

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 窦建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
毫清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥肥施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析

陆晓波¹, 王鸣^{2*}, 丁峰¹, 喻义勇¹, 张哲海¹, 胡崑²

(1. 江苏省南京环境监测中心, 南京 210013; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: PM_{2.5}和臭氧(O₃)协同防控是“十四五”期间空气质量提升的重点。O₃生成与其前体物挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)呈高度非线性关系。基于南京市城区站点2020年和2021年的4~9月O₃、VOCs和NO_x的连续在线监测数据,比较了两年间O₃及其前体物浓度的变化,进一步利用基于观测的盒子模型(OBM)和正定矩阵因子分解(PMF)模型分析了O₃-VOCs-NO_x敏感性和VOCs来源。结果表明,2021年的4~9月O₃日最大浓度、VOCs和NO_x浓度的平均值相较于2020年同期约下降7% ($P=0.031$)、17.6% ($P<0.001$)和14.0% ($P=0.004$)。2020年和2021年的O₃超标天NO_x和人为源VOCs的平均相对增量反应活性(RIR)分别为0.17和0.14, 0.21和0.14,说明O₃生成处于VOCs和NO_x协同控制区。基于人为源VOCs和NO_x削减情景所模拟的O₃生成潜势等值线(EKMA曲线)也支撑这一结论。PMF解析结果显示工业和交通排放是VOCs的主要来源,其中与工业排放相关有5个因子,包括工业液化石油气(LPG)使用、苯化工、石化、甲苯相关的工业和溶剂涂料使用,对总VOCs浓度的贡献率为55%~57%。机动车尾气和汽油挥发因子的贡献率之和为43%~45%。进一步计算各因子的RIR值,结果显示石化和溶剂涂料使用的RIR值最高,说明从臭氧防控的角度,需要优先削减这两类源的VOCs排放。随着VOCs和NO_x减排措施的实施,O₃敏感性和VOCs来源会改变,因此在“十四五”期间仍需持续关注,以及时调整O₃防控策略。

关键词: O₃-VOCs-NO_x敏感性; 基于观测的模型(OBM); VOCs来源解析; 正定矩阵因子分解(PMF)模型; 南京

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-1943-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202204220

Changes in O₃-VOCs-NO_x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021

LU Xiao-bo¹, WANG Ming^{2*}, DING Feng¹, YU Yi-yong¹, ZHANG Zhe-hai¹, HU Kun²

(1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing 210013, China; 2. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The synergistic control of PM_{2.5} and ozone (O₃) are the focus of air quality improvement during the 14th Five-Year Plan in China. The production of O₃ shows a highly nonlinear relationship with its precursors volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x). In this study, we conducted online observations of O₃, VOCs, and NO_x at an urban site in downtown Nanjing from April to September of 2020 and 2021. The average concentrations of O₃ and its precursors between these two years were compared, and then the O₃-VOCs-NO_x sensitivity and the VOCs sources were analyzed using the observation-based box model (OBM) and positive matrix factorization (PMF), respectively. The results showed that the mean daily maximum O₃ concentrations, VOCs, and NO_x concentrations decreased by 7% ($P=0.031$), 17.6% ($P<0.001$), and 14.0% ($P=0.004$) from April to September of 2021 compared with those from the same period in 2020, respectively. The average relative incremental reactivity (RIR) values of NO_x and anthropogenic VOCs during the O₃ non-attainment days in 2020 and 2021 were 0.17 and 0.14 and 0.21 and 0.14, respectively. The positive RIR values of NO_x and VOCs indicated that O₃ production was controlled by both VOCs and NO_x. The O₃ production potential contours (EKMA curves) based on the 50 × 50 scenario simulations also supported this conclusion. The PMF results showed that industrial and traffic-related emissions were the main sources of VOCs. The five PMF-resolved factors were identified as industrial emissions, including industrial liquefied petroleum gas (LPG) use, the benzene-related industry, petrochemistry, toluene-related industry, and solvent and paint use, which contributed 55%-57% of the average mass concentration of total VOCs. The summed relative contributions of vehicular exhaust and gasoline evaporation were 43%-45%. Petrochemistry and solvent and paint use showed the two highest RIR values, suggesting that VOCs from these two sources should be reduced with priority to control O₃. With the implementation of VOCs and NO_x control measures, the O₃-VOCs-NO_x sensitivity and VOCs sources have changed, and therefore we still need to follow their variations in the future to timely adjust O₃ control strategies during the 14th Five-Year Plan.

Key words: O₃-VOCs-NO_x sensitivity; observation-based model (OBM); VOCs source apportionment; positive matrix factorization (PMF) model; Nanjing

随着“十三五”期间大气污染防治策略的持续施行,我国颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})和二氧化硫(SO₂)浓度下降显著^[1,2],而近地面臭氧(O₃)日最大8 h滑动浓度平均值[ρ (DMA-8h O₃)]的年第90百分位数在2019年以前呈现增长趋势,2020年这一浓度相较于2019年下降,但下降幅度显著低于颗粒物

和SO₂^[2]. 文献[2]显示:在全国337个城市中,以

收稿日期: 2022-04-19; 修订日期: 2022-07-07

基金项目: 江苏省PM_{2.5}与臭氧协同控制重大专项(2019023)

作者简介: 陆晓波(1981~),男,硕士研究生,高级工程师,主要研究方向为大气挥发性有机物化学转化机制及来源解析, E-mail: lxb2003y@163.com

* 通信作者, E-mail: wangming@nuist.edu.cn

O_3 为首要污染物的超标天数占空气质量总超标天数的 37.1%, 仅次于 $PM_{2.5}$ (51%)。在京津冀及周边地区这一比例为 46.6%, 略低于 $PM_{2.5}$ (48%), 而在长三角地区这一比例高达 50.7%, 高于 $PM_{2.5}$ (45.1%)^[2], O_3 已成为限制我国(特别是长三角地区)空气质量持续改善的瓶颈之一。

近地面 O_3 是典型的二次污染物, 其主要来自挥发性有机物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x) 在光照条件下发生的化学反应, 而且 O_3 生成与 VOCs 和 NO_x 呈现高度的非线性关系^[3,4]。因此, 在制定 O_3 防控策略, 尤其是短期削峰措施时需要确定 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性, 即 VOCs 或 NO_x 减排对 O_3 防控是正反馈还是负反馈。当 VOCs 削减有利于 O_3 浓度下降, 而 NO_x 削减对 O_3 浓度影响不显著或者会造成 O_3 浓度上升, 此时 O_3 生成受 VOCs 控制; 当 VOCs 削减对 O_3 浓度影响不显著, 而 NO_x 削减能导致 O_3 浓度下降显著, 此时 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性处于 NO_x 控制区; 当 VOCs 和 NO_x 减排均有利于 O_3 浓度下降, 且效果相当, 此时 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性处于协同控制区^[3]。基于观测的模型 (observation-based model, OBM) 是用来分析 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性的一种重要方法, 在我国一些重要的 O_3 浓度高值区域都得到应用, 例如京津冀及其周边^[4~7]、珠江三角洲^[4~6,8,9]、长江三角洲^[4~6,10~14]、汾渭平原^[15]、成渝地区^[5,6,16~18] 和武汉^[19] 等地区。以上研究发现城区站点 O_3 生成以 VOCs 控制区为主^[4~7], 部分城市受石化排放影响的站点则处于协同控制区^[12,16], 而郊区站点则倾向于协同控制区或 NO_x 控制区^[4,13]。

相对于 NO_x 主要来自燃烧过程, VOCs 来源更为复杂, 主要包括化石燃料或生物质燃烧、溶剂涂

料使用、工艺过程、植被排放和光化学生成等^[20~22]。基于环境空气 VOCs 观测数据利用受体模型计算不同排放源对 VOCs 浓度的贡献率是 VOCs 来源解析的重要手段之一。正定矩阵因子分解 (positive matrix factorization, PMF) 模型不需要输入 VOCs 源谱, 因此被广泛应用于我国重点地区的 VOCs 来源解析^[5,9,19,23~25]。已有研究结果显示, 城市大气 VOCs 主要来自人为源, 但不同城市的 VOCs 来源存在区别。蒋美青等^[5] 利用 PMF 开展的我国四大城市群 VOCs 来源解析显示: 汽油车对北京城区 VOCs 贡献率超过 50%, 而这一比例在广州和重庆则低于 30%。Wang 等^[23] 利用 PMF 解析了南京城区 2016 年 VOCs 来源, 结果显示工业排放对 VOCs 贡献率最高, 约为 60%~70%, 其次则是交通排放。

为了更全面掌握 2020 年和 2021 年长三角重要城市南京城区 O_3 -VOCs- NO_x 生成敏感性、VOCs 来源及其变化, 本研究基于南京城区站点 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 及其前体物在线监测数据, 在比较 O_3 及其前体物浓度变化的基础上, 利用 OBM 分析了 O_3 超标天 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性, 进一步利用 PMF 模型解析 VOCs 来源, 并探讨了不同排放源对 O_3 生成的影响, 以期对 O_3 防控策略的制定提供科学支撑。

1 材料与方法

1.1 观测地点和时间

本研究中 O_3 及其前体物的观测站点位于长江三角洲区域江苏省南京市城区 (118.76°E, 32.06°N), 具体地理位置如图 1 所示。站点 (NJ) 周边路网较为密集, 东面约 250 m 是内环西线, 北面约 1.5 km 是内环北线, 西面约 1.3 km 是快速路。站点附近

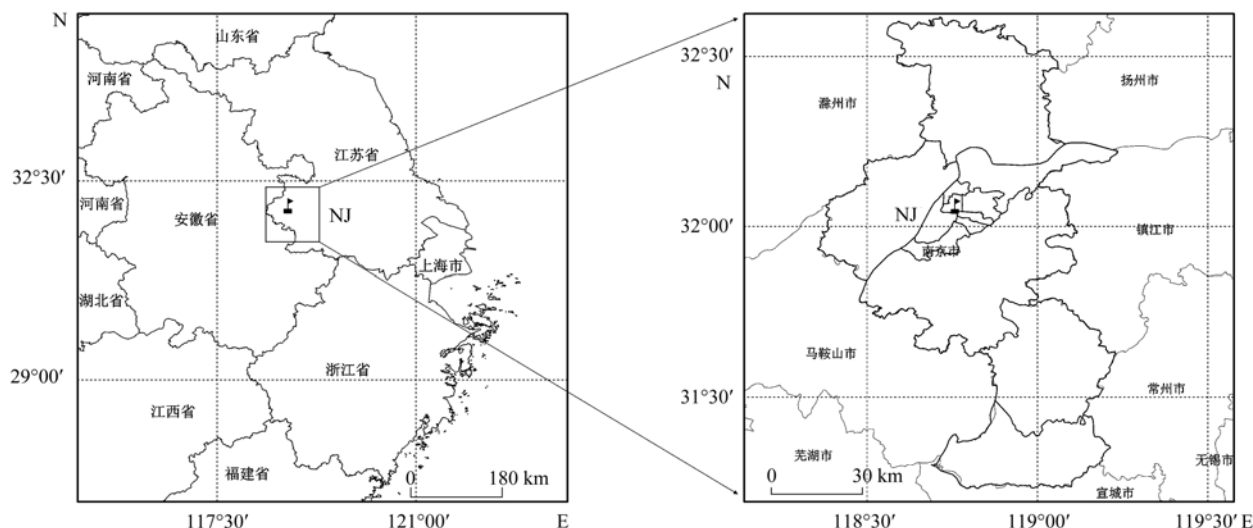


图 1 南京城区 O_3 及其前体物观测站点 (NJ) 位置示意

Fig. 1 Location of O_3 and its precursor measurement site (NJ) in urban area of Nanjing

无明显局地工业排放源,与南京市两大石化工业区的直线距离约为 20 km. 环境空气采样口位于 5 楼楼顶,距离地面约 20 m. 南京市 O_3 浓度的季节变化规律显示 4~9 月是 O_3 污染高发时段^[12],因此本研究选择在 2020 年和 2021 年的 4~9 月开展 O_3 及其前体物观测.

本研究中 O_3 及其前体物浓度均采用连续自动监测设备进行测量,时间分辨率为 1 h. VOCs 在线监测系统的原理如下:环境空气在采样泵的引流下,首先经过双气路超低温浓缩系统来对 VOCs 进行富集. 两个气路中的除水阱均为石英管(外径 1/4 英寸,长度约为 25 cm),VOCs 捕集阱则不同:气路 1 为 PLOT(Al_2O_3/KCl)色谱柱(内径 0.53 mm,长度约为 25 cm,Agilent,USA);气路 2 为去活石英毛细管空柱(内径 0.53 mm,长度约为 25 cm,Agilent,USA). 在 $-110^\circ C$ 超低温条件下,VOCs 被冷凝于捕集阱中,气路 1 用来富集 C2~C5 非甲烷碳氢化合物(NMHCs),气路 2 则用于富集其他 VOCs. 采样完成后,将系统切换至加热解析状态,VOCs 会迅速气化被高纯氮气引入气相色谱系统(GC)进行分离和检测. 气路 1 配备 PLOT(Al_2O_3/KCl)色谱柱(内径 0.32 mm,长度为 15 m,Agilent,USA)来分离 C2~C5 NMHCs,然后利用氢火焰离子化检测器(FID)进行检测. 气路 2 则配备 DB-624 色谱柱(内径 0.25 mm,长度为 30 m,Agilent,USA)对 C5~C12 NMHCs 进行分离,然后利用质谱检测器(MSD)进行测量. VOCs 在线监测系统的详细原理和构造参见文献[26].

VOCs 在线监测系统的质量控制和质量保障(QA/QC)措施主要包括多点校准、每日单点标定(标气体积分数为 1×10^{-9})和内标跟踪等. 多点校准是利用 5 个浓度梯度的 57 种 NMHCs 混合标气(体积分数分别为 0、1、2、4 和 8×10^{-9})来建立标准曲线,其一元线性回归方程的决定系数(r^2)均大于 0.99. 各 NMHC 组分的测量精密度(重复测量 7 次体积分数为 1×10^{-9} 的 NMHCs 标气,计算结果的相对标准偏差)为 0.7%~4.5%. MSD 所测量 NMHC 组分的方法检出限(MDL)为 $(0.003 \sim 0.012) \times 10^{-9}$,FID 所测量 NMHC 组分的 MDL 为 $(0.023 \sim 0.061) \times 10^{-9}$. 在 2020 年和 2021 年的 4~9 月 VOCs 在线监测数据的有效率分别为 81% 和 87%,去除观测期间每天 00:00 日校准和 01:00 高纯氮气清洗管路所导致的数据缺失,VOCs 数据有效率可以达到 88% 和 95%. 仪器校准、精密度及检出限测试、停电和仪器维护(例如更换灯丝、清洗离子源、质谱调谐等)是造成数据

缺失的主要原因.

O_3 、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)和一氧化碳(CO)分别利用商业化的紫外吸收光谱仪(49i O_3 分析仪,Thermo Scientific,USA)、化学发光光谱仪(42i NO - NO_2 - NO_x 分析仪,Thermo Scientific,USA)和红外吸收光谱仪(48i CO 分析仪,Thermo Scientific,USA)进行测量. QA/QC 则是依据《环境空气气态污染物(SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ818-2018)^[27].

1.2 基于观测的盒子模型(OBM)

本研究利用 OBM 定量分析 O_3 生成与其前体物的敏感性. 模型采用碳键归纳化学反应机制(CB05),共包含 51 个机制物种(其中 VOC 机制物种为 14 个)和 156 个反应,详细介绍参见文献[28]. 输入逐小时测量的 O_3 及其前体物(NO 、VOCs、 CO)浓度、气象条件(气温、相对湿度)和经纬度等作为 OBM 的约束条件,利用辐射传输(TUV)模块计算各组分的光解反应速率. OBM 第一步是计算每天 07:00~19:00 的 O_3 生成潜势(P_{O_3-NO} ,即 O_3 净生成速率与 NO 消耗速率之和随时间的积分),第二步则是计算 O_3 前体物 X 的源效应 [$S(X)$]. 在此基础上,利用相对增量反应性(RIR)来量化评估前体物削减对 O_3 生成的影响,计算如公式(1):

$$RIR(X) = \frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X - \Delta X)}{P_{O_3-NO}(X)} \times [\Delta S(X)/S(X)]^{-1} \quad (1)$$

式中, $P_{O_3-NO}(X)$ 和 $P_{O_3-NO}(X - \Delta X)$ 分别表示前体物 X 实测浓度和削减一定浓度 ΔX 对应的 P_{O_3-NO} , $\Delta S(X)$ 表示改变 ΔX 对应的 $S(X)$ 的变化量. 因此,RIR(X)体现 X 改变所导致 P_{O_3-NO} 变化的百分比与前体物 X 源效应变化百分比 $\frac{\Delta S(X)}{S(X)}$ 比值. 本研究根据 2021 年 φ (VOCs)和 ρ (NO_x)相较于 2020 年的下降幅度(表 1),将 $\frac{\Delta S(X)}{S(X)}$ 设置为 15% 来计算各前体物 RIR 值. OBM 模型原理的详细介绍参见文献[29].

1.3 正定矩阵因子分解(PMF)模型

作为一种基于多元因子分析的受体模型,PMF 被广泛用于 VOCs 和 $PM_{2.5}$ 来源解析. PMF 需要输入 VOCs 浓度数据矩阵(X)及其不确定性矩阵(U),通过一定的数学求解方法使归一化的残差(Q)最小来得到各因子的化学组成(源谱)矩阵(F)和贡献矩阵(G):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{\mathbf{x}_{ij} - \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \mathbf{f}_{kj}}{\mathbf{u}_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

式中, p 、 n 和 m 分别表示因子、样品和 VOC 组分的个数; $\mathbf{x}_{ij}$ 、 $\mathbf{u}_{ij}$ 和 $\mathbf{e}_{ij}$ 分别表示 i 样品中组分 j 的浓度、不确定度和残差; $\mathbf{g}_{ik}$ 表示 k 因子对 i 样品的贡献; $\mathbf{f}_{kj}$ 表示组分 j 的浓度在 k 因子 m 种组分总浓度中的占比. PMF 详细原理参见文献[30].

本研究利用美国环保署开发的 PMF5.0 软件来解析 VOCs 来源,其原理和操作详见文献[31]. 综合考虑各 VOC 组分的浓度水平和测量不确定性(即原则上信噪比 $S/N \geq 5$)、对排放源的指示作用、化学活性等因素,筛选出 23 种组分作为拟合化合物,另外将 57 种组分浓度加和 $[\rho(\text{TVOCs})]$ 作为总变量(total variable)输入 PMF 进行解析. 23 种拟合组分浓度之和占 $\rho(\text{TVOCs})$ 的比例为 87%. 在 PMF 解析时,测试了因子个数从 3 ~ 8 的计算结果,最终依据各因子中 VOCs 化学成分谱的可解释性(即对应排放源的情况)将因子个数确定为 7.

2 结果与讨论

2.1 2020 年和 2021 年 O_3 及其前体物日变化特征和浓度水平比较

大气污染物浓度的日变化特征受到排放、光化

学反应和边界层高度等气象条件的共同影响^[32]. 图 2 比较了 2020 年和 2021 年的 4 ~ 9 月 O_3 、VOCs、 NO_2 和 NO 的平均日变化特征. 2020 年和 2021 年 O_3 的日变化特征相似,呈现出二次污染物的典型变化规律,日出后 VOCs 和 NO_x 发生光化学反应生成 O_3 , $\rho(\text{O}_3)$ 快速增加,随着 VOCs 和 NO_x 的消耗, O_3 生成速率降低,当其降至与去除速率相等时, O_3 达到峰值(13:00 ~ 15:00),然后逐渐降低[图 2(a)]. VOCs 和 NO_x 主要来自一次排放. VOCs 和 NO_2 在日出后随着边界层逐渐抬升和光化学反应的进行而逐渐降低,在 13:00 达到最低,然后随着边界层高度和光照强度的降低,稀释扩散和化学去除逐渐减弱,人为活动排放的 VOCs 和 NO_x 逐渐积累而导致 VOCs 和 NO_2 逐渐升高并在夜间和清晨维持在高值[图 2(b)和 2(c)]. NO 的日变化特征与 NO_2 和 VOCs 存在差异,其峰值出现在 05:00,在白天维持在较低水平,这是因为白天高浓度的 O_3 会与 NO 快速反应,在晚高峰 19:00 ~ 20:00 后逐渐回升[图 2(d)].

从图 2 中还可以发现,2021 年的 4 ~ 9 月 O_3 及其前体物各小时浓度的平均值普遍低于 2020 年同期观测结果. 统计分析显示 2021 年的 4 ~ 9 月 $\rho(\text{O}_3)$ 平均值 $[(80.3 \pm 28.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 和日最大小时浓度 $[\rho(\text{DMA-1h } \text{O}_3)]$ 平均值 $[(144 \pm 48.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 相较于 2020 年同期均有下降,降幅约为

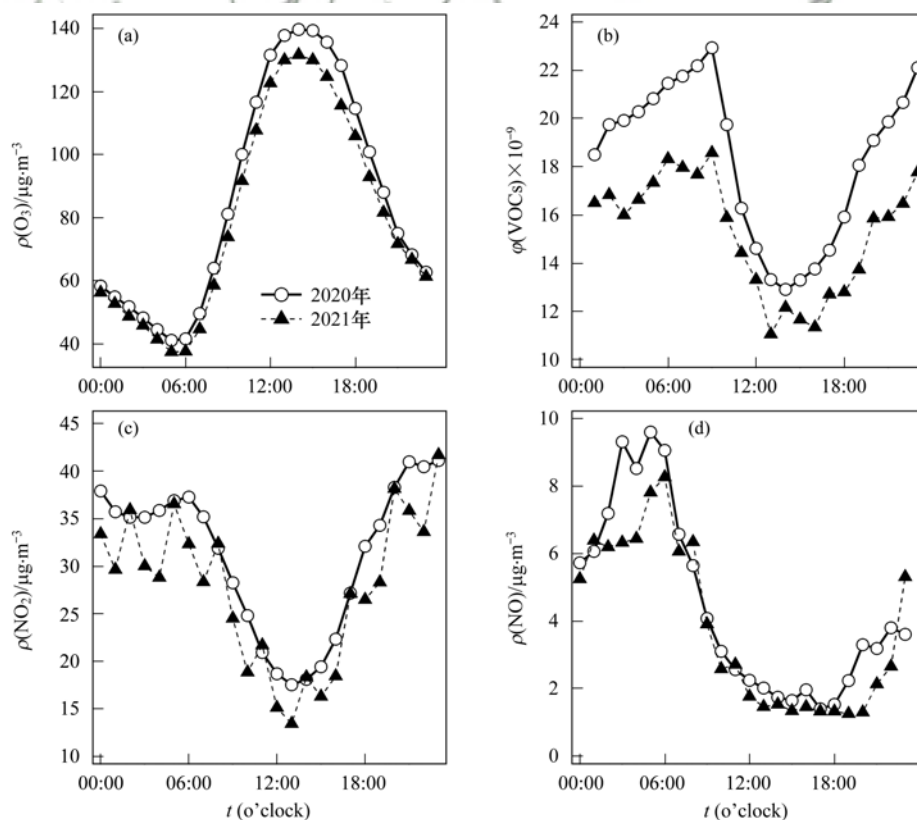


图 2 2020 年和 2021 年的 4 ~ 9 月 O_3 、VOCs、 NO_2 和 NO 的平均日变化特征

Fig. 2 Diurnal variation patterns of O_3 , VOCs, NO_2 , and NO concentrations from April to September of 2020 and 2021

7%. 两个独立样本 t 检验(双尾)结果表明, 2021 年 DMA-1h O_3 相较于 2020 年的下降在 0.05 水平上显著 ($P=0.031$), 但 O_3 下降不显著 ($P=0.055$, 表 1). 2021 年 $\varphi(\text{VOCs})$ 和 $\rho(\text{NO}_x)$ 平均值分别为 $(14.4 \pm 6.71) \times 10^{-9}$ 和 $(29.4 \pm 15.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 下降幅度分别为 17.6% ($P<0.001$) 和 14.0% ($P=0.004$). 与 Wang 等^[23] 在南京城区 2016 年的 4~9 月观测结果 [$\varphi(\text{VOCs})$ 、 $\rho(\text{NO}_x)$ 和 $\rho(\text{DMA-1h } O_3)$ 平均值分别为 22.5×10^{-9} 、 $45.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 相比, 2020~2021 年 VOCs 和 NO_x 分别降低了 20%~36% 和 24%~35%, 而 2020 年 $\rho(\text{DMA-1h } O_3)$ 的平均值与 2016 年接近. 2021 年 VOCs 和 NO_x 相对于 2016 年和 2020 年的降幅显著高于 DMA-1h O_3 也反映出 O_3 生成与前体物之间的非线性关系. VOCs 和 NO_x 降幅的差异也可能进一步导致 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性的变化.

2.2 2020 年和 2021 年气象条件的变化

虽然 2021 年 O_3 及其前体物浓度相较于 2020 年显著下降, 但考虑到气象条件(例如气温、相对湿度等)的影响^[33,34], 进一步分析了气象条件的差异. 根据文献^[35]中 O_3 浓度限值, 将 $\rho(\text{DMA-1h } O_3)$ 超

过 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 或 $\rho(\text{DMA-8h } O_3)$ 超过 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的天定义为 O_3 超标天. 将 O_3 超标天和非超标天的气象条件进行比较, 发现 O_3 超标天的气温显著高于非超标天, 而相对湿度(RH)则显著低于非超标天(两个独立样本双尾 t 检验, $P<0.001$), 这是因为高温低湿的气象条件更有利于 O_3 光化学生成^[33,34]. 进一步利用两个独立样本 t 检验(双尾)的方法比较了 2020 年和 2021 年的 4~9 月以及 O_3 超标天气温、风速和 RH 日均值的差异, 以评估气象条件的影响(表 1). 4~9 月的比较结果显示: 除了风速在 2021 年略高于 2020 年外, 2020 年和 2021 年的平均气温、日最高气温平均值和 RH 未呈现出显著差异 ($P>0.05$); 风玫瑰图也显示 2020 年和 2021 年的 4~9 月主导风向均为东风和东南风, 二者的贡献之和为 47%~48% (图 3). O_3 超标天的比较也发现 2020 年和 2021 年气温、日最高气温、风速和 RH 未呈现出显著差异 ($P>0.05$). 总体来看, 2020 年和 2021 年的 4~9 月以及 O_3 超标天的气象条件差异不显著, O_3 及其前体物的浓度下降基本能反映出 VOCs 和 NO_x 减排的影响.

表 1 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 、VOCs 和 NO_x 浓度及气象条件(气温、风速和湿度)平均值的比较

Table 1 Comparisons of average levels of O_3 , VOCs, NO_x , and meteorological parameters (temperature, wind speed, and relative humidity)					
参数类别	参数名称	2020 年	2021 年	变化幅度/%	P 值(t 检验)
O_3 及其前体物浓度	$\rho(O_3)$ 平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	86.0 ± 28.3	80.3 ± 28.7	-6.7	0.055
	$\rho(\text{DMA-1h } O_3)$ 平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	155.0 ± 51.6	144.0 ± 48.8	-7.3 *	0.031
	$\varphi(\text{VOCs})$ 平均值 $\times 10^{-9}$	18.0 ± 6.71	14.4 ± 6.71	-17.6 **	<0.001
	$\rho(\text{NO}_x)$ 平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	34.1 ± 15.9	29.4 ± 15.2	-14.0 **	0.004
气象参数	气温平均值/ $^{\circ}\text{C}$	24.0 ± 4.90	24.4 ± 4.71	1.6	0.458
	日最高气温平均值/ $^{\circ}\text{C}$	28.1 ± 4.96	28.3 ± 5.15	0.5	0.800
	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	3.03 ± 1.11	3.33 ± 1.21	9.8 *	0.015
	相对湿度(RH)/%	78.3 ± 16.2	76.0 ± 13.2	-2.8	0.153
	O_3 超标天气温平均值/ $^{\circ}\text{C}$	26.2 ± 5.94	26.4 ± 4.49	0.7	0.400
	O_3 超标天日最高气温平均值/ $^{\circ}\text{C}$	33.1 ± 2.56	32.3 ± 2.27	2.2	0.283
	O_3 超标天风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	2.98 ± 1.85	3.11 ± 1.80	4.6	0.090
	O_3 超标天相对湿度(RH)/%	67.8 ± 21.9	66.3 ± 17.3	-2.2	0.077

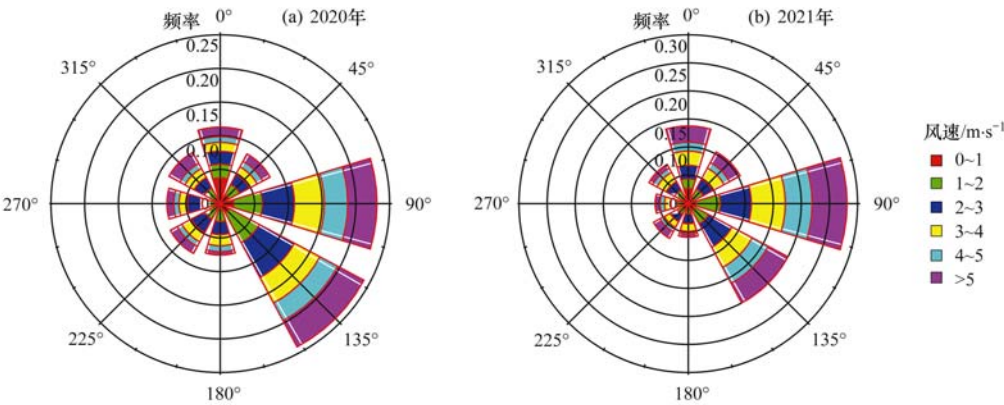


图 3 2020 年和 2021 年的 4~9 月风玫瑰图

Fig. 3 Wind rose plots from April to September of 2020 and 2021

2.3 2020 年和 2021 年 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性比较

2.3.1 相对增量反应活性(RIR)分析

在 2020 年和 2021 年的 4~9 月筛选出 43 个和 44 个光化学反应强烈的 O_3 超标天来分析 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性. 植被排放是长三角地区异戊二烯的重要来源, 其排放速率与光照强度和温度呈正相关^[36], 本研究中异戊二烯浓度的日变化特征与其他 VOCs 不同, 在中午出现峰值, 说明植被排放的重要性. Wang 等^[23] 在南京城区开展的 VOCs 来源解析研究也发现 4~9 月异戊二烯主要来自植被排放, 因此在分析 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性时将异戊二烯与人为源 VOCs (AVOCs) 分开讨论. 图 4 展示了 OBM 计算的 O_3 超标天 NO_x 、植被源 VOC (即异戊二烯)、AVOCs 和 CO 的平均 RIR 值. 2020 年和 2021 年 NO_x 、异戊二烯、AVOCs 和 CO 的 RIR 值(%/%, 下同) 分别为 0.17 和 0.14、0.13 和 0.12、0.21 和 0.14、0.05 和 0.07. NO_x 和 VOCs 的 RIR 值均为正值说明减少 15% 的 NO_x 和 VOCs 会导致 P_{O_3-NO} 降低. AVOCs 的 RIR 值最高说明减少其排放对于降低 O_3 生成效果最为显著. 从具体的 VOC 组分来看, 丙烯、间/对-二甲苯和乙烯是 RIR 值最高的 3 种 AVOCs. 植被源 VOCs 对 O_3 的影响也不容忽视. 异戊二烯的 RIR 值在 2020 年仅次于 AVOCs 和 NO_x , 在 2021 年其 RIR 值甚至高于 NO_x . 另外, 考虑到本

研究中仅测量了异戊二烯, 而植被排放的 VOCs 还包含萜烯 (例如 α -蒎烯和 β -蒎烯) 等^[37], 因此实际上植被源 VOCs 对 O_3 生成的贡献可能更为显著.

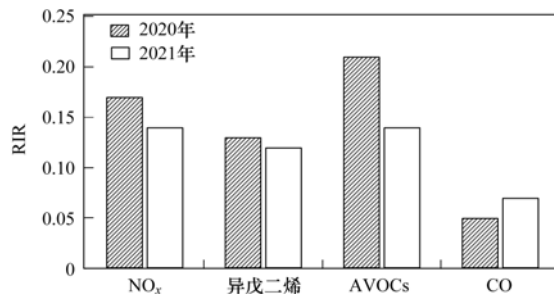
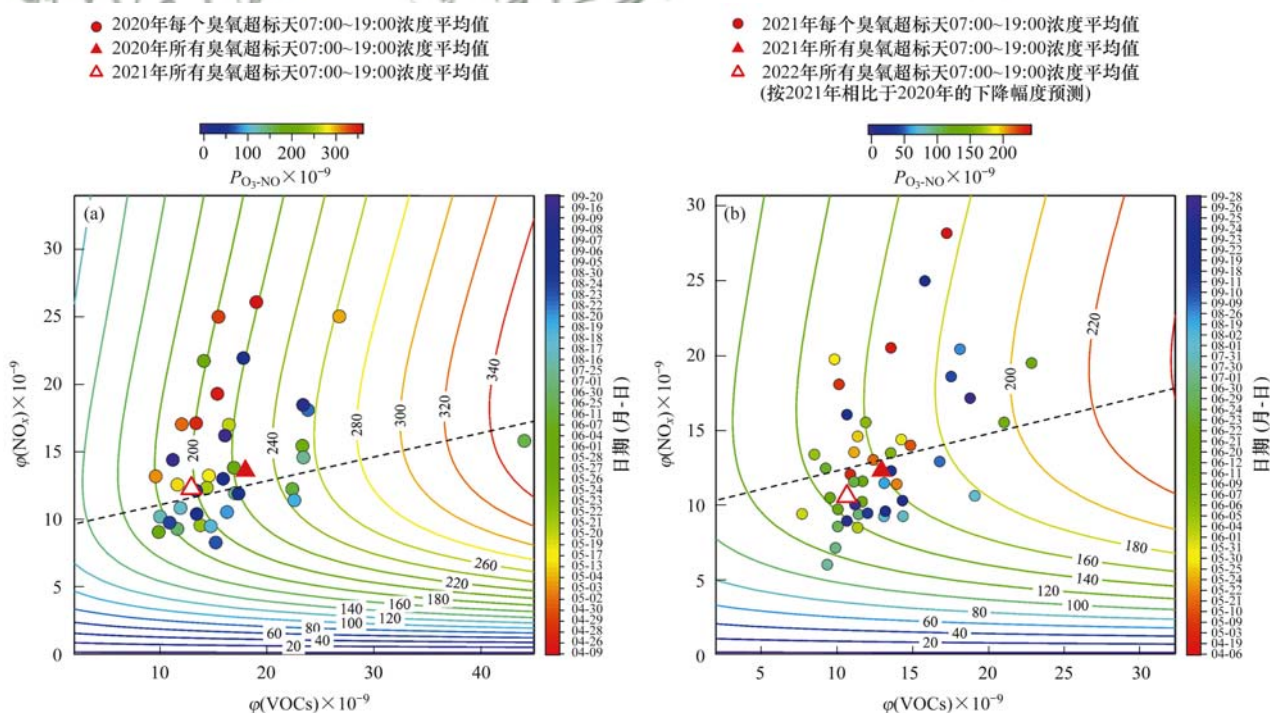


图 4 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 超标天 NO_x 、异戊二烯、AVOCs 和 CO 的平均 RIR 值

Fig. 4 Average RIR values of NO_x , isoprene, anthropogenic VOCs, and CO for O_3 non-attainment days from April to September of 2020 and 2021

在 O_3 污染防治政策的制定过程中, NO_x 和 AVOCs 是主要关注的两类前体物, 因此进一步利用 NO_x 和 AVOCs 的 RIR 值的比值 [$RIR(NO_x)/RIR(AVOCs)$] 来确定 O_3 生成受 VOCs 和 NO_x 的相对影响. 2020 年和 2021 年 $RIR(NO_x)/RIR(AVOCs)$ 分别为 0.86 和 1.00. 当这一比值在 0.5~2 之间, 认为 O_3 生成受 NO_x 和 AVOCs 的共同影响^[13], 进而确定 2020 年和 2021 年 O_3 生成处于协同控制区. Wang 等^[12] 对 2016 年 8 月南京城区 2 次 O_3 污染过



(a) 2020 年, (b) 2021 年; 红色三角形表示 O_3 超标天 07:00~19:00 的 NO_x 和 AVOCs 的平均值;

每一个实心圆圈表示每个 O_3 超标天 07:00~19:00 的 NO_x 和 AVOCs 的平均值; 黑色虚线表示脊线; 等值线的颜色表示 P_{O_3-NO}

图 5 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 超标天的 EKMA 曲线

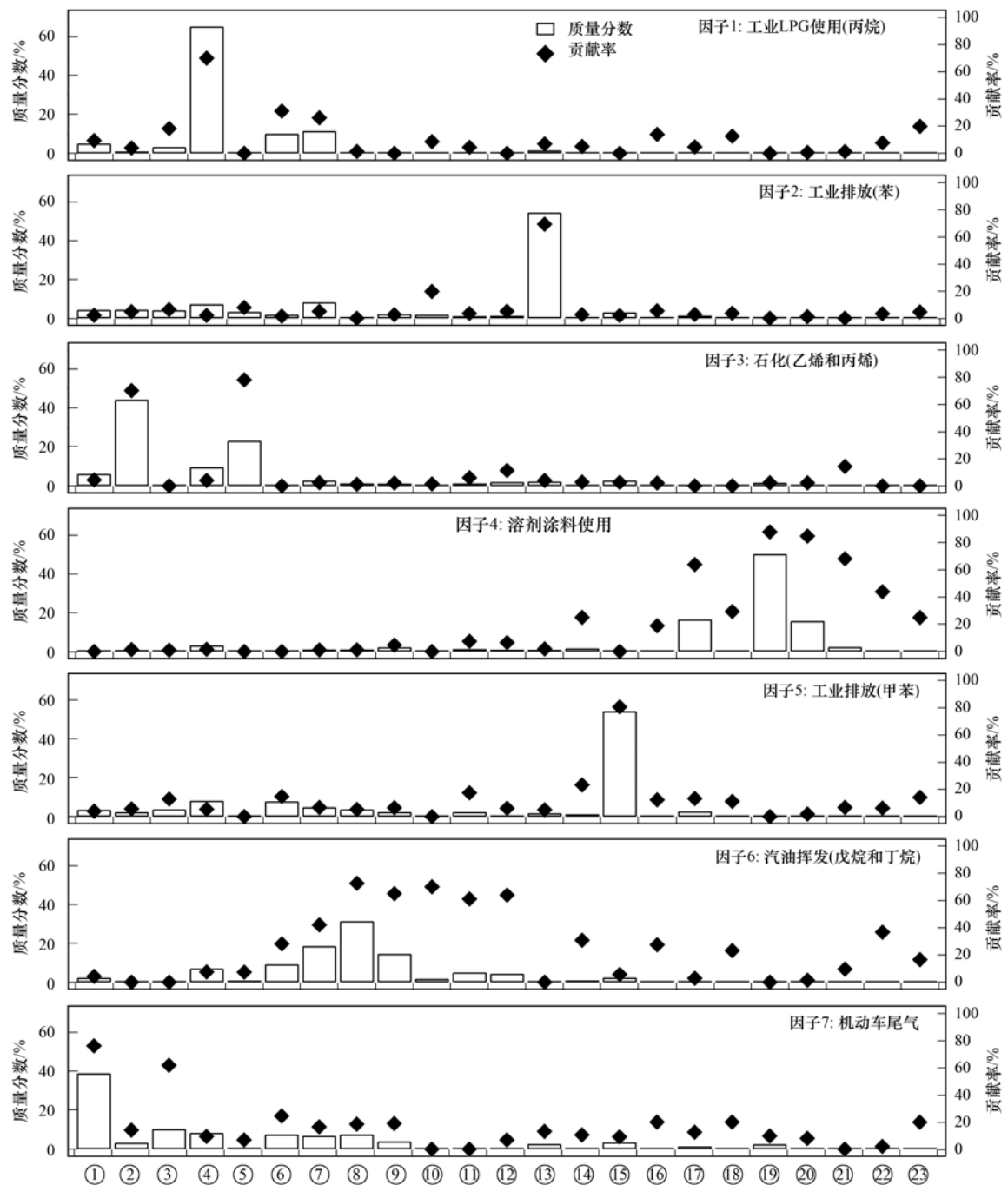
Fig. 5 EKMA plots for O_3 non-attainment days from April to September of 2020 and 2021

程(9 d)中 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性分析显示大部分天 O_3 生成处于 VOCs 控制区; 有 4 d NO_x 的 RIR 值为负($-0.41 \sim -0.04$),说明 O_3 生成处于 NO_x 滴定区(强 VOCs 控制区); 有 3 d $RIR(NO_x)/RIR(AVOCs)$ 低于 0.5 ($0.03 \sim 0.35$),仅有 2 d $RIR(NO_x)/RIR(AVOCs)$ 在 0.5 ~ 2 之间($0.6 \sim 1$). 以上比较说明,从 2016 年至 2020 ~ 2021 年(“十三五”期间),随着 VOCs 和 NO_x 的减排,南京城区 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性呈现出从 VOCs 控制区向协同控

制区变化的趋势. 这一变化可能与“十三五”期间南京市工业 NO_x 排放量下降显著,且高于同期 AVOCs 排放量降幅有关. 根据南京市生态环境局 2018 ~ 2020 年环境统计信息^[38],2019 年和 2020 年工业 NO_x 排放量相较于前一年的降幅分别为 22% 和 15% .

2.3.2 经验动力学模型(EKMA)分析

考虑到 RIR 仅反映了 O_3 前体物削减 15% 的情景,为了更全面评估前体物削减对 O_3 的影响,以



①乙烷, ②乙烯, ③乙炔, ④丙烷, ⑤丙烯, ⑥异丁烷, ⑦正丁烷, ⑧异戊烷, ⑨正戊烷, ⑩异戊二烯, ⑪2-甲基戊烷, ⑫3-甲基戊烷, ⑬苯, ⑭正庚烷, ⑮甲苯, ⑯正辛烷, ⑰乙苯, ⑱正壬烷, ⑲间/对-二甲苯, ⑳邻-二甲苯, ㉑苯乙烯, ㉒异丙基苯, ㉓正丙基苯

图6 PMF解析出的7个因子VOCs化学组成
Fig. 6 Chemical profiles of VOCs for 7 factors resolved by PMF

2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 超标天 07:00~19:00 的 AVOCs 和 NO_x 的平均值为基准设置 50×50 个情景,即以其平均值的 5% 为间隔将其最低降至 0,最高增加至 2.5 倍.然后利用 OBM 计算每一个情景的 P_{O_3-NO} ,并绘制其等值线(即 EKMA 曲线,图 5).可以根据 NO_x 和 AVOCs 在 EKMA 曲线上的位置来确定 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性:当 NO_x 和 AVOCs 对应的数据点位于脊线(将 P_{O_3-NO} 等值线拐点连接所得到的直线,即图 5 中黑色虚线)上方,即等值线左上区域,此时降低 $\rho(NO_x)$ 反而会导致 P_{O_3-NO} 增加,而降低 AVOCs 会使得 P_{O_3-NO} 明显下降,因此 O_3 生成处于 VOCs 控制区;当数据点位于脊线下方,即等值线右下区域,此时降低 NO_x 会使得 P_{O_3-NO} 下降,而降低 AVOCs 后 P_{O_3-NO} 变化不显著,说明 O_3 生成处于 NO_x 控制区;当数据点位于脊线附近时,降低 NO_x 或 AVOCs 后 P_{O_3-NO} 均会下降, O_3 生成处于协同控制区^[3].

从图 5 中可以看出,2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 超标天 07:00~19:00, AVOCs 和 NO_x 的平均值对应的数据点(图 5 中红色三角形)均靠近脊线,说明总体来看 O_3 生成处于 VOCs 和 NO_x 协同控制区,这一结果与根据 RIR 得到的结论一致.为了观察每个 O_3 超标天的情况,将该天 07:00~19:00 AVOCs 和 NO_x 的平均值对应的数据点添加在 EKMA 曲线上,可以发现:大部分天 AVOCs 和 NO_x 对应的数据点均位于脊线附近,说明 O_3 生成处于协同控制区;少数天 NO_x 浓度高,数据点位于脊线上方,说明 O_3 生成处于 VOCs 控制区.随着“十四五”期间南京市 VOCs 和 NO_x 减排措施的持续实施,需要重点关注 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性的变化以及及时调整 O_3 防控策略.

2.4 2020 年和 2021 年 VOCs 来源解析及比较

为了进一步分析 2020 年和 2021 年的 4~9 月 VOCs 来源及其变化,本研究利用 PMF 进行 VOCs 来源解析,共识别出 7 个因子.各因子的化学组成成分谱如图 6 所示,包括每种 VOC 组分的质量分数和每个因子对各组分的贡献率.

因子 1 中主要的 VOC 组分是丙烷,而丙烷是液化石油气(LPG)的主要成分^[39,40],同时考虑到南京市 LPG 在居民生活中用量较少,在石化等工业中多用于原料或助燃气^[23],因此将该因子识别为工业 LPG 使用;因子 2 至因子 5 的特征组分比较明显:因子 2 中主要组分是苯(质量分数为 54%),因子 3 中主要的成分是乙烯和丙烯(质量分数分别为 44% 和 23%),因子 4 中的主要成分是二甲苯和乙苯(质量分数分别为 50% 和 16%),因子 5 中则主要包含

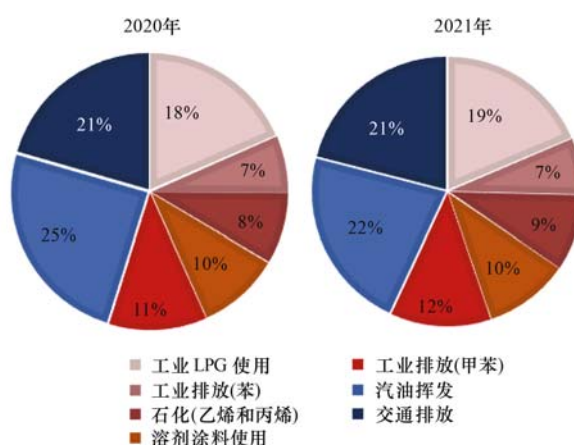


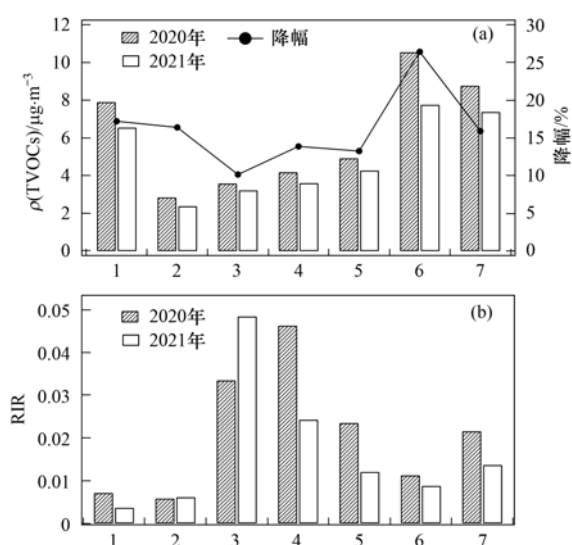
图 7 2020 年和 2021 年的 4~9 月各因子对 TVOCs 的贡献率

Fig. 7 Relative contributions of individual factors to concentrations of TVOCs from April to September of 2020 and 2021

甲苯(质量分数为 54%).根据南京市的产业结构特点,将这些因子识别为与不同工业过程有关,分别是苯化工、石化、甲苯相关的工业^[23]和工业溶剂涂料的使用^[40~42];因子 6 中的主要成分是戊烷和丁烷,是汽油中的主要成分,因此该因子被识别为汽油挥发^[40,43,44];因子 7 中则主要包含乙烷、乙炔和少量的丁烷和戊烷,被识别为机动车尾气^[44~47].

图 7 比较了 2020 年和 2021 年各因子对 TVOCs 的贡献率.总体来看,2020 年和 2021 年的 TVOCs 来源较为相似,与工业排放相关的 5 个因子贡献率为 55%~57%,与交通有关的 2 个因子贡献率为 43%~45%.与 2016 年的 4~9 月南京城区站点 PMF 解析结果(交通源贡献率为 37%)相比^[23],2020 年和 2021 年交通源贡献率增加了 19%,而工业源的贡献降低了 11%,这与南京市近年来加强了对工业 VOCs 排放的管控和防治有关.比较 2020 年和 2021 年 7 个因子所贡献的 TVOCs[图 8(a)]:汽油挥发因子贡献的 TVOCs 下降幅度最高,约为 26%,其他各因子的 TVOCs 下降幅度在 10%~17%之间.

将 PMF 解析结果与 OBM 计算的 RIR(AVOCs)进行联合分析,计算各因子的 RIR 值[图 8(b)].石化和溶剂涂料使用因子的 RIR 值最高,分别为 0.033~0.048 和 0.024~0.046.这是因为这两个因子是 RIR 值最高的 3 种人为源 VOC 组分(即丙烯、间/对-二甲苯和乙烯)的主要来源.石化对丙烯和乙烯的贡献率分别为 78% 和 70%;溶剂涂料使用对间/对-二甲苯和邻-二甲苯的贡献率分别为 88% 和 85%.2020 年石化和溶剂涂料使用的 RIR 值占 7 个因子总 RIR 值的 22% 和 31%,2021 年石化所占比例上升至 41%,而溶剂涂料使用的占比则下降至 21%.这说明从 O_3 防控的角度,需要优先削减石化和溶剂涂料使用 VOCs 排放.



1. 工业 LPG 使用, 2. 工业排放(苯), 3. 石化(乙烯、丙烯), 4. 溶剂涂料使用, 5. 工业排放(甲苯), 6. 汽油挥发, 7. 机动车尾气

图 8 2020 年和 2021 年的 4~9 月各因子贡献的 TVOCs 及其下降幅度和各因子的 RIR 值

Fig. 8 Concentrations of TVOCs contributed by individual factors and their relative declines and RIR values for individual factors from April to September of 2020 and 2021

3 结论

(1) 比较南京城区站点 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 、VOCs 和 NO_x 观测结果, 发现 2021 年的 4~9 月 ρ (DMA-1h O_3) 平均值为 $(144 \pm 48.8) \mu g \cdot m^{-3}$, 比 2020 年同期下降约为 7% ($P=0.031$), φ (VOCs) 和 ρ (NO_x) 平均值分别为 $(14.4 \pm 6.71) \times 10^{-9}$ 和 $(29.4 \pm 15.2) \mu g \cdot m^{-3}$, 下降幅度分别为 17.6% ($P<0.001$) 和 14.0% ($P=0.004$)。气象条件在 2020 年和 2021 年的 4~9 月未呈现显著差异, 因此 O_3 及其前体物的浓度下降基本能反映出 VOCs 和 NO_x 减排的影响。

(2) 利用 OBM 分析 2020 年和 2021 年的 4~9 月 O_3 超标天的 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性。结果显示 2020 年和 2021 年的 NO_x 、异戊二烯、AVOCs 和 CO 的平均 RIR 值分别为 0.17 和 0.14、0.13 和 0.12、0.21 和 0.14、0.05 和 0.07, 说明削减 NO_x 和 VOCs 排放 O_3 生成会显著降低, 即 O_3 生成处于协同控制区。EKMA 曲线表明大部分 O_3 超标天 O_3 生成处于协同控制区, 只有少数天 O_3 生成处于 VOCs 控制区。

(3) 利用 PMF 模型对 2020 年和 2021 年的 4~9 月 VOCs 来源进行了解析, 共识别出 7 个因子。5 个因子与工业排放有关, 包括: 工业 LPG 使用、苯化工、石化、甲苯相关的工业和工业溶剂涂料的使用; 另外 2 个因子是汽油挥发和机动车尾气。2020

年和 2021 年 TVOCs 来源较为相似, 工业排放相关的 5 个因子贡献率之和为 55%~57%, 与交通有关的 2 个因子贡献率之和为 43%~45%。石化和溶剂涂料使用两个因子的 RIR 值最高, 对 7 个因子总 RIR 值的贡献率分别为 22%~41% 和 21%~31%。相对于 2016 年同期, 2020 年和 2021 年交通源对 TVOCs 贡献率增加了 19%, 而工业源贡献率降低了 11%。随着“十四五”期间南京市 VOCs 和 NO_x 减排措施持续实施, 还需要不断评估 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性和 VOCs 来源的变化, 以及时调整 O_3 防控策略。

参考文献:

- [1] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, *et al.* Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [2] 中华人民共和国生态环境部, 2020 年中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202105/P020210526572756184785.pdf>, 2022-01-20.
- [3] Tan Z F, Lu K D, Dong H B, *et al.* Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone- NO_x -VOC sensitivities [J]. *Science Bulletin*, 2018, **63**(16): 1067-1076.
- [4] Lu H X, Lyu X P, Cheng H R, *et al.* Overview on the spatial-temporal characteristics of the ozone formation regime in China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(6): 916-929.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: a case study based on box model simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(6): 3493-3513.
- [8] 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 等. 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 686-695.
- [9] Sun X Y, Zhao M, Shen H Q, *et al.* Ozone formation and key VOCs of a continuous summertime O_3 pollution event in Jinan [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 686-695.
- [10] Wang Y, Guo H, Zou S C, *et al.* Surface O_3 photochemistry over the South China Sea: application of a near-explicit chemical mechanism box model [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **234**: 155-166.
- [11] He Z R, Wang X M, Ling Z H, *et al.* Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8801-8816.
- [12] Zhang K, Li L, Huang L, *et al.* The impact of volatile organic compounds on ozone formation in the suburban area of Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **232**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117511.
- [13] Zhao Y Y, Chen L H, Li K W, *et al.* Atmospheric ozone chemistry and control strategies in Hangzhou, China: application of a 0-D box model [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **246**,

- doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105109.
- [12] Wang M, Chen W T, Zhang L, *et al.* Ozone pollution characteristics and sensitivity analysis using an observation-based model in Nanjing, Yangtze River Delta Region of China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **93**: 13-22.
- [13] Xu D N, Yuan Z B, Wang M, *et al.* Multi-factor reconciliation of discrepancies in ozone-precursor sensitivity retrieved from observation- and emission-based models [J]. *Environment International*, 2022, **158**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106952.
- [14] 金丹. 上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 132-139.
- Jin D. Role of atmospheric VOCs in ozone formation in summer in Shanghai suburb [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 132-139.
- [15] 关茜妍, 陆克定, 张宁宁, 等. 西安市大气臭氧污染光化学特征与敏感性分析[J]. *科学通报*, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- Guan X Y, Lu K D, Zhang N N, *et al.* Analysis of the photochemical characteristics and sensitivity of ozone pollution in Xi'an [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- [16] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 775-786.
- [17] 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 等. 2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- Qian J, Xu C X, Chen J H, *et al.* Chemical characteristics and contaminant sensitivity during the typical ozone pollution processes of Chengdu in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- [18] 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.
- [19] Zeng P, Lyu X P, Guo H, *et al.* Causes of ozone pollution in summer in Wuhan, Central China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 852-861.
- [20] 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.
- [21] Sha Q E, Zhu M N, Huang H W, *et al.* A newly integrated dataset of volatile organic compounds (VOCs) source profiles and implications for the future development of VOCs profiles in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **793**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148348.
- [22] Huang X F, Wang C, Zhu B, *et al.* Exploration of sources of OVOCs in various atmospheres in southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **249**: 831-842.
- [23] Wang M, Qin W, Chen W T, *et al.* Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River delta: implications for emission sources and photochemistry [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117254.
- [24] 王帅, 王秀艳, 杨文, 等. 淄博市城区臭氧超标期间的 VOCs 污染特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1277-1285.
- Wang S, Wang X Y, Yang W, *et al.* Characteristics and source analysis of VOCs pollution during the period of ozone exceeding the standard in Zibo city [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1277-1285.
- [25] 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.
- [26] Wang M, Zeng L M, Lu S H, *et al.* Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds [J]. *Analytical Methods*, 2014, **6**(23): 9424-9434.
- [27] HJ818-2018, 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范 [S].
- [28] 石玉珍, 徐永福, 贾龙. 大气化学机理的发展及应用 [J]. *气候与环境研究*, 2012, **17**(1): 112-124.
- Shi Y Z, Xu Y F, Jia L. Development and application of atmospheric chemical mechanisms [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2012, **17**(1): 112-124.
- [29] Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, **45**(3): 161-180.
- [30] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [31] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [Z]. EPA/600/R-14/108 (NTIS PB2015-105147), Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [32] de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, *et al.* Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: results from the new england air quality study in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, **110**(D16), doi: 10.1029/2004JD005623.
- [33] Steiner A L, Davis A J, Sillman S, *et al.* Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(46): 19685-19690.
- [34] 王雨燕, 杨文, 王秀艳, 等. 淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 170-179.
- Wang Y Y, Yang W, Wang X Y, *et al.* Characteristics of ozone pollution and influencing factors in urban and suburban areas in Zibo [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 170-179.
- [35] GB3095-2012, 环境空气质量标准 [S].
- [36] Liu Y, Li L, An J Y, *et al.* Estimation of biogenic VOC emissions and its impact on ozone formation over the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **186**: 113-128.
- [37] Yang W Z, Cao J, Wu Y, *et al.* Review on plant terpenoid emissions worldwide and in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **787**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147454.
- [38] 南京市生态环境局. 2020 年环境统计信息 [EB/OL]. http://hbj.nanjing.gov.cn/njshbjh/202109/t20210903_3121609.html, 2022-01-20.
- [39] Feng J J, Zhang Y L, Song W, *et al.* Emissions of nitrogen oxides and volatile organic compounds from liquefied petroleum gas-fueled taxis under idle and cruising modes [J].

- Environmental Pollution, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115623.
- [40] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. Atmospheric Environment, 2016, **143**: 209-217.
- [41] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [42] Zhong Z M, Sha Q E, Zheng J Y, *et al.* Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **583**: 19-28.
- [43] George I J, Hays M D, Herrington J S, *et al.* Effects of cold temperature and ethanol content on VOC emissions from light-duty gasoline vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(21): 13067-13074.
- [44] 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.
- [45] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al.* Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles [J]. Science of the Total Environment, 2013, **445-446**: 110-116.
- [46] 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.
- [47] 刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 等. 基于隧道测试的机动车 VOCs 排放特征及源解析 [J]. 环境科学, 2022, **43**(4): 1777-1787.
- Liu X H, Zhu R C, Jin B Q, *et al.* Characteristics and source apportionment of vehicular VOCs emissions in a tunnel study [J]. Environmental Science, 2022, **43**(4): 1777-1787.



CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)