Y, *et al.* Major reactive species of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their sources in Beijing [J]. Science in China. Series: Earth Sciences, 2005, **48** (S2): 147-154.
- [38] Shirley T R, Brune W H, Ren X R, *et al.* Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6** (9): 2753-2765.
- [39] Ren X R, Harder H, Martinez M, *et al.* OH and HO<sub>2</sub> Chemistry in the urban atmosphere of New York city [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37** (26): 3639-3651.
- [40] Kanaya Y, Fukuda M, Akimoto H, *et al.* Urban photochemistry in central Tokyo: 2. Rates and regimes of Oxidant (O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) production [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, **113** (D6), doi: 10.1029/2007JD008671.
- [41] Lu K D, Zhang Y H, Su H, *et al.* Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time [J]. Science China Chemistry, 2010, **53** (3): 651-663.
- [42] 苏榕, 陆克定, 余家燕, 等. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析 [J]. 中国科学: 地球科学, 2018, **48** (1): 102-112.
- Su R, Lu K D, Yu J Y, *et al.* Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model [J]. Science China Earth Sciences, 2018, **61** (1): 23-32.
- [43] Kleinman L I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39** (3): 575-586.
- [44] Sillman S, West J J. Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9** (11): 3477-3489.
- [45] Mao J Q, Ren X R, Chen S, *et al.* Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: comparison with summer measurements in other metropolitan studies [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44** (33): 4107-4115.
- [46] Yang Y D, Shao M, Wang X M, *et al.* Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: a review [J]. Atmospheric Environment, 2016, **134**: 147-161.
- [47] 赵乐, 刘新军, 范莉茹, 等. 石家庄夏季典型时段臭氧污染特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2019, **35** (4): 78-84.
- Zhao L, Liu X J, Fan L R, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs during summer typical periods in Shijiazhuang [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, **35** (4): 78-84.
- [48] 李颖慧, 李如梅, 胡冬梅, 等. 太原市不同功能区环境空气中挥发性有机物特征与来源解析 [J]. 环境化学, 2020, **39** (4): 920-930.
- Li Y H, Li R M, Hu D M, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds of different functional areas in Taiyuan City [J]. Environmental Chemistry, 2020, **39** (4): 920-930.
- [49] 韩萌, 卢学强, 冉靛, 等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析 [J]. 环境科学与技术, 2011, **34** (10): 76-80.
- Han M, Lu X Q, Ran L, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in urban Tianjin in the summer [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **34** (10): 76-80.
- [50] Guo H, Ling Z H, Cheng H R, *et al.* Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 1021-1043.



## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                               |                                                               |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China                                                             | LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i>           | ( 577 )  |
| Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability                                                                                                                        | ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo                         | ( 586 )  |
| Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou                                                           | HUANG Wen, WANG Sheng-li                                      | ( 597 )  |
| PM <sub>2.5</sub> Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models                                                                                                              | WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i>            | ( 608 )  |
| Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM <sub>2.5</sub> During Summer in Central China                                                                  | SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i>               | ( 619 )  |
| Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City                                                                         | CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i>                   | ( 629 )  |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM <sub>2.5</sub> in Zhejiang Province                                                                    | LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i>    | ( 639 )  |
| Impact of Meteorological Conditions on PM <sub>2.5</sub> in Jiangsu Province from 2001 to 2019                                                                                                | PAN Chen, KANG Zhi-ming                                       | ( 649 )  |
| Comparison and Analysis of PM <sub>2.5</sub> Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model                                                                      | GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i>          | ( 663 )  |
| Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020                                                                                                | FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i>              | ( 675 )  |
| Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O <sub>3</sub> Pollution Event in Ji'nan                                                                                              | SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i>         | ( 686 )  |
| Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong                                                                    | YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i>                | ( 696 )  |
| Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass                                                     | ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i>               | ( 707 )  |
| Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer                                                                             | YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i>          | ( 714 )  |
| Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China                                                                                                      | ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i>             | ( 723 )  |
| Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts                                                                                                                  | ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i>            | ( 735 )  |
| Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020                                                                                   | TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao                       | ( 743 )  |
| Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China                                            | XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun                                | ( 752 )  |
| Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake                                                                       | XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i>       | ( 762 )  |
| Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events                                                                | ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i>            | ( 770 )  |
| Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen                                                    | BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i>            | ( 782 )  |
| Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City                                                                               | PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i>             | ( 795 )  |
| Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River                                                                           | GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i>          | ( 803 )  |
| Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example | CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>    | ( 813 )  |
| Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai                                                                                         | YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i>        | ( 826 )  |
| Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang                                                        | GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>        | ( 837 )  |
| Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake                                                                                                            | LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>         | ( 847 )  |
| Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake                                                                                       | LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i> | ( 859 )  |
| Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation                                                     | WANG Zi-qiao, LI Xu-yong                                      | ( 867 )  |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic                                                                  | ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i>          | ( 878 )  |
| Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration                                             | QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i>                  | ( 887 )  |
| Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar                                                                                           | CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>                     | ( 896 )  |
| Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water                                                                                       | ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i>          | ( 907 )  |
| Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge                                                         | HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i>           | ( 920 )  |
| Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance                                                                                       | FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i>           | ( 928 )  |
| Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan                                                                                                   | LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i>             | ( 936 )  |
| Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain                                                   | ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song                          | ( 946 )  |
| Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example                                        | JU Tie-nan, LEI Mei                                           | ( 957 )  |
| Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China                                                             | MU De-miao, SUN Yue-bing                                      | ( 965 )  |
| Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area                                                        | HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i>   | ( 975 )  |
| Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas                                            | ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i>         | ( 985 )  |
| Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years                                                                           | REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i>        | ( 995 )  |
| Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth                                                                                                   | CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i>                | ( 1004 ) |
| Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments                                                         | WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i>           | ( 1015 ) |
| Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation                                                              | CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i>          | ( 1023 ) |
| Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat                                                              | LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i>       | ( 1031 ) |
| Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers                             | YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>              | ( 1040 ) |
| Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>                          | LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i>      | ( 1050 ) |
| Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas                                                            | JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i>            | ( 1059 ) |
| Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils                                                                                                 | DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i> | ( 1069 ) |
| Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil                                                                         | HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i>             | ( 1077 ) |
| Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine                                                                                            | HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i>                    | ( 1089 ) |
| Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weibei Dryland of Shaanxi Province                                                                                               | WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i>                | ( 1097 ) |
| Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta                                           | XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>          | ( 1108 ) |