

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

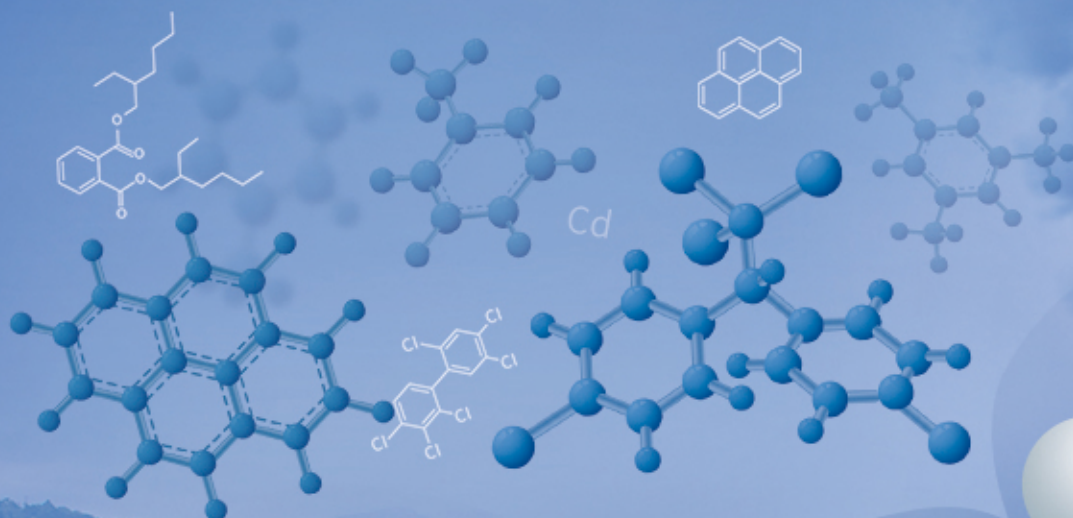
环境科学

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)	

基于边界观测的长三角某工业区 O₃ 来源特征

黄晴^{1,2}, 黄银芝^{1,2}, 张珊³, 金丹³, 高松³, 修光利^{1,2,*}

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海市环境保护化学污染物环境标准与风险管理重点实验室, 上海 200237; 2. 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237; 3. 上海市环境监测中心, 上海 200235)

摘要: 为研究上海某石化工业区臭氧来源特征, 采用在线监测系统对该工业区 O₃ 及其前体物和气象参数展开了为期 3 个月 (2020 年 6 ~ 8 月) 的同步连续观测. 采用 TCEQ (Texas Commission on Environmental Quality) 区域背景臭氧估算法和主成分分析两种方法研究工业区区域背景和本地生成 O₃ 浓度贡献, 并将两种方法进行对比分析. 结果表明: ① 观测期间园区主导风向为东南风和东风, 平均温度为 27.12℃. $\rho(\text{VOCs-36})$ 日均值为 32.05 ~ 240.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃浓度占比最大; $\rho(\text{NO}_x)$ 日均值为 10.15 ~ 47.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho(\text{O}_3)$ 为 31.81 ~ 144.43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. ② TCEQ 法得出的区域背景 O₃ 浓度 [$\rho_R(\text{O}_3)$] 为 32.63 ~ 191.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 本地生成 O₃ 浓度 [$\rho_L(\text{O}_3)$] 为 16.08 ~ 134.25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 区域背景占比 $\omega(\text{TCEQ})$ 为 32.6% ~ 87.7%. 主成分分析计算得出的区域背景 [$\rho_{\text{PCA-R}}(\text{O}_3)$] 为 66.38 ~ 219.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ③ TCEQ 法计算得出的本地生成 O₃ 浓度变化基本能够与该园区内臭氧生成潜势的变化对应, 两种方法具有良好的吻合效果, 经验证结果具有可靠性; ④ 剔除由于站点浓度异常情况带来的计算误差, 观测期间区域背景 O₃ 占比基本处于 75% ~ 95% 范围内. 综上, 园区内 O₃ 浓度组成以区域输送为主, 应重点关注工业区周边城市的 O₃ 污染治理, 落实长三角区域联防联控措施.

关键词: 工业区; O₃ 来源; 主成分分析 (PCA); 区域背景; 本地生成

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4621-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101199

O₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations

HUANG Qing^{1,2}, HUANG Yin-zhi^{1,2}, ZHANG Shan³, JIN Dan³, GAO Song³, XIU Guang-li^{1,2,*}

(1. Shanghai Environmental Protection Key Laboratory on Environmental Standard and Risk Management of Chemical Pollutants, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, Shanghai 200237, China; 3. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: To study the characteristics of ozone sources in a petrochemical industrial park in Shanghai, O₃ and its precursors were synchronously and continuously measured for 3 months (June-August 2020) alongside meteorological parameters using an online monitoring system. The Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ) method and principal component analysis (PCA) were used to study the contribution of regional background and local O₃ concentrations in the industrial zone, the results of which were compared. The results indicated that: ① During the observation period, the dominant wind directions in the park were southeast and east, and the average temperature was 27.12℃. The daily average $\rho(\text{VOCs-36})$, $\rho(\text{NO}_x)$, and $\rho(\text{O}_3)$ was 32.05-240.51, 10.15-47.51, and 31.81-144.43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Alkanes are the most abundant of 36 VOCs; ② The regional background concentrations based on the TCEQ method ranged from 32.63 to 191.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the local concentrations ranged from 16.08 to 134.25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The percentage contribution of the regional background ranged from 32.6% to 87.7%. The PCA analysis showed that the regional background concentrations ranged from 66.3 to 219.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ③ The variations in local O₃ concentrations based on the TCEQ analysis broadly correspond to the variations in ozone formation potential in the park. The two analysis methods were consistent, verifying that the results are reliable; and ④ After eliminating the calculation error caused by the abnormal concentrations recorded at some stations, the proportion of background O₃ in the region was generally within the range 75%-95% during the observation period. Overall, regional transport was the main source of O₃ in the industrial park, and O₃ pollution in the surrounding cities should be the focus of pollution control alongside joint prevention and control measures in the Yangtze River Delta region.

Key words: industrial area; O₃ source; principal component analysis (PCA); regional background; locally generated

臭氧是地球大气中重要的组成成分之一, 是由天然源和人为源排放的 NO_x 和 VOCs, 在光照条件下经过一系列复杂的光化学反应生成的^[1,2]. 作为大气中一种重要的氧化剂, 近地面 O₃ 对人体健康和农作物^[3]等都会产生影响. 臭氧的短期暴露会使人总死亡率、心血管系统疾病和呼吸系统疾病死亡率增加^[4,5], 还会对人类生殖系统造成损害^[6]. 不仅如此, O₃ 还会影响二次气溶胶生成^[7,8], 引发复合污染效应. 自 2013 年大气污染防治计划实施以来, PM_{2.5} 得到了有效的控制, 但 O₃ 浓度依旧呈上升趋势,

以 O₃ 为特征的大气光化学污染依然是我国城市地区面临的重大区域性环境问题.

本地观测到的 O₃ 主要来源于远距离水平输送 (等同于本文的区域背景) 和本地光化学生成. 目前, 已开展的关于 O₃ 区域输送特征的研究, 贾海鹰等^[9]对北京地区 2015 年 8 月进行背景 O₃ 来源特征

收稿日期: 2021-01-22; 修订日期: 2021-03-18

基金项目: 上海市科技创新行动计划项目 (19DZ1205007)

作者简介: 黄晴 (1997 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: y30191191@mail.ecust.edu.cn

* 通信作者, E-mail: xiugl@ecust.edu.cn

研究时发现,河北、山东和河南对 O_3 外来输送贡献率分别为 25%、12% 和 7%。有研究指出,在 O_3 污染峰值时刻, O_3 来源主要是本地光化学生成,区域输送为次要因素,而除了在光化学作用最大的时段,周边区域对北京 O_3 浓度的贡献更明显^[10]。天津的 O_3 区域性污染同样明显,本地臭氧来源贡献率仅占 8%~20%^[11]。Shu 等^[12]使用 CMAx 模型研究发现,上海 O_3 污染以华东地区之外的超区域运输为主(30.3%~63%)。除此之外,在杭州^[13]、青岛^[14]和武夷山^[15]等地都有类似的研究,以上都说明了区域输送对 O_3 浓度的贡献。而对于城市乃至工业区来说,本地生成的贡献亦不可小觑。徐家洛等^[16]对杭州湾北岸石化区的 O_3 重污染时段研究发现,工业区臭氧生成受 VOCs 控制,芳香烃和烯/炔烃是 O_3 生成的关键物种。对南京工业区研究表明,交通排放和工业排放的 VOCs 对 O_3 形成的贡献最大^[17,18]。

以往关于区域输送的研究多是从模型入手,这方便了人们探究 O_3 来源的机制,但不可避免也会存在模拟误差的缺陷,而工业区的研究多局限于 O_3 的本地生成特征。本文将基于在线观测数据,以长三角某石化工业区为例,了解区域背景与本地生成对于 O_3

浓度的相对贡献,有助于进一步制定前体物的减排措施,以期长三角地区区域联防联控提供有效建议。

1 材料与方法

1.1 观测点与时间

观测点位于上海市西南部某石油化工园区内、边界和周边附近处,共设置 A、B 和 C 等 9 个监测点位,监测点分布如图 1 所示。该工业园区是以石油化工为基础的国家级经济技术开发区,具有每年千万吨的综合加工原油能力和近百万吨的乙烯生产能力,主要产品包括石油、化工、合成树脂和合成纤维这 4 个大类。北部是精细化工园区,南边为大型石油炼化基地。其中, B 和 C 站点附近有多座聚烯烃联合装置,是园区内乙烯和丙烯污染物的主要来源。园区西侧紧邻浙江嘉兴市,南部为杭州湾,东侧和北侧是居民住宅区,东北方向相距 15 km 处为另一化工区。本研究在观测点对 O_3 和 VOCs 等污染因子开展为期 3 个月(2020 年 6~8 月)的连续观测。其中共测得 36 种 VOCs,包括 12 种烷烃、7 种烯炔烃、11 种芳香烃和 6 种卤代烃,具体物种参见表 1。气象参数进行同步观测,时间分辨率为 1 h。

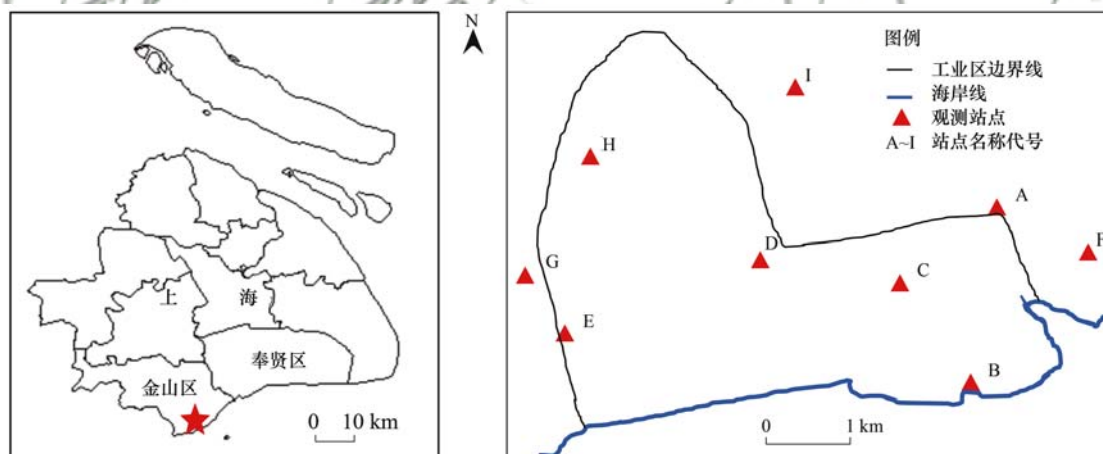


图 1 观测点位示意

Fig. 1 Observation sites in this measurement

表 1 VOCs 物种组分

Table 1 VOCs species components

序号	组分	物种
1	烷烃(12 种)	乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷和 2-甲基戊烷 + 2,3-二甲基丁烷
2	烯炔烃(7 种)	乙烯、丙烯、乙炔、异戊二烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯和 1,3-丁二烯
3	芳烃(11 种)	苯、甲苯、乙苯、间、对-二甲苯、苯乙烯、邻-二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯和 1,2,3-三甲苯
4	卤代烃(6 种)	二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、四氯乙烯、三氯乙烯和 1,2,4-三氯苯

1.2 观测仪器

VOCs 采用气相色谱-氢火焰离子检测器(GC-FID)进行测试,采样时间为 30 min。为确保数据准确性,每天需检查网络连接情况和仪器设备完整性,

每两周开展一次通标检查,以确定各组分浓度偏差,并开展 VOCs 空白检查,每个目标化合物空白响应小于 0.3×10^{-9} ,所有目标化合物空白总响应小于 3×10^{-9} 。 O_3 由 ThermoFisher Model 49i O_3 分析仪测

得. 监测设备具体信息见表 2.

1.3 分析方法

1.3.1 臭氧生成潜势 (OFP)

人们常用 VOCs 臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 来表达 VOCs 各物种对 O₃ 生成的贡献^[19]. MIR 取自 Carter 研究中心的修正值^[20]. 计算

公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOCs}]_i \quad (1)$$

式中, $[\text{VOCs}]_i$ 表示实际观测中某 VOCs 物种的大气环境浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{MIR}]_i$ (max incremental reactivities, 最大增量反应活性) 表示某 VOCs 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数.

表 2 站点监测设备信息

Table 2 Monitoring equipment information at each monitoring station

站点	监测设备名称			设备品牌型号		
	VOCs	NO _x	气象	VOCs	NO _x	气象
A、C、D 和 E	VOCs 分析仪	NH ₃ /NO _x 分析仪	气象监测仪	GC955-815	M201E	LUFFT WS500-UMB
B	VOCs 分析仪	NH ₃ 分析仪	/	PerkinElmer GC580	Thermo fisher 17i	/
F	VOCs 分析仪	NO _x 分析仪	/	Synspec GC955-615/815	Thermo fisher 42i	/
G	VOCs 分析仪	NH ₃ /NO _x 分析仪	/	GC3000-315L	Thermo fisher 17i	/
H	VOCs 分析仪	NH ₃ /NO _x 分析仪	/	Synspec GC955-615/815	API-M501/M201	/
I	VOCs 分析仪	NO/NO ₂ /NO _x 分析仪	/	Synspec GC955-615/815	API-/M200E	/

1.3.2 气流轨迹反演模式 (HYSPLIT)

混合单粒子拉格朗日综合轨迹模式 (hybrid single particle Lagrangian integrated trajectory model, HYSPLIT) 可用来追踪气团的运动轨迹. HYSPLIT-4 模型由美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 的空气资源实验室和澳大利亚气象局联合研发, 用于计算和分析大气污染物的输送和扩散轨迹. 该模型把全球 $1^\circ \times 1^\circ$ 数据差值到正方形投影的地图数据上, 具有处理多种气象要素输入场、多种物理过程和不同类型污染物排放源功能的较为完整的输送、扩散和沉降模式, 在各个地区的多种污染物研究过程中有着广泛的应用^[11,21]. 本文使用 HYSPLIT 网页版 (<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), 气象参数选择 GDAS (1 degree), 模拟地点为 A 站点 (北纬 30.72° , 东经 121.52°), 模拟形式选择后向轨迹, 模拟高度为 100 m, 模拟时间为 48 h, 每 6 h 开始新轨迹. 此外, 需要注意的是, GDAS 资料为 UTC 时间, 如果要模拟北京时间 4 月 27 日 00:00, 模式使用的起始时间应为 4 月 26 日 16:00.

1.3.3 TCEQ 区域背景臭氧估算法

TCEQ 区域背景 O₃ 估算法是美国得克萨斯州环境质量委员会 (Texas Commission on Environment Quality, TCEQ) 基于大数据统计分析理念提出的区域 O₃ 估算方法, 并用这种方法计算了休斯顿-加尔维斯顿地区 1998 ~ 2003 年平均背景 O₃ 和本地 O₃^[22,23]. 休斯顿位于美国得克萨斯州中南部, 其临海位置与本研究化工区地理位置相似, 缩小研究尺度能避免大气环流的干扰.

该方法是计算区域中每个站点的日最大 8 h 滑动平均臭氧浓度 (daily maximum 8-h average O₃, DMA8-O₃), 将所有站点的最低 DMA8-O₃ 视作区域

背景 O₃, 最高 DMA8-O₃ 则额外包含了由本地光化学反应主导生成的 O₃ 浓度, 站点间最高值与最低值之差即为本地生成 O₃ 浓度, 如式 (2) 和式 (3) 所示, 并可以计算区域背景对 O₃ 浓度的贡献 [式 (4)].

$$\rho_L(\text{O}_3) = \rho_{\max}(\text{DMA8-O}_3) - \rho_{\min}(\text{DMA8-O}_3) \quad (2)$$

$$\rho_R(\text{O}_3) = \rho_{\min}(\text{DMA8-O}_3) \quad (3)$$

$$\omega(\text{TCEQ}) = \frac{\rho_{\min}(\text{DMA8-O}_3)}{\rho_{\max}(\text{DMA8-O}_3)} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $\rho_L(\text{O}_3)$ 表示本地生成 O₃ 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_R(\text{O}_3)$ 表示区域背景 O₃ 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_{\max}(\text{DMA8-O}_3)$ 表示各站点中 $\rho(\text{DMA8-O}_3)$ 最大值, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_{\min}(\text{DMA8-O}_3)$ 表示各站点中 $\rho(\text{DMA8-O}_3)$ 最小值, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\omega(\text{TCEQ})$ 表示基于 TCEQ 法计算的背景贡献 (%).

选择日滑动平均最大值进行计算, 一是为了消除动态观测过程中数据的随机起伏, 二是 O₃ 浓度日最大值一般出现在本地生成水平最高的午后.

1.3.4 主成分分析

主成分分析 (principal component analysis, PCA) 是将原来多个相关性好信息重复的变量正交变换为少数线性无关的综合变量的一种多元统计方法. 一般来说, 用于分析的原始数据变量之间的相关系数应大于 0.3, 否则会使信息浓缩效果减弱^[24]. 在本研究中, 任何一个站点都受到了区域性输入气团的影响, 区域背景 O₃ 是每个站点 O₃ 浓度中共同的“主成分”. 用 PCA 对 O₃ 浓度矩阵进行分析时, 将该区域以站点形式表现的 O₃ 浓度水平变换为数量更少的综合指标, 这样可以将区域背景 O₃ 作为一个因子提取出来.

由于 PCA 是线性变化, 如果保留所有主成分, 那么原始数据资料 x 可以从 PCA 的分析结果中恢

复^[25]. 并且可以通过将主成分方差贡献 f_i 与每日主成分振幅 α_i 的乘积相加来还原每日园区 O_3 浓度平均值^[26],如式(5)所示. 由于推导过程繁琐,在这里不再赘述.

$$\rho_{AVE}(O_3) = \bar{\rho}(O_3) + \sigma[\rho(O_3)] \sum_{i=1}^{N=9} f_i \alpha_i \quad (i = 1, 2, \dots, 9) \quad (5)$$

$$\alpha_i = \frac{s_i}{\sqrt{\lambda_i}} \quad (i = 1, 2, \dots, 9) \quad (6)$$

式中, $\rho_{AVE}(O_3)$ 表示参与PCA分析的每日园区 O_3 浓度平均值, $\mu g \cdot m^{-3}$; $\bar{\rho}(O_3)$ 表示所有参与PCA分析的 O_3 浓度平均值, $\mu g \cdot m^{-3}$; $\sigma[\rho(O_3)]$ 表示所有参与分析的 O_3 浓度数据标准差; f_i 表示主成分方差贡献; α_i 表示主成分振幅; s_i 表示主成分得分; λ_i 表示主成分特征值.

本研究使用Origin 2018版软件进行主成分分析计算,分析对象为每日各站点 O_3 最大8h滑动平均浓度 $[\rho(DMA8-O_3)]$,分析矩阵为相关矩阵.

1.3.5 区域背景贡献

每日 O_3 水平可分为背景 O_3 和本地生成两部分,那么,可以根据TCEQ法和PCA法的综合结果计算区域背景 O_3 贡献 ω ,如式(7)所示:

$$\omega = \frac{\rho_{PCA-R}(O_3)}{\rho_{max}(DMA8-O_3)} \times 100\% \quad (7)$$

式中, $\rho_{PCA-R}(O_3)$ 表示由主成分分析法计算出的区域背景 O_3 浓度, $\mu g \cdot m^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 气象与污染特征

观测期间受亚热带季风气候控制,如图2所示,园区主导风向为东风和东南风;小时风速在 $0 \sim 5 m \cdot s^{-1}$ 范围内,平均风速为 $2.67 m \cdot s^{-1}$. 小时气温在 $16.9 \sim 38.6^\circ C$ 范围内,其中8月平均温度最高,平均日气温高达 $32.1^\circ C$,平均相对湿度为88.69%,略低于6月(96.33%)和7月(94.77%).

在观测的81d中,有42d存在至少一个站点 O_3 浓度超标[环境空气质量标准(GB 3095-2012)日最大8h滑动均值二级标准限值($160 \mu g \cdot m^{-3}$)],该园区内 O_3 浓度合格率仅为48.1%. 园区 $\rho(MAD8-O_3)$ 最大值出现在A站点,时间为8月5日,为 $334.88 \mu g \cdot m^{-3}$,超过国家二级标准限值109.3%.

观测期间 $\rho(VOCs-36)$ 日均值范围为 $32.05 \sim 240.51 \mu g \cdot m^{-3}$,6月3日 $\rho(VOCs-36)$ 最高,达 $240.51 \mu g \cdot m^{-3}$;各组分中,浓度最高的是烷烃,占 $\rho(VOCs-36)$ 的51.3%,其次为烯/炔烃(22.4%)和

芳香烃(16.7%),卤代烃最少,占比仅为9.7%. $\rho(NO_x)$ 为 $10.15 \sim 47.51 \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(O_3)$ 为 $31.81 \sim 144.43 \mu g \cdot m^{-3}$. 区域输送贡献增大时会使 $\rho(O_3)$ 升高,如6月6~8日, $\rho(VOCs-36)$ 和 $\rho(NO_x)$ 均处于较低水平,但 $\rho(O_3)$ 较高,在本地生成不利的环境下,高浓度的 O_3 可能来源于区域输送,这与图4中该时段 $\omega(TCEQ)$ 的变化一致. O_3 浓度还会受到温度和相对湿度的影响,如7月12日 $\rho(O_3)$ 日均值较高,而当日17:00温度达到 $34.48^\circ C$,推测较高的温度可能加剧了光化学反应;7月6日 $\rho(O_3)$ 日均值较低,而当天平均相对湿度达99.67%,不利于 O_3 的生成. 风速的变化可以形成不同的扩散条件,如7月29日至8月5日, $\rho(O_3)$ 、 $\rho(VOCs-36)$ 和 $\rho(NO_x)$ 均处于较低水平,而该时段风速明显高于其他时段,约为 $3 \sim 5 m \cdot s^{-1}$,可能形成了有利的扩散条件,使污染物浓度降低.

图3显示了各个站点的 $\rho(O_3)$ 和 $\rho(NO_x)$ 分布. 其中A点 $\rho(O_3)$ 最高,为 $106.71 \mu g \cdot m^{-3}$,其次为B和D站点,G站点最低, O_3 浓度分布呈现“东南高-西北低”的园区分布. 与之相反的是, $\rho(NO_x)$ 在G、H和I站点较高,东南边界方向的B和F站点最低,呈现“西北高-东南低”的分布特征,原因可能为 NO_x 的增加强化了NO的滴定效应,这也与Li等^[27]的研究显示 O_3 与 NO_x 呈负相关性一致.

2.2 TCEQ法计算结果

在使用TCEQ法进行计算时,剔除6月15~17日和7月14~22日的某些站点时段明显异常的低值,尽管其浓度最低,但不能视为区域背景,因为有可能受到了当地排放(如 NO_x)的影响^[28]. 计算得出每日的区域背景与本地生成及其占比情况,如图4所示. 在整个观测期间, $\rho_R(O_3)$ 为 $32.63 \sim 191.13 \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho_L(O_3)$ 为 $16.08 \sim 258.63 \mu g \cdot m^{-3}$, $\omega(TCEQ)$ 为22.8%~87.7%. 由图4可见, $\omega(TCEQ)$ 基本处于50%~90%范围内,个别时段 $\omega(TCEQ)$ 较小,本地生成 O_3 浓度比重较大,且均出现于8月,这需要结合其他手段进一步分析原因.

2.3 PCA计算结果

图5为各站点 $\rho(O_3)$ 相关系数矩阵[各站点间均显著相关($P < 0.01$)],可以看出,各站点浓度之间具有较好的相关性,相关系数均大于0.45. 其中,B、F、H和I这4个站之间相关性较强,约为0.8~0.9,A和E两站与其他站的相关系数较弱,说明这两站与其他站点 O_3 浓度变化有所差异, O_3 来源异于其他站点.

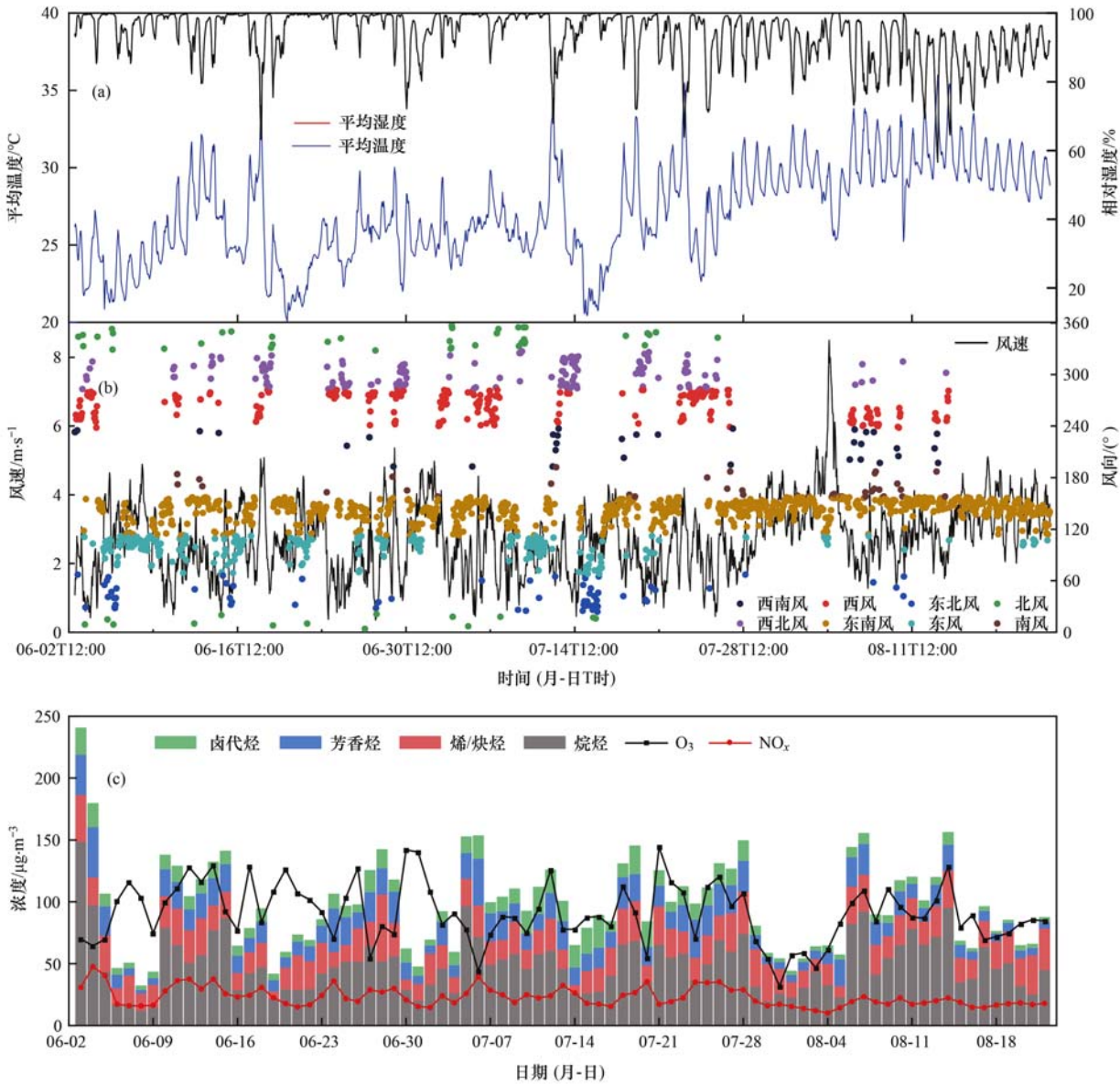


图2 气象参数和污染物浓度时间序列

Fig. 2 Time series of meteorological parameters and pollutant concentrations

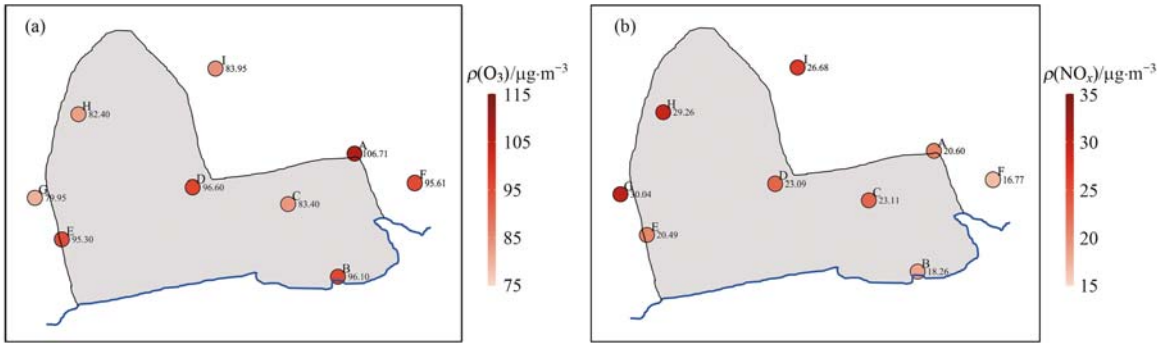


图3 $\rho(\text{O}_3)$ 和 $\rho(\text{NO}_x)$ 的站位分布

Fig. 3 Site distribution of $\rho(\text{O}_3)$ and $\rho(\text{NO}_x)$

将观测期间每日各个站点的 O₃ 最大 8 h 滑动平均浓度 [$\rho(\text{DMA8-O}_3)$, 共 81 组] 进行 PCA 分析并进行进一步计算和汇总后发现, 第一主成分 (PC1)

解释了数据中近 78% 的方差, 第二主成分和第三主成分分别解释了 7.4% 和 5.2% 的方差. 而本研究使用 PCA 的主要目的为分离背景 O₃ 浓度, 结合选取

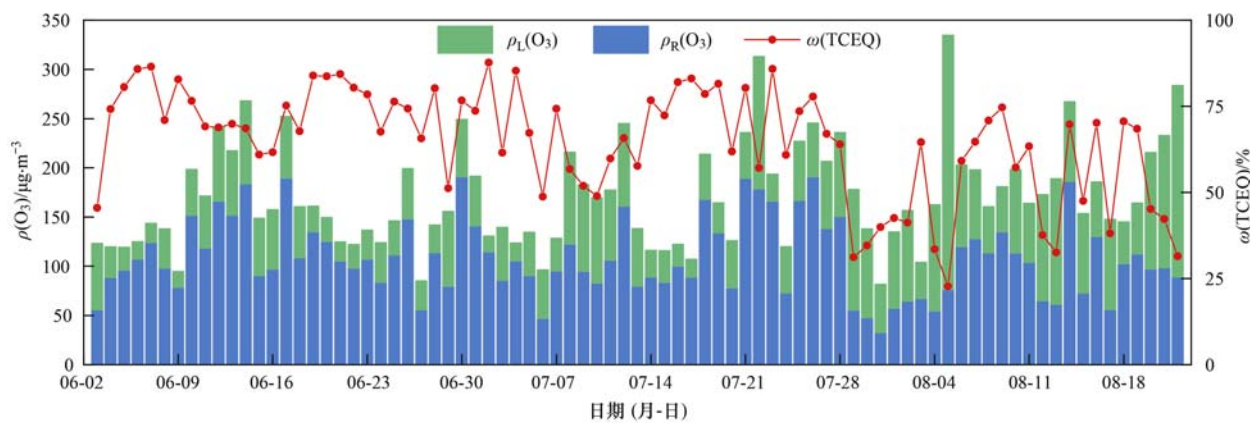


图4 $\rho_R(\text{O}_3)$ 、 $\rho_L(\text{O}_3)$ 和 $\omega(\text{TCEQ})$ 时间序列

Fig. 4 Time series of $\rho_R(\text{O}_3)$, $\rho_L(\text{O}_3)$, and $\omega(\text{TCEQ})$

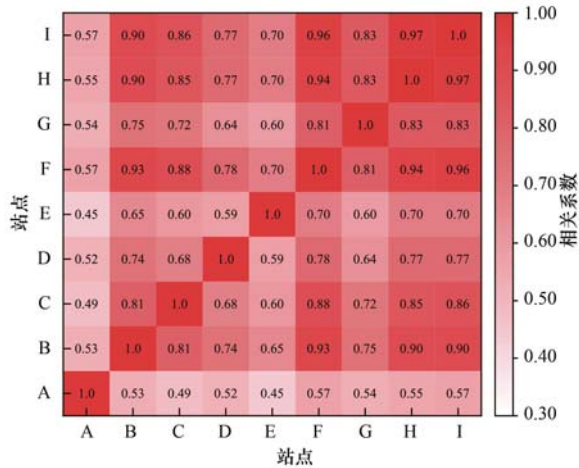


图5 各站点 $\rho(\text{O}_3)$ 相关系数矩阵

Fig. 5 Coefficient matrix of $\rho(\text{O}_3)$ at each station

累计贡献率达85%的前 m 个主成分的一般规则,故选取第一主成分和第二主成分进行分析.

图6绘制了PC1和PC2的载荷系数,这些系数范围从-1~1,代表了每个站点所有81 d对收集到的观测值的平均贡献.如图6(a)所示,各站点对应于第一主成分(PC1)的载荷系数均在0.25~0.4之间,PC1解释了数据78%的方差.这种几乎均匀一

致的空间格局表明,PC1与区域背景 O_3 浓度相关^[26].因此,可以用式(5)的第一项计算出区域背景 O_3 ,如式(8)所示,计算出的 $\rho_{\text{PCA-R}}(\text{O}_3)$ 范围为66.38~219.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\rho_{\text{PCA-R}}(\text{O}_3) = \bar{\rho}(\text{O}_3) + \sigma[\rho(\text{O}_3)] f_1 \alpha_1 \quad (8)$$

另外,尽管各站点系数相近,但园区外围站点比内部站点PC1系数略高,说明外围站点浓度更多地反映了背景臭氧浓度变化的影响.

与PC1不同的是,PC2具有明显的空间差异,这些系数代表了某些站点的 O_3 增加和其他站点的 O_3 减少.其中以A和C站的增减最明显.PC2的特征是园区中部为正系数,南部和北部为负系数,这种空间分布特征结合A和C站的系数数值特征,PC2可能与气象辐合有关.

为探究A站和C站浓度变化“特立独行”的原因,将 β 定义为A站和C站 O_3 浓度差异百分比[式(9)].由图7可以看出, $\rho_A(\text{O}_3)$ 和 $\rho_C(\text{O}_3)$ 在多数情况下差异较小,具有较大差异的时段与PC2得分升高时段吻合较好,而 $\rho_C(\text{O}_3)$ 与其他站点相关性良好,说明PC2代表了 $\rho_A(\text{O}_3)$ 异常升高情况,这也是A站与其他站点相关性较差的

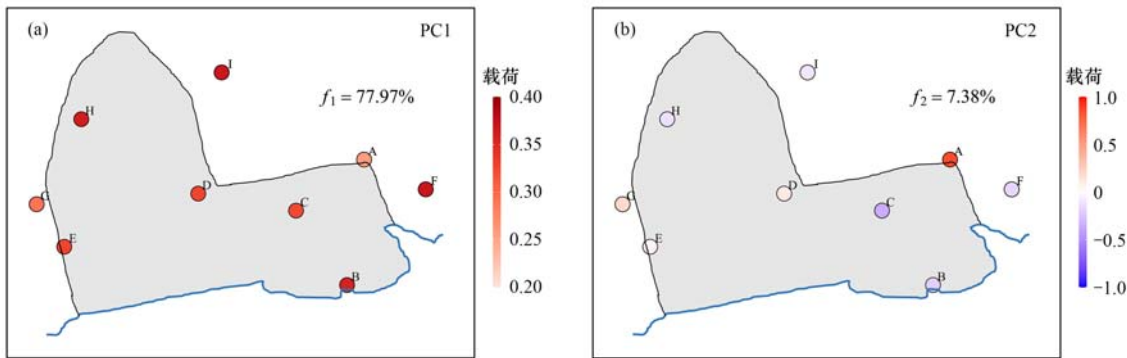


图6 PC1和PC2的载荷系数分布

Fig. 6 Coefficient distribution of PC1 and PC2

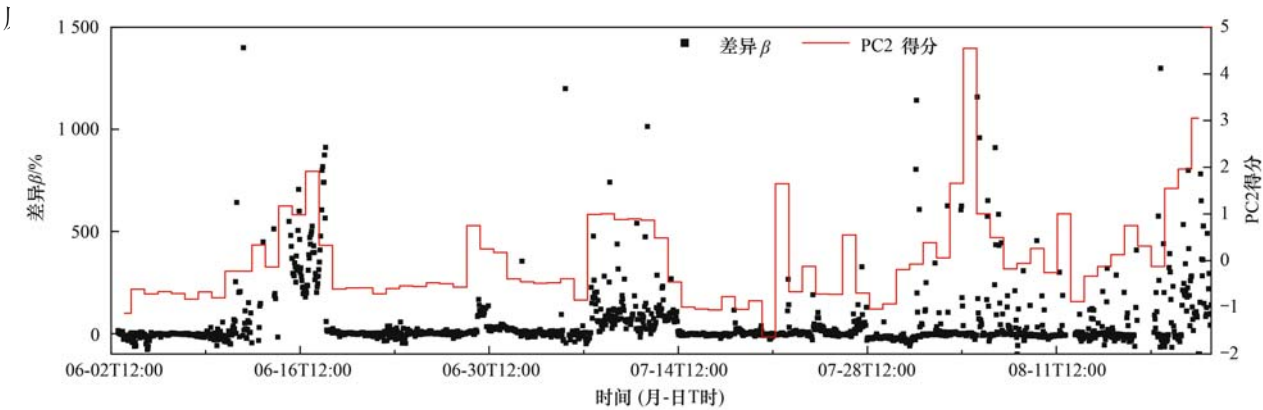


图7 A 和 C 两站差异 β 与 PC2 得分时间序列

Fig. 7 Time series of the PC2 score and β between station A and C

$$\beta = \frac{\rho_A(O_3) - \rho_C(O_3)}{\rho_C(O_3)} \times 100\% \quad (9)$$

式中, $\rho_A(O_3)$ 表示 A 站 O₃ 测量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_C(O_3)$ 表示 C 站 O₃ 测量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

将 $\beta > 40\%$ 的时段定义为异常时段, 其余时刻

为一致时段, 来探究 $\rho_A(O_3)$ 异常的原因. 由图 8 可以看出, 工业区受海陆风影响, 总体上以东南风和东风为主体, 但异常时段相比一致时段, 东南风频减少, 东北风和西南风风频增加, 说明 $\rho_A(O_3)$ 异常高值时刻受到了来自东北和西南气团的影响.

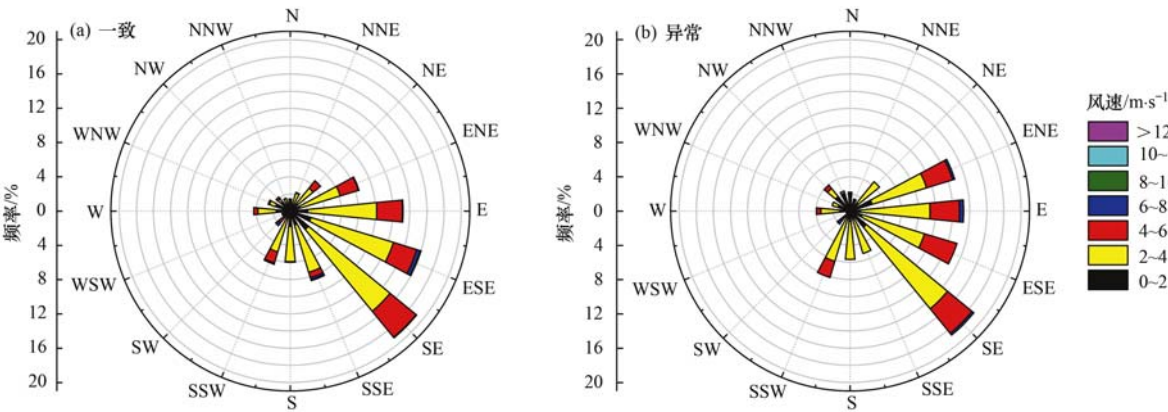


图8 异常与一致时段风向玫瑰图

Fig. 8 Wind-rose diagram during abnormal and consistent periods

为探究污染气团来源, 分别选取典型异常时段和一致时段, 结合后向轨迹做进一步分析, 如图 9 所示. 6 月 5 ~ 9 日 $\rho_A(O_3)$ 和 $\rho_C(O_3)$ 差异较小, 气团主要始于朝鲜海峡及日本南部大隅海峡, 经由东南及东部沿海, 到达观测位点. 6 月 15 ~ 18 日, $\rho_A(O_3)$ 和 $\rho_C(O_3)$ 变化出现较大差异, 气团主要始于西南内陆, 经由广东、江西、福建和浙江到达上海, 或来自上海东北岸近海, 并伴有 2 000 m 高空气团向下输入, 这与图 8 显示的污染气团来自西南和东北的对比结果一致. 7 月 22 日 15:00, $\rho_A(O_3)$ 达到 $723 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, C 站及其他站点 O₃ 浓度均在 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, $\rho_A(O_3)$ 比 $\rho_C(O_3)$ 高出 2.67 倍, 前后 2 h 之外浓度相差较小, 后向轨迹显示气团方向来源由东南沿海逐渐转为西南方向. 综上, 西南内陆输送会使 $\rho_A(O_3)$ 大幅升高, 东南沿海方向的

洁净气团使 A 站和 C 站有一致的 O₃ 浓度变化趋势.

上海是沿海城市, 海陆风发生频繁, 有研究发现, 海陆风发生时可抬高 O₃ 峰值浓度 $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对沿海污染物浓度的影响程度大于内陆^[29]. $\rho_A(O_3)$ 异常的高值可能源自西南-东北向的海陆风辐合. PC2 代表受气象辐合影响下的个别站点 O₃ 浓度异常情况.

2.4 方法检验

2.4.1 可靠性分析

为对方法可靠性进行检验, 筛选 6 月 9 ~ 18 日、7 月 4 ~ 14 日和 8 月 4 ~ 6 日 (对应浅灰背景部分: 时段 I、时段 II 和时段 III) 共计 24 d 的 3 个典型时段进行 OFP、O₃ 浓度和温度的分析比较, 如图 10 所示.

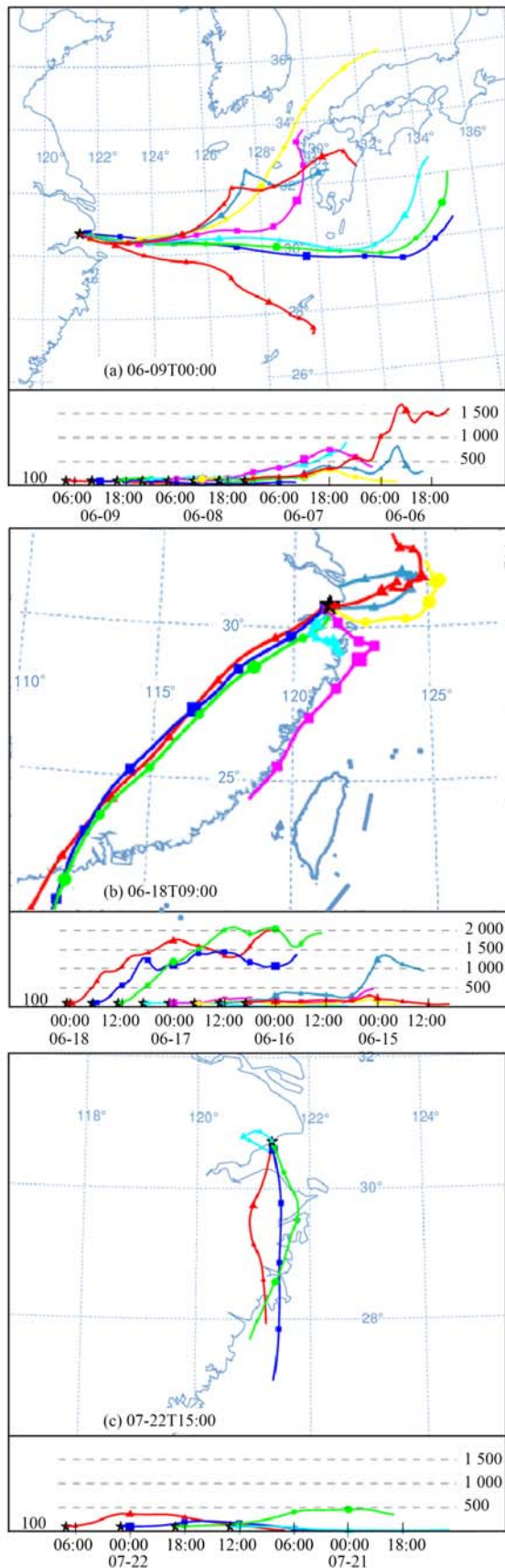


图9 典型时刻后向轨迹示意

Fig. 9 Backward trajectory during typical conditions

由图10可以看出,时段Ⅰ期间,6月9~13日化工区 OFP 逐渐增加,6月14~18日 OFP 水平低

于时段Ⅰ前期, $\rho_L(O_3)$ 与 OFP 变化一致,说明 TCEQ 法基本捕捉到了该时段内本地生成部分 O_3 浓度的变化.时段Ⅱ期间,7月3~5日区域 OFP 与 $\rho_L(O_3)$ 变化一致,但7月6~11日区域 OFP 总体有所降低, $\rho_L(O_3)$ 升高,TCEQ 方法未完全捕捉到本地生成的变化,原因可能是因为该时段内出现了较多次数的某个或某几个站点 O_3 浓度异常升高,导致用来评估区域输送与本地生成之和的最大值站点浓度被高估,本地生成(差值)被高估,时段Ⅲ同理.结合图4、图7和图10,8月 O_3 本地生成高于6月和7月,而8月 $\rho_A(O_3)$ 异常高值情况出现次数多于6月和7月,因此,8月存在一定程度的估计误差,即 $\rho_L(O_3)$ 被高估.根据图10(a)中的红色和蓝色箭头来看, $\rho_L(O_3)$ 增加(或减少)基本都能找到与之对应的 OFP 增加(或减少)的迹象,TCEQ 法具有一定的准确性.去除可能的估计误差(图10中蓝色箭头指示部分),该工业区 $\rho_L(O_3)$ 基本处于 $16.08 \sim 134.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内, $\rho_R(O_3)$ 为 $32.63 \sim 191.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ω (TCEQ) 为 $32.63\% \sim 87.7\%$.

2.4.2 方法对比

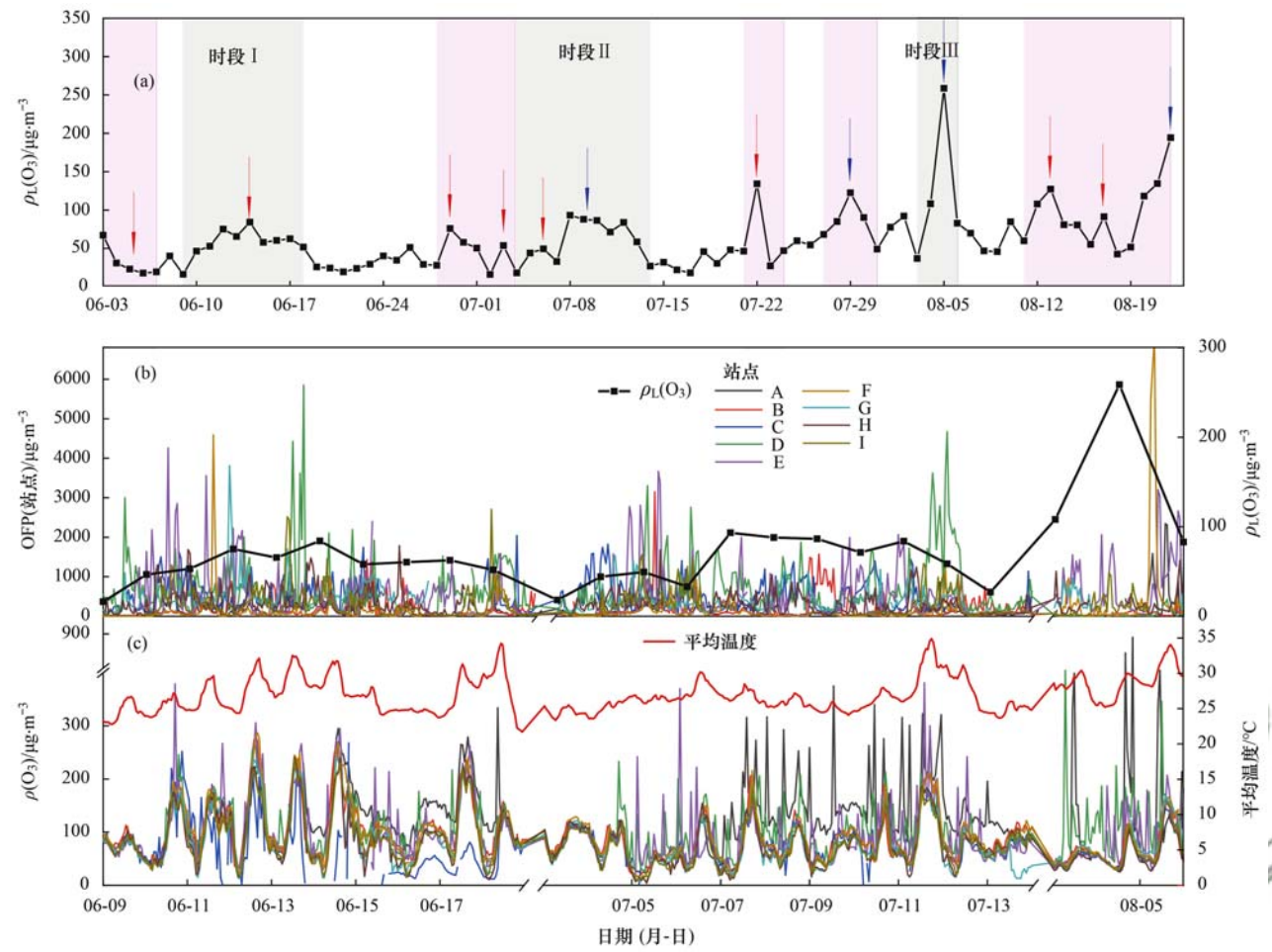
图11绘制了 TCEQ 和 PCA 两种方法得到的区域背景 O_3 浓度水平.两种方法得到的区域背景浓度变化趋势呈现很好地吻合,两种方法均具有一定的可靠性,其中6月和7月数值吻合较好,8月稍差,这与 A 站(或其他站点)浓度异常情况有关.值得注意的是,由 $\rho_{PCA-R}(O_3)$ 全部大于 $\rho_R(O_3)$, PC1 除了代表分离出的区域背景 O_3 的外,还是所有站点 O_3 浓度数据的压缩概括,而将 TCEQ 区域背景 O_3 定义为某天某最小值站点,虽然在计算中将 O_3 浓度明显异常低值时段的站点数据进行剔除,但不可避免会受到某天某低值 O_3 浓度影响,导致区域背景浓度被低估.

2.5 O_3 来源占比

将剔除和未剔除误差数据两种情况下的 ω 绘制成频数分布直方图,如图12所示.可以看出,无论剔除与否, ω 在 $75\% \sim 100\%$ 范围内的频数分布无明显区别,剔除的数据主要处于 $30\% \sim 75\%$,该部分数据所对应的 O_3 浓度出现的异常升高情况会使 $\rho_L(O_3)$ 和 $\rho_{\max}(\text{DMA8-}O_3)$ 被高估,造成比值 ω 结果偏小.这也是2.2节中提到的 ω (TCEQ) 值在8月偏小的原因.因此,剔除误差数据后, ω 基本处于 $75\% \sim 95\%$ 范围内.

3 结论

(1) TCEQ 区域背景臭氧估算法计算得出的本



红色和蓝色箭头分别表示 $\rho_L(O_3)$ 与园区 OFP 变化对应和不对应的情况, 粉色背景表示省略详细分析的时段

图 10 部分时段 O_3 浓度和 OFP 时间序列

Fig. 10 Time series of O_3 concentrations, temperature, and OFP for some periods

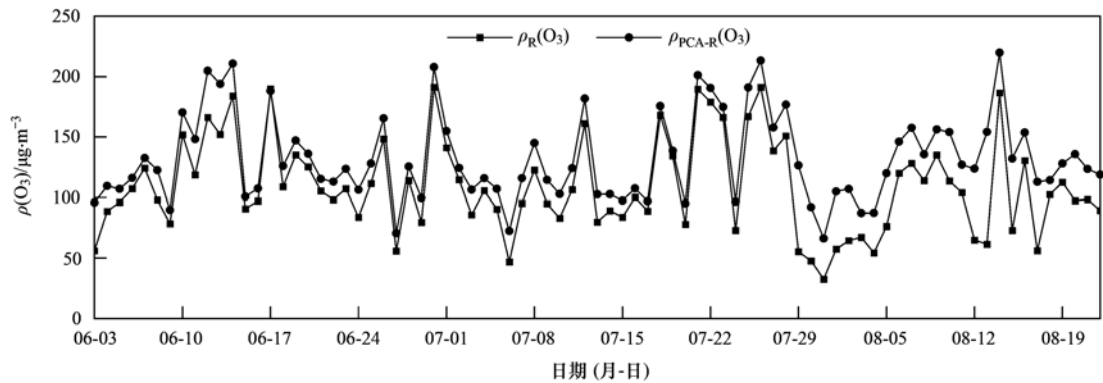


图 11 $\rho_R(O_3)$ 和 $\rho_{PCA-R}(O_3)$ 时间序列

Fig. 11 Time series of $\rho_R(O_3)$ and $\rho_{PCA-R}(O_3)$

地生成 O_3 浓度变化基本能够与该园区内 OFP 的变化对应, 具有较好的应用性; 该工业区 O_3 区域背景浓度占 O_3 浓度百分比为 32.63%~87.7%。但在应用中需要考虑个别站点异常浓度可能带来的误差, 需要对数据误差进行分析。

(2) PCA 计算结果显示, PC1 和 PC2 分别解释了整体数据 77.97% 和 7.38% 的方差。PC1 代表区

域背景 O_3 , PC2 代表受气象辐合影响下的个别站点 O_3 浓度异常情况。因此区域背景 O_3 浓度为 66.38~219.83 $\mu g \cdot m^{-3}$ 。

(3) TCEQ 区域背景臭氧估算法和 PCA 两种方法的计算结果具有一致性。区域背景 O_3 占比处于 75%~95% 范围内; 因此区域输送对石化园区 O_3 浓度的贡献不容忽视。

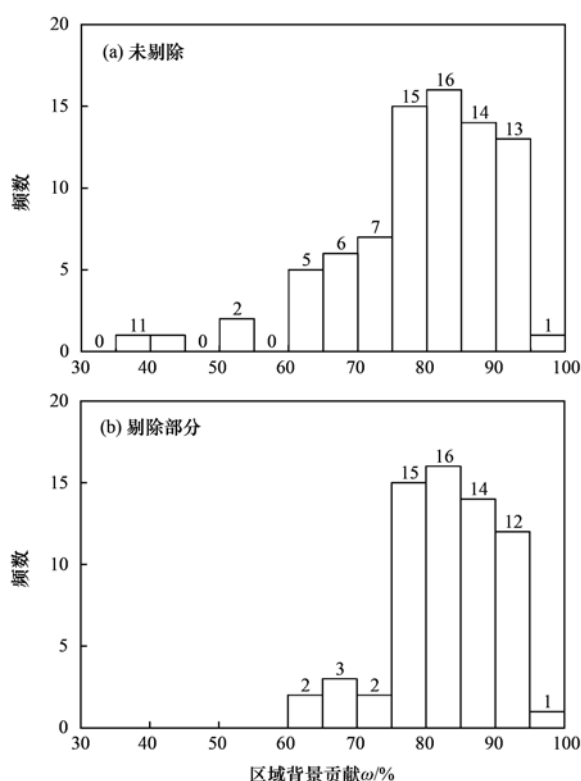


图 12 区域背景占比 ω 频数分布

Fig. 12 Frequency distribution of the regional background proportion ω

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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. 60-61.
- [3] 冯兆忠, 彭金龙. 中国粮食作物产量/木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 3084-3090.
- [4] Feng Z Z, Peng J L. Relationship between relative crop yield/woody plant biomass and ground-level ozone pollution in China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 3084-3090.
- [5] 林少凯, 林在生, 王恺. 福州市大气臭氧暴露对人群循环系统疾病死亡风险评估[J]. *中国公共卫生*, 2020, **36**(6): 929-932.
- [6] Lin S K, Lin Z S, Wang K. Risk assessment on ambient ozone exposure-related circulation system mortality among residents in Fuzhou city [J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2020, **36**(6): 929-932.
- [7] 叶伟鹏, 刘苗苗, 毕军. 中国臭氧短期暴露与人群死亡之间关系的 Meta 分析研究[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(7): 2644-2651.
- [8] Ye W P, Liu M M, Bi J. Meta-analysis of the associations between short-term ozone exposure and human mortality in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(7): 2644-2651.
- [9] 梁悦, 严鑫鑫, 张金哲, 等. 沈阳市大气污染与男性精液质量的关系研究[J]. *中国当代医药*, 2020, **27**(2): 178-182.
- [10] Liang Y, Yan X X, Zhang J Z, *et al.* Study on the relationship between atmospheric pollutants and male sperm quality in Shenyang [J]. *China Modern Medicine*, 2020, **27**(2): 178-182.
- [11] 赵辰航, 耿福海, 马承恩, 等. 上海地区光化学污染中气溶胶特征研究[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 356-363.
- [12] Zhao C H, Geng F H, Ma C Y, *et al.* Aerosol characteristics during photochemical pollution in Shanghai area [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 356-363.
- [13] Chen L, Xing J, Mathur R, *et al.* Quantification of the enhancement of PM_{2.5} concentration by the downward transport of ozone from the stratosphere [J]. *Chemosphere*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126907.
- [14] 贾海鹰, 尹婷, 瞿霞, 等. 2015 年北京及周边地区臭氧浓度特征及来源模拟[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(4): 1231-1238.
- [15] Jia H Y, Yin T, Qu X, *et al.* Characteristics and source simulation of ozone in Beijing and its surrounding areas in 2015 [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(4): 1231-1238.
- [16] 赵芸程, 李杰, 杜惠云, 等. 北京夏季近地面臭氧及其来源的数值模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(7): 2315-2328.
- [17] Zhao Y C, Li J, Du H Y, *et al.* Numerical simulation of near-surface ozone and its sources in Beijing in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(7): 2315-2328.
- [18] 李源, 孔君, 徐虹, 等. 天津市臭氧污染特征及来源解析研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(6): 647-651.
- [19] Li Y, Kong J, Xu H, *et al.* Analysis of ozone pollution characteristic in Tianjin and its source apportionment [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, **41**(6): 647-651.
- [20] Shu L, Wang T J, Xie M, *et al.* Episode study of fine particle and ozone during the CAPUM-YRD over Yangtze River Delta of China: characteristics and source attribution [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **203**: 87-101.
- [21] 周德荣, 蔡哲, 田旭东, 等. G20 峰会期间杭州市大气区域输送特征研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(5): 14-21.
- [22] Zhou D R, Cai Z, Tian X D, *et al.* Study on the regional air transport characteristics of Hangzhou during the G20 summit [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(5): 14-21.
- [23] 刘超, 徐冉, 张天航, 等. 青岛“上合峰会”保障期间臭氧污染特征及其来源贡献分析[J]. *气象与环境科学*, 2020, **43**(3): 51-58.
- [24] Liu C, Xu R, Zhang T H, *et al.* Analysis of ozone pollution characteristics and its sources during the Shanghai cooperation organization summit in Qingdao [J]. *Meteorological and Environmental Sciences*, 2020, **43**(3): 51-58.
- [25] 苏彬彬. 华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2519-2525.
- [26] Su B B. Characteristics and impact factors of O₃ concentrations in mountain background region of East China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(7): 2519-2525.
- [27] 徐家洛, 段炼, 朱雨欣, 等. 杭州湾北岸上海段石化集中区臭氧重污染过程研究[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(10): 2246-2255.
- [28] Xu J L, Duan L, Zhu Y X, *et al.* Heavy ozone pollution in Shanghai petrochemical concentration area of Hangzhou Bay north shore [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(10): 2246-2255.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [18] 曹梦瑶, 林煜祺, 章炎麟. 南京工业区秋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(6): 2565-2576.
- Cao M Y, Lin Y C, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2565-2576.
- [19] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜能的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 443-451.
- Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 443-451.
- [20] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, 44(7): 881-899.
- [21] 奇奕轩. 北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2017. 43-45.
- [22] Nielsen-Gammon J W, Tobin J, McNeel A, *et al.* A conceptual model for eight-hour ozone exceedances in Houston, Texas part I: background ozone levels in Eastern Texas[R]. Houston, Texas: Texas A&M University, 2005. 19-28.
- [23] 吴琳, 薛丽坤, 王文兴. 基于观测的臭氧污染研究方法[J]. 地球环境学报, 2017, 8(6): 479-491.
- Wu L, Xue L K, Wang W X. Review on the observation-based methods for ozone air pollution research[J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(6): 479-491.
- [24] 何晓群. 应用多元统计分析[M]. 北京: 中国统计出版社, 2015. 204-228.
- [25] Wilks D. Statistical methods in the Atmospheric Sciences: an Introduction[M]. Pittsburgh: Academic Press, 1995. 373-398.
- [26] Langford A O, Senff C J, Banta R M, *et al.* Regional and local background ozone in Houston during Texas air quality study 2006[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, 114(D7), doi: 10.1029/2008JD011687.
- [27] Li Q Q, Su G J, Li C Q, *et al.* An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 720, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137536.
- [28] Nielsen-gammon J W, Tobin J, McNeel A. A conceptual model for eight-hour ozone exceedances in Houston, Texas part II: eight-hour ozone exceedances in the Houston-Galveston metropolitan area[R]. Texas: Texas A&M University, 2005. 19-23.
- [29] 何礼, 束炯, 钟方潜, 等. 上海海陆风特征及其对臭氧浓度的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(3): 17-21.
- He L, Shu J, Zhong F Q, *et al.* Characteristics of sea-land breeze and its impact on ozone concentrations in Shanghai[J]. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(3): 17-21.

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(Ioid)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)