

目次

2013~2020年天津市PM _{2.5} -O ₃ 污染变化趋势和影响因素分析	肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)
2015~2020年济南市O ₃ 污染趋势及敏感性变化分析	孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区O ₃ 污染特征、生成敏感性及传输影响分析	郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市“十三五”期间O ₃ 污染特征和驱动因子	李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市PM _{2.5} 和O ₃ 对减排的响应	尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化	吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响	钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析	郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源	孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价	谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 王丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因	何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价	白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性	丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征	程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制	朱奔, 叶建峰, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂的赋存特征和行为归趋	刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价	郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价	吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价	郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析	段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价	余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价	王莹, 董爱俊, 杨建峰, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估	丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究	简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响	马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加Fe ₃ O ₄ /桑树杆生物炭对土壤团形态和水稻砷含量的影响	阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制	张丽, 李如霞, 何玉奎, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响	李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响	侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响	冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应	陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响	由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险	赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失	张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响	谢军, 王子芳, 王莹, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测	刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析	姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响	李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策	苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制	钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邹娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析	刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘锦, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估	陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟	古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响	李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水变化下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸	王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响	秦纪法, 张佳彭, 桑变, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区分区管控对策	石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议	洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展	张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圆, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展	周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展	魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术进展	安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230)	《环境科学》征稿简则(4303)
信息	(4506, 4678, 4741)

南京市南部地区 O_3 污染特征、生成敏感性及传输影响分析

郑新梅¹, 胡崑², 王鸣^{3*}, 谢放尖¹, 王艳¹

(1. 南京市生态环境保护科学研究院, 南京 210018; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 作为中国最重要的城市群之一, 近年来长江三角洲 (YRD) 地区大气臭氧 (O_3) 污染问题突出。于 2020 年 7~9 月和 2021 年 4~5 月在南京市南部地区溧水站点开展了大气 O_3 、氮氧化物 (NO_x) 和挥发性有机物 (VOCs) 等污染物的在线观测。在此基础上分析了溧水站点 O_3 的污染特征并与城区站点进行比较, 发现溧水站点 O_3 污染较城区站点更加严重。在观测期间选择了 3 次典型的 O_3 污染过程, 分别为 2020 年 8 月 16~27 日、2020 年 9 月 3~11 日和 2021 年 5 月 17~25 日。利用基于观测的模型 (OBM) 分析了这 3 次污染过程的 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性。基于 OBM 所模拟的 O_3 前体物相对增量反应性 (RIR) 和 NO_x 和 VOCs 削减情景下 O_3 生成等值线 (EKMA 曲线) 结果显示, 3 次污染过程中 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性分别处于 NO_x 控制区、协同控制区和 VOCs 控制区。这一差异可能与传输影响有关, 因此进一步利用潜在源贡献函数 (PSCF) 和浓度权重轨迹 (CWT) 分析了 3 次污染过程中 NO_x 、VOCs 和 O_3 的潜在源区。结果显示不同污染过程的 NO_x 、VOCs 和 O_3 和潜在源区位置存在差异, 分别受到了溧水点东部、南京市城区和安徽省东部、南京城区和长三角中部的影响。传输对 O_3 及其前体物的影响也表明了区域联防联控在长三角 O_3 污染防控中的必要性。

关键词: O_3 -VOCs- NO_x 敏感性; 基于观测的模型 (OBM); 潜在源区分析; 传输影响; 南京

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4231-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202207171

Analysis of O_3 Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing

ZHENG Xin-mei¹, HU Kun², WANG Ming^{3*}, XIE Fang-jian¹, WANG Yan¹

(1. Nanjing Municipal Academy of Ecological and Environment Protection Science, Nanjing 210018, China; 2. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Collaborative Innovation Center of Ambient Environment and Equipment Technology, Jiangsu Key Laboratory of Ambient Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: As one of the most important city clusters in China, surface ozone (O_3) pollution in the Yangtze River Delta (YRD) Region has become a prominent air quality problem in recent years. Online observations of ambient O_3 , nitrogen oxides (NO_x), and volatile organic compounds (VOCs) were conducted in southern Nanjing from July-September 2020 and April-May 2021. On this basis, the pollution characteristics of O_3 were analyzed. The O_3 -VOCs- NO_x sensitivity and the transport influence of its precursors were further discussed using models. The frequency statistics of the daily maximum 8-hour moving average (DMA-8h O_3) and hourly concentration (O_3 -1h) showed that O_3 pollution in southern Nanjing was more serious than that in urban areas. Three typical O_3 pollution episodes were selected during the whole observation period, which included August 16th-27th, 2020; September 3rd-11th, 2020; and May 17th-25th, 2021. The O_3 -VOCs- NO_x sensitivities in these three pollution episodes were analyzed using the observation-based model (OBM). The results of the relative incremental reactivity (RIR) and empirical kinetics modeling approach (EKMA) showed that the sensitivities of O_3 formation in the three pollution episodes were in the NO_x -limited regime, the transition regime, and the VOCs-limited regime, respectively. This difference in O_3 -VOCs- NO_x sensitivity reflects that the site may have been influenced by transport. Therefore, the potential source contribution function (PSCF) and the concentration weighted trajectory (CWT) method were further used to analyze the potential source areas of NO_x , VOCs, and O_3 in these three pollution episodes. The results showed that there were obvious regional transport effects of NO_x , VOCs, and O_3 in these three pollution episodes. The location of potential sources differed in these three pollution episodes, which were affected by the eastern cities of the Lishui site; the urban area of Nanjing and eastern area of Anhui Province; and the urban area of Nanjing and the middle of the YRD Region, respectively. The impact of transport on O_3 and its precursors also indicated the necessity of regional joint prevention and control of O_3 pollution in the YRD Region.

Key words: O_3 -VOCs- NO_x sensitivity; observation-based model (OBM); potential source analysis; transport impact; Nanjing

近年来,随着《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》等系列措施的实施,我国的环境空气质量改善显著,但臭氧 (O_3) 和细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 污染形势依然严峻, O_3 和 $PM_{2.5}$ 协同防控已成为我国大气环境管理的重点^[1,2]。作为东部

最重要的城市群之一,长江三角洲 (Yangtze River

收稿日期: 2022-07-16; 修订日期: 2022-10-20

基金项目: 2020 年南京市环保科研项目 (202013)

作者简介: 郑新梅 (1985~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为城市大气污染防治, E-mail: zheng_xinmei@163.com

* 通信作者, E-mail: wangming@nuist.edu.cn

Delta region, YRD)是我国 O_3 污染最突出的地区之一. 根据《生态环境状况公报》显示^[3-6], 2016~2020 年期间, 江苏省 O_3 日最大 8 h 滑动平均值 (daily maximum 8-hour moving average, DMA-8h O_3) 的第 90 百分位数浓度范围为 $164 \sim 177 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于长三角其他省份 (上海市、浙江省和安徽省, $135 \sim 166 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

近地面 O_3 主要来自挥发性有机化合物 (volatile organic compound, VOCs) 和氮氧化物 (nitrogen oxides, NO_x) 在光照条件下所发生的化学反应^[7]. 确定 O_3 -VOCs- NO_x 三者之间的非线性关系 (即 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性) 有助于理解 VOCs 和 NO_x 在 O_3 生成中的作用, 也是制定有效 O_3 控制措施的基础和关键^[8]. 基于观测的模型 (observation-based model, OBM) 是一种常用的 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性分析方法, 是空气质量模式的重要补充. 长三角地区已开展过一些基于 OBM 的 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性研究, 显示不同城市 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性具有差异. 上海城区 O_3 生成属于 VOCs 控制区 (即削减 VOCs 会降低 O_3 浓度, 削减 NO_x 对 O_3 影响较小或者导致 O_3 浓度上升), 而无明显工业排放的郊区则介于 VOCs 控制区和过渡区 (即削减 VOCs 或 NO_x 会降低 O_3 浓度) 之间^[9]. 杭州城区 O_3 也生成属于 VOCs 控制区^[10]. 南京城区 O_3 生成属于过渡区^[11], 而其工业区则是以 VOCs 控制区为主^[12]. 徐州和盐城城区 O_3 生成属于 VOCs 控制区, 而南通城区属于过渡区^[13].

O_3 生成不仅与前体物排放和气象条件有关, 还会受区域传输影响^[14,15]. 后向轨迹模型是研究大气污染物传输影响的方法之一, 也是空气质量模型的重要补充. 潜在源贡献函数 (potential source contribution function, PSCF) 和浓度权重轨迹

(concentration weighted trajectory, CWT) 是基于后向轨迹来识别大气污染物潜在源区的方法^[14,16]. 已有在长三角地区利用 PSCF 和 CWT 方法开展 O_3 潜在源区研究, 结果显示 O_3 明显会受到区域传输影响, 但不同地区 O_3 潜在源区具有显著差异^[16-20]. 针对 O_3 前体物 NO_x 和 VOCs 的潜在源区分析显示其也会受到传输的影响^[21,22], 但相关研究在长三角开展得较少.

南京市位于长三角中部, 是长三角地区 O_3 污染较为严重的城市之一. 2019 年和 2020 年 DMA-8h O_3 超标天数分别为 69 d 和 44 d, 超标率分别达到 18.9% 和 12.0%^[23]. 本研究于 2020 年 7~9 月和 2021 年 4~5 月在南京市南部地区的溧水站点开展了为期 5 个月的大气 O_3 、 NO_x 和 VOCs 连续观测. 在分析了大气 O_3 污染特征的基础上, 利用 OBM 分析了 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性, 并进一步利用 PSCF 和 CWT 探讨了 O_3 及其前体物 NO_x 和 VOCs 的潜在源区, 以期对长三角 O_3 污染区域联防联控提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 观测时间、地点和仪器

已有研究表明, 南京市 O_3 浓度超标主要发生在 4~9 月^[24,25], 因此本研究于 2020 年 7 月 1 日至 9 月 30 日和 2021 年 4 月 1 日至 5 月 31 日在南京市南部的溧水点 (31.41°N , 119.70°E , 图 1 中“LS”) 开展了 O_3 及其前体物 VOCs、 NO_x 和一氧化碳 (CO) 的在线观测. 该站点位于公园内, 周边以居民生活区和农田植被为主, 距南京市主城区约 40 km, 毗邻江苏省常州市 (站点东向约 80 km)、镇江市 (站点东北向约 60 km) 和安徽省马鞍山市 (站点西向约 60 km). 采样口位于三楼楼顶, 距地面高度约

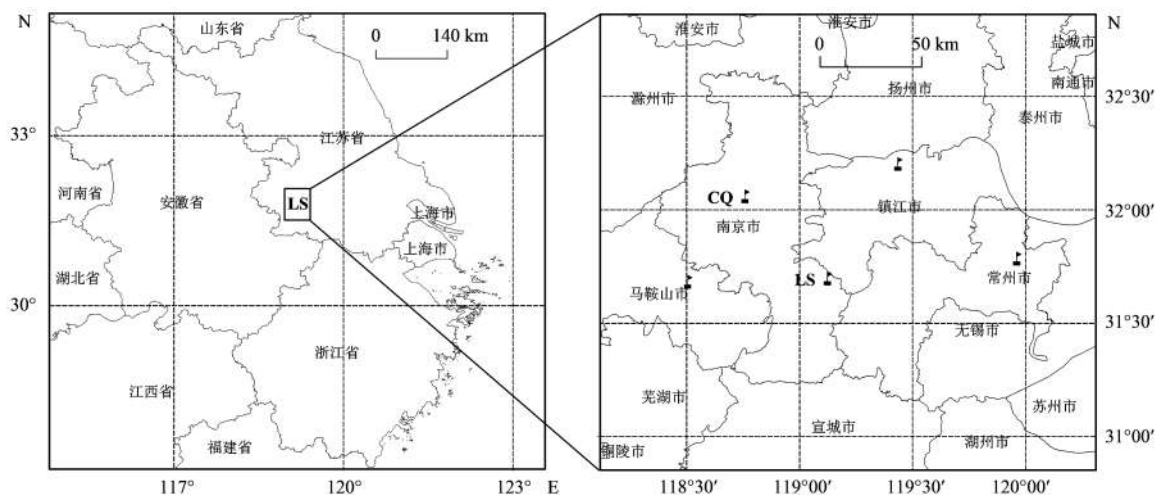


图 1 采样点位的地理位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site

12 m. 城区点位于南京主城区(118.76°E, 32.05°N, 图1中“CQ”), 站点周边以居民区和商业区为主, 交通车流量较大, 代表城区大气环境, 详细点位介绍见文献[11].

本研究利用双通道在线气相色谱-质谱联用仪(GC-FID/MS, Agilent 5975/7890, 美国)对环境大气 VOCs 开展连续观测. 在通道 I 中, 利用 PLOT 色谱柱在 -110℃ 富集 C2 ~ C5 碳氢化合物, 加热解析后进入气相色谱系统利用 PLOT 色谱柱进行分离, 然后用氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)进行检测. 在通道 II 中, 利用去活石英毛细空管在 -110℃ 富集 C6 ~ C12 碳氢化合物、含氧有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)和卤代烃等 VOCs, 加热解析后进入气相色谱系统利用 DB-624 色谱柱进行分离, 然后利用质谱检测器(mass spectrometry detector, MSD)进行检测. 更详细的仪器原理和质量保证/质量控制(QA/QC)介绍见文献[26]. 共定量测量了 107 种 VOCs 组分, 主要包括 29 种烷烃、11 种烯烃、17 种芳香烃、35 种卤代、13 种 OVOCs、乙炔和二硫化碳. 目标 VOCs 组分校准曲线的可决系数(R^2)均大于 0.998, 方法检出限(method detection limit, MDL)在 $0.005 \times 10^{-9} \sim 0.046 \times 10^{-9}$ 之间.

O₃、NO 和 NO₂ 分别由商业化的紫外光度 O₃ 分析仪(API, Model 400E, 美国)和化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪(API, Model 200E, 美国)进行测量. 气象数据来自于溧水区气象局(119.04°E, 31.36°N), 位于溧水点西南方向约 11 km.

1.2 基于观测的模型(OBM)的 O₃-VOCs-NO_x 敏感性分析

利用 OBM 计算 O₃ 前体物(VOCs、NO_x 和 CO)的相对增量反应性(relative incremental reactivity, RIR)^[27,28], 公式如(1)所示:

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

式中, P_{O_3-NO} 表示 O₃ 的净生成量, 包含了 NO 消耗的 O₃. $S(X)$ 表示特定前体物 X 的归一化源效应函数. ΔX 和 $\Delta S(X)$ 分别表示 X 浓度变化及其对应的 $S(X)$ 变化. 本研究选择 3 次 O₃ 污染过程 2020 年 8 月 16 ~ 27 日(过程 I)、2020 年 9 月 3 ~ 11 日(过程 II)和 2021 年 5 月 17 ~ 25 日(过程 III)模拟每日 07:00 ~ 19:00 的 O₃ 生成. 输入 O₃、VOCs、NO 和 CO 的逐时浓度作为约束. 将 $\Delta S(X) / S(X)$ 设定为 10% 计算 RIR. 以人为源 VOCs 和 NO_x 源效应函数变化 5% 为间隔设置 20 × 20 个减排情景并模拟每个情景下的

P_{O_3-NO} , 进而绘制 P_{O_3-NO} 等值线(EKMA 曲线).

1.3 潜在源贡献函数(PSCF)和浓度权重轨迹(CWT)

利用 MeteInfo 的 TrajStat 插件进行 PSCF 和 CWT 分析^[29,30]. PSCF 是一个条件概率函数, 网格 ij 的 PSCF 值计算公式如下:

$$PSCF_{ij} = m_{ij} / n_{ij} \quad (2)$$

式中, m_{ij} 表示经过网格 ij 的污染轨迹数(即受体点污染物浓度超过设定阈值的轨迹数); n_{ij} 表示经过网格 ij 的所有轨迹数. PSCF _{ij} 值越高(接近 1.0), 表示网格 ij 是受体点污染物潜在源区的概率越高. 为了降低 n_{ij} 波动的影响, 引入权重函数 W_{ij} 计算加权潜在源贡献函数(WPSCF), 即 $W_{ij} \times PSCF_{ij}$. W_{ij} 的取值依据文献[31,32].

PSCF 仅反映网格中污染轨迹出现概率, 而利用浓度权重轨迹(CWT)可以计算每个网格权重浓度^[33,34], 网格 ij 的 CWT 值由公式(3)计算:

$$CWT_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M (C_l \times \tau_{ijl})}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \quad (3)$$

式中, l 表示轨迹; M 表示轨迹总数; C_l 表示轨迹 l 经过网格 ij 时所对应的污染物质量浓度; τ_{ijl} 表示轨迹 l 在网格 ij 停留的时间. CWT _{ij} 值越高, 表示网格 ij 对受体点污染物浓度贡献越高. 采用与 PSCF 相同的权重函数 W_{ij} 计算加权浓度权重轨迹(WCWT), 即 $W_{ij} \times CWT_{ij}$.

本研究以溧水点为模拟受体点, 计算 3 次 O₃ 污染过程 07:00 ~ 19:00 逐时的 12 h 后向轨迹, 网格化气象数据来自于美国国家环境预报中心提供的全球资料同化系统(global data assimilation system, GDAS, <ftp://arlftp.arl.hq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>), 空间分辨率为 0.1° × 0.1°. 模拟高度为 500 m; 将各次污染过程中 ρ (NO_x) 和 φ (VOCs) 平均值设置为污染物阈值, 分别为 13.7 μg·m⁻³ 和 26.8 × 10⁻⁹ (过程 I)、20.3 μg·m⁻³ 和 36.5 × 10⁻⁹ (过程 II)、15.1 μg·m⁻³ 和 22.2 × 10⁻⁹ (过程 III); O₃ 小时浓度 $[\rho(O_3-1h)]$ 阈值参考《环境空气质量标准 GB 3095-2012》^[35] 中的二级标准限值设置为 200 μg·m⁻³.

2 结果与讨论

2.1 南京市 O₃ 污染特征

2.1.1 南京市溧水点和城区点 O₃ 浓度比较

图 2 比较了在线观测期间(2020 年 7 ~ 9 月和 2021 年 4 ~ 5 月)南京市溧水点和城区点的 O₃ 浓度水平. 溧水点 ρ (DMA-8h O₃) 范围为 39.6 ~ 235.9 μg·m⁻³, 平均值为 (138.3 ± 43.9) μg·m⁻³, 显著高

于城区点同期水平 $[(120.5 \pm 41.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$, 成对数据单尾 t 检验, $P < 0.001$, 图 2(a)]. 2 个站点 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 的频数分布比较显示: 溧水点 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 的频率

分布中心为 $80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ [图 2(b)], 显著高于城区点 $[45 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$, 图 2(c)]. 综合来看, 溧水点 O_3 污染相对于城区点更为突出.

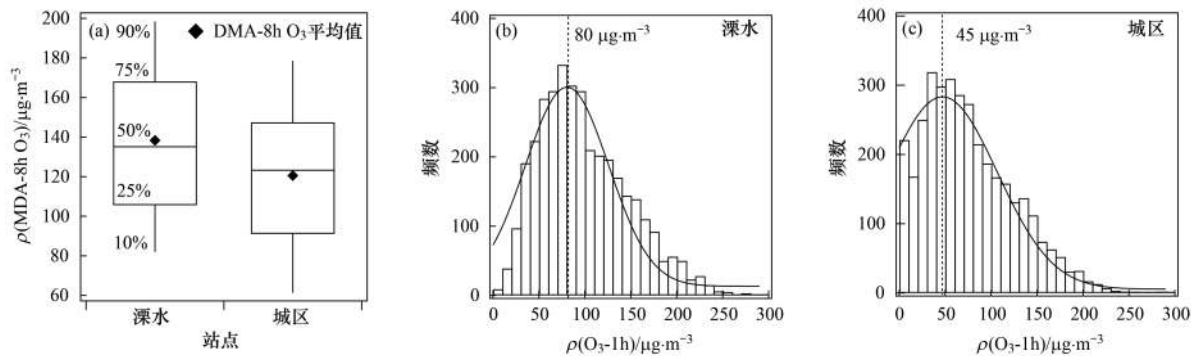


图 2 溧水点和城区点的 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 和 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 频数分布比较

Fig. 2 Comparison of DMA-8h O_3 concentrations and frequency distributions of O_3-1h concentrations at the Lishui and urban sites

2.1.2 南京市溧水点和城区点 O_3 浓度时间变化特征

O_3 是典型的二次污染物, 受到太阳辐射和温度影响, 辐射越强、温度越高, 越有利于 O_3 生成^[36,37]. 图 3(a) 展示了观测期间溧水点和城区点 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 月平均值的变化. 溧水点 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 月平均值比城区点高 $11.4\% \sim 20.2\%$. 对于具体月份而言, 溧水点 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 月平均值的最高值出现在 2020 年 9 月, 达到 $(155.0 \pm 39.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其

次为 2020 年 8 月 $[(146.9 \pm 42.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$. 图 3(b) 展示了观测期间两个站点 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 和温度的平均日变化特征. 溧水点和城区点 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 均呈现出单峰分布特征, 夜间水平较低, $05:00 \sim 06:00$ 处于浓度最低值, 然后随着太阳辐射的增强, $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 迅速升高, 在 $14:00 \sim 16:00$ 达到最高值, 随后逐渐下降. 溧水点 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 的小时均值显著高于城区点. 两站点温度相近, 差异不显著 (成对数据单尾 t 检验, $P > 0.01$).

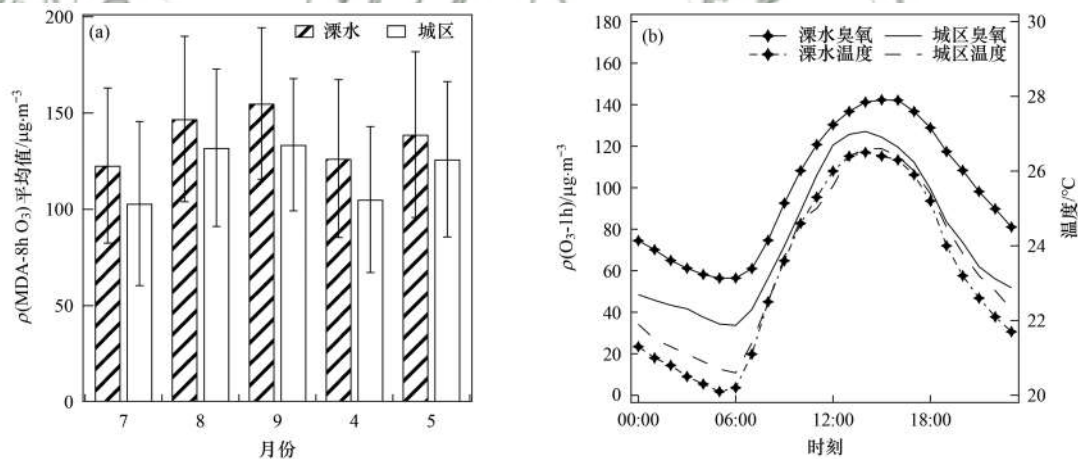


图 3 溧水点和城区点的 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 月平均值、 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 和温度的平均日变化

Fig. 3 Temporal variation in monthly averages of $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ and the diurnal variation patterns of $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ and temperature at the Lishui and urban sites

2.2 典型污染过程中的 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性

2.2.1 典型 O_3 污染过程

图 4 展示了观测期间南京市溧水点的风速风向、 $\rho(\text{NO}_x)$ 、 $\rho(\text{CO})$ 和 $\rho(\text{O}_3-1\text{h})$ 和 $\varphi(\text{VOCs})$ 的时间序列. 从中可以看出, 在 2022 年 8~9 月和 2021 年 5 月内出现了持续多天的 O_3 超标, 即 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 大于 $160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\rho(\text{DMA-1h O}_3)$ 大于 $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 选取了 3 次 O_3 污染过程, 分别为 2020 年 8

月 16~27 日 (过程 I)、2020 年 9 月 3~11 日 (过程 II) 和 2021 年 5 月 17~25 日 (过程 III), 进行 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性分析.

3 次污染过程中逐日和平均的气象条件 (包括日平均风速、日最大风速和主导风向) 如表 1 所示. 过程 I 主导风向为东和偏东, 平均风速为 $(2.8 \pm 1.5) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; 过程 II 主导风向为西和西北, 平均风速为 $(2.5 \pm 1.6) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; 过程 III 主导风向为南和东南,

平均风速为 $(2.7 \pm 1.6) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. 对 3 次污染过程中温度、相对湿度、气压、风速和风向进行独立样本 t 检验,结果显示,除了温度和风向 ($P < 0.01$) 外,其它气象条件的差异均不显著 ($P > 0.01$). 温度主要影响 O₃ 生成速率^[38,39],对 O₃-VOCs-NO_x 敏感性影响较小,而风向会导致 NO_x 和 VOCs 的比值的变化,进而影响 O₃-VOCs-NO_x 敏感性^[40,41].

图 5 进一步比较了 3 次污染过程中 O₃ 及其前体物 NO_x 和 VOCs 的浓度水平. 过程 I 中 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 范围为 $149 \sim 223 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, O₃ 连续超标达 9 d, $\varphi(\text{VOCs})$ 、 $\rho(\text{NO}_x)$ 和 $\rho(\text{CO})$ 平均值分别为 $(26.9 \pm 6.2) \times 10^{-9}$ 、 $(16.4 \pm 7.3) \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(0.8$

$\pm 0.2) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 过程 II 中 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 范围为 $143 \sim 236 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, O₃ 连续超标达 7 d, $\varphi(\text{VOCs})$ 、 $\rho(\text{NO}_x)$ 和 $\rho(\text{CO})$ 平均值分别为 $(40.3 \pm 22.8) \times 10^{-9}$ 、 $(23.5 \pm 15.2) \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(0.6 \pm 0.2) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 过程 III 中 $\rho(\text{DMA-8h O}_3)$ 范围为 $98 \sim 202 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, O₃ 连续超标 5 d, $\varphi(\text{VOCs})$ 、 $\rho(\text{NO}_x)$ 和 $\rho(\text{CO})$ 平均值分别为 $(24.9 \pm 10.0) \times 10^{-9}$ 、 $(15.7 \pm 8.6) \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.0 \pm 0.2) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 对 3 次污染过程 VOCs/NO_x 比值进行独立样本单尾 t 检验,结果显示:VOCs/NO_x 比值呈显著差异(过程 I > 过程 II > 过程 III, $P < 0.01$),可能会造成 O₃-VOCs-NO_x 敏感性的差异.

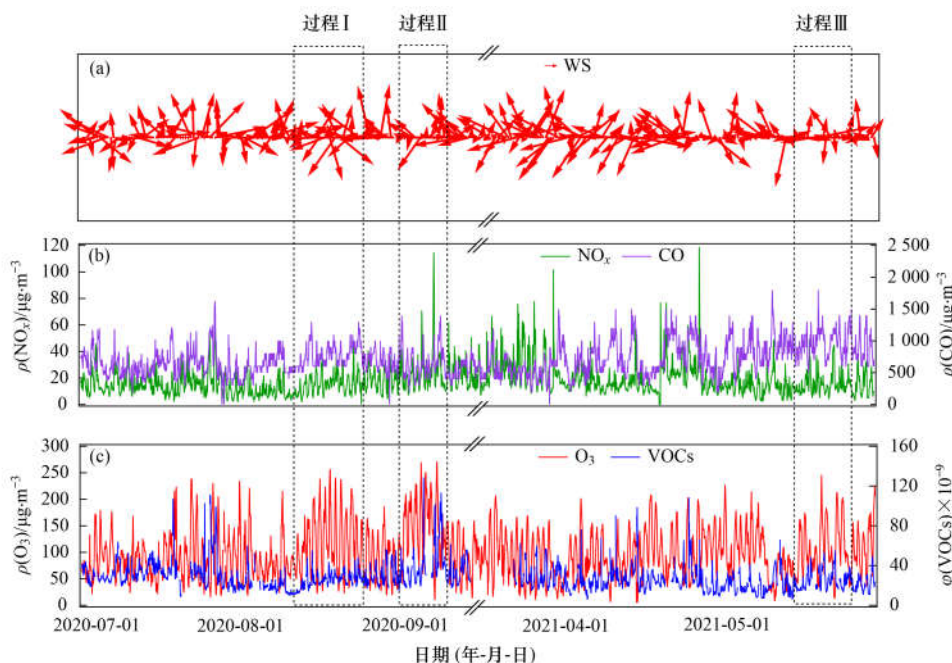


图 4 溧水点的风速风向、 $\rho(\text{NO}_x)$ 、 $\rho(\text{CO})$ 、 $\rho(\text{O}_3)$ 和 $\varphi(\text{VOCs})$ 时间序列

Fig. 4 Timeseries of wind speed and direction and concentrations of NO_x, CO, O₃, and VOCs at the Lishui site

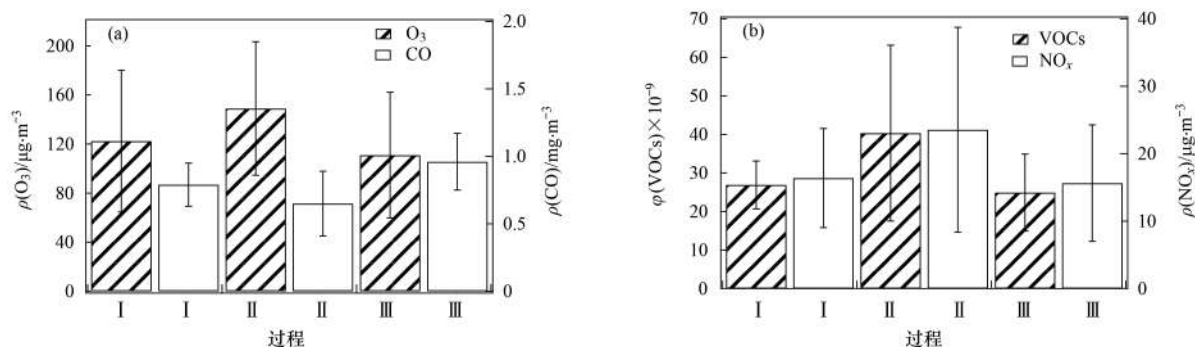


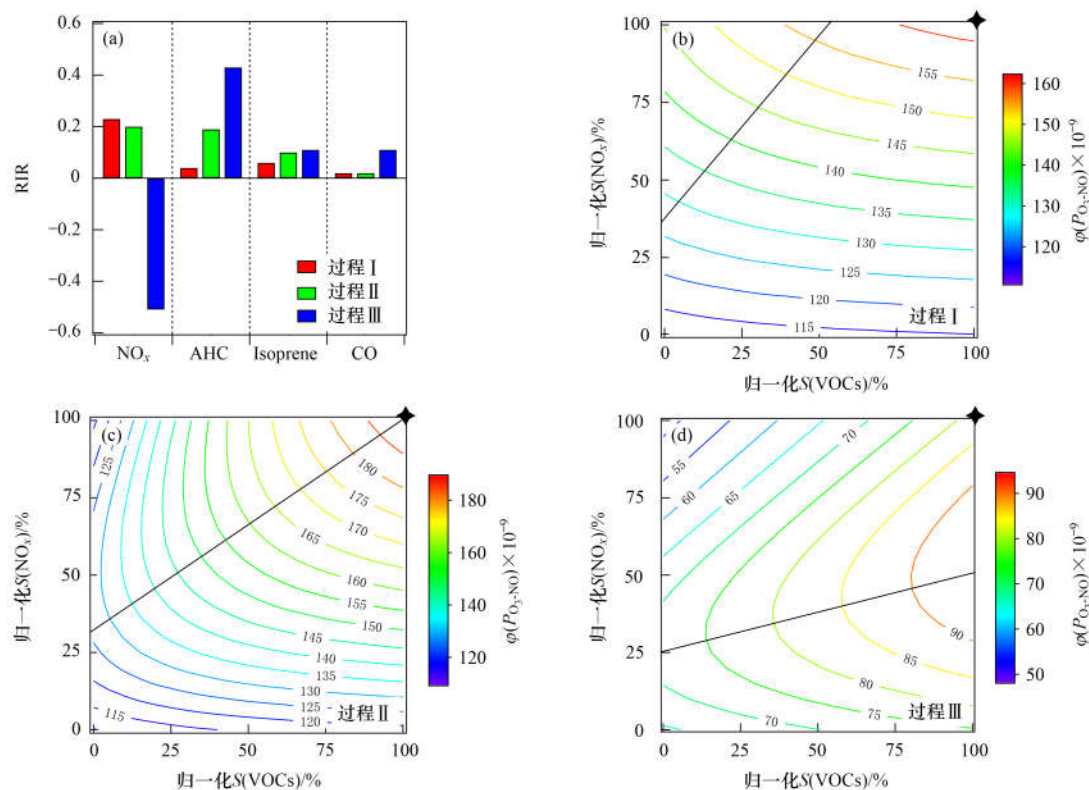
图 5 溧水点 3 次污染过程中 O₃ 及其前体物的浓度比较

Fig. 5 Comparison of concentrations for O₃ and its precursors among three pollution episodes at the Lishui site

2.2.2 典型污染过程 O₃ 生成机制分析

图 6 (a) 展示了 3 次污染过程中 O₃ 前体物 NO_x、人为源非甲烷碳氢 (AHC)、异戊二烯 (Isoprene) 和 CO 的 RIR. 在过程 I 中,各前体物的

RIR(%) 均为正值,其中 NO_x 的 RIR 值最高,达到 0.23[即削减 10% 的 $S(\text{NO}_x)$ 可以使 O₃ 生成降低 2.3%],其次为异戊二烯(0.06)、AHC(0.04) 和 CO(0.02). NO_x 的 RIR 值是 AHC 的 5.75 倍,说明



横坐标和纵坐标分别表示人为源 VOCs 和 NO_x 归一化源效应函数; 黑色星形(100%)表示 $S(\text{AHC})$ 和 $S(\text{NO}_x)$ 均不进行削减;
 $P_{\text{O}_3-\text{NO}}$ 等值线拐点连接所得到的黑色直线表示脊线

图 6 漂水点 3 次污染过程中各前体物的 RIR 值和 EKMA 曲线

Fig. 6 RIR values for each precursor and EKMA curves during three pollution episodes at the Lishui site

表 1 漂水点 3 次污染过程中逐日和平均风速及主导风向

Table 1 Daily and average of wind speed and dominant wind direction during the three pollution episodes at the Lishui site

污染过程	日期 (年-月-日)	平均风速 /m·s ⁻¹	最大风速 /m·s ⁻¹	主导风向
过程 I	2020-08-16	1.3	2.8	东
	2020-08-17	2.5	4.5	东南
	2020-08-18	2.7	4.5	东南
	2020-08-19	2.8	4.7	东南
	2020-08-20	3.8	7.9	东北
	2020-08-21	3.9	6.0	东北
	2020-08-22	2.9	5.6	东
	2020-08-23	2.3	3.8	东
	2020-08-24	2.3	6.9	东南
	2020-08-25	2.8	5.8	西
过程 II	2020-08-26	3.2	7.1	西北
	2020-08-27	2.9	5.1	西
	平均值	2.8	5.4	东和偏东
	2020-09-03	2.5	5.2	西
	2020-09-04	1.8	4.5	西南
	2020-09-05	2.3	3.8	西和西南
	2020-09-06	2.4	4.5	北
	2020-09-07	3.6	8.3	西
	2020-09-08	1.7	3.9	北和西
	2020-09-09	2.1	5.7	西
过程 III	2020-09-10	2.0	5.9	东北
	2020-09-11	3.7	7.0	北和东北
	平均值	2.5	5.4	西和西北
	2021-05-17	2.8	5.1	南
	2021-05-18	1.4	4.1	西南
	2021-05-19	2.8	5.4	南和东南
	2021-05-20	2.5	5.6	东北
	2021-05-21	2.9	6.0	西南和南
	2021-05-22	4.2	7.3	南
	2021-05-23	2.8	4.6	东南
过程 III	2021-05-24	2.5	5.8	南、东南和西南
	2021-05-25	2.5	7.1	东南
	平均值	2.7	5.7	南和东南

削减 NO_x 对于 O_3 防控更为有效,因此该过程中 O_3 生成处于 NO_x 控制区. 在过程 II 中, NO_x 和 AHC 的 RIR 值较为接近, 分别为 0.20 和 0.19, 而异戊二烯和 CO 的 RIR 仅为 0.10 和 0.02, 表明削减 NO_x 或 AHC 均可有效降低 O_3 生成, O_3 生成处于 VOCs 和 NO_x 协同控制区. 在过程 III 中, NO_x 的 RIR 为负值 (-0.51), 意味着 NO_x 削减 10% 反而会使 O_3 生成增加 5.1%; AHC、异戊二烯和 CO 的 RIR 均为正值, 其中异戊二烯(0.11)和 CO(0.11)的 RIR 值显著低于 AHC(0.43), 表明人为源 VOCs 在此过程的 O_3 生成中起着更重要的作用, 因此 O_3 生成处于 VOCs 控制区 (NO_x 滴定区).

图 6(b)~6(d) 进一步展示了 3 次污染过程中 O_3 生成 EKMA 曲线. 脊线将 EKMA 曲线分为左上部分和右下部分. 左上部分表明 O_3 生成处于 VOCs 控制区, 右下部分表明 O_3 生成处于 NO_x 控制区, 位于脊线附近则表明 O_3 生成处于协同控制区^[9,11]. 从图 6(b)~(d) 中可以看出, 3 次污染过程中 O_3 生成依次处于 NO_x 控制区、协同控制区和 VOCs 控制区, 这一结论与基于 RIR 的判别结果一致. 考虑到本地 VOCs 和 NO_x 排放在这 3 次污染过程中未发生显著变化, 而主导风向不同(表 1), 推测传输引起的 VOCs/ NO_x 发生变化可能是导致不同过程 O_3 -VOCs-

NO_x 敏感性差异的原因。

2.3 O₃ 及其前体物潜在源区分析

图 7 展示了 3 次污染过程溧水点 NO_x、VOCs 和 O₃ 的 WPSCF 值空间分布。过程 I 中 NO_x、VOCs 和 O₃ 的 WPSCF 值呈环状分布。WPSCF 高值(0.6 ~ 0.8 之间)主要位于溧水点东部约 100 ~ 200 km 范围内,主要包括常州、无锡和苏州[图 7(a) 和 7(b)]。清单研究显示,南京、常州、无锡和苏州等城市是 VOCs 和 NO_x 排放高值区^[42~45],前体物经光化学反应转化生成 O₃,影响下风向区域。结合过程 I 溧水点地面主导风向(东和偏东,表 1)、VOCs 和 NO_x 排放量空间分布综合判断,位于溧水点东部的常州、无锡和苏州等城市是过程 I 中溧水点 NO_x、VOCs 和 O₃ 的潜在源区。过程 II 溧水点 NO_x、VOCs

和 O₃ 的 WPSCF 高值主要位于站点周边和西北方向的南京城区和安徽省东部[图 7(d) ~ 7(f)]。过程 II 中不同日期的地面主导风向存在差异,且风速较低,初步判断南京市和安徽省东部区域是溧水点 NO_x、VOCs 和 O₃ 的潜在源区。过程 III 中 NO_x 的 WPSCF 高值(0.5 ~ 0.7)主要分布在江苏省南部和安徽省中部[图 7(g)]; VOCs 的 WPSCF 高值区(0.5 ~ 0.8)则主要集中在溧水点东南方向的长三角中东部地区[即江苏南部、浙江北部和上海,图 7(h)]; O₃ 的 WPSCF 高值区(0.5 ~ 0.6)主要分布离溧水点较近的南京和安徽东部地区、溧水点东南方向的江苏省南部和浙江北部地区[图 7(i)]。结合过程 III 主导风向为南和东南,初步判断溧水点 O₃ 及其前体物的潜在源区为南京周边和长三角中东部地区。

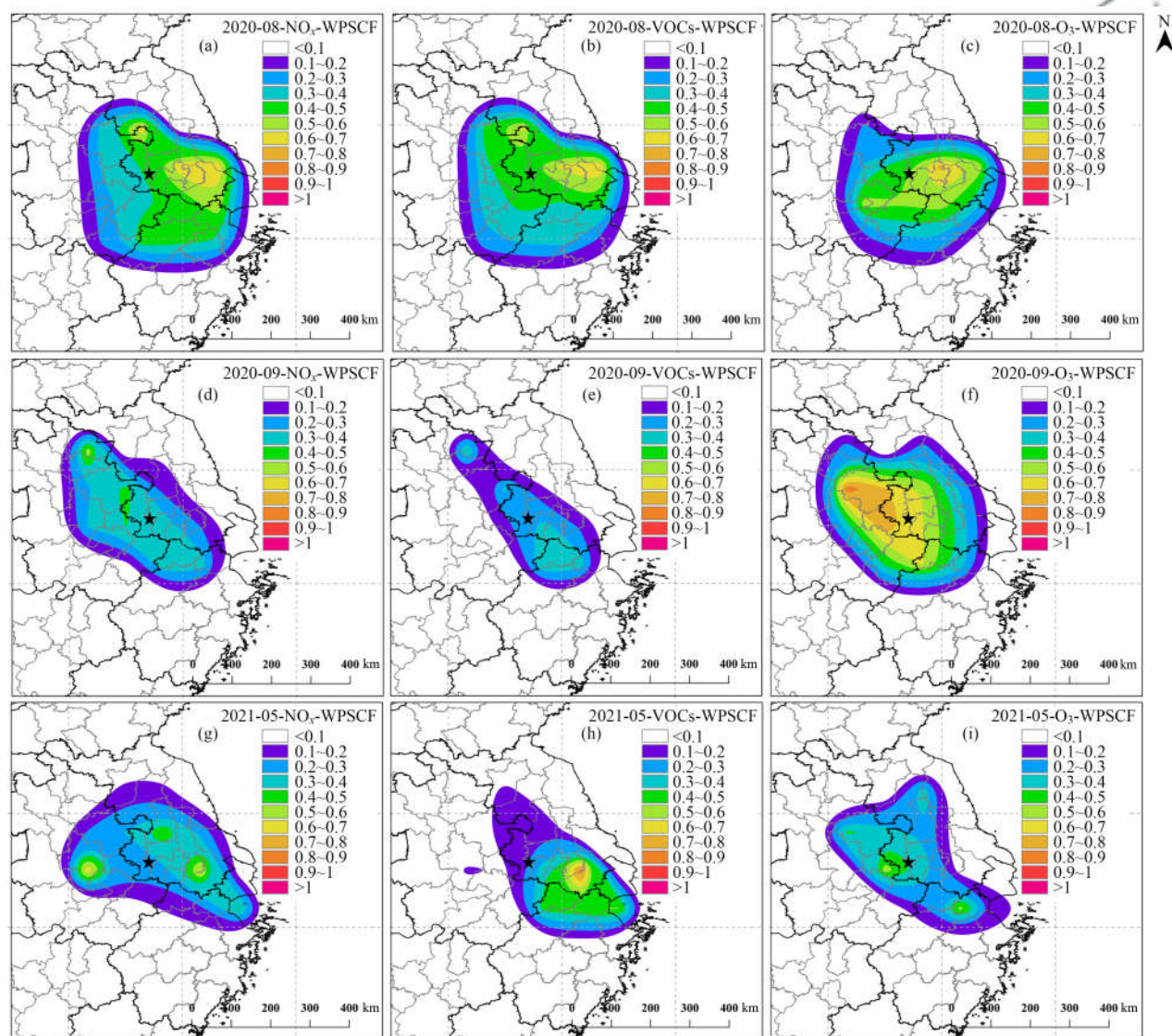


图 7 溧水点 3 次污染过程中 NO_x、VOCs 和 O₃ 的 WPSCF 值空间分布

Fig. 7 Spatial distribution of WPSCF values for NO_x, VOCs, and O₃ during three pollution episodes at the Lishui site

考虑到 PSCF 方法仅反映大气污染物潜在源污染概率的高低,本研究还利用 CWT 方法评估潜

在源对受体点浓度贡献。图 8 展示了 3 次污染过程中溧水点 NO_x、VOCs 和 O₃ 的 WCWT 值空间分

布. 总体而言, 3 次污染过程 NO_x 、VOCs 和 O_3 的 WCWT 高值分布与 WPSCF 较为一致, 但覆盖范围有所扩大. WPSCF 高值和 WCWT 高值大多不在溧水本地, 而是主要分布在站点的上风向地区, 表明溧水点 O_3 及其前体物受到了传输的影响, 也说明在开展 O_3 污染防控时需要进一步强化区域联防

联控. 需要指出的是, 受气象数据空间分辨率所限, 本研究基于 WPSCF 和 WCWT 计算结果所确定的潜在源区难以对应排放源的精准位置. 另外, 这两种基于后向轨迹分析的方法不能定量计算本地生成与区域传输的贡献, 还需借助区域空气质量模式进一步分析.

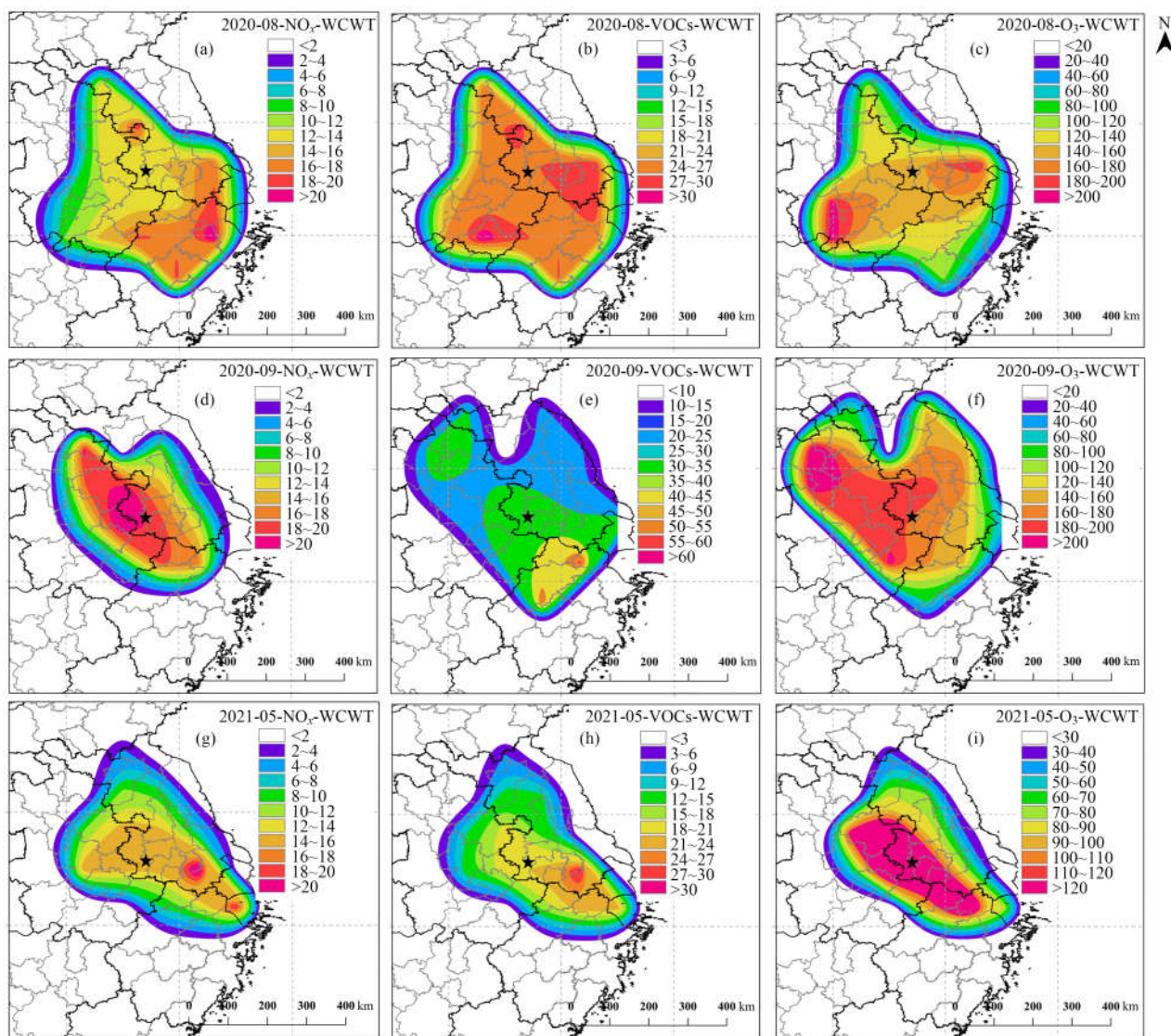


图 8 溧水点 3 次污染过程中 NO_x 、VOCs 和 O_3 的 WCWT 值空间分布

Fig. 8 Spatial distribution of WCWT values for NO_x , VOCs, and O_3 during three pollution episodes at the Lishui site

3 结论

(1) 本研究于 2020 年 7~9 月和 2021 年 4~5 月在南京南部溧水点开展了大气 O_3 、 NO_x 和 VOCs 等污染物的在线观测. 结果表明, 观测期间溧水点 $\rho(\text{DMA-8h } \text{O}_3)$ 范围为 $39.6 \sim 235.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(138.3 \pm 43.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 显著高于城区点同期水平 $[(120.5 \pm 41.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ ($P < 0.001$). 从 $\rho(\text{O}_3\text{-1h})$ 频数分布来看, 溧水点 $\rho(\text{O}_3\text{-1h})$ 的频数分布中心 ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 也显著高于城区点 ($45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 说明溧水点 O_3 污染相对于城区点更为突出.

(2) 利用 OBM 分析了 3 次 O_3 污染过程中 O_3 -VOCs- NO_x 敏感性分析. 过程 I 中各前体物的 RIR 均为正值, 其中 NO_x 的 RIR 值 (0.23) 是 AHC 的 5.75 倍, 此过程 O_3 生成处于 NO_x 控制区; 过程 II 中 NO_x 和 AHC 的 RIR 值 (0.20 和 0.19) 较为接近, 削减 NO_x 或 AHC 均可有效降低 O_3 生成, 此过程 O_3 生成处于协同控制区; 过程 III 中 AHC (0.43)、异戊二烯 (0.11) 和 CO (0.11) 的 RIR 值为正值, NO_x 的 RIR 值为负值 (-0.51), 此过程 O_3 生成处于 VOCs 控制区, 人为源 VOCs 在 O_3 生成中起着更重要的作用. EKMA 曲线的结论与 RIR 分析结果一致.

(3)利用 PSCF 和 CWT 方法分析了 3 次污染过程中 O₃、NO_x 和 VOCs 的潜在源区。O₃ 及其前体物的 WPSCF 和 WCWT 高值分布较为一致,但不同污染过程的 NO_x、VOCs 和 O₃ 和潜在源区位置存在差异。过程 I 中 O₃、NO_x 和 VOCs 的潜在源区主要位于溧水点东部的常州、无锡和苏州等城市;过程 II 和过程 III 中 O₃ 及其前体物的潜在源区则分别位于南京市和安徽省东部区域、南京周边和长三角中东部地区。传输对溧水点 O₃ 及其前体物的影响也证明 O₃ 区域联防联控的必要性。

致谢:本研究的数值计算得到了南京信息工程大学高性能计算中心的支持和帮助。

参考文献:

- [1] 戴海夏, 安静宇, 黄成, 等. 长江三角洲区域大气 PM_{2.5} 和臭氧污染协同控制路径[J]. 科学通报, 2022, **67**(18): 2100-2112.
- Dai H X, An J Y, Huang C, *et al.* Roadmap of coordinated control of PM_{2.5} and ozone in Yangtze River Delta[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, **67**(18): 2100-2112.
- [2] 李红, 彭良, 毕方, 等. 我国 PM_{2.5} 与臭氧污染协同控制策略研究[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- Li H, Peng L, Bi F, *et al.* Strategy of coordinated control of PM_{2.5} and ozone in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1763-1778.
- [3] 江苏省生态环境厅. 2016-2020 年度江苏省生态环境状况公报[EB/OL]. <http://sthjt.jiangsu.gov.cn/col/col83855/index.html>, 2022-06-01.
- [4] 上海市生态环境局. 2016-2020 上海市生态环境状况公报[EB/OL]. <https://sthj.sh.gov.cn/hbzhwypt1143/hbzhwypt1144/index.html>, 2022-06-01.
- [5] 浙江省生态环境厅. 2016-2020 年浙江省生态环境状况公报[EB/OL]. <http://sthjt.zj.gov.cn/col/col1201912/index.html>, 2022-06-01.
- [6] 安徽省生态环境厅. 2016-2020 年安徽省生态环境状况公报[EB/OL]. <https://sthjt.ah.gov.cn/public/column/21691?type=4&catId=32710161&action=list>, 2022-06-01.
- [7] 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.
- [8] 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, 1992.
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry[M]. (2nd ed.) Beijing: Higher Education Press, 1992.
- [9] Lin H T, Wang M, Duan Y S, *et al.* O₃ Sensitivity and contributions of different NMHC sources in O₃ formation at urban and suburban sites in Shanghai[J]. Atmosphere, 2020, **11**(3), doi: 10.3390/atmos11030295.
- [10] Zhang G, Xu H H, Wang H L, *et al.* Exploring the inconsistent variations in atmospheric primary and secondary pollutants during the 2016 G20 summit in Hangzhou, China: implications from observations and models[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(9): 5391-5403.
- [11] 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.
- [12] Fan M Y, Zhang Y L, Lin Y C, *et al.* Source apportionments of atmospheric volatile organic compounds in Nanjing, China during high ozone pollution season[J]. Chemosphere, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128025.
- [13] 张英南, 薛丽坤, 陈天舒, 等. 基于观测的模型(OBM)的发展历程及其在我国大气化学研究中的应用与展望[J]. 环境科学研究, 2022, **35**(3): 621-632.
- Zhang Y N, Xue L K, Chen T S, *et al.* Development history of observation-based model (OBM) and its application and prospect in atmospheric chemistry studies in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(3): 621-632.
- [14] 李细生, 张华, 喻雨知, 等. 长株潭城市群大气污染潜在源区分析及传输通道研究——以株洲市为例[J]. 环境监控与预警, 2022, **14**(1): 19-27.
- Li X S, Zhang H, Yu Y Z, *et al.* Analysis of potential source area of air pollution and study on transmission channel in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan city group during intensive care period: Take Zhuzhou as an example[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2022, **14**(1): 19-27.
- [15] 严宇, 田旭东, 王雪松, 等. 杭州市夏季臭氧污染的气象与传输特征分析[J]. 环境污染与防治, 2021, **43**(2): 182-187, 194.
- Yan Y, Tian X D, Wang X S, *et al.* Meteorological and regional transport characteristics of ozone pollution in summer in Hangzhou[J]. Environmental Pollution & Control, 2021, **43**(2): 182-187, 194.
- [16] 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 等. 2017 年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区[J]. 环境科学, 2021, **42**(1): 88-96.
- Xie F J, Lu X B, Yang F, *et al.* Transport influence and potential sources of ozone pollution for Nanjing during spring and summer in 2017[J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 88-96.
- [17] Zeng J Y, Zhang L Y, Yao C H, *et al.* Relationships between chemical elements of PM_{2.5} and O₃ in Shanghai atmosphere based on the 1-year monitoring observation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, **95**: 49-57.
- [18] Tong L, Zhang J H, Xu H H, *et al.* Contribution of regional transport to surface ozone at an island site of eastern China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2018, **18**(12): 3009-3024.
- [19] 张磊, 金莲姬, 朱彬, 等. 2011 年 6-8 月平流输送对黄山顶污染物浓度的影响[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(6): 969-978.
- Zhang L, Jin L J, Zhu B, *et al.* The influence of advective transport on the concentrations of pollutants at the top of mountain Huangshan from June to August, 2011[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(6): 969-978.
- [20] 何涛, 乔利平, 徐圃青, 等. 常州市臭氧污染传输路径和潜在源区[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 77-83.
- He T, Qiao L P, Xu P Q, *et al.* Study of transport pathways and potential sources of ozone pollution in Changzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 77-83.
- [21] Zhang L H, Wang X Z, Li H, *et al.* Variations in levels and sources of atmospheric VOCs during the continuous haze and non-haze episodes in the urban area of Beijing: a case study in spring of 2019[J]. Atmosphere, 2021, **12**(2), doi: 10.3390/atmos1200196.
- [22] Liu B S, Liang D N, Yang J M, *et al.* Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China[J]. Environmental Pollution, 2016, **218**: 757-769.

- [23] 南京市生态环境局. 2020 年南京市环境状况公报[EB/OL]. http://hbj.nanjing.gov.cn/njshbj/202106/t20210607_2960623.html, 2022-06-01.
- [24] 林文鹏, 郭欣瞳. 中国城市群臭氧时空分布特征分析[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(6): 2481-2494.
Lin W P, Guo X T. Spatial and temporal distribution characteristics of ozone in urban agglomerations in China[J]. China Environmental Science, 2022, **42**(6): 2481-2494.
- [25] 孙睿, 张红, 汪水兵, 等. 长三角区域典型城市臭氧时空分布及其与气象因素相关性研究[J]. 大气与环境光学学报, 2021, **16**(6): 483-494.
Sun R, Zhang H, Wang S B, *et al.* Temporal and spatial distribution of ozone in typical cities of Yangtze River Delta region and its correlation with meteorological factors[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2021, **16**(6): 483-494.
- [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] 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.
- [28] 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.
- [29] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data[J]. Environmental Modelling & Software, 2009, **24**(8): 938-939.
- [30] Wang Y Q. MeteorInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis[J]. Meteorological Applications, 2014, **21**(2): 360-368.
- [31] Dimitriou K, Kassomenos P. Three year study of tropospheric ozone with back trajectories at a metropolitan and a medium scale urban area in Greece[J]. Science of the Total Environment, 2015, **502**: 493-501.
- [32] Vellingiri K, Kim K H, Lim J M, *et al.* Identification of nitrogen dioxide and ozone source regions for an urban area in Korea using back trajectory analysis[J]. Atmospheric Research, 2016, **177**: 212-221.
- [33] 张颖龙, 李莉, 吴伟超, 等. 嘉善前体物与气象因子对臭氧生成的影响及臭氧潜在源区分析[J]. 中国环境监测, 2020, **36**(5): 47-53.
Zhang Y L, Li L, Wu W C, *et al.* Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution and its potential sources in Jiashan[J]. Environmental Monitoring in China, 2020, **36**(5): 47-53.
- [34] 夏佳琦, 陈强, 刘晓, 等. 乌海市臭氧传输特征与潜在源区[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(8): 3012-3020.
Xia J Q, Chen Q, Liu X, *et al.* Transport characteristics and potential source of ozone in Wuhai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(8): 3012-3020.
- [35] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [36] 黎煜满, 李磊, 王浩霖, 等. 粤北山地城市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析——以韶关为例[J]. 环境科学学报, 2022, **42**(2): 258-270.
Li Y M, Li L, Wang H L, *et al.* Analysis of characteristics of surface ozone pollution and meteorological factors in a mountain city of northern Guangdong: a case study in Shaoguan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, **42**(2): 258-270.
- [37] 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 等. 华北地区典型重工业城市夏季近地面 O₃ 污染特征及敏感性[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3085-3094.
Ou S J, Wei W, Wang X Q, *et al.* Pollution characteristics and sensitivity of surface ozone in a typical heavy-industry city of the North China plain in summer[J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3085-3094.
- [38] 刘建, 吴兑, 范绍佳, 等. 前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(3): 813-820.
Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(3): 813-820.
- [39] 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 等. 气象因素和前体物对中国东部 O₃ 浓度分布的影响[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(6): 2273-2282.
Huang X G, Shao T J, Zhao J B, *et al.* Impact of meteorological factors and precursors on spatial distribution of ozone concentration in eastern China[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(6): 2273-2282.
- [40] 伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 等. 不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 160-169.
Wu Y K, Chen W H, Yan F H, *et al.* Nonlinear response relationship between ozone and precursor emissions in the Pearl River Delta region under different transmission channels[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 160-169.
- [41] 王川, 夏士勇, 曹礼明, 等. 深圳西部城区大气 O₃ 污染特征及超标成因[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(4): 1414-1420.
Wang C, Xia S Y, Cao L M, *et al.* Study on the characteristics and the cause of atmospheric O₃ pollution in western urban of Shenzhen[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(4): 1414-1420.
- [42] 夏思佳, 刘倩, 赵秋月. 江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 592-599.
Xia S J, Liu Q, Zhao Q Y. Emission inventory of anthropogenically sourced VOCs and its contribution to ozone formation in Jiangsu Province[J]. Environmental Science, 2018, **39**(2): 592-599.
- [43] 宋晓伟, 郝永佩, 朱晓东. 长三角城市群机动车污染物排放清单建立及特征研究[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(1): 90-101.
Song X W, Hao Y P, Zhu X D. Vehicular emission inventory establishment and characteristics research in the Yangtze River delta urban agglomeration[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(1): 90-101.
- [44] Liang X M, Chen X F, Zhang J N, *et al.* Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China[J]. Atmospheric Environment, 2017, **162**: 115-126.
- [45] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(9): 4105-4120.

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM _{2.5} -O ₃ Pollution in Tianjin from 2013 to 2020	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O ₃ Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O ₃ Pollution During 13 th Five-Year Period in Tianjin	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM _{2.5} and O ₃ to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe ₃ O ₄ /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvio-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weiwei Dry Plateau Region of Shaanxi	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-ying, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)