

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制	欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤	(2661)
污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制	周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣	(2671)
森林生态系统对大气氮沉降降低的响应	谢丹妮, 仰东星, 段雷	(2681)
气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响	张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲	(2694)
西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析	徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春	(2704)
不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响	马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇	(2715)
氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响	刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波	(2724)
互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响	李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞	(2735)
黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征	姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼	(2746)
黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征	许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮	(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响	简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉	(2767)
福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应	车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明	(2775)
中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议	赵晓峰, 雷梅, 陈同斌	(2786)
基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展	龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬	(2799)
河北省土壤化学元素的背景值与基准值	张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达	(2817)
非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析	邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华	(2829)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价	余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀	(2838)
长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险	李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元	(2849)
贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征	马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峰, 王惠艳, 彭敏, 张富贵	(2856)
贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估	马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇	(2868)
山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价	郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉	(2879)
P对小麦Cd和As吸收与转运的影响	王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅	(2889)
施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响	李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯	(2899)
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析	马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚	(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征	罗正明, 刘晋仙, 胡现秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰	(2918)
天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响	于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响	张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭	(2936)
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响	胡颖榕, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森	(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响	张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进	(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征	赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰	(2965)
中国碳排放及影响因素的市域尺度分析	吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘	(2974)
碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验	房琪, 李绍萍	(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例	陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽	(2995)
1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量化分析	苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡	(3003)
《环境科学》征订启事(2480)	《环境科学》征稿简则(2538)	信息(2766, 2798, 2927)

2021 年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性

侯墨¹, 蒋小梅¹, 赵文鹏², 马琳^{2*}, 黄皓旻^{1,3,4,5}, 范丽雅^{1,3,4,5*}, 叶代启^{1,3,4,5}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 河南省新乡生态环境监测中心, 新乡 453000; 3. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广州 510006; 4. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006; 5. 广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心, 广州 510006)

摘要: 基于 2021 年 6~8 月新乡市委党校站点观测的挥发性有机物 (VOCs)、常规空气污染物和气象参数, 采用基于观测的模型 (OBM) 对臭氧 (O_3) 超标日的 O_3 敏感性和前体物的管控策略进行了研究. 结果发现, O_3 超标日呈现高温、低湿和低压的气象特征. 在臭氧超标日, O_3 及其前体物的浓度均有上升. 臭氧超标日的 VOCs 最高浓度组分为含氧挥发性有机物 (OVOCs) 和烷烃, 臭氧生成潜势 (OFP) 和 $\cdot OH$ 反应性最大的 VOCs 组分为 OVOCs. 通过相对增量反应性 (RIR) 分析, 新乡 6 月 O_3 超标日臭氧生成处于 VOCs 控制区, 7 月和 8 月处于 VOCs 和氮氧化物 (NO_x) 协同控制区, 臭氧生成对烯烃和 OVOCs 最为敏感. 6 月各前体物的 RIR 值在一天中会发生变化, 但始终保持为 VOCs 控制区; 7 月和 8 月在上午为 VOCs 控制区, 中午为协同控制区, 下午分别为协同控制区和 NO_x 控制区. 通过模拟不同前体物削减情景, 结果表明削减 VOCs 始终有利于管控臭氧, 而削减 NO_x 对管控 O_3 作用不大, 还有导致 O_3 升高的风险.

关键词: 臭氧 (O_3); 敏感性; 相对增量反应性 (RIR); 经验动力学方法 (EKMA); 减排方案

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)05-2472-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202205229

Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City

HOU Mo¹, JIANG Xiao-mei¹, ZHAO Wen-peng², MA Lin^{2*}, HUANG Hao-min^{1,3,4,5}, FAN Li-ya^{1,3,4,5*}, YE Dai-qi^{1,3,4,5}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Xinxiang Ecology and Environmental Monitoring Center of Henan, Xinxiang 453000, China; 3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Technology and Equipment, Guangzhou 510006, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China; 5. Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Centre for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This study was based on the observation of volatile organic compounds (VOCs), conventional gaseous air pollutants, and meteorological parameters observed at the Xinxiang Municipal Party School site from June to August 2021. The ozone (O_3) characteristics and sensitivity of O_3 pollution days and the control strategy of its precursors were studied using an observation-based model (OBM). It was found that the meteorological conditions were characterized by high temperature, low humidity, and low pressure in O_3 -pollution days. The concentrations of O_3 and its precursors all increased in the O_3 pollution days. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) and alkanes were the highest-concentration components of VOCs on O_3 pollution days in Xinxiang, and OVOCs had the highest ozone formation potential (OFP) and hydroxyl ($\cdot OH$) reactivity. According to the relative incremental reactivity (RIR) analysis, during the O_3 pollution days in Xinxiang, O_3 sensitivity was in the VOCs-limited regime in June and in the transitional regime in July and August. Ozone production was more sensitive to alkenes and OVOCs. The RIR values of the precursors in June changed throughout the day, but O_3 sensitivity remained the VOCs-limited regime. In July and August, O_3 sensitivity was the VOCs-limited regime in the morning, transitional regime at noon, transitional and NO_x -limited regime, respectively in the afternoon. By simulating different precursor-reduction scenarios, the results showed that the reduction of VOCs was always beneficial to the control of O_3 , whereas the reduction of NO_x had little effect on the control of O_3 and a risk of increasing O_3 .

Key words: ozone (O_3); ozone sensitivity; relative incremental reactivity (RIR); empirical kinetic modeling approach (EKMA); emission reduction strategy

近年来,随着社会经济的不断发展,人们生活水平的不断提高,人类生产和生活活动向大气排放了大量的污染物,我国面临着细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 和臭氧 (O_3) 复合污染的问题. 随着我国对大气污染治理力度的不断加大, $PM_{2.5}$ 污染状况得到了有效控制,但是 O_3 污染问题逐渐凸显^[1~4]. 对流层中的 O_3 是一种强氧化剂, 过高浓度的 O_3 对农作物^[5,6] 和人类健康^[7,8] 会造成严重影响. 除此之外, 对流层中的 O_3 还是一种重要的温室气体, 会导致全球变暖^[9]. 对流层中的 O_3 由前体物在光照条件下发生复杂的光化学反应生成. 然而, O_3 与其前体物之间的关系是

非线性的^[10,11]. 根据 O_3 对其前体物浓度的敏感性, 将 O_3 生成分为挥发性有机物 (VOCs) 控制区、氮氧化物 (NO_x) 控制区和 VOCs- NO_x 协同控制区. 不同的控制区所需要采取的管控策略不同, 错误的减排策略可能会导致 O_3 浓度的上升.

目前对于臭氧敏感性的研究方法主要有 3 种, 第一种是利用与 O_3 生成有关的特征物种比值的指

收稿日期: 2022-05-19; 修订日期: 2022-08-05

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG202133)

作者简介: 侯墨 (1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境科学与污染控制, E-mail: 463512054@qq.com

* 通信作者, E-mail: 2870177490@qq.com; fanly@scut.edu.cn

示剂法, 比如 VOCs/NO_x [12], O_3/NO_x [13] 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ [14] 等; 第二种为利用源排放清单的模型方法 (emission based model, EBM) [15]; 第三种为基于观测的模型方法 (observation based model, OBM) [16]. 相比于指示剂法, EBM 和 OBM 方法包含了一系列化学反应以研究臭氧敏感性. 对于 EBM 方法, 其对 O_3 敏感性分析的准确性主要受限于源排放清单的不确定性 [17]. OBM 方法不受源排放清单的影响, 近年来被广泛应用于长三角、珠三角和京津等重点区域和城市的 O_3 敏感性分析. 例如 Wang 等 [18] 使用基于观测的模型模拟了长三角地区的 O_3 污染特征及其敏感性, 发现在 O_3 超标期间 O_3 生成敏感性往往介于 VOCs 控制区和过渡区范围之间; 韩丽等 [19] 发现成都市城区 O_3 超标日 O_3 对人为源 VOCs 敏感性最强, 其次为天然源 VOCs 和 CO , 而对 NO_x 为负敏感; Liu 等 [20] 分析了 2018 年 8 月中国五大城市的 O_3 光化学污染, 研究结果表明上海和成都属于 VOCs 控制区, 北京和武汉属于协同控制区, 兰州属于 NO_x 控制区. 此外, 研究还显示 O_3 对前体物的敏感性会随地理位置而变化, 如 Mazzuca 等 [13] 发现靠近城市的地区处于 VOCs 控制或过渡区, 远离城市的地区处于 NO_x 控制.

新乡市位于河南省北部, 与省会城市郑州接壤, 是京津冀大气污染传输通道“2+26”城市的传播通道城市之一, 人口密集, 工业发达. 近年来新乡市 O_3 高值主要发生在夏季, 2019 年和 2020 年夏季 (6~8 月) O_3 超标日分别为 33 d 和 29 d, O_3 污染形势严峻. 但是目前对河南省 O_3 的研究主要集中在郑州等城市, 有关新乡 O_3 的研究较少. 如 Wang 等 [21] 报道了郑州市 O_3 浓度与气温和风速呈正相关, 与相对湿度、气压和 NO_x 呈负相关, 郑州市 O_3 在秋季表现为远距离传输, 春夏季表现为近距离传输. 李亚松 [22] 报道了郑州市 3 个站点 O_3 主要处于 VOCs 控制区和协同控制区, 重污染期间 O_3 敏感性会向过渡控制区转换. 总体而言, 针对新乡市 O_3 敏感性的研究十分缺乏, 而关于 O_3 敏感性随时间变化特征的研究更是较少, 有关 O_3 形成机制的研究十分薄弱. 因此为深入了解新乡市 O_3 污染形成机制, 本文基于地面观测数据, 分析了 2021 年夏季新乡市 O_3 及其前体物的污染特征, 根据 O_3 生成潜势 (OFP) 和 $\cdot\text{OH}$ 反应性确定了影响 O_3 生成的关键 VOCs 组分, 并使用 OBM 对夏季 O_3 超标日的 O_3 敏感性的月变化和日变化特征进行了研究, 提出了 O_3 前体物减排比例, 以期为新乡市 O_3 前体物减排策略的制定提供科学依据和建议.

1 材料与方法

1.1 采样地点与方法

本研究使用的 VOCs 监测数据、常规污染物监测数据 (NO_x 、 O_3 等) 和气象数据 (温度、相对湿度、气压) 的采样地点均为河南省新乡市市委党校站点 (35.37°N , 113.90°E), 各项数据的时间分辨率均为 1h. 该站点为典型的城区站点, 代表新乡市生活、科教及工业混合区. 采样点距离地面约 25 m. 采样时间为 2021 年 6 月 1 日至 8 月 31 日.

VOCs 组分采用 EXPEC 2000 环境空气挥发性有机物自动监测系统采样. 该系统是一款在线气相色谱-质谱联用分析仪 (Online GC-MS), 主要由低温预浓缩装置、气相色谱-质谱联用仪组成. 样品通过预浓缩系统富集和高温热解吸后经进样系统进入到色谱分离模块, 并在其中完成样品分离; 分离后的样品依次进入质谱模块进行质量分析, 最后经数据处理得到定性和定量分析结果. 系统共检测出 29 种烷烃、11 种烯烃、17 种芳香烃、21 种含氧挥发性有机物 (OVOCs) 和乙炔. 常规污染物的监测仪器采用河北先河环保公司的 XH2000B 气体自动监测仪, 气象参数的监测仪器采用美国戴维斯公司的 DAVIS Vantage Pro2 自动气象站.

1.2 臭氧生成潜势 (OFP) 计算

OFP 是指在理想状态下, VOCs 物种生成 O_3 的潜能. OFP 的计算如公式 (1) 所示:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \times M_i/M_{\text{O}_3} \quad (1)$$

式中, $[\text{VOC}]_i$ 为监测到的某个 VOCs 物种在大气中的体积分数, 单位为 $\times 10^{-9}$; MIR_i 为某个 VOCs 物种的最大增量反应活性, 单位 (以 $[\text{O}_3]/[\text{VOC}]_i$ 计) 为 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; M_i/M_{O_3} 为某个 VOCs 物种与 O_3 相对分子质量的比值; OFP_i 为某个 VOCs 物种的 O_3 生成潜势, 单位为 $\times 10^{-9}$. 本研究综合采用 Carter 研究所报告的 MIR 系数 [23].

1.3 $\cdot\text{OH}$ 反应活性计算

$\cdot\text{OH}$ 作为大气中重要的氧化剂, 可与 VOCs 在大气中反应生成过氧烷基 (RO_2), 此步骤是生成 O_3 的重要环节. 计算 VOCs 的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率, 在一定程度上可以反映 VOCs 在大气反应中的活性. $\cdot\text{OH}$ 反应活性计算如公式 (2) 所示:

$$L_{\cdot\text{OH},i} = K_{\cdot\text{OH},i} \times [\text{VOC}]_i \quad (2)$$

式中, $K_{\cdot\text{OH},i}$ 为某个 VOCs 物种的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率, 单位为 $\text{m}^3\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$; $[\text{VOC}]_i$ 为某个 VOCs 物种的量浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $L_{\cdot\text{OH},i}$ 为某个 VOCs 物种的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率, 单位为 s^{-1} . 本研究所使用的 $K_{\cdot\text{OH},i}$ 来

自文献[24].

1.4 基于观测的模型(OBM)

基于观测的模型由 Cardelino 等^[16]于 1995 年开发. OBM 模型是利用观测数据作为约束条件的箱式模型,可以有效模拟大气中 O_3 的生成. 本研究使用基于 CB05 化学机制的 OBM 模型模拟 O_3 、自由基和中间产物. 观测到的气象参数(温度、相对湿度和气压)、常规污染物(NO 、 NO_2 、 O_3 和 CO)和 VOCs 数据被输入到该模型中进行约束.

1.5 相对增量反应性(RIR)

相对增量反应性(relative incremental reactivity, RIR)是评价前体物对 O_3 生成贡献的重要指标. RIR 值是通过前体物浓度进行削减,通过模型模拟削减后情景的 O_3 生成速率与初始情景的 O_3 生成速率的差值计算而得. 若 RIR 值为正,则表明减少该前体物可以减少 O_3 的生成. 若 RIR 值为负,则表明减少该前体物会增加 O_3 的生成. 该前体物 RIR 值越高, O_3 对该前体物越敏感. 本研究以初始浓度的 90% (削减 10%)的情景输入到模型中计算 RIR,计算方法如公式(3)所示:

$$RIR(X) = \frac{[P_{O_3}(X) - P_{O_3}(X - \Delta X)]/P_{O_3}(X)}{\Delta S(X)/S(X)} \quad (3)$$

式中, X 为某种前体物,如人为源挥发性有机物(AVOC)、天然源挥发性有机物(BVOC)、 NO_x 和 CO ; $S(X)$ 为前体物 X 的监测混合比; $\Delta S(X)$ 为前体物 X 的变化量; $P_{O_3}(X)$ 为模型模拟得到的原始情景的 O_3 净生成速率; $P_{O_3}(X - \Delta X)$ 为模型模拟得到的改变前体物 X 后情景的 O_3 净生成速率.

O_3 生成与消耗速率的计算在之前已有研究进行了详细的描述^[3]. O_3 的生成速率 G_{O_3} 由 $HO_2 + NO$ 和 $RO_2 + NO$ 两个反应组成, O_3 的消耗速率 D_{O_3} 由 $OH + NO_2$ 、 $O_3 + VOC$ 、 $O(^1D) + H_2O$ 、 $O_3 + OH$ 和 $O_3 + HO_2$ 这 5 个反应组成. O_3 的净生成速率 P_{O_3} 由 G_{O_3} 与 D_{O_3} 的差值所得. G_{O_3} 、 D_{O_3} 和 P_{O_3} 的计算方法如公式(4)~(6)所示:

$$G_{O_3} = k_{HO_2+NO}[HO_2][NO] + \sum k_{RO_2+NO}[RO_2][NO] \quad (4)$$

$$D_{O_3} = k_{HO_2+O_3}[HO_2][O_3] + k_{OH+O_3}[OH][O_3] + k_{O(^1D)+H_2O}[O(^1D)][O_3] + k_{OH+NO_2}[OH][NO_2] + k_{VOC+O_3}[VOC][O_3] \quad (5)$$

$$P_{O_3} = G_{O_3} - D_{O_3} \quad (6)$$

式中, G_{O_3} 为 O_3 生成速率, D_{O_3} 为 O_3 消耗速率, P_{O_3} 为 O_3 净生成速率. k 值为各反应的反应速率常数. 公式中各个自由基的混合比由 OBM 模型模拟得到.

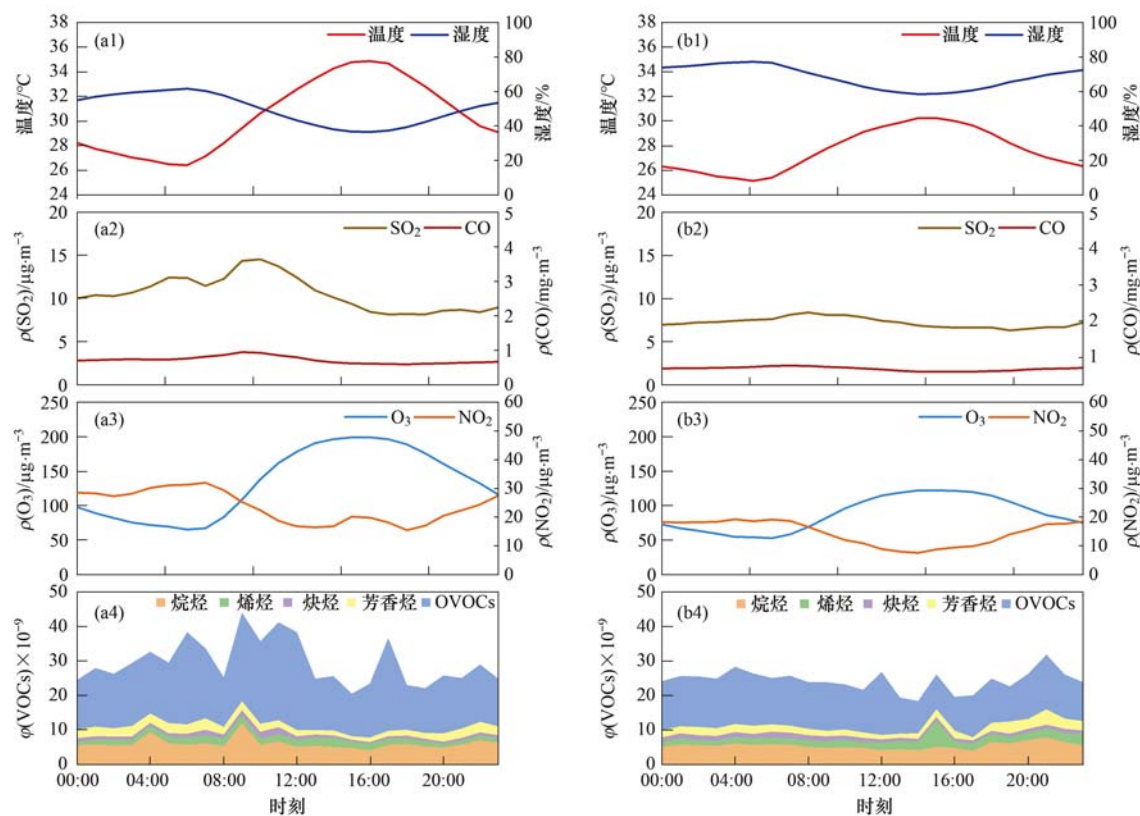
1.6 经验动力学方法(EKMA)

经验动力学方法(empirical kinetic modeling approach, EKMA)是通过不同的前体物浓度情景对应不同 O_3 的生成浓度或者生成速率表示 O_3 与前体物非线性关系的方法. O_3 浓度或生成速率等值转折点的连接线为脊线. 脊线上方为 VOCs 控制区,即削减 VOCs 对控制 O_3 有明显的效果;脊线下方为 NO_x 控制区,即削减 NO_x 对控制 O_3 有明显的效果;脊线附近为协同控制区,削减 VOCs 和 NO_x 对控制 O_3 都具有明显的效果^[25~27].

2 结果与讨论

2.1 O_3 及其前体物污染特征

2021 年 6~8 月,新乡市降雨天数占比为 27.1%,因仪器故障和维护等原因导致数据缺测或异常的天数占比 28.3%,剔除各项数据缺测、异常和降雨天数据后对监测数据进行分析得出,2021 年 6~8 月,新乡市 O_3 日最大 8 h 滑动平均值和 90 百分位浓度分别为 $138.89 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $205.13 \mu g \cdot m^{-3}$. 根据我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中的规定, O_3 日最大 8 h 滑动平均值(MDA8)超过 $160 \mu g \cdot m^{-3}$ 为 O_3 超标日. 2021 年 6 月 O_3 污染最为严重,共有 20 个 O_3 超标日,7 月和 8 月 O_3 污染相对较轻,各有 7 个 O_3 超标日. 图 1 显示了监测期间 O_3 超标日和非超标日主要气象参数、常规污染物和挥发性有机物浓度的日变化. O_3 呈现白天高夜间低的日变化特征,而 O_3 前体物(NO_x 和 VOCs)呈现与 O_3 相反的日变化特征,这是因为白天大气中的光化学反应不断消耗前体物,导致前体物浓度在白天较低. 表 1 显示了观测期间 O_3 超标日与非超标日的气象参数和污染物浓度平均值. 与非超标日相比,超标日的高温($30.39^\circ C$)、低湿(49.75%)和低压($992.41 hPa$)的气象条件构成了光化学反应的良好条件. O_3 超标日各污染物浓度均有所上升. 相对于非超标日, O_3 、 NO_2 、 SO_2 、 CO 和 VOCs 的浓度在 O_3 超标日分别上升了 50.85%、62.13%、47.08%、4.36% 和 25.92%. 对于 VOCs 组分而言, O_3 超标日的 OVOCs 和烷烃浓度上升幅度较大,分别为 43.15% 和 17.47%;芳香烃浓度上升了 5.85%. 与其他组分不同的是,烯烃和炔烃在 O_3 超标日的浓度小于非超标日,下降比例分别为 18.82% 和 10.00%. 除此之外,新乡市 6~8 月的 VOCs 最大浓度组分为 OVOCs (57.69%),其次为烷烃(21.43%)、芳香烃(8.61%)、烯烃(8.23%)和炔烃(4.04%). 浓度前 10 的 VOCs 物种为:乙醛、丙酮、乙烷、乙炔、丙烷、丙烯醛、甲苯、乙烯、正丁烷和反式-2-丁烯.



(a) O₃ 超标日, (b) O₃ 非超标日

图 1 O₃ 超标日和非超标日气象参数和污染物浓度日变化

Fig. 1 Diurnal variation in meteorological parameters and pollutant concentrations in O₃-episodes and non-O₃ episodes

表 1 观测期间气象参数和污染物浓度统计值

Table 1 Statistical values of meteorological parameters and pollutant concentrations during measurements

项目	平均值	标准偏差	超标日		非超标日	
			平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
温度/℃	28.62	2.60	30.39	2.71	27.60	2.77
湿度/%	61.88	14.83	49.75	13.65	68.18	14.10
气压/hPa	994.20	4.09	992.41	3.78	995.01	4.06
$\rho(\text{NO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	17.82	8.46	23.66	12.74	14.59	8.61
$\rho(\text{CO})/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.71	0.28	0.72	0.32	0.69	0.31
$\rho(\text{SO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8.25	3.78	10.61	4.77	7.21	3.56
$\rho(\text{O}_3)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	102.32	29.27	132.91	30.11	88.11	28.13
$\varphi(\text{TVOC})\times 10^{-9}$	27.12	16.16	31.70	19.58	25.17	14.00
$\varphi(\text{烷烃})\times 10^{-9}$	5.81	4.95	6.50	4.72	5.53	5.02
$\varphi(\text{烯烃})\times 10^{-9}$	2.23	2.38	1.92	0.80	2.36	2.77
$\varphi(\text{炔烃})\times 10^{-9}$	1.09	0.79	1.01	0.79	1.12	0.79
$\varphi(\text{芳香烃})\times 10^{-9}$	2.33	3.17	2.43	2.65	2.29	3.37
$\varphi(\text{OVOC})\times 10^{-9}$	15.65	12.55	19.84	17.19	13.86	9.38

由于不同 VOCs 物种的反应活性不同, O₃ 生成贡献也不同. VOCs 与·OH 的反应是光化学反应中的关键步骤, ·OH 反应性大小决定了各 VOCs 物种参与光化学反应的程度. 因此本研究计算了不同 VOCs 组分的 OFP 和·OH 反应性评估大气中的 VOCs 活性组分, 结果如表 2 所示. 6~8 月新乡市 VOCs 的 OFP 主要贡献物种为 OVOCs (58.54%), 其次为芳香烃 (17.13%)、烯烃 (17.05%)、烷烃 (6.86%) 和炔烃 (0.41%). 此结果与其他城市研究结果相比有一定

差异, 例如, 郑州市 VOCs 对 O₃ 生成贡献以芳香烃为主^[21]. 6~8 月新乡市各 VOCs 组分的·OH 反应性主要贡献物种为 OVOCs (56.63%) 和烯烃 (26.54%), 其次为芳香烃 (8.60%)、烷烃 (8.00%) 和炔烃 (0.23%). 此结果与成渝地区的研究结果相似^[28]. 相较于非超标日, O₃ 超标日 VOCs 的 OFP 和·OH 反应性均有升高, 上升幅度分别为 34.23% 和 28.52%. VOCs 在 O₃ 超标日较高的 OFP 和·OH 反应性为 O₃ 生成提供了更多的活性基团, 导

表 2 各类 VOCs 的 OFP 和 ·OH 反应性大小
Table 2 OFP and ·OH reactivity of various types of VOCs

VOCs 类别	平均值		超标日		非超标日	
	OFP × 10 ⁻⁹	L _{·OH} /s ⁻¹	OFP × 10 ⁻⁹	L _{·OH} /s ⁻¹	OFP × 10 ⁻⁹	L _{·OH} /s ⁻¹
烷烃	9.34	0.78	11.68	0.92	8.34	0.72
烯烃	23.23	2.60	26.94	2.99	21.63	2.43
炔烃	0.56	0.02	0.52	0.02	0.58	0.02
芳香烃	23.33	0.84	22.71	0.82	23.60	0.85
OVOCs	79.74	5.54	103.95	6.82	69.36	4.99
TVOC	136.21	9.78	165.80	11.58	123.52	9.01

致 O₃ 本地生成增加.

2.2 相对增量反应性(RIR)分析

选取 2021 年 6~8 月 O₃ 超标日进行分析,将 O₃ 前体物分为 AVOC、BVOC、NO_x 和 CO,将各前体物的浓度分别削减 10%,使用 OBM 模型模拟这 4 类前体物的 RIR 值.图 2 显示了 6~8 月 O₃ 超标日各前体物的 RIR 值.可以看出,O₃ 生成敏感性在 6~8 月发生了转变,在 6 月为 VOCs 控制,在 7~8 月为 VOCs 和 NO_x 协同控制.除此之外,AVOC 和 NO_x 的 RIR 大小也有明显的变化特征.6~8 月,AVOC 的 RIR 值逐渐减小,而 NO_x 的 RIR 值在 7 月转为正值,然后逐渐变大.这说明在 6~8 月 AVOC 对 O₃ 生成的影响逐渐减小,而 NO_x 对 O₃ 生成的影响先由负转正,之后逐渐增大.总体来看,对 O₃ 生成起主要作用的前体物是 AVOC 和 NO_x,其次是 BVOC 和 CO. BVOC 在 6 月 RIR 值最高,与该时段异戊二烯浓度较高有关^[29];对 CO 来说,虽然削减 CO 对控制 O₃ 有利,但是由于 CO 的 RIR 值较低,对 O₃ 生成影响较小,所以控制 CO 并不能有效控制 O₃ 污染.

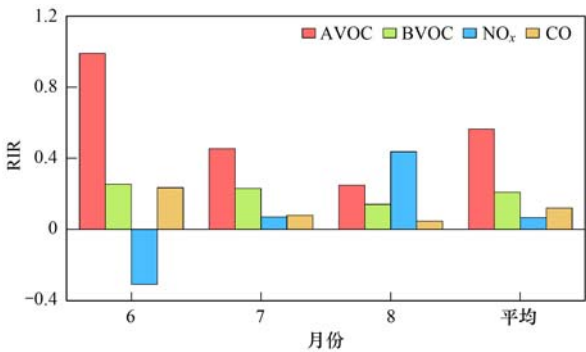


图 2 新乡市 2021 年 6~8 月 O₃ 超标日前体物
相对增量反应性变化

Fig. 2 Variation in relative incremental reactivity of ozone precursors during ozone-episodes in Xinxiang City from June to August 2021

图 3 显示了 6~8 月新乡市 O₃ 超标日不同 VOCs 组分的 RIR 值变化.各月份 RIR 值最大的 VOCs 组分为烯烃和 OVOCs.说明削减烯烃和 OVOCs 对控制本地 O₃ 生成有较大的作用.相比于其他月份,6 月烯烃的 RIR 值较高,这是因为 6 月监测到的烯烃浓度较高,导致烯烃对光化学反应贡献

更大.对比其他研究,武汉地区的 O₃ 生成 VOCs 控制,对 O₃ 生成影响最大的物种也为烯烃^[30];重庆在 2015 年 8 月和 9 月的城市站点为 VOCs 控制,郊区站点为 NO_x 控制,O₃ 高值时段,影响最大的 VOCs 物种为烯烃和芳香烃^[31],与本文研究结果相似.

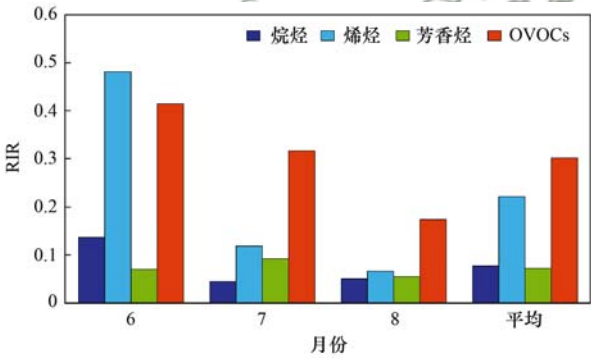


图 3 新乡市 2021 年 6~8 月 O₃ 超标日不同 VOCs
组分相对增量反应性变化

Fig. 3 Variation in relative incremental reactivity of different VOCs components during ozone-episodes in Xinxiang City from June to August 2021

图 4 显示了新乡市委党校站点 6~8 月 O₃ 超标日前体物 RIR 值的日变化.可以看出,6 月的 O₃ 生成敏感性在 1 d 中保持不变,始终为 VOCs 控制区,但是不同前体物对 O₃ 生成的影响大小会发生变化.从 07:00 开始,AVOC 的 RIR 值逐渐变小,BVOC 的 RIR 值逐渐变大,说明在早上控制人为源 VOCs 对控制 O₃ 有比较好的效果;NO_x 的 RIR 值始终为负并且在 09:00 达到最大值,负值最大值的出现可能是因为早高峰期间车辆排放过多的 NO_x 导致.7 月和 8 月,从 07:00 开始,AVOC 的 RIR 值逐渐变小,而 NO_x 的 RIR 值在早上为负值,在 09:00~12:00 转为正值,在 14:00 之后,8 月 NO_x 的 RIR 值远大于 VOCs 的 RIR 值.说明在 7 月和 8 月本地 O₃ 生成在早上处于 VOCs 控制区,中午为协同控制区,下午分别为协同控制区和 NO_x 控制区.以上分析说明新乡市 O₃ 敏感性在 1 d 中会发生变化,甚至会从 VOCs 控制区转变为协同控制区.虽然 AVOC 的 RIR

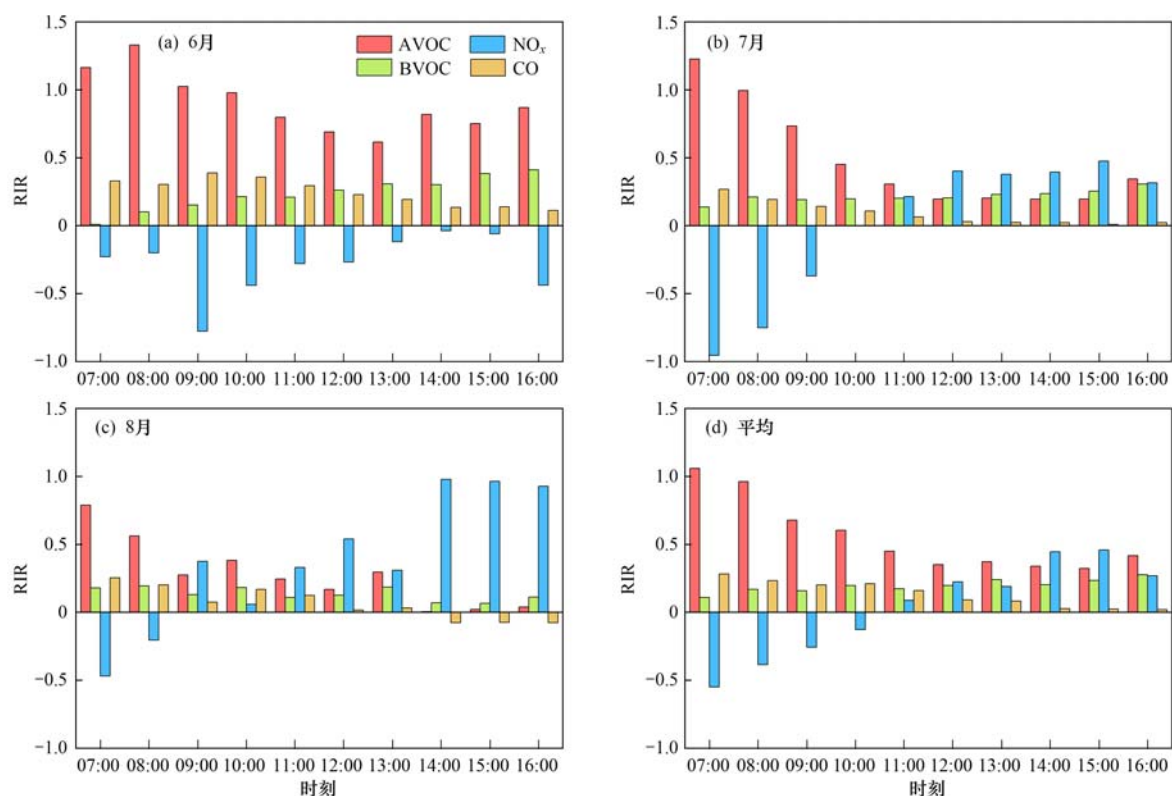


图4 新乡市2021年6~8月 O_3 前体物相对增量反应性日变化

Fig. 4 Daily variation in relative incremental reactivity of ozone precursors in Xinxiang City from June to August 2021.

值大小会发生变化,但是始终保持正值,说明削减AVOC始终有助于减少 O_3 生成,而在7~8月上旬削减 NO_x 会促进 O_3 生成,下午削减 NO_x 会减小 O_3 生成.

2.3 EKMA 曲线

将新乡市委党校站点6~8月 O_3 超标日的监测数据输入到OBM模型中模拟并绘制EKMA曲线,模型模拟结果如图5所示.从中可以看出,新乡市 O_3 生成在6月受VOCs控制,在7月和8月受VOCs和 NO_x 协同控制,这与上一节RIR值的分析结果相同.

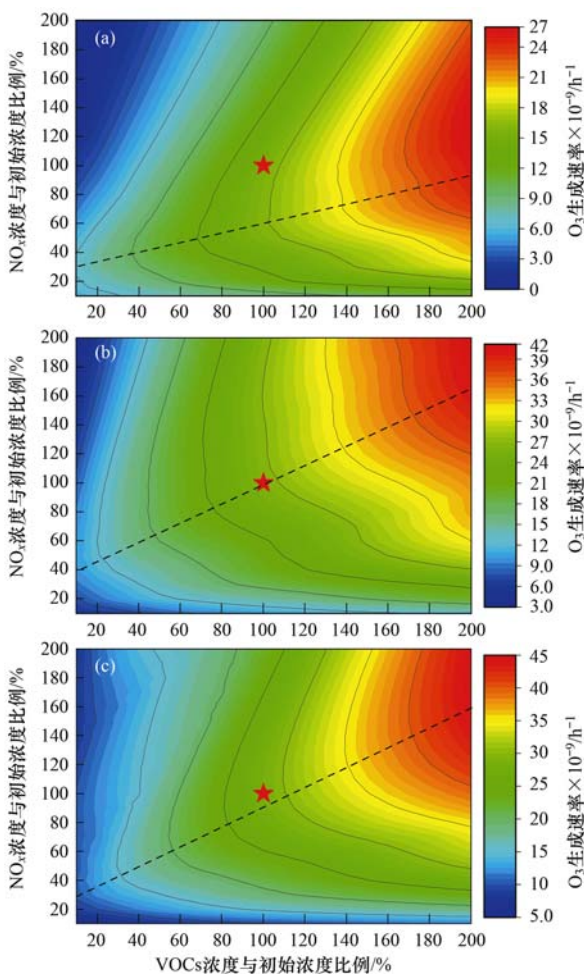
从管控策略来看,由于6月处于VOCs控制区,如果持续削减 NO_x ,本地 O_3 生成会由VOCs控制区转变为 NO_x 控制区, O_3 会随着 NO_x 的减少先上升后下降;若只削减VOCs, O_3 浓度则会持续下降. O_3 浓度在短期内会先升高,这是因为该时段处于VOCs控制区, NO_x 的过多削减对控制 O_3 会起到反作用.若 NO_x 的削减比例等于或者小于VOCs削减比例, O_3 浓度会直接明显下降.7月和8月处于协同控制区,削减 NO_x 或者VOCs都可以减少 O_3 的生成.虽然新乡市在不同月份的 O_3 生成敏感性不同,但是削减VOCs始终有利于减少 O_3 的本地生成.

2.4 前体物减排比例

新乡市6~8月各 O_3 超标日MDA8平均值为

$198 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,为国家 O_3 质量标准 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的124%.据此,本文设定了2个削减目标,即 O_3 生成速率削减比例分别达到25%和35%,以此来讨论可能的前体物减排方案,并通过OBM模型模拟不同前体物削减比例对 O_3 生成的影响,结果如图6所示.若6月的削减目标为25%,削减方案有:①VOCs削减30%, NO_x 削减13%;②VOCs削减40%, NO_x 削减35%;③VOCs削减比例大于50%;④ NO_x 削减比例大于85%.其中方案③和④由于削减比例较高,不适合实际操作,而方案①是短期内控制 O_3 最具成本效益的方法.若6月的削减目标定为35%,削减方案有:①VOCs削减40%, NO_x 削减13%;②VOCs削减50%, NO_x 削减30%;③VOCs削减比例大于60%.由于7月和8月的 O_3 敏感性与6月不同,因此削减方案也有所不同.若在7月和8月实现 O_3 生成速率削减25%,VOCs削减比例大于40%则基本可以实现目标,如果VOCs削减比例为30%或者以下, NO_x 至少需要削减40%,成本将大大增加.若7月和8月的削减目标为35%,则VOCs削减比例需大于60%.

若本地 O_3 生成处于VOCs控制区,想要在短期内取得较高的 O_3 控制成效,应尽量对VOCs进行削减;若以长期控制 O_3 为目标,应对VOCs和 NO_x 协同削减,且VOCs的削减比例不能小于 NO_x ,即



(a)6月,(b)7月,(c)8月;黑色虚线为脊线,红色五角星为监测站点的原始前体物浓度, x 轴为各情景 VOCs 浓度与原始 VOCs 浓度的比例, y 轴为各情景 NO_x 浓度与原始 NO_x 浓度的比例;红色五角星表示各月的初始监测浓度,五角星若在脊线上方,说明本地 O_3 生成受 VOCs 控制,五角星若靠近脊线,说明本地 O_3 生成受 VOCs 和 NO_x 协同控制,五角星若在脊线下方,说明本地 O_3 生成受 NO_x 控制

图5 新乡市6~8月 O_3 超标日EKMA曲线

Fig. 5 EKMA curve of the O_3 -episodes in Xinxiang
City from June to August

VOCs: NO_x 削减比例应大于1:1,否则会有 O_3 浓度升高的可能;若本地 O_3 生成处于协同控制区,削减 VOCs 更有利于管控 O_3 ,削减 NO_x 作用较小,反而会使成本大大增加.从以上分析来看,虽然各月的 O_3 敏感性不同,但是削减 VOCs 始终有利于管控 O_3 .由于本地 O_3 生成的敏感性可能会因为前体物浓度的改变而改变,因此对 O_3 的管控策略应随本地 O_3 生成的敏感性的改变及时调整.

3 结论

(1)2021年6~8月,新乡市市委党校站点的 O_3 超标日共27 d.相比于非超标日,超标日呈现高温、低压和低湿的气象特征, O_3 及其前体物也都有

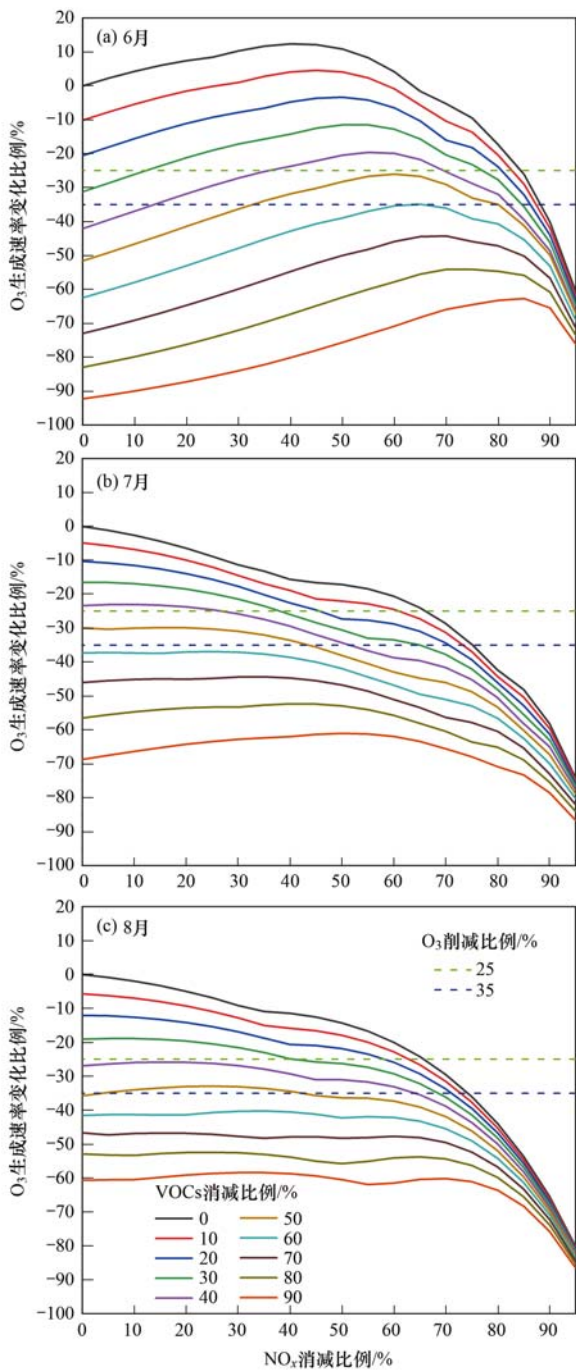


图6 不同前体物削减比例对 O_3 生成速率的变化影响

Fig. 6 Influence of different reduction ratios on the change in the baseline ozone concentration

一定程度的升高. VOCs 浓度贡献最大的组分为OVOCs和烷烃, OFP和 $\cdot\text{OH}$ 反应性贡献最大的组分为OVOCs.

(2)通过相对增量反应性和EKMA曲线分析表明,新乡市6月 O_3 超标日的敏感性以VOCs控制为主,7月和8月以VOCs和 NO_x 协同控制为主. OVOCs和烯烃是RIR值最大的两种VOCs组分.6月各前体物的 O_3 敏感性大小在1 d中会发生变化,但始终为VOCs控制;7月和8月的 O_3 敏感性在1 d中会发生转变,上午为VOCs控制,中午为协同

控制,下午分别为协同控制区和 NO_x 控制区。

(3)通过模拟不同前体物削减情景下的 O_3 生成速率显示,无论本地 O_3 生成处于 VOCs 控制区还是协同控制区,削减 VOCs 始终有利于管控 O_3 ,而削减 NO_x 对管控 O_3 作用不大,还有导致 O_3 升高的风险。本地对 O_3 的管控策略应随本地 O_3 生成的敏感性的改变及时调整。

参考文献:

- [1] Ding A J, Wang T, Thouret V, *et al.* Tropospheric ozone climatology over Beijing: analysis of aircraft data from the MOZAIC program [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(1): 1-13.
- [2] Ma Z Q, Xu J, Quan W J, *et al.* Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(6): 3969-3977.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Wang X K, Zhang Q Q, Zheng F X, *et al.* Effects of elevated O_3 concentration on winter wheat and rice yields in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **171**: 118-125.
- [6] Feng Z Z, Sun J S, Wan W X, *et al.* Evidence of widespread ozone-induced visible injury on plants in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **193**: 296-301.
- [7] Alexis N E, Carlsten C. Interplay of air pollution and asthma immunopathogenesis: a focused review of diesel exhaust and ozone [J]. *International Immunopharmacology*, 2014, **23**(1): 347-355.
- [8] Goodman J E, Prueitt R L, Sax S N, *et al.* Ozone exposure and systemic biomarkers: evaluation of evidence for adverse cardiovascular health impacts [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2015, **45**(5): 412-452.
- [9] Worden H M, Bowman K W, Worden J R, *et al.* Satellite measurements of the clear-sky greenhouse effect from tropospheric ozone [J]. *Nature Geoscience*, 2008, **1**(5): 305-308.
- [10] 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.
- [11] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [12] An J L, Zou J N, Wang J X, *et al.* Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(24): 19607-19617.
- [13] Mazzuca G M, Ren X R, Loughner C P, *et al.* Ozone production and its sensitivity to NO_x and VOCs: results from the DISCOVER-AQ field experiment, Houston 2013 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(22): 14463-14474.
- [14] Elshorbany Y F, Kleffmann J, Kurtenbach R, *et al.* Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(40): 6398-6407.
- [15] Tang X, Wang Z F, Zhu J, *et al.* Sensitivity of ozone to precursor emissions in urban Beijing with a Monte Carlo scheme [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(31): 3833-3842.
- [16] 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.
- [17] Tang X, Zhu J, Wang Z F, *et al.* Improvement of ozone forecast over Beijing based on ensemble Kalman filter with simultaneous adjustment of initial conditions and emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(24): 12901-12916.
- [18] 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.
- [19] 韩丽, 陈军辉, 姜涛, 等. 基于观测模型的成都市臭氧污染敏感性研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(11): 4092-4104.
- [20] Han L, Chen J H, Jiang T, *et al.* Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation to its precursors in Chengdu with an observation based model [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(11): 4092-4104.
- [21] Liu X F, Guo H, Zeng L W, *et al.* Photochemical ozone pollution in five Chinese megacities in summer 2018 [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **801**, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149603.
- [22] Wang X D, Yin S S, Zhang R Q, *et al.* Assessment of summertime O_3 formation and the O_3 - NO_x -VOC sensitivity in Zhengzhou, China using an observation-based model [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **813**, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152449.
- [23] 李亚松. 郑州市臭氧污染特征识别及其与前体物的敏感性研究 [A]. 见: 第二十五届大气污染防治技术研讨会 [C]. 西安: 中国环境科学学会, 2021.
- [24] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [25] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [26] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [27] 李洪, 常莉敏, 吕沛诚, 等. 兰州市大气臭氧生成的敏感性分析及其前体物减排对策建议 [J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(5): 1628-1639.
- [28] Li Y, Chang L M, Lü P C, *et al.* Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation and its precursors emission reduction countermeasures in Lanzhou city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(5): 1628-1639.
- [29] 韩萌, 卢学强, 冉靓, 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.
- [30] 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.
- [31] Li L Y, Chen Y, Zeng L M, *et al.* Biomass burning contribution

- to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the Chengdu-Chongqing Region (CCR), China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **99**: 403-410.
- [29] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(4): 407-420.
- 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.
- [30] 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.
- [31] Li J, Zhai C Z, Yu J Y, *et al.* Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 1442-1452.

欢迎订阅 2023 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA); Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA); Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS); Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwlun Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-chuan, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)