

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

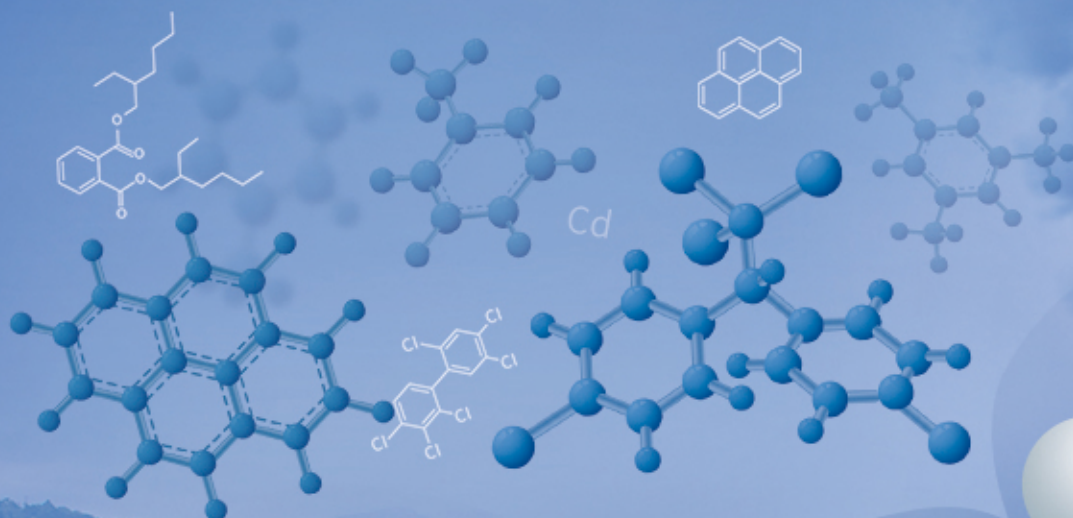
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年10月

第42卷 第10期
Vol.42 No.10

目次

PM _{2.5} 化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用	蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)
汾渭平原 PM _{2.5} 空间分布的地形效应	黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)
华中地区冬季灰霾天气下 PM _{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例	李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)
华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性	黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)
成都市春季 O ₃ 污染特征及关键前体物识别	韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)
基于边界观测的长三角某工业区 O ₃ 来源特征	黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)
廊坊开发区 8~9 月 O ₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析	张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)
广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响	曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)
厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应	徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)
北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖若, 朱晓娟 (4660)
两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响	朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)
燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律	杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)
长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响	王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)
土地利用对太湖入流河道营养盐的影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)
基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征	梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡恒, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)
三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价	任丙南, 耿静 (4717)
升金湖水体优先污染物筛选与风险评价	龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)
天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素	杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)
华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素	张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)
快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)
盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析	王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)
基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度	周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)
硼酸和磷酸对 PMS/Co ²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制	万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 文刚 (4789)
磁性生物炭负载 α-MnO ₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚	李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)
紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制	张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)
铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性	王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)
低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制	李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)
我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价	耿源濂, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)
不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较	杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)
部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳	秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)
同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能	周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)
多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用	赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)
柴达木盆地表土重金属污染与来源分析	陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)
快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险	李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)
广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素	刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)
炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害	邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)
海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险	杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)
环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索	苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)
银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估	张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)
施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响	李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)
我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析	吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)
青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)
松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构	王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)
不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征	南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)
稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应	罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)
铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析	曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)
有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响	周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)
水稻产量、稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对长期大气 CO ₂ 浓度升高的响应	于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)
原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响	闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)
中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素	李宇, 周德成, 闫章美 (5037)
室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展	张万众, 张彭义 (5046)
《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)	

成都市春季 O₃ 污染特征及关键前体物识别

韩丽¹, 陈军辉^{1,2*}, 姜涛¹, 徐晨曦¹, 李英杰¹, 王成辉¹, 王波¹, 钱骏¹, 刘政¹

(1. 四川省生态环境科学研究院, 成都 610041; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 2018 年 4 月在成都市区开展了臭氧(O₃)以及挥发性有机物(VOCs)等污染物的在线监测,搜集了成都市国控站点数据,对 O₃ 污染特征进行分析,利用增量反应活性(RIR)的方法识别了 O₃ 生成的关键前体物。结果表明,成都市 2016~2018 年的 4 月的 O₃ 污染程度逐年加重,O₃ 日变化呈现单峰态;当温度大于 20℃,风速处于 1~1.5 m·s⁻¹,相对湿度小于 65% 时,O₃ 超标率在 4 月会高于 80%;2018 年 4 月,O₃ 超标天的 NO_x 日均浓度是非超标天的 2.3 倍,VOCs 日均浓度是非超标天的 2 倍;人为源 VOCs、CO、天然源 VOCs 和 NO_x 这 4 大类前体物在臭氧超标天对 O₃ 的 RIR 值依次为 2.4、0.87、0.06 和 -2.6,说明 O₃ 处于 VOCs 控制区;从 VOCs 物种来看,间/对-二甲苯、乙烯、反-2-丁烯、丙烯、邻-二甲苯、甲苯、丙酮、异戊二烯、异戊烷和正丁烷等为 O₃ 生成的关键活性 VOCs 物种。

关键词: 臭氧(O₃); 污染特征; 关键前体物; 相对增量反应活性(RIR); 春季; 成都市

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4611-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202012312

Characteristics of O₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring

HAN Li¹, CHEN Jun-hui^{1,2*}, JIANG Tao¹, XU Chen-xi¹, LI Ying-jie¹, WANG Cheng-hui¹, WANG Bo¹, QIAN Jun¹, LIU Zheng¹

(1. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To study the characteristics of O₃ pollution and identify the key precursors for O₃ formation in Chengdu in spring, O₃ concentrations in April between 2016 and 2018 were analyzed, and on-line measurements of O₃ and the precursors (VOCs and NO_x) were also studied at an urban site. The results showed that the O₃ pollution level in April increased year by year, and diurnal variations showed a unimodal distribution. When the ambient temperature was more than 20℃, the wind speed was between 1 and 1.5 m·s⁻¹, and the relative humidity was less than 65%, the probability of O₃ pollution occurring in April was more than 80%. In April 2018, the average concentrations of NO_x and VOCs during O₃ pollution days were 2.3-times and 2-times higher than non-pollution days. Furthermore, an OBM method was used to calculate the RIR values of different ozone precursors. This showed that the RIR values of anthropogenic VOCs, CO, biogenic VOCs, and NO_x for ozone were 2.4, 0.87, 0.06, and -2.6, respectively, indicating that O₃ formation in Chengdu was generally VOC-limited. The RIR values of the VOC species showed that *m/p*-xylene, ethylene, trans-2-butene, propylene, *o*-xylene, toluene, acetone, isoprene, isopentane, and *n*-butane were the key active VOC species of ozone formation.

Key words: ozone(O₃); pollution characteristics; key precursors; relative incremental reactivity(RIR); spring; Chengdu

对流层臭氧(O₃)主要来自于氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)的光化学反应,是最为典型的光化学烟雾污染产物^[1],对人体健康和植物生长有较严重的负面影响^[2~4],对流层 O₃ 还是一种温室气体,对全球和区域变暖有正向贡献作用^[5,6];同时,O₃ 作为大气氧化剂,是大气自由基的重要来源,对大气化学反应影响十分重要^[7]。2013 年以来,我国的空气质量标准要求在不同区域开展 O₃ 监测,近年的监测数据表明,除 PM_{2.5} 之外,O₃ 污染已成为影响空气质量优良率的最重要指标^[8,9]。国内众多学者就 O₃ 污染时空分布特征进行了大量且广泛地研究,获得了不同区域 O₃ 浓度的年际变化、季节变化以及日变化等特征^[10~16]。总体来看,O₃ 污染往往受到地形因素、气象条件、天气系统和前体物光化学反应等多因素的影响,其中年际变化往往与气象和排放相关,季节变化一般与温度、经纬度和地形条件有关,而日变化则主要受到日照和温度的影响^[16~18]。

在开展 O₃ 防控过程中,研究 O₃ 与前体物的关

系是科学开展前体物减排的基础,NMHCs/NO_x 比值、OPE、相对增量反应活性(RIR)和 EKMA 曲线等指标常被用来判断 O₃ 对前体物的敏感性^[18],而 O₃ 生成潜势(OFP)、羟基消耗速率(L_{OH})、等效丙烯浓度(PEC)和相对增量反应活性等方法则可以用来识别影响臭氧生成的关键挥发性有机物物种或排放源,其中 OFP、L_{OH} 和 PEC 等方法利用监测数据乘以固定的系数就可以获得,因此应用较为广泛^[19~23],而 RIR 的方法需要模型模拟,应用相对较少^[24~26]。

成都市地处四川盆地,气象条件特殊,同时还是西部地区的特大城市,机动车保有量仅次于北京,近年来 O₃ 污染呈现上升态势;郝伟华^[27]、Tan^[28]和韩丽等^[29]利用基于观测的模型发现,成都主要处于 VOCs 控制区,Deng^[30]、徐晨曦^[31]和王成辉等^[32]利

收稿日期: 2020-12-31; 修订日期: 2021-03-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0214001); 四川省生态环境厅重点专项项目(“长江驻点研究”课题三)

作者简介: 韩丽(1987~),女,硕士,主要研究方向为挥发性有机与臭氧防控,E-mail:20676746@qq.com

* 通信作者,E-mail:9503062@qq.com

用 OFP 或 L_{OH} 的方法识别了影响成都市 O_3 生成的关键 VOCs 组分,但鲜见采用 RIR 方法对 VOCs 活性组分进行识别的研究.从季节污染特征来看^[33],我国春季 O_3 污染的问题已不容忽视,对于成都市而言,春季 O_3 高值现象十分普遍,然而目前有关春季 O_3 污染特征及与前体物关系的研究十分缺少,相关特征及成因还亟待研究^[34].

综合以上方面,本文将以 4 月为作为典型的春季月份,研究成都市 2016~2018 年该时段的 O_3 的污染特征,利用 RIR 的方法来识别 O_3 生成的关键前体物,以期为成都市的 O_3 防控提供有益参考.

1 材料与方法

1.1 现场监测点位与测量方法

2018 年 4 月 2~30 日,开展了 O_3 、 NO_x 、CO、 $PM_{2.5}$ 和 VOCs 等污染物以及气象参数的观测,因仪器维护,4 月 14~16 日数据缺失.观测地点位于四川省生态环境科学研究院顶楼超站(104.07°E, 30.63°N),距地面约 35 m,位置处于成都市二环路与一环路之间,邻近一条交通主干道,站点周边主要为居民生活区,周边餐饮和商业配套齐全,具有成都市典型的城区特点.

VOCs 浓度由 TH-300B 大气挥发性有机物监测仪监测获得,监测仪器采用超低温在线预浓缩与 GC-MS/FID 联用检测技术.环境大气通过采样系统后,进入浓缩系统,在毛细管捕集柱中被冷冻捕集,然后快速加热解吸,进入分析系统,经色谱柱分离后被 FID(氢火焰检测器)和 MS(质谱检测器)检测,GC-FID 通道检测 C2~C5 碳氢化合物,GC-MS 通道检测 C5~C12 的碳氢化合物、卤代烃(HVOCs)、含氧挥发性有机物(OVOCs)和含氮挥发性有机物(NVOCs).该 VOCs 监测仪器 24 h 自动运行,时间分辨率为 60 min,其中样品采集时间为 5 min,每日共采集分析大气样品 23 个,VOCs 各组分的检出限为 0.02×10^{-9} ~ 0.070×10^{-9} . NO_x 、CO、 O_3 的监测仪器采用的是澳大利亚 Ecotech 公司的 EC9800 气体分析仪, $PM_{2.5}$ 采用美国 Met One 公司的 BAM-1020 型环境颗粒物监测仪,相对湿度、温度、风速和气压等气象因素监测仪器为 DAVIS Vantage Pro2 Plus(美国戴维斯公司),各项参数时间分辨率均为 1 h.

1.2 监测质量保证与质量控制

为加强 VOCs 监测数据的质量保证与控制,维护人员定期更换 CO_2 去除管、氢空一体机使用的硅胶和活性炭等;使用美国林德(Linde)标准气体(TO15、PAMS)和含有 4 种化合物(溴氯甲烷、1,4-

二氟苯、氘代氯苯和 1-溴-4-氟苯)的内标气体进行多点校准,FID 检测器的定量分析采用外标法,MS 定量分析采用内标法,校准设置 5 个浓度梯度,确保各目标化合物校准相关系数在 0.98 以上;每日 00:00 通入 4×10^{-9} 的 PAMS 标气(Linde)进行单点浓度校准,目标物浓度与标准浓度相对标准偏小于 30%;每个样品数据内标保留时间偏差不超过 20 s. EC9800 气体分析仪和 BAM-1020 型环境颗粒物监测仪每天采用自动零点校正仪进行校准.

1.3 历史收集数据来源

收集了成都市城区内 7 个国控站点 2016~2018 年 4 月的 O_3 与 $PM_{2.5}$ 1 h 官方公布的监测数据;同一时段的气温、相对湿度以及风速等气象资料来自于中国气象局发布的地面气象站观测资料.

1.4 研究方法

1.4.1 OBM 模型

基于观测的盒子模型(OBM)是利用实际观测数据作为约束条件来模拟研究大气光化学的一种模型方法^[35].模型输入参数主要包括 VOCs 组分、CO、NO、 NO_2 和 SO_2 等污染物浓度和温度、相对湿度和气压等气象参数,均为小时分辨率,模型采用 CB05 机制,模拟输出和光化学反应相关的参数浓度,有关模型的介绍参见文献[36].

1.4.2 相对增量反应活性(RIR)

通过相对增量反应活性的方法来探究不同的 O_3 生成前体物与 O_3 的敏感性关系.相对增量反应活性是光化学 O_3 生成速率的变化百分比和源效应变化百分比的比值.计算方法见式(1).

$$RIR(x) = \frac{[P_{O_3}(x) - P_{O_3}(x - \Delta x)]/P_{O_3}(x)}{\Delta C(x)/C(x)} \quad (1)$$

式中, $RIR(x)$ 为物种 x 的相对增量反应活性; $P_{O_3}(x)$ 为 07:00~19:00 之间 O_3 生成速率的积分值; x 为一次污染物,如 NO、CO 和 AVOCs(人为源挥发性有机物); $\Delta C(x)$ 为物种 x 的浓度变化量; $P_{O_3}(x - \Delta x)$ 为物种 x 浓度变化 $\Delta C(x)$ 后对应的 P_{O_3} ;为了避免可能的数值计算误差和减少对模式系统的干扰,在模拟过程中对应的 $\Delta C(x)$ 选择为 $C(x)$ 的 10%^[37];每小时的 O_3 生成速率(P_{O_3})通过 OBM 模型模拟输出的各项参数计算获得, P_{O_3} 计算公式见式(2)~(4).

$$P_{O_3} = G(O_3) - D(O_3) \quad (2)$$

$$G(O_3) = k_1[HO_2][NO] + \sum k_{2i}[RO_2]_i[NO] \quad (3)$$

$$D(O_3) = k_3[HO_2][O_3] + k_4[OH][O_3] +$$

$$k_5[\text{O}^1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] + k_6[\text{OH}][\text{NO}_2] + k_7[\text{OLE}][\text{O}_3]$$

(4)

式中, $G(\text{O}_3)$ 为 O_3 的光化学总生成速率, $D(\text{O}_3)$ 为 O_3 光化学反应去除速率, $k_1 \sim k_7$ 为各反应物之间的反应速率, 取值来自于 CB05 机制^[38], 各反应的具体介绍参见文献[37].

1.4.3 臭氧生成潜势 (OFP)

臭氧生成潜势 OFP 代表 VOCs 物种在最佳条件下对 O_3 生成的最大贡献, OFP 的计算可表示如下:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i$$

式中, OFP_i 为某个 VOC 物种 i 的 OFP 值; $[\text{VOC}]_i$ 为该 VOCs 物种的观测浓度; MIR_i 表示最大增量反应活性; MIR 值在不同的地区具有一定的差异, 本文的 MIR 值来自于 Carter 利用烟雾箱实验得到的经验数值^[39]; 最新研究表明, 该 MIR 值的应用可能会低估我国光化学过程中臭氧生成的能力, 在关键 VOCs 物种的判定方面与实际会有一定的差异^[40].

1.4.4 羟基消耗速率 (L_{OH})

VOCs 的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率 (L_{OH}) 表示的是 VOCs 物种的大气浓度与其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数的乘积, 通过 OH 消耗速率可以估算初始过氧自由基 (RO_2) 的生成速率, 进而可以用来评估不同 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献. L_{OH} 计算公式为:

$$L_{\text{OH}_i} = [\text{VOC}]_i \times K_{\text{OH}_i}$$

式中, L_{OH_i} 为某个 VOC 物种 i 的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率, s^{-1} ;

$[\text{VOC}]_i$ 表示物种 i 的大气浓度, $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$; K_{OH_i} 表示物种 i 与大气中 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数, $\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$. 本研究使用的 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率常数 (K_{OH}) 参见文献[41].

2 结果与讨论

2.1 O₃ 总体污染特征

O_3 的污染状况可以通过小时浓度均值、最大小时浓度、日最大 8 h 滑动均值 (O_3 -8h)、日最大 8 h 滑动均值 90 百分位 (O_3 -8h-90th) 以及超标天数等参数进行衡量, 本文对以上各参数进行了统计, 2016~2018 年 4 月的 O_3 污染情况总体见表 1. 结果显示, 2016~2018 年的 4 月的 O_3 污染程度逐年加重, 从小时均值来看, 2016 年和 2017 年污染程度接近, 分别为 $51.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $54.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 2018 年 4 月 O_3 小时均值浓度显著增加为 $74.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 相应的最大 8 h 滑动均值 90 百分位也同比增加了 18.3%. 年际间的 O_3 浓度变化往往与气象、排放等因素相关^[17,42], 根据环保部发布的 2018 年 4 月 74 城市的空气质量报告, 74 城市 O_3 最大 8 h 滑动均值 90 百分位浓度平均为 $174 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 同比上升 11.5%, 其中北京同比上升 53%, 上海同比上升 17.1%, 广州同比上升 8.4%, 相比较而言, 2018 年成都的 O_3 同比变化在 74 城市中相对较高.

表 1 成都市 2016~2018 年 4 月的臭氧污染程度指标分布

Table 1 Ozone pollution in Chengdu in April between 2016 and 2018

时间	小时浓度均值 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	最大小时浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	最大 O_3 -8h 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	O_3 -8h-90 th 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	O_3 -8h 超标次数	小时超标时数 /h	O_3 超标天数 /d
2016 年 4 月	51.7	250	207	128.9	6	4	1
2017 年 4 月	54.7	218	192.6	157.9	15	4	4
2018 年 4 月	74.5	243	209.6	186.7	45	32	10

图 1 显示了 2016~2018 年 4 月 O_3 的 24 h 浓度变化, 该变化与吴锴等^[34] 对成都市 2014~2016 年的春季日变化特征研究结果类似, 总体而言, 成都市 O_3 浓度呈现较典型的单峰态, 受交通早高峰新鲜排放的 NO 影响, 往往 O_3 浓度在 08:00 最低, 随着日间气温增加、光照增强, O_3 浓度在 17:00 达到峰值, 随后 O_3 浓度以消耗为主, 浓度逐渐下降. 温度、湿度以及风速等气象条件对 O_3 浓度影响大, 不同的季节对应的影响也会存在差异^[43,44]. 将温度、风速以及相对湿度区分为不同的数值区间, 获得 2016~2018 年 4 月相应区间范围内的 O_3 小时最大浓度和日最大 8 h 均值以及 O_3 超标率, 结果如图 2 所示; 当温度越高, O_3 浓度越高, 对应的超标率也显著增加, 当温度大于 20°C 时, O_3 超标率为

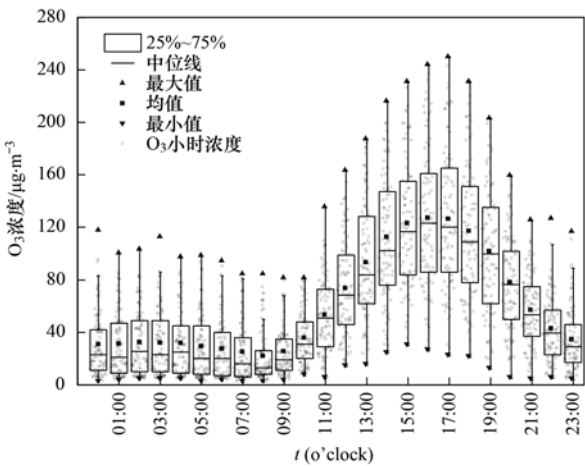


图 1 成都市 2016~2018 年的 4 月 O_3 小时浓度分布

Fig. 1 Diurnal variation of O_3 concentrations in Chengdu in April between 2016 and 2018

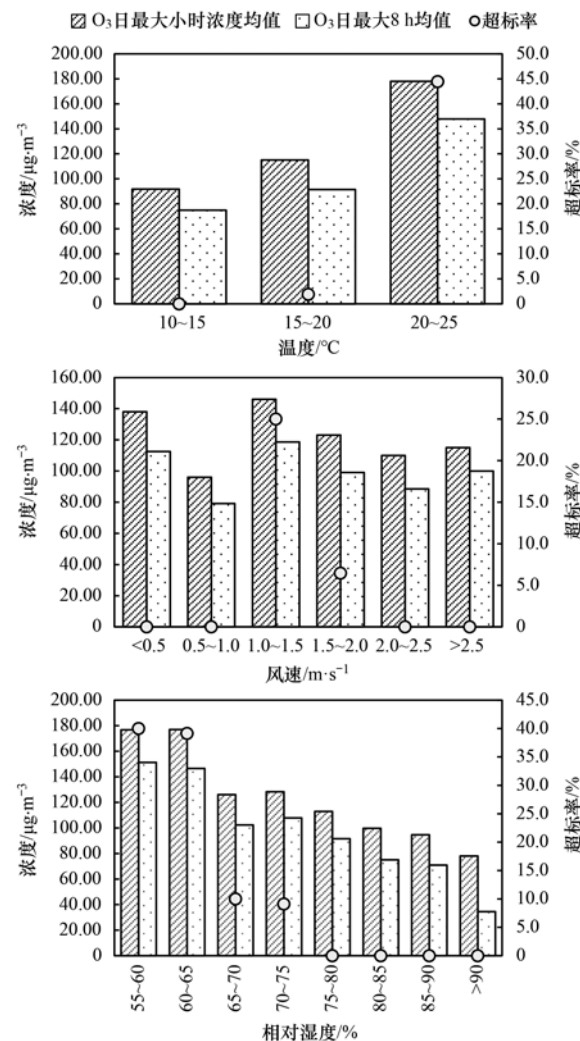


图2 成都市2016~2018年的4月不同气象参数条件下的O₃浓度与超标率

Fig. 2 O₃ exceedance ratios and O₃ concentrations under different meteorological conditions in Chengdu in April between 2016 and 2018

45%左右(4月),而吴锴等^[34]研究成都市的温度在20~25℃时,全年O₃超标率仅为5.5%,超标率数值的差异主要是由于4月和全年的样本数量存在较大差异,并且4月出现20℃以上的天气数量少,因此当预报4月日均温度高于20℃时,应注意对臭氧污染的提前防范;风速不同区间范围的O₃浓度以及超标率差异较大,当风速在1~1.5 m·s⁻¹时对应的超标率相对最高,为25%,其余风速区间内对应的超标率均较低;浓度与超标率同相对湿度变化呈现负相关关系,当相对湿度小于65%时,其对应的O₃超标率显著升高,接近40%.综合来看,对4月而言,当日均温度大于20℃,风速在1~1.5 m·s⁻¹,相对湿度小于65%时,3种气象条件同时发生时,日O₃超标率大于80%.

2.2 成都城区站点O₃污染与相关污染物关系分析

选取2018年4月城区监测站点数据来进一步分析春季O₃污染与O₃前体物的关系.监测期间,各污染物以及气象参数对应的时间序列变化如图3所示,O₃小时浓度平均为66.4 μg·m⁻³,最高浓度为250 μg·m⁻³,根据空气质量评价标准,监测站点在4月的3、4、9、17、18和29日共计6 d出现O₃超标,因站点的局部差异,该站点超标天数少于国控站点对应的超标天数.

表2列出了站点O₃超标天和非超标天相关污染物的浓度均值,超标天NO_x浓度是非超标天的2.3倍,VOCs浓度是非超标天的2倍左右,CO、SO₂和PM_{2.5}浓度是非超标天浓度的1.3~1.5倍,与成都市夏季^[30]和北京夏季^[45]监测的结果相比,成都春季O₃超标天对应的VOCs和NO_x污染物浓度增加幅度更大.

表2 2018年4月监测点位超标天与非超标天下对应的O₃、CO、NO_x、VOCs、SO₂和PM_{2.5}浓度

Table 2 O₃, CO, NO_x, VOCs, SO₂, and PM_{2.5} concentrations in Chengdu during O₃ pollution and non-pollution days in April, 2018

参数	O ₃ /μg·m ⁻³	CO /mg·m ⁻³	VOCs × 10 ⁻⁹	NO _x /μg·m ⁻³	PM _{2.5} /μg·m ⁻³	SO ₂ /μg·m ⁻³
非超标天浓度	59.6	1.1	32.9	57.9	60.6	6.9
超标天浓度	89.4	1.7	61.3	133.1	77.7	9.9
超标天/非超标天比值	1.5	1.5	1.9	2.3	1.3	1.4

监测期间,O₃超标天VOCs平均浓度排名前10的物种依次为乙烷、乙炔、丙酮、乙烯、丙烷、二氯甲烷、正丁烷、甲苯、异戊烷和1,2-二氯乙烷,与非超标天相比,O₃超标天VOCs主要物种没有显著变化,但对应的浓度有所增加,增加为非超标天平均浓度的1.5~2.5倍,其中异戊烷和正丁烷等机动车排放相关污染物增加倍数最大(见图4),建议O₃超标天应着重加强机动车的排放.从小时日变化来看(图5),O₃超标天对应的NO_x、VOCs和CO等污染

物在01:00~12:00间对应的浓度显著高于非超标天,说明夜间和上午时段大量的前体物排放累积可能对日间高浓度O₃有重要贡献,建议在开展O₃防控时,还应注重加强夜间和上午时段O₃前体物的管控.

2.3 超标天O₃生成关键前体物分析

为了更好地探究O₃污染过程对应的关键前体物,利用OBM模式对O₃超标天进行模拟,并选取了4月的3、4、17和18日这4个O₃污染超标天开展

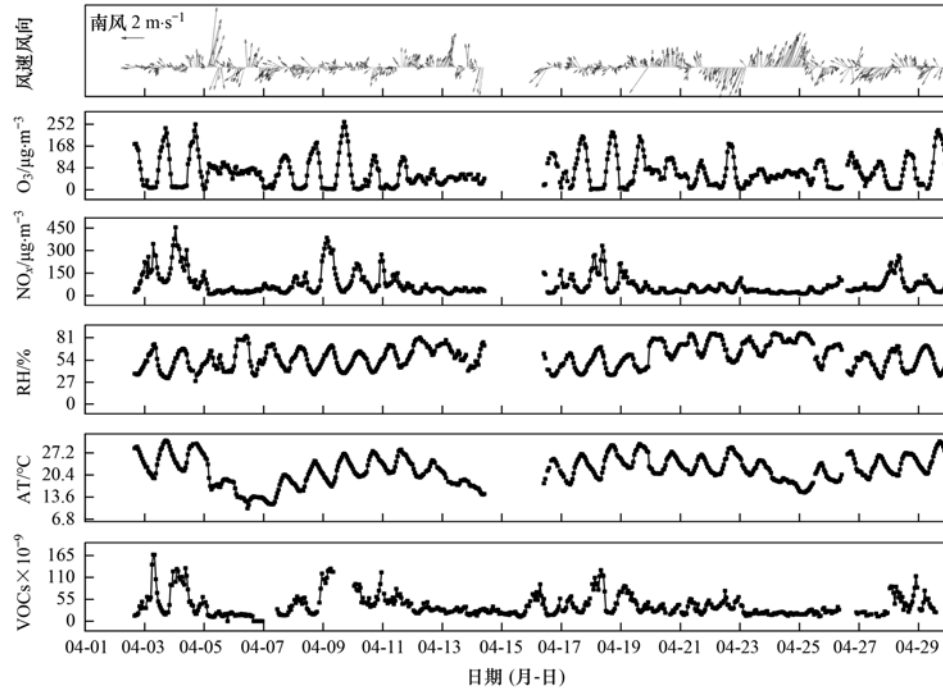


图3 成都市2018年监测期间O₃及相关参数时间序列

Fig. 3 Time series of O₃ and related parameters during measurement in Chengdu, 2018

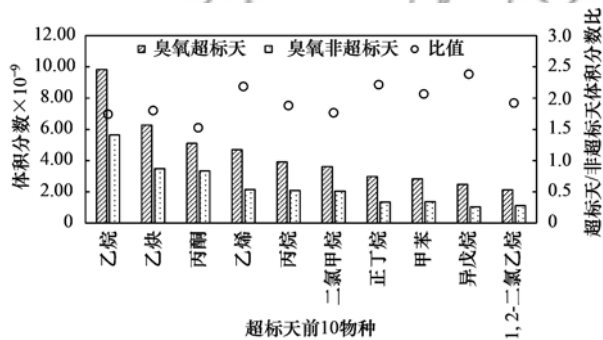


图4 成都市2018年春季(4月)超标天与非超标天下对应的主要VOCs物种的体积分数

Fig. 4 Concentrations of the main VOC species in Chengdu during O₃ pollution and non-pollution days in April, 2018

O₃ 生成前体物的相对增量反应活性研究. 图6 为 OBM 模拟的臭氧浓度与观测浓度对比, OBM 模拟浓度较好地重现了站点的实际 O₃ 监测浓度, 尤其是峰值浓度, 侧面说明超标天可能以本地污染为主, 并且采用该模式开展臭氧生成敏感性分析具有代表性^[45~47]. 06:00~09:00, 模拟浓度高于观测浓度, 可能主要是由于站点周边的交通源排放较多的 NO, 消耗了站点周边的部分 O₃ 浓度, 而盒子模型的模拟结果是边界层的平均浓度, 因此二者之间存在数值差异^[47].

O₃ 前体物一般分为4类, 即 NO_x、CO、人为源 VOCs (AVOCs) 和植物源 VOCs (BVOCs), 对应的观测

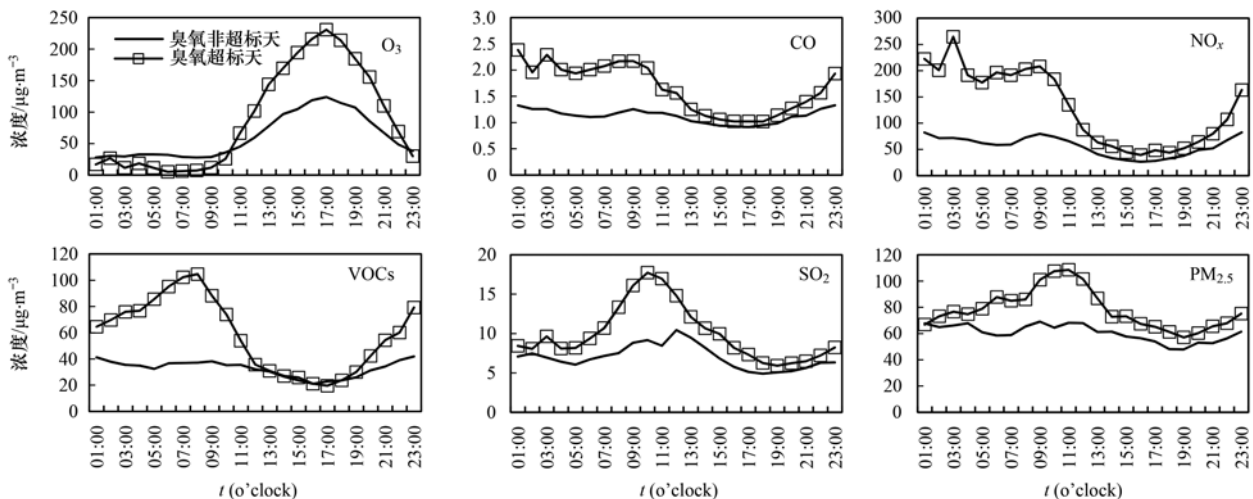


图5 成都市2018年春季(4月)超标天与非超标天下对应的O₃、CO、NO_x、VOCs、SO₂和PM_{2.5}浓度日变化

Fig. 5 Diurnal variation in O₃, CO, NO_x, VOCs, SO₂, and PM_{2.5} concentrations in Chengdu during O₃ pollution and non-pollution days in April, 2018

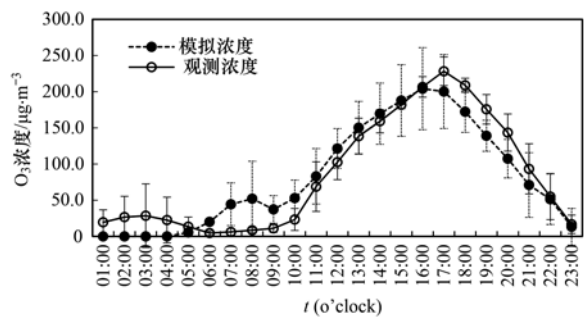


图6 OBM 模拟的超标日 O₃ 浓度和实际观测浓度日变化

Fig. 6 Observed and simulated O₃ diurnal variations in pollution days based on the OBM method

物种为异戊二烯)^[48],分别模拟获得不同日期的 RIR 值. RIR 值为正值时,说明该前体物浓度增加会促进 O₃ 生成,其值越大,表明 O₃ 生成对其越敏感;相反,RIR 为负值表示该前体物对 O₃ 生成起抑制作用^[48].通过模拟计算获得对应的 RIR 值结果见图 7 所示,4 个超标天总体差异较小,O₃ 生成对 AVOCs 最为敏感,其次是 CO 和异戊二烯,而对 NO_x 表现出削减的不利效应,呈现出典型的 VOCs 控制区特点;其中 CO 的 RIR 值较大为 0.87,约为 AVOCs RIR 值的 1/3,而 Tan 等^[28]在成都 9 月开展的臭氧敏感性研究中 CO 的 RIR 值为 0.1 左右,因此推断 CO 在春季臭氧污染过程中的贡献相比于其他季节可能更大,建议开展春季臭氧防控过程中还应注重对 CO 的控制.

2.4 O₃ 生成关键活性 VOCs 物种识别

利用 RIR 方式进一步对以上 4 个臭氧超标天的关键活性 VOCs 物种进行识别,各物种 RIR 值是利用本地化的盒子模型模拟得出,该方法考虑了实际气象条件与其他相关污染物共同作用下对臭氧生成的敏感性,相比于 OFP 值和·OH 消耗速率值等活性物种判断方法,该方法更贴近实际.本研究共计模

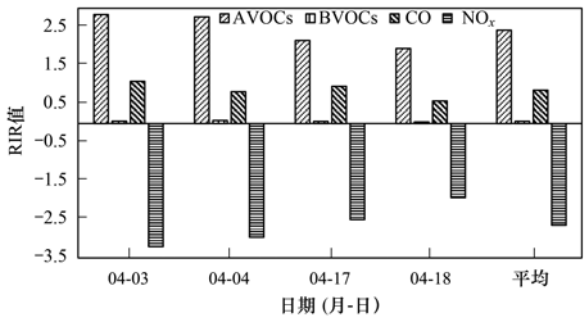


图7 2018 年春季(4 月)成都市典型 O₃ 超标日对应的 RIR 值分布

Fig. 7 RIR values of O₃ precursors in Chengdu during pollution days in April, 2018

拟了 55 种 VOCs 组分,涵盖了 C2 ~ C11 的碳氢化合物以及含氧化合物丙酮和 2-丁酮.表 3 列出了 4 个臭氧超标天各 VOCs 物种的 RIR 值,同时列出了相应物种的平均浓度、OFP 值和·OH 消耗速率值.从各物种的 RIR 值分布来看,观测点位的 O₃ 生成总体对芳香烃和烯烃最为敏感,其中最敏感的物种依次包括:间/对-二甲苯、乙烯、反-2-丁烯、丙烯、邻-二甲苯、甲苯、丙酮、异戊二烯、异戊烷和正丁烷等,大部分物种与文献^[32,50]中成都市 VOCs 活性前 10 物种相同,这些物质主要来自于溶剂使用、机动车和工业排放^[49],建议在春季应加强机动车排放、工业涂装、印刷和建筑装饰类行业挥发性有机物的综合管控.

将不同物种的 RIR 值占比及排名情况与对应的物种浓度、OFP 值以及 L_{OH} 值进行比较(图 8),分析不同方法在识别主要 VOCs 物种方面的差异.从主要物种占比来看,RIR 值排名前 20 的组分占总 RIR 值的 92%,占总浓度的 70%,占总 OFP 值 90%,占总 L_{OH} 值 85%;从主要物种排名情况来看,RIR 值前 20 的活性 VOCs 物种中,其相应的浓度、OFP

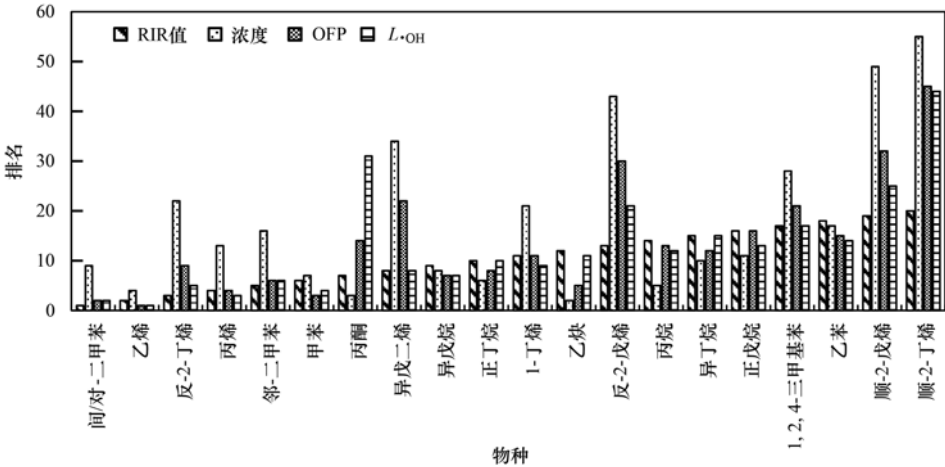


图8 成都市 2018 年春季(4 月)典型超标日关键 VOCs 活性物种的 RIR 值、浓度、OFP 值以及 L_{OH} 值排名

Fig. 8 Rankings of RIR, concentrations, OFP, and L_{OH} values of key VOC active species in Chengdu on typical O₃ pollution days in April, 2018

表 3 成都市 2018 年春季(4 月) O₃ 超标天主要 VOCs 物种的 RIR 值

Table 3 RIR values of the main VOC species in Chengdu during O₃ pollution days in April, 2018

序号	类别	物种名称	RIR 值	体积分数 × 10 ⁻⁹	OFP × 10 ⁻⁹	L _{OH} /s ⁻¹
1	芳香烃	间/对-二甲苯	0.38	1.69	11.40	0.62
2	烯烃	乙烯	0.17	4.54	40.87	1.04
3	烯烃	反-2-丁烯	0.16	0.19	2.87	0.33
4	烯烃	丙烯	0.13	0.79	9.27	0.56
5	芳香烃	邻-二甲苯	0.12	0.50	3.79	0.25
6	芳香烃	甲苯	0.07	2.74	10.97	0.41
7	含氧(氮)	丙酮	0.07	5.13	1.85	0.02
8	烯烃	异戊二烯	0.05	0.07	0.76	0.19
9	烷烃	异戊烷	0.04	2.34	3.39	0.24
10	烷烃	正丁烷	0.04	2.83	3.25	0.18
11	烯烃	1-丁烯	0.03	0.23	2.21	0.19
12	炔烃	乙炔	0.02	6.12	5.82	0.14
13	烯烃	反-2-戊烯	0.02	0.03	0.31	0.05
14	烷烃	丙烷	0.02	3.77	1.85	0.11
15	烷烃	异丁烷	0.02	1.53	1.88	0.09
16	烷烃	正戊烷	0.02	1.04	1.37	0.10
17	芳香烃	1,2,4-三甲基苯	0.02	0.09	0.77	0.08
18	芳香烃	乙苯	0.02	0.49	1.50	0.09
19	烯烃	顺-2-戊烯	0.02	0.02	0.22	0.04
20	烯烃	顺-2-丁烯	0.01	0.005	0.07	0.01
21	芳香烃	3-乙基甲苯	0.01	0.06	0.42	0.02
22	烷烃	乙烷	0.01	9.85	2.76	0.07
23	含氧(氮)	2-丁酮	0.01	0.68	1.01	0.02
24	烷烃	2-甲基戊烷	0.01	0.57	0.85	0.08
25	芳香烃	4-乙基甲苯	0.01	0.04	0.16	0.02
26	烷烃	3-甲基戊烷	0.01	0.43	0.78	0.06
27	芳香烃	2-乙基甲苯	0.01	0.03	0.17	0.01
28	烯烃	1-戊烯	0.01	0.04	0.31	0.04
29	烷烃	环戊烷	0.01	0.38	0.91	0.05
30	烷烃	正己烷	0.01	0.35	0.43	0.05
31	芳香烃	1,2,3-三甲基苯	0.005	0.03	0.34	0.03
32	芳香烃	1,3,5-三甲基苯	0.005	0.04	0.43	0.06
33	烷烃	环己烷	0.004	0.13	0.16	0.02
34	烯烃	1,3-丁二烯	0.004	0.02	0.27	0.04
35	烷烃	甲基环己烷	0.004	0.13	0.22	0.03
36	烷烃	正庚烷	0.003	0.10	0.11	0.02
37	芳香烃	苯	0.003	0.83	0.60	0.03
38	烷烃	2,3-二甲基丁烷	0.003	0.13	0.12	0.02
39	烷烃	辛烷	0.002	0.08	0.08	0.02
40	烷烃	2-甲基己烷	0.002	0.08	0.10	0.01
41	烷烃	甲基环戊烷	0.002	0.15	0.33	0.04
42	芳香烃	1,4-二乙基苯	0.002	0.02	0.08	0.01
43	烷烃	3-甲基己烷	0.002	0.09	0.14	0.01
44	芳香烃	1,3-二乙基苯	0.002	0.01	0.07	0.005
45	烷烃	2,2,4-三甲基戊烷	0.001	0.08	0.09	0.01
46	烷烃	3-甲基庚烷	0.001	0.02	0.03	0.003
47	烷烃	2,2-二甲基丁烷	0.001	0.06	0.07	0.003
48	烷烃	正壬烷	0.001	0.07	0.06	0.02
49	烷烃	正癸烷	0.001	0.04	0.03	0.01
50	烷烃	2,3,4-三甲基戊烷	0.001	0.04	0.04	0.01
51	烷烃	2-甲基庚烷	0.001	0.03	0.03	0.004
52	芳香烃	正丙基苯	0.001	0.03	0.06	0.004
53	烷烃	2,4-二甲基戊烷	0.0003	0.02	0.04	0.003
54	芳香烃	异丙基苯	0.0001	0.02	0.04	0.003
55	烷烃	十一烷	0.0001	0.01	0.01	0.004

值以及 L_{OH} 值排名同样位于前20 的物种个数分别为13、15 和16 个;综合来讲,通过 RIR 的方法判断得出的关键活性组分与 OFP 和 L_{OH} 两种方式获得的结果总体具有较好的一致性,但部分含氧以及烯烃类物种如:丙酮、异戊二烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯和顺-2-丁烯等虽然是 RIR 值排名前20 的物种,但并不在 OFP 或 L_{OH} 这2种方法得出的前20 活性 VOCs 组分中,因此在利用 OFP 或 L_{OH} 的方法识别 O_3 生成的关键活性 VOCs 组分时,可能会低估部分含氧类 VOCs 以及烯烃类 VOCs 物种的活性。

3 结论

(1)成都市2016~2018 年4 月的 O_3 污染程度逐年加重,春季 O_3 问题变得严峻,成都市 O_3 浓度呈现较典型的单峰态,平均08:00 浓度最低,17:00 浓度最高;对4 月而言,当日均温度大于20℃,风速在 $1 \sim 1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,相对湿度小于65% 时,3 种气象条件同时发生时,日 O_3 超标率大于80%。

(2)2018 年4 月,成都城区站点 O_3 超标天对应的各项污染物浓度显著高于非超标天,尤其是01:00~12:00 时段; NO_x 日均浓度是非超标天的2.3 倍,VOCs 日均浓度是非超标天的2 倍。

(3)成都城区站点 O_3 超标天 O_3 生成对人为源 VOCs、CO、天然源 VOCs 和 NO_x 这四大前体物的 RIR 值依次为2.4、0.87、0.06 和-2.6, O_3 生成主要处于 VOCs 控制区,且 NO_x 对 O_3 呈现削减的不利效应;CO 的 RIR 值平均是人为源 VOCs 的1/3,在开展春季臭氧防控过程中应注重对 CO 的控制。

(4)成都城区站点 O_3 生成总体对芳香烃和烯烃最为敏感,间/对-二甲苯、乙烯、反-2-丁烯、丙烯、邻-二甲苯、甲苯、丙酮、异戊二烯、异戊烷和正丁烷等为 O_3 生成的关键活性 VOCs 物种。

参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京:高等教育出版社,2006. 272-273.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. 272-273.
- [2] Health effects of ozone. Critical review discussion papers [J]. JAPCA, 1989, **39**(9): 1185-1194.
- [3] 金明红,黄益宗. 臭氧污染胁迫对农作物生长与产量的影响[J]. 生态环境, 2003, **12**(4): 482-486.
Jin M H, Huang Y Z. Review of crops damaged and yield loss by ozone stress [J]. Ecology and Environment, 2003, **12**(4): 482-486.
- [4] Paoletti E. Impact of ozone on Mediterranean forests: a review [J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(2): 463-474.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2013: the physical science basis: summary for policymakers [EB/OL]. http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_SPM_FINAL.pdf, 2021-01-01.
- [6] Liao H, Shang J J. Regional warming by black carbon and tropospheric ozone: a review of progresses and research challenges in China [J]. Journal of Meteorological Research, 2015, **29**(4): 525-545.
- [7] Jacob D J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2131-2159.
- [8] 中华人民共和国生态环境部. 2017 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201805/P020180531534645032372.pdf>, 2021-01-01.
- [9] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/201905/P020190619587632630618.pdf>, 2021-01-01.
- [10] 曹庭伟,吴锴,康平,等. 成渝城市群臭氧污染特征及影响因素分析[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(4): 1275-1284.
Cao T W, Wu K, Kang P, et al. Study on ozone pollution characteristics and meteorological cause of Chengdu-Chongqing urban agglomeration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(4): 1275-1284.
- [11] 程麟钧,王帅,宫正宇,等. 京津冀区域臭氧污染趋势及时空分布特征[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(1): 14-21.
Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, et al. Pollution trends of ozone and its characteristics of temporal and spatial distribution in Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(1): 14-21.
- [12] 刘芷君,谢小训,谢旻,等. 长江三角洲地区臭氧污染时空分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2016, **32**(3): 445-450.
Liu Z J, Xie X X, Xie M, et al. Spatio-temporal distribution of ozone pollution over Yangtze river delta region [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2016, **32**(3): 445-450.
- [13] 刘希文,徐晓斌,林伟立. 北京及周边地区典型站点近地面 O_3 的变化特征[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(7): 946-953.
Liu X W, Xu X B, Lin W L. Variation characteristics of surface O_3 in Beijing and its surrounding area [J]. China Environmental Science, 2010, **30**(7): 946-953.
- [14] 程麟钧,王帅,宫正宇,等. 2008—2016 年臭氧监测试点城市的臭氧污染特征[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 26-32.
Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, et al. Pollution trends of ozone in ozone monitoring pilot cities from 2008 to 2016 [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 26-32.
- [15] 张倩倩,张兴赢. 基于卫星和地面观测的2013 年以来我国臭氧时空分布及变化特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1132-1142.
Zhang Q Q, Zhang X Y. Ozone spatial-temporal distribution and trend over China since 2013: insight from satellite and surface observation [J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1132-1142.
- [16] 程麟钧,王帅,宫正宇,等. 中国臭氧浓度的时空变化特征及分区[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(11): 4003-4012.
Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, et al. Spatial and seasonal variation and regionalization of ozone concentrations in China [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(11): 4003-4012.
- [17] Fu Y, Liao H, Yang Y. Interannual and decadal changes in tropospheric ozone in China and the associated chemistry-climate interactions: a review [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2019, **36**(9): 975-993.
- [18] 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.
- [19] 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 等. 天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 75-87.
- Luo R X, Liu B S, Liang D N, *et al.* Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin suburbs in summer[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 75-87.
- [20] Li Y D, Yin S S, Yu S J, *et al.* Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126283.
- [21] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [22] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 10-16.
- Wu F K, Wang Y S, An J L, *et al.* Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics period [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 10-16.
- [23] 武蕾丹, 王秀艳, 杨文, 等. 某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 511-516.
- Wu L D, Wang X Y, Yang W, *et al.* Ozone formation potential and priority species of VOCs in an industrial park [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 511-516.
- [24] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. *科学通报*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- 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.
- [25] 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.
- [26] Cheng H R, Guo H, Wang X M, *et al.* Erratum to: 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**(8): 1491-1492.
- [27] 郝伟华, 王文勇, 张迎春, 等. 成都市臭氧生成敏感性分析及控制策略的制定[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(10): 3894-3899.
- Hao W H, Wang W Y, Zhang Y C, *et al.* Analysis of ozone generation sensitivity in Chengdu and establishment of control strategy [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(10): 3894-3899.
- [28] 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.
- [29] 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.
- 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.
- [30] Deng Y Y, Li J, Li Y Q, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds, NO₂, and effects on ozone formation at a site with high ozone level in Chengdu [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **75**: 334-345.
- [31] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(4): 619-626.
- Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu city in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(4): 619-626.
- [32] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- Wang C H, Chen J H, Han L, *et al.* Seasonal pollution characteristics and analysis of the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [33] 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.
- [34] 吴锴, 康平, 王占山, 等. 成都市臭氧污染特征及气象成因研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(11): 4241-4252.
- Wu K, Kang P, Wang Z S, *et al.* Ozone temporal variation and its meteorological factors over Chengdu city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(11): 4241-4252.
- [35] 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.
- [36] Wang Y, Wang H, Guo H, *et al.* Long-term O₃-precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 10919-10935.
- [37] 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.
- [38] Yarwood G, Rao S, Yocke M, *et al.* Updates to the Carbon Bondchemical mechanism: CB05 [R]. Novato, CA: United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2005. 4-20.
- [39] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. Riverside: California Air Resources Board, 2009. 7-339.
- [40] 邱婉怡, 刘禹含, 谭照峰, 等. 基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性[J]. *科学通报*, 2020, **65**(7): 610-621.
- Qiu W Y, Liu Y H, Tan Z F, *et al.* Calculation of maximum incremental reactivity scales based on typical megacities in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, **65**(7): 610-621.
- [41] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic

- compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12): 4605-4638.
- [42] Lou S J, Liao H, Yang Y, *et al.* Simulation of the interannual variations of tropospheric ozone over China: roles of variations in meteorological parameters and anthropogenic emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 839-851.
- [43] 王玫, 郑有飞, 柳艳菊, 等. 京津冀臭氧变化特征及与气象要素的关系[J]. *中国环境科学*, 2019, **39** (7): 2689-2698.
Wang M, Zheng Y F, Liu Y J, *et al.* Characteristics of ozone and its relationship with meteorological factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(7): 2689-2698.
- [44] 赵伟, 高博, 刘明, 等. 气象因素对香港地区臭氧污染的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 55-66.
Zhao W, Gao B, Liu M, *et al.* Impact of meteorological factors on the ozone pollution in Hong Kong [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 55-66.
- [45] 王佳颖, 曾乐薇, 张维昊, 等. 北京市夏季臭氧特征及臭氧污染日成因分析[J]. *地球化学*, 2019, **48**(3): 293-302.
Wang J Y, Zeng L W, Zhang W H, *et al.* Characteristics and causes of summer ozone pollution in Beijing City [J]. *Geochimica*, 2019, **48**(3): 293-302.
- [46] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 502-510.
Zhang Y X, An J L, Wang J X, *et al.* Source analysis of volatile organic compounds in the Nanjing industrial area and evaluation of their contribution to ozone[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 502-510.
- [47] Lam S H M, Saunders S M, Guo H, *et al.* Modelling VOC source impacts on high ozone episode days observed at a mountain summit in Hong Kong under the influence of mountain-valley breezes[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 166-176.
- [48] 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 campaigns [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [49] 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.
- [50] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5316-5324.
Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5316-5324.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvo-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)