

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

PM<sub>2.5</sub>污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM<sub>2.5</sub>

• 中风

PM<sub>2.5</sub>控制目标  
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期

Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析 ..... 唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)

珠江三角洲大气光化学氧化剂(O<sub>3</sub>)与PM<sub>2.5</sub>复合超标污染特征及气象影响因素 ..... 颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)

广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析 ..... 裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)

运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析 ..... 赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘水桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)

降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律 ..... 范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)

道路扬尘中PM<sub>2.5</sub>粒度乘数的测定方法及特征 ..... 李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)

铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 ..... 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 淡默, 屈加豹, 雷团团 (1649)

燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险 ..... 倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)

兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性 ..... 赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)

大气污染排放格局优化方法及案例 ..... 李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)

PM<sub>2.5</sub>污染对我国健康负担和经济损失的影响 ..... 李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)

基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析 ..... 金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)

新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素 ..... 张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)

漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价 ..... 黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)

近20年来鄱阳湖流域泛濫平原沉积物微量元素含量与污染变化 ..... 李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)

汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义 ..... 刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)

会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析 ..... 李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)

贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算 ..... 曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)

辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险 ..... 杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)

辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源 ..... 韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)

津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析 ..... 吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)

环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价 ..... 张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)

太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价 ..... 丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石浚哲, 邹华, 史红星 (1811)

淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价 ..... 程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)

三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价 ..... 詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)

三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析 ..... 李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)

反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估 ..... 辛慧敏, 林建伟, 詹艳慧 (1847)

锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体 ..... 李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)

太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解 ..... 张巧颖, 孙伟, 杜瑛琦, 巩小丽 (1870)

青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析 ..... 魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)

基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源 ..... 何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司徒壮 (1889)

老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为 ..... 范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)

磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮 ..... 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)

城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响 ..... 于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)

基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析 ..... 王晓瞳, 杨宏 (1930)

ClO<sub>2</sub>消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响 ..... 程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)

微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响 ..... 林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫫, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)

城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价 ..... 李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)

气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响 ..... 王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)

沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响 ..... 王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)

地块尺度城市土地质量地球化学调查方法:以雄安新区起步区为例 ..... 周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)

雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析 ..... 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)

地质高背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素 ..... 代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)

不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响 ..... 刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)

影响不同农作物镉富集系数的土壤因素 ..... 陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)

Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响 ..... 张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)

不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响 ..... 李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)

铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性 ..... 陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)

微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力 ..... 张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)

动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播 ..... 张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)

区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用 ..... 万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)

《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)

# 广州市臭氧污染溯源：基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析

裴成磊<sup>1,2</sup>, 牟江山<sup>3</sup>, 张英南<sup>3</sup>, 申恒青<sup>3\*</sup>, 陈玉茹<sup>4</sup>, 黄杰生<sup>4</sup>, 丁浩然<sup>4</sup>, 李成柳<sup>4</sup>

(1. 广东省广州生态环境监测中心站, 广州 510060; 2. 广东省环珠江口气候环境与空气质量变化野外科学观测研究站, 广州 510275; 3. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 4. 壹点环境科技(广州)有限公司, 广州 510000)

**摘要:** 分析了2018年10月初广州市一次为期6 d的臭氧污染事件, 利用拉格朗日光化学轨迹模型对广州市的臭氧污染进行了溯源分析, 量化了不同区域对臭氧污染的贡献, 评估了重点排放区域不同行业 and 不同前体物减排对臭氧污染控制的效果。结果表明, 本次污染事件期间, 日最大8 h臭氧均值均超过  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 最高达  $271 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和挥发性有机物(VOCs)的平均浓度为  $(77.7 \pm 42.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(71.9 \pm 56.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。芳香烃和烯烃是主要的VOCs反应活性物种, 分别贡献了38%和30%的 $\cdot\text{OH}$ 反应活性以及51%和16%的臭氧生成潜势。本次臭氧污染事件主要受3类气团输送影响, 3类气团中的高排放区域分别为广东省外、广东省内和广州市本地, 在高排放区域中臭氧生成均受VOCs控制。途经区域前体物减排的敏感性分析表明, 减排VOCs对于降低臭氧浓度的效果优于减排 $\text{NO}_x$ 。在100%减排情况下控制高排放区域的交通源排放对广州市臭氧控制的效果(臭氧降低14.6%~21.0%)高于控制工业(8.4%~15.3%)、电厂(0.9%~6.2%)和民用源(2.3%~4.7%)的排放, 但单独控制交通源在小于90%减排比例下对臭氧污染控制的效果并不显著( $<10\%$ )。此外, 珠江三角洲地区的生物源排放也对臭氧生成有重要贡献, 在模型中关闭生物源排放后, 广州市臭氧浓度降低6%~19%。本研究证实了拉格朗日光化学轨迹模型在区域臭氧污染溯源的应用效果, 并为广州市臭氧污染的区域协同控制提供了对策建议。

**关键词:** 臭氧; 溯源; 拉格朗日光化学轨迹模型; 区域传输; 挥发性有机物(VOCs)

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1615-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009058

## Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou: Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model

PEI Cheng-lei<sup>1,2</sup>, MU Jiang-shan<sup>3</sup>, ZHANG Ying-nan<sup>3</sup>, SHEN Heng-qing<sup>3\*</sup>, CHEN Yu-ru<sup>4</sup>, HUANG Jie-sheng<sup>4</sup>, DING Hao-ran<sup>4</sup>, LI Cheng-liu<sup>4</sup>

(1. Guangzhou Ecological and Environmental Monitoring Center of Guangdong Province, Guangzhou 510060, China; 2. Guangdong Provincial Observation and Research Station for Climate Environment and Air Quality Change in the Pearl River Estuary, Guangzhou 510275, China; 3. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 4. Guangzhou OnePoint Environmental Consultant Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** A six-day ozone pollution episode in Guangzhou in early October 2018 was analyzed with the application of a Lagrangian photochemical trajectory model to trace the sources of ozone, quantify the contributions of different regions, and evaluate the effects of emission reduction measures targeted at different emission sectors and different precursors on ozone pollution. The results showed that during the ozone pollution episode, the maximum daily 8 h ozone exceeded  $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and the highest value reached  $271 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . The average concentrations of nitrogen oxides and volatile organic compounds (VOCs) were  $(77.7 \pm 42.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $(71.9 \pm 56.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. Aromatics and alkenes were the dominant reactive VOCs, with contributions of 38% and 30% to  $\cdot\text{OH}$  reactivity and 51% and 16% to ozone formation potential, respectively. The ozone pollution in Guangzhou during this episode was affected by three types of air masses, with the primary source regions of Guangzhou, Guangdong Province, and regions outside Guangdong Province. For all three air mass types, ozone production in these source region was controlled by VOCs. Sensitivity tests showed that, in the primary source regions, reducing the emissions of VOCs is more effective than reducing  $\text{NO}_x$  in terms of reducing ozone concentrations. Under the condition of full emission reduction, regulating traffic emissions could substantially reduce ozone levels by 14.6%–21.0% in Guangzhou, which was a more significant reduction than regulating controlled industry (8.4%–15.3%), power plant (0.9%–6.2%) and residential (2.3%–4.7%) emissions. However, the traffic emission reduction is not as effective (induced ozone reduction  $<10\%$ ) when the emissions reduction ratio is lower than 90%. In addition, biogenic emissions in the Pearl River Delta also substantially contributed to the ozone levels under certain circumstances, as indicated by the ozone reduction up to 19% when biogenic emissions were shut off.

**Key words:** ozone; trace source; Lagrangian photochemical trajectory model; regional transport; volatile organic compounds(VOCs)

收稿日期: 2020-09-06; 修订日期: 2020-10-14

基金项目: 广东省科技计划项目(科技创新平台类)(2019B121201002); 广州市科技计划项目(201704020135)

作者简介: 裴成磊(1983~), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为环境空气监测, E-mail: peichenglei@163.com

\* 通信作者, E-mail: hqshen@sdu.edu.cn

近年来,随着我国工业化、城镇化的深入推进,能源资源消耗的持续增加,以细颗粒物( $PM_{2.5}$ )和臭氧( $O_3$ )为特征污染物的区域大气环境问题频发,危及空气质量和人体健康,已引起全社会的广泛关注<sup>[1,2]</sup>.自2013年国务院颁布《大气污染防治行动计划》以来,我国大气污染防治取得了举世瞩目的成就.2013~2017年之间我国人为源 $SO_2$ 和 $NO_x$ 排放分别下降59%和21%, $PM_{2.5}$ 浓度降低33%<sup>[3]</sup>.然而,近年来臭氧污染在京津冀、长三角、珠三角和四川盆地等发达地区均呈现快速上升和蔓延态势,2013~2017年之间4个地区日最大8h臭氧均值(MDA8- $O_3$ )分别以6.6、4.9、1.2和3.4 $\mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$ 的速率快速上升<sup>[4,5]</sup>.高浓度的地面臭氧对人体健康、生态环境和农业生产等均可造成直接破坏,一定程度上抵消了因 $PM_{2.5}$ 污染改善所带来的环境、经济和社会效益<sup>[6,7]</sup>.

臭氧污染控制的核心是认识臭氧前体物包括挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和氮氧化物( $NO_x$ )对臭氧生成的影响<sup>[8]</sup>,进而通过有效的前体物控制来控制臭氧污染.然而,臭氧的生成机制十分复杂,一方面,臭氧前体物VOCs来源复杂,且臭氧生成与前体物浓度呈高度非线性关系<sup>[9]</sup>,臭氧前体物的削减需因地制宜;另一方面,臭氧大气寿命较长,在对流层中可长达一个月,区域性输送特征明显,臭氧污染控制需要厘清不同区域间的相互贡献<sup>[10]</sup>.这些特点都使得臭氧污染控制比一次污染物的防控难度更大,要求更高.

臭氧溯源研究可以定位造成目标区域臭氧污染的重点排放区域、优控前体物和排放部门,为制定目标区域臭氧污染控制措施提供科学支撑.随着对臭氧污染机制认识的深入以及数学统计和计算机技术的发展,包含完整化学机制的数值模型如零维模型和三维模型已被广泛应用于臭氧溯源研究.零维模型包含详细的化学反应机制,但通常仅考虑化学过程,很少或未考虑如垂直和水平输送的物理过程,因此,零维模型大多用来研究原位或局地臭氧生成,而受限于较小的空间代表性.三维模型结合了气象场,被广泛应用于不同空间尺度上的臭氧溯源研究.一些三维源解析模型,如臭氧源解析技术(ozone source apportionment technology, OSAT)<sup>[11]</sup>和去耦合直接法(decoupled direct method, DDM)<sup>[12,13]</sup>,可提供详细的臭氧源-受体关系信息,但计算量大,对计算机能力要求较高,限制了高精度化学机制的使用.此外,光化学轨迹模型(photochemical trajectory model, PTM)是一种拉格朗日盒子模型,能模拟边界层空气中复杂的化学反应,由Derwent等构建<sup>[14]</sup>,

被广泛应用于模拟欧洲和珠三角地区的区域光化学污染过程<sup>[15]</sup>,Cheng等<sup>[16,17]</sup>利用该模型分别模拟了2007年冬季在广州发生的一次光化学污染事件和2005~2009年在中国香港发生的光化学污染事件;Wang等<sup>[18]</sup>利用PTM模拟了2013年秋季万山群岛的臭氧污染事件;结合拉格朗日后向轨迹和详细大气化学机制(master chemical mechanism, MCM)盒子模型构建的拉格朗日光化学轨迹模型(Lagrangian photochemical trajectory model, LPTM)能综合考虑大气物理和化学过程,还原气团在运动过程中污染物浓度和化学反应速率在时空尺度上的演变,准确定位造成目标区域臭氧污染的重点排放区域、优控前体物和排放部门,且计算量相对较小,为臭氧的快速溯源研究和制定目标区域臭氧污染控制措施提供了极大便利.

珠江三角洲是我国开放程度最高、经济活力最强的区域之一,经济发展快速,工业和交通发达,人为源VOCs和 $NO_x$ 排放量大<sup>[19]</sup>,且珠江三角洲植被茂密,生物源VOCs浓度也相对较高<sup>[20,21]</sup>,高强度的一次排放致使区域大气污染问题十分突出.近年来,在有力地科技支撑下,珠江三角洲的污染防治措施已取得良好效果,2015年,珠江三角洲成为我国三大重点区域中 $PM_{2.5}$ 浓度率先达标的地区<sup>[22]</sup>.但珠江三角洲的臭氧浓度仍持续升高,已取代 $PM_{2.5}$ 成为该地区的首要污染物<sup>[23]</sup>.本文以珠江三角洲地区的重点城市广州市2018年10月期间的一次臭氧污染事件(10月4~9日)为研究对象,在分析臭氧污染特征的基础上,利用LPTM对臭氧进行了溯源模拟,量化了不同区域对广州市臭氧污染的贡献(跨省输送、省内区域传输和广州本地生成),详细阐述了气团传输过程中的臭氧生成机制,以期为解决广州市的臭氧污染问题及制定周边地区联防联控措施提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测试验

本文选取的臭氧污染事件时间为2018年10月4~9日,持续时间为6d.本试验观测点广州吉祥路大气超级站(113.27°E, 23.12°N,海拔51m)位于广州市吉祥路95号8楼楼顶,周围无建筑遮挡,视野开阔.站点周边为居民住宅区与商业区,无工业污染源.站点北150m、南500m、东1.4km和西1.1km分别为广州主干路东风中路、中山五路、东濠涌高架路和人民高架等重要交通干道,受交通源影响较大.

臭氧、氮氧化物、一氧化碳(CO)和二氧化硫

(SO<sub>2</sub>) 等分别通过 Thermo 49i 臭氧分析仪、Thermo 42i 氮氧化物分析仪、Thermo 48i 一氧化碳分析仪和 Thermo 43i 二氧化硫测定仪等仪器在线测定, 数据的质保质控 (quality assurance and quality control, QA/QC) 按照《环境空气质量自动监测技术规范 (HJT 193-2005)》执行. VOCs 使用 GC866 在线 VOCs 分析仪 (Chromatotec, 法国) 测定, 测量物种包括美国环保署 (EPA) 光化学评估监测网 (photochemical assessment monitoring stations, PAMs) 规定的 57 种臭氧前体物, 检测限最低为  $0.01 \times 10^{-9}$ . 该检测系统由两台碳分析仪组成, 其中低碳分析仪负责 C2 ~ C6 组分物种的采集与分析, 高碳分析仪负责 C6 ~ C12 组分物种的采集与分析, 均采用火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID). 系统使用 PAMs 物种混合标准气体 (Linde, 美国) 校准, 标准工作曲线浓度 (体积分数) 梯度为  $1 \times 10^{-9}$ 、 $3 \times 10^{-9}$ 、 $5 \times 10^{-9}$ 、 $7 \times 10^{-9}$  和  $9 \times 10^{-9}$ . 物种的可决系数 ( $r^2$ ) 除正十二烷为 0.93 外, 其余物种均  $\geq 0.98$ . 低碳与高碳分析仪内置的标准物种分别为正丁烷和苯, 每日自动执行一次内标检测, 确保系统运行稳定; 每周对系统进行一次  $5 \times 10^{-9}$  标准气体核查, 确保大于 80% 的物种浓度偏差小于 20%, 符合 2018 年国家 VOCs 监测方案的技术要求, 保证检测数据的可靠性.

### 1.2 OH 自由基反应活性和臭氧生成潜势

利用 ·OH 反应活性 (OH reactivity,  $L_{\text{OH}}$ ) 和臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 表征 VOCs 参与大气化学反应的能力, 其中  $L_{\text{OH}}$  的计算公式为:

$$L_{\text{VOC}_i} = k_{\cdot\text{OH}+\text{VOC}_i} \times [\text{VOC}_i] \quad (1)$$

式中,  $k_{\cdot\text{OH}+\text{VOC}_i}$  为反应速率常数, 取自 MCM (v3.3.1, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>);  $[\text{VOC}_i]$  表示观测到的某种 VOC 在大气中的浓度.

OFP 为某种 VOC 环境浓度与该 VOC 的最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 系数的乘积, 其计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}_i] \quad (2)$$

式中,  $[\text{VOC}_i]$  表示观测到的某种 VOC 在大气中的浓度;  $\text{MIR}_i$  表示该 VOC 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, 采用 Carter<sup>[24]</sup> 研究的 MIR 系数.

### 1.3 模型设置

LPTM 的构建基于拉格朗日后向轨迹模型与化学盒子模型的耦合, 由山东大学环境研究院自主研发. 它由 5 个主要模块组成: 即用于输入排放数据的排放源输入模块、用于设置污染物初始浓度的初始化模块、用于输入气象参数并模拟气团物理过程的大气物理模块、根据输入的排放数据模拟气团化学过程的大气化学模块和结果输出模块. 结果输出模

块可输出污染物的浓度和气团运动过程中的化学反应速率, 量化区域传输和本地生成对目标区域臭氧浓度的贡献, 量化不同化学过程对目标区域臭氧浓度的贡献.

模型均相化学反应采用最新的 MCM 机制 (master chemical mechanism, MCMv3.3.1, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>)<sup>[25,26]</sup>, 该机制描述了 143 种 VOCs 的详细化学反应机制, 已被证明可再现大气中 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 之间的非线性化学反应; 除均相化学外, 该模型还考虑了非均相化学<sup>[27]</sup>, 包括 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的水解、HO<sub>2</sub> 自由基在气溶胶上的摄取和 NO<sub>2</sub> 的表面反应生成 HONO 等.

本研究以每日臭氧最大小时浓度对应时间为初始时刻进行 72 h 后向轨迹模拟. 所用模型为美国国家海洋和大气局 (NOAA) 提供的后向轨迹模式 (hybrid single particle Lagrangian integrated trajectory, HYSPLIT), 起始高度设置为地面高度 20 m. 根据拉格朗日后向气流轨迹筛选 CO、NO<sub>x</sub>、VOCs 和 SO<sub>2</sub> 等一次污染物的排放速率数据, 并以 1 h 的时间分辨率输入化学盒子模型, 使其在化学盒子模型中经历复杂的大气化学反应和物理过程, 同时以 1 h 时间分辨率读入通过 HYSPLIT 获取的边界层日变化、温度、湿度和压强等气象参数对模型进行约束. 模型使用距离后向轨迹中气团的起始点最近的国控点数据 (CO、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>) 对主要污染物浓度进行初始化, 若轨迹中气团的起始点处于边界层之上, 则用区域背景浓度进行初始化<sup>[23]</sup>. 污染物排放源综合考虑人为源、生物源 (天然源) 和生物质燃烧源等排放源, 其中, 人为源排放清单采用 MEIC (multi-resolution emission inventory for China) 清单<sup>[28]</sup> (<http://www.meicmodel.org/>, 月分辨率), 主要包括四类排放部门 (交通部门、工业部门、电厂部门和居民部门); 生物源排放清单由 <https://bai.ess.uci.edu/megan/versions/megan21> 获得; 生物质燃烧排放清单由全球火灾排放数据库 (global fire emission database, GFED) 获得 (<http://www.globalfiredata.org/>, 月分辨率). 根据模型模拟结果量化了 2018 年 10 月 4 日 ~ 9 日广州市臭氧污染事件期间不同源区 (跨省输送、省内区域传输和广州本地生成) 对广州市臭氧的贡献, 并选取个例进行了敏感性试验, 量化了不同部门 (交通部门、工业部门、电厂部门和居民部门) 及前体物对臭氧生成的贡献.

## 2 结果与讨论

### 2.1 总体污染状况

图 1 所示为本次臭氧污染事件 (2018 年 10 月 4 ~ 9 日) 期间污染物浓度及气象要素的时间序列. 本

次污染事件期间的 MDA8-O<sub>3</sub> 分别为 173.6、187.1、173.4、183.9、205.7 和 170.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 均超过我国环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 中规定的 MDA8-O<sub>3</sub> 二级浓度限值 160  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 观测期间的臭氧小时浓度峰值为 271.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 同时观测到高浓度的 NO<sub>x</sub> [NO 和 NO<sub>2</sub> 均值分别为 (6.7 ± 13.0)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 (71.0 ± 36.7)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]、CO [均值

(1 006.3 ± 204.2)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] 和颗粒物 [PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 均值分别为 (52.5 ± 16.2)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 (90.0 ± 20.6)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] 等污染物. 观测期间气象特征表现为高温 [平均日最高温度 (30.1 ± 0.5) °C] 和低湿 [平均日最高湿度 (54.3 ± 12.1) %], 风向以东北风为主, 平均风速为 (1.1 ± 0.6)  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . 总体而言, 观测期间该地区的空气质量较差, 光化学污染严重.

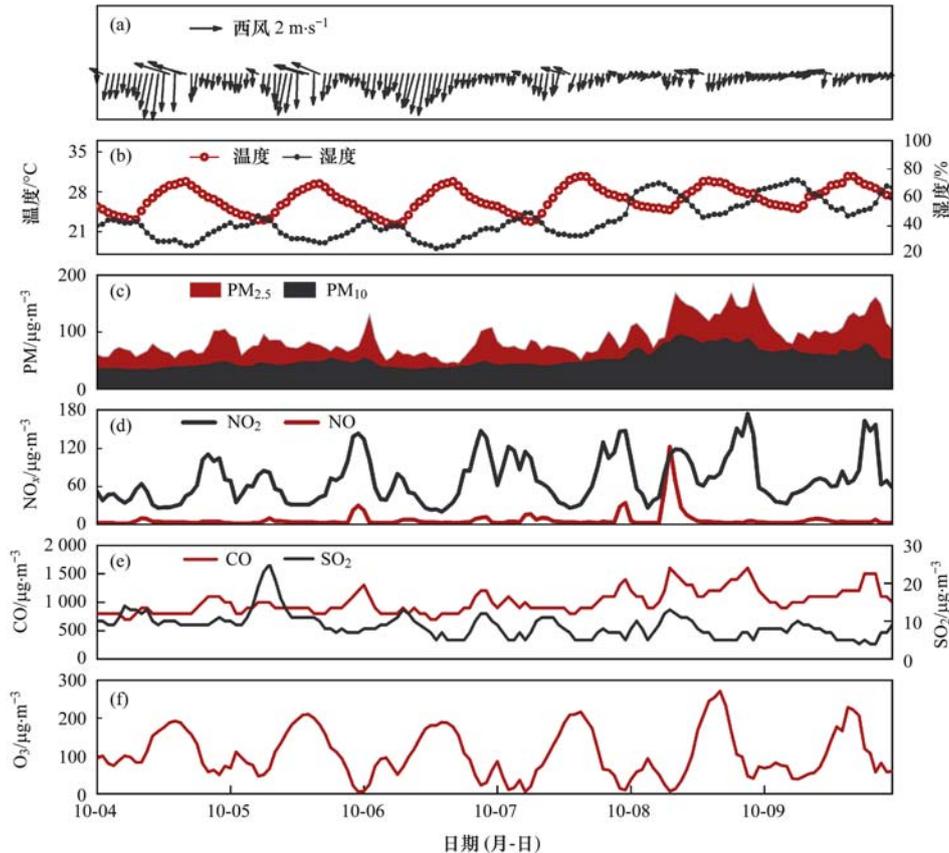


图 1 2018 年 10 月 4~9 日广州市空气污染物和气象参数的时间序列

Fig. 1 Timeseries of pollutants and meteorological parameters in Guangzhou, October 4-9, 2018

图 2 所示, 臭氧的日变化呈明显的单峰分布. 由于近地面臭氧主要由光化学反应二次生成, 受光照的影响大, 夜间臭氧一直处于低浓度, 06:00 太阳初升, 夜间积累的 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 开始进行光化学反应, 臭氧浓度随之升高, 直到 15:00 达到峰值浓度, 为 (212.2 ± 26.0)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 此时光照强度大, 温度高, 有利于光化学反应的充分进行. NO 和 NO<sub>2</sub> 则表现为双峰分布, 在 07:00 左右出现第一个峰值, 分别为 (26.3 ± 47.5)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 (74.0 ± 20.9)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 第二个峰值则出现在 22:00 左右, 分别为 (12.3 ± 10.6)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 (122.7 ± 30.1)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 这之前陈瑜等<sup>[29]</sup>对广州 NO<sub>x</sub> 的研究结果类似, 同时, 总挥发性有机物 (TVOCs) 浓度也表现出与 NO<sub>x</sub> 类似的日变化规律.

本次污染事件检测到的 VOCs 中, 浓度最高的

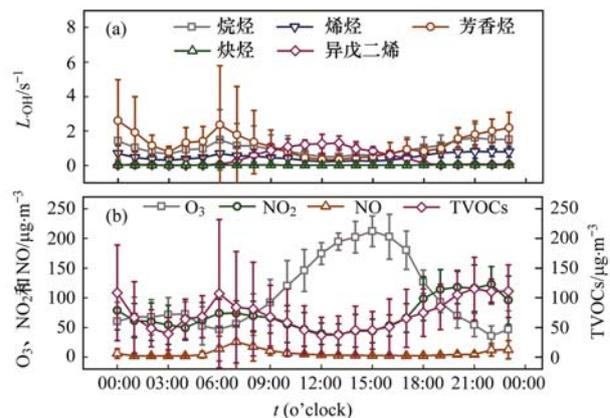


图 2 O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 和 TVOCs 的浓度以及烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃和异戊二烯的 L<sub>OH</sub> 的日变化

Fig. 2 Diurnal variations of concentration of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, TVOCs, and ·OH reactivity of alkanes, alkenes, alkynes, aromatics, and isoprene

VOCs 种类是烷烃 [ $(47.2 \pm 37.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ], 其次是芳香烃 [ $(19.9 \pm 18.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ], 排放量最低的为炔烃 [ $(2.0 \pm 0.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] 和烯烃 [ $(2.8 \pm 1.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. 从单一物种来看, 浓度较高的 10 种 VOCs 分别为丙烷、甲苯、正丁烷、间/对-二甲苯、异丁烷、异戊烷、乙烷、正戊烷、正辛烷和邻-二甲苯, 这 10 种 VOCs 的总浓度为  $52.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占有 VOCs 总浓度的 71.2%, 这与 2006 年解鑫等<sup>[30]</sup>对广州市 VOCs 研究的结果类似. 浓度最高的 4 种 VOCs 中, 丙烷和正丁烷主要来自于城市液化石油气的使用<sup>[31,32]</sup>, 甲苯则主要来自于汽车尾气的排放<sup>[33]</sup>.

## 2.2 VOCs 对臭氧生成贡献分析

表 1 给出了本次臭氧污染事件期间 VOCs 的小时平均浓度及对应的  $L_{\text{OH}}$  和 OFP,  $L_{\text{OH}}$  和 OFP 均可表征 VOCs 参与大气化学反应的能力, 其中,  $L_{\text{OH}}$  表示 VOCs 与  $\cdot\text{OH}$  反应生成有机过氧自由基 ( $\text{RO}_2$ ) 的能力,  $\text{RO}_2$  又是产生臭氧和二次气溶胶的关键中间物. 而 OFP 主要用于反映各种 VOCs 对臭氧生成的

贡献, 进而确定臭氧生成的关键物种. 综上,  $L_{\text{OH}}$  主要反映白天光化学反应过程中 VOCs 对臭氧生成的贡献, 并且由于大气化学反应涉及的化合物和化学反应非常复杂, 可能存在遗漏的  $\cdot\text{OH}$ . 相比之下, OFP 可从整体上反映 VOCs 对臭氧生成的贡献, 因此两者存在较好的相关性和互补性<sup>[34]</sup>.

本研究期间, 芳香烃浓度占比为 17%, 贡献了最高的  $L_{\text{OH}}$  和 OFP, 分别为 38% ( $1.28 \text{ s}^{-1}$ ) 和 56% ( $85.12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ); 烯烃的浓度仅占 TVOCs 的 7%, 却贡献了 30% ( $0.99 \text{ s}^{-1}$ ) 的  $L_{\text{OH}}$  和 16% ( $24.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的 OFP; 烷烃则由于其最高的浓度占比 (70%), 贡献了与烯烃相当的  $L_{\text{OH}}$  (31%,  $1.01 \text{ s}^{-1}$ ) 和 OFP (28%,  $42.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  $L_{\text{OH}}$  贡献前 5 位的物种分别为异戊二烯、间/对-二甲苯、甲苯、丙烯和乙炔; OFP 的前 5 位分别是: 间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯、乙烯和正丁烷. 综合来看, VOCs 中的关键活性组分是乙烯、间/对-二甲苯、甲苯、异戊二烯和丙烯等物质.

表 1 2018 年 10 月 4~9 日广州市大气 VOCs 浓度、 $\cdot\text{OH}$  反应活性 ( $L_{\text{OH}}$ ) 和臭氧生成潜势 (OFP) ( $\pm \text{SD}$ )<sup>1)</sup>

Table 1 VOCs concentrations and their  $L_{\text{OH}}$  and OFP ( $\pm \text{SD}$ ) in Guangzhou, October 4-9, 2018

物种	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$L_{\text{OH}}/\text{s}^{-1}$	OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	物种	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$L_{\text{OH}}/\text{s}^{-1}$	OFP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
乙烷	$2.94 \pm 1.49$	$0.01 \pm 0.01$	$0.73 \pm 0.36$	十二烷	$0.68 \pm 0.68$	$0.03 \pm 0.03$	$0.26 \pm 0.28$
丙烷	$13.60 \pm 10.85$	$0.18 \pm 0.15$	$6.51 \pm 5.21$	乙烯	$1.40 \pm 1.05$	$0.21 \pm 0.16$	$10.39 \pm 7.78$
异丁烷	$4.10 \pm 3.27$	$0.09 \pm 0.07$	$4.95 \pm 3.94$	丙烯	$0.60 \pm 0.45$	$0.22 \pm 0.17$	$5.55 \pm 4.22$
正丁烷	$8.12 \pm 7.21$	$0.18 \pm 0.16$	$8.27 \pm 7.35$	正丁烯	$0.28 \pm 0.15$	$0.08 \pm 0.04$	$2.36 \pm 1.24$
异戊烷	$3.74 \pm 3.06$	$0.11 \pm 0.09$	$5.14 \pm 4.22$	顺-2-丁烯	$0.00 \pm 0.03$	—	$0.02 \pm 0.15$
正戊烷	$2.42 \pm 2.58$	$0.07 \pm 0.08$	$2.51 \pm 2.68$	反-2-丁烯	$0.03 \pm 0.08$	—	$0.36 \pm 0.75$
2,2-二甲基丁烷	$0.00 \pm 0.04$	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.04$	1-戊烯	$0.03 \pm 0.03$	$0.00 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.30$
环戊烷	$0.28 \pm 0.19$	$0.01 \pm 0.01$	$0.64 \pm 0.47$	反-2-戊烯	$0.00 \pm 0.06$	$0.01 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.43$
2,3-二甲基丁烷	—	—	—	异戊二烯	$0.61 \pm 0.67$	$0.47 \pm 0.52$	$5.44 \pm 6.04$
2-甲基戊烷	$0.88 \pm 1.08$	$0.03 \pm 0.04$	$1.31 \pm 1.59$	顺-2-戊烯	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.09$
3-甲基戊烷	$0.58 \pm 0.73$	$0.02 \pm 0.03$	$0.86 \pm 1.09$	1-己烯	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.00$	$0.00 \pm 0.04$
正己烷	$0.92 \pm 0.92$	$0.03 \pm 0.03$	$0.92 \pm 0.92$	乙炔	$2.01 \pm 0.91$	$0.03 \pm 0.01$	$1.01 \pm 0.45$
2,4-二甲基戊烷	$0.09 \pm 0.18$	—	$0.17 \pm 0.28$	苯	$0.94 \pm 0.52$	$0.01 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.21$
甲基环戊烷	$0.49 \pm 0.45$	—	$1.37 \pm 1.31$	甲苯	$8.88 \pm 7.82$	$0.30 \pm 0.26$	$23.98 \pm 21.06$
环己烷	$0.26 \pm 0.53$	$0.01 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.66$	乙苯	$2.09 \pm 1.90$	$0.08 \pm 0.07$	$5.59 \pm 5.12$
2-甲基己烷	—	—	—	间/对-二甲苯	$4.27 \pm 4.74$	$0.41 \pm 0.46$	$31.48 \pm 15.90$
2,3-二甲基戊烷	$0.89 \pm 1.30$	—	$1.18 \pm 1.67$	苯乙烯	$0.37 \pm 1.12$	$0.11 \pm 0.34$	$0.81 \pm 2.46$
3-甲基己烷	$1.30 \pm 1.43$	$0.05 \pm 0.06$	$1.84 \pm 1.97$	邻-二甲苯	$2.09 \pm 1.90$	$0.15 \pm 0.13$	$13.48 \pm 12.15$
2,2,4-三甲基戊烷	$0.20 \pm 0.41$	—	$0.19 \pm 0.36$	异丙苯	$0.05 \pm 0.05$	$0.00 \pm 0.00$	$0.06 \pm 0.11$
正庚烷	$1.74 \pm 2.06$	$0.07 \pm 0.08$	$1.41 \pm 1.65$	正丙苯	$0.05 \pm 0.11$	$0.00 \pm 0.00$	$0.15 \pm 0.19$
甲基环己烷	$0.61 \pm 0.75$	—	$1.11 \pm 1.35$	1-乙基-2-甲基苯	$0.16 \pm 0.16$	$0.01 \pm 0.01$	—
2,3,4-三甲基戊烷	$1.27 \pm 1.58$	—	$0.77 \pm 0.94$	1-乙基-3-甲基苯	$0.43 \pm 0.43$	$0.04 \pm 0.04$	—
2-甲基庚烷	$0.25 \pm 0.31$	—	$0.21 \pm 0.28$	1,3,5-三甲苯	$0.11 \pm 0.16$	$0.03 \pm 0.05$	$1.18 \pm 1.82$
3-甲基庚烷	$0.05 \pm 0.20$	—	$0.09 \pm 0.19$	对-乙基甲苯	—	—	—
正辛烷	$2.24 \pm 2.09$	$0.10 \pm 0.09$	$1.35 \pm 1.24$	1,2,4-三甲苯	$0.59 \pm 0.48$	$0.08 \pm 0.07$	$4.97 \pm 4.22$
正壬烷	$0.11 \pm 0.11$	$0.00 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.06$	1,2,3-三甲苯	$0.16 \pm 0.21$	$0.03 \pm 0.03$	$1.61 \pm 1.93$
癸烷	$0.25 \pm 0.25$	$0.01 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.13$	1,3-二乙基苯	$0.06 \pm 0.12$	—	$1.16 \pm 2.31$
十一烷	$0.21 \pm 0.28$	$0.01 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.11$	对-二乙苯	$0.12 \pm 0.12$	$0.03 \pm 0.03$	$0.26 \pm 0.28$

1) “—”表示无可数据, “0.00”表示浓度小于检测限

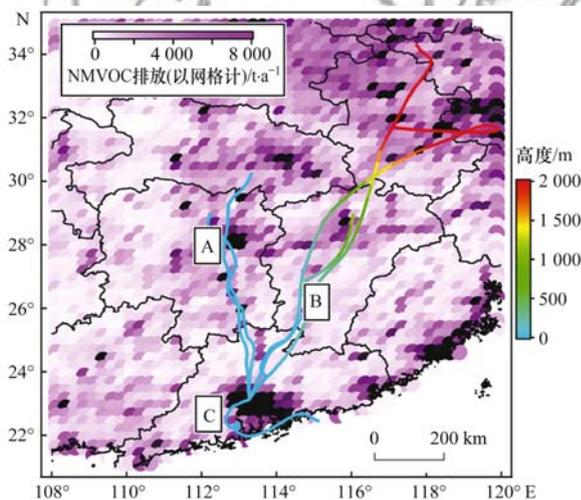
图 2 所示为 VOCs 浓度及  $L_{\text{OH}}$  的日变化特征. 其中, TVOCs 与  $\text{NO}_x$  具有相似的日变化规律, 第一

个峰值 ( $107.1 \pm 124.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 出现在早上 06:00, 第二个峰值 ( $115.5 \pm 52.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 出现在晚上

21:00,且由于晚上边界层更低,21:00的TVOCs浓度值高于06:00的浓度,这与以前的研究结果类似<sup>[30,35]</sup>.烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的 $L_{OH}$ 日变化与TVOCs浓度趋势一致,呈双峰分布.异戊二烯的 $L_{OH}$ 呈单峰分布,在13:00达到峰值,这是因为异戊二烯浓度受光照和温度影响较大<sup>[36]</sup>,高温和强光照是导致异戊二烯在中午出现峰值的主要原因.异戊二烯贡献了日间很高的 $L_{OH}$ ,说明异戊二烯对当地臭氧生成可能有较大贡献.

### 2.3 臭氧来源解析

用HYSPLIT模型中的聚类分析工具进行后推模拟,图3中展示了研究期间每日最大臭氧浓度时刻对应的72h后向气流轨迹,依据气团来源和途经区域,研究期间的气团大致分为3类:A类气团(10月4~5日)起源于广东省的西北方向,主要是由湖南省进入广东省;B类气团(10月6~8日)运行距离较长,起源于广东省的东北方向,途经江苏省、安徽省和江西省,最后进入广东省,在江苏省和安徽省内,气团的海拔高于1500m,到达江西省后下降到约500m;C类气团(10月9日)运行距离较短,起源于南部海域,途经中国香港.A类和C类气团一直处在较低的海拔水平.



A表示10月4~5日,B表示10月6~8日,C表示10月9日;高度为距地面高度,背景为非甲烷挥发有机物全年排放量<sup>[42]</sup>

图3 研究期间每日最大臭氧浓度对应时间的72h后向气流轨迹

Fig. 3 The 72-hour backward airflow trajectory of the time of the daily maximum ozone concentration during the study period

图4所示为臭氧观测日峰值浓度和LPTM模拟的日峰值浓度对比,进行线性拟合后 $r^2$ 为0.98,简化主轴回归斜率(RMA Slope)为1.02.总体上,LPTM能够较好地再现所选个例的臭氧浓度和趋势.依据地理位置将轨迹途经区域划分广东省外、广东省内(广州市外)和广州市.各途经区域贡献前体

物 $NO_x$ 和非甲烷挥发性有机物(NMVOCs)的演变过程如图5所示.前文所述A类和B类气团均在省外停留较长时间,但B类气团在省外停留时多数处在边界层之上, $NO_x$ 和NMVOCs等一次污染物较少,直至进入广州市得到了较多的 $NO_x$ 和NMVOCs,使得该类气团中前体物的贡献以广州本地贡献为主导,因此广州市是B类气团的高排放区域;A类气团在省外停留时多数处在边界层下,有较多的 $NO_x$ 和NMVOCs贡献,使得该类气团中前体物的贡献由跨省输送主导,因此广东省外是A类气团的高排放区域;C类气团运行距离较短,长时间在广东省内盘旋注入较多的 $NO_x$ 和NMVOCs,使得该类气团中前体物的贡献由省内区域输送主导,因此广东省内(广州市外)是C类气团的高排放区域.

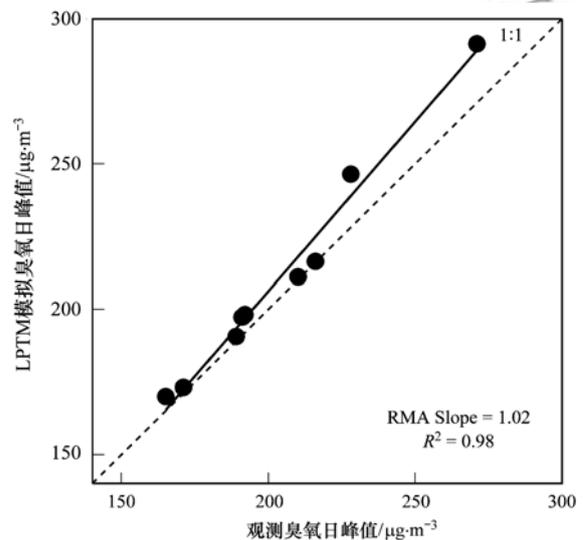
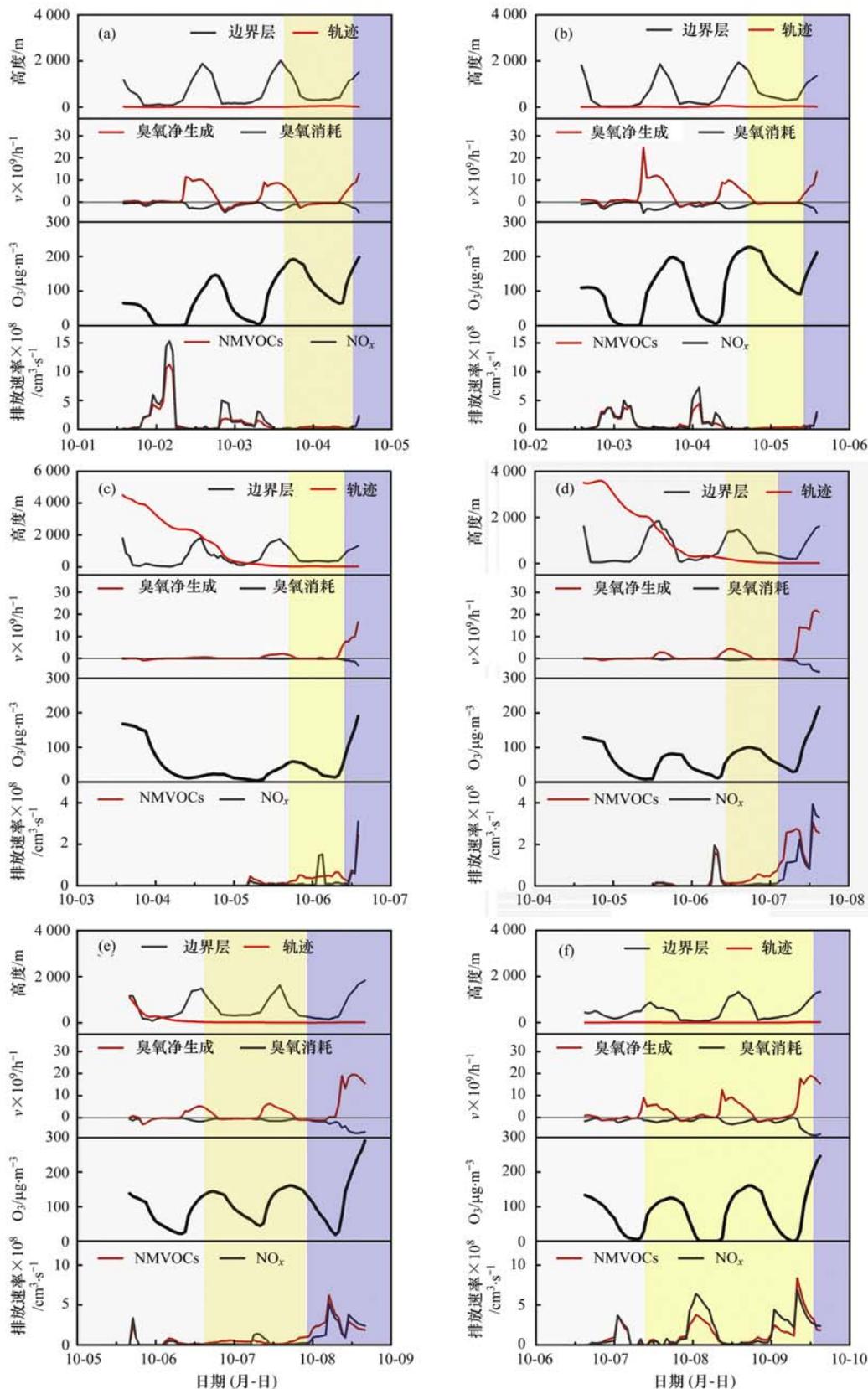


图4 拉格朗日光化学轨迹模拟臭氧日峰值浓度与观测值的对比  
Fig. 4 Comparison of observed and simulated daily peak concentration of ozone during the study period

结合图5中气团传输过程中臭氧浓度及生消速率的演变过程,使用途径某区域的最终臭氧浓度值与初始臭氧浓度值的差进一步表征并量化研究期间各途经区域对广州市臭氧的贡献,结果见表2.10月4日与10月5日,省外输送贡献大部分的前体物,生成并累积较高浓度的臭氧(生成臭氧 $158.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,对广州市臭氧浓度相对贡献为102.1%和223.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 122.3%),而后气团在夜间途经广东省内,由于 $NO_x$ 的滴定作用,其源排放对臭氧有抑制作用,故广东省内贡献为负值( $-39.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $-25.1\%$ 和 $-100.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $-54.8\%$ );10月6~8日期间臭氧主要由本地生成贡献( $115.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 76.5%;  $161.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 78.2%和 $155.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 52.4%),其中,6日和7日气团在省外长时间处于边界层以上,空气较为清洁,因此省外贡献较低( $44.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 29.6%和 $51.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,



灰色背景区域表示广东省外,黄色背景区域表示广东省内,蓝色背景区域表示广州市内

图5 LPTM模拟的气团传输过程中臭氧浓度变化及生消速率的演变过程

Fig. 5 Evolution of ozone concentration and production and destruction rates during the regional transport simulated by LPTM

24.9%),而后进入广东省内时由于在夜间注入 $\text{NO}_x$ 使得广东省内贡献为负值( $-9.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $-6.1\%$ 和 $-6.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $-3.1\%$ ).10月8日的省外贡献

( $134.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $45.2\%$ )则只略低于广州市内,主要是由于气团在省外时约有一半以上的时间在边界层以下,相对10月的6日和7日一次前体物较多,

因此贡献较多的臭氧; 10月9日的气团在广东省内停留时间较长得以注入较多的前体物,生成并累积较高浓度的臭氧,因此该气团主要受广东省内贡献的臭氧影响( $105.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 61.8%). 总体来说,由于气团的传输路径及传输高度不同,广州市的臭氧污染主要受3类来源控制,因此,需采取与周边区域联防联控的措施来科学防控臭氧污染.

表2 2018年10月4~9日期间各途经区域对广州市臭氧浓度的贡献<sup>1)</sup>/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

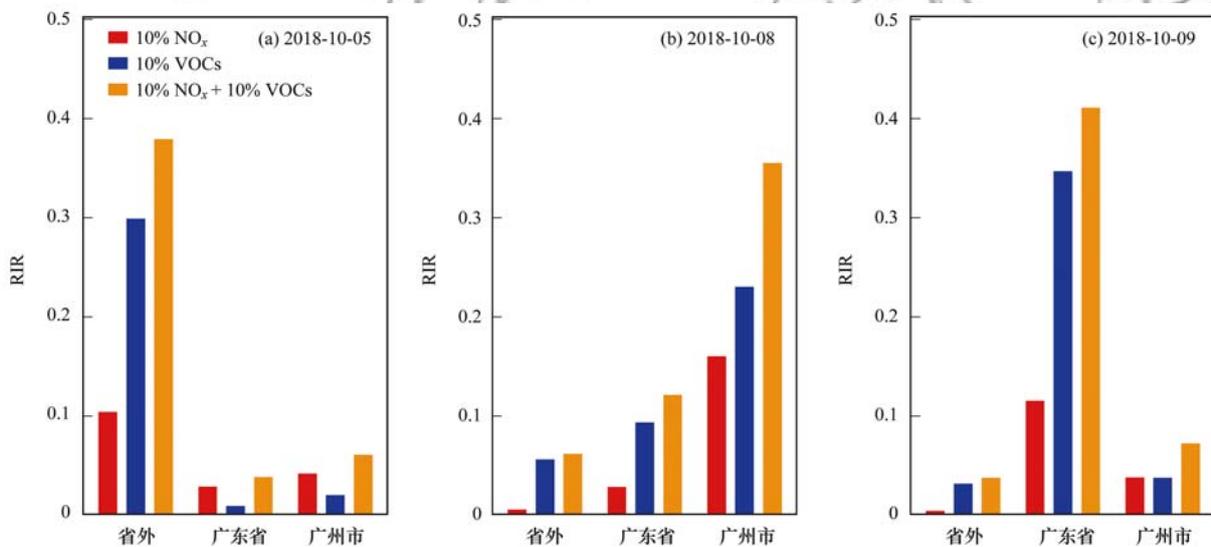
Table 2 Contribution of transit area to ozone in Guangzhou, October 4-9, 2018/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

日期(月-日)	广东省外	广东省内	广州市内
10-04	158.4	-39.0	35.8
10-05	223.3	-100.1	59.4
10-06	44.6	-9.2	115.1
10-07	51.2	-6.4	161.1
10-08	134.4	7.1	155.8
10-09	28.5	105.2	36.6

1) 表内数值为各区域内最后时刻与最初时刻的臭氧浓度差( $O_{3\text{Final}} - O_{3\text{Initial}}$ )

## 2.4 区域控制措施评估

基于相对增量反应性(RIR),选取研究期间3类气团来源中峰值臭氧浓度最高的3个个例(10月的5、8和9日),分别对途经的3个区域(广东省外,广东省内和广州市内)做减排10%  $\text{NO}_x$ 、10% VOCs和10%  $\text{NO}_x + 10\%$  VOCs的敏感性试验,RIR在此定义为LPTM模拟的广州市臭氧浓度的变化百分比和各途经区域前体物变化百分比的比值.图6显示的途经区域敏感性结果与2.3节中的高排放区域结果一致;3个个例中的臭氧生成分别对广州市减排、省外减排和广东省减排最敏感,且其对高排放区域减排的敏感性远高于其它排放区域.因此,后续分析主要关注高排放区域减排对广州市臭氧的影响.3个个例中对高排放区域VOCs的敏感性均高于 $\text{NO}_x$ , $\text{NO}_x + \text{VOCs}$ 的敏感性小于 $\text{NO}_x$ 的敏感性和VOCs的敏感性的加和.因此,研究期间广州市主要是VOCs敏感区域,这与之前对珠三角主要敏感前体物的研究结果一致<sup>[37]</sup>.



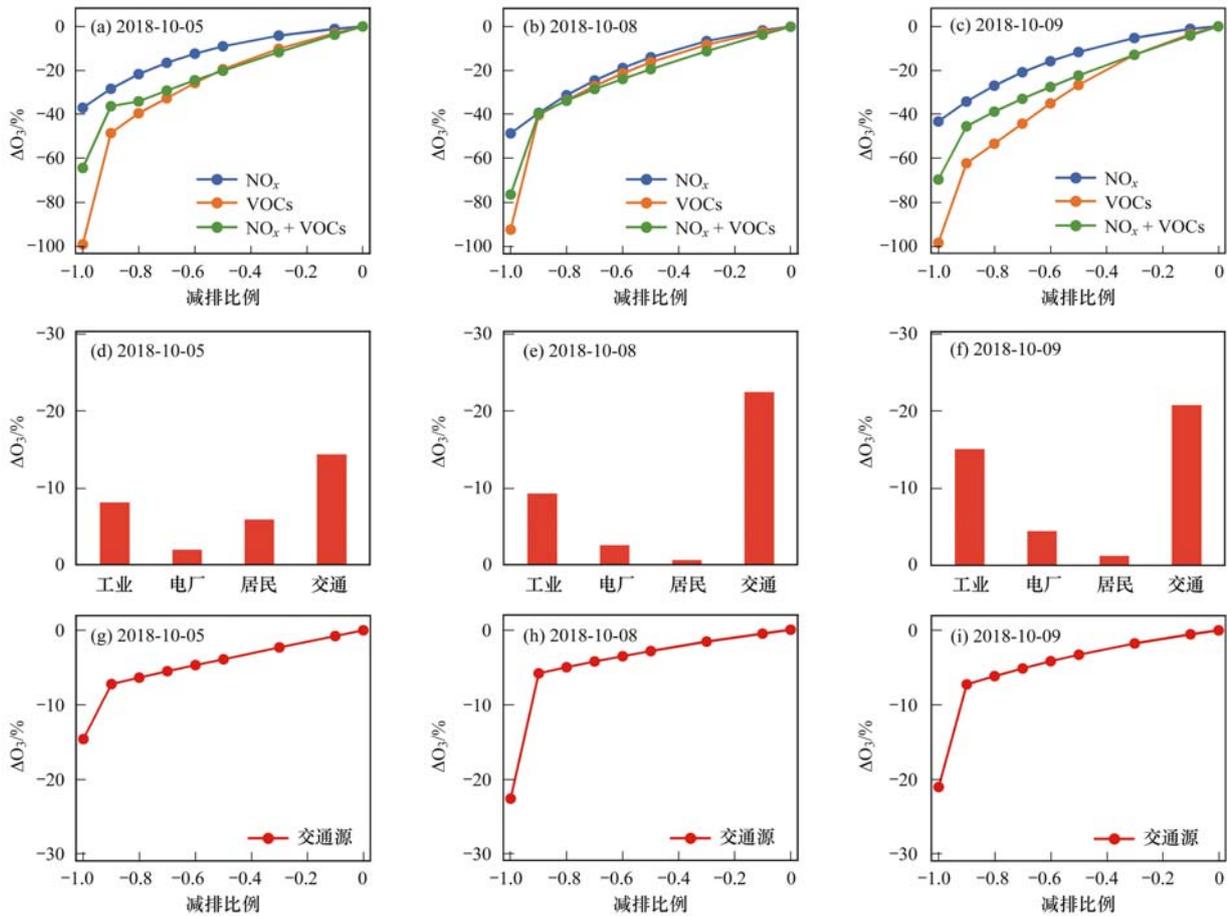
省外、广东省和广州市分别减排10%  $\text{NO}_x$ 、10% VOCs和10%  $\text{NO}_x + 10\%$  VOCs的增量反应活性

图6 基于LPTM的敏感性试验

Fig. 6 LPTM-simulated sensitivity tests

在此基础上进一步评估高排放区域减排不同比例的前体物以及关闭高排放区域的不同排放部门(交通部门、工业部门、电厂部门和居民部门)对于广州市臭氧浓度的影响,其中,对各排放部门的减排模拟是基于对 $\text{NO}_x$ 和VOCs共同控制进行的.如图7所示,对于3个个例,在同一减排比例下,VOCs减排对控制臭氧效果优于 $\text{NO}_x$ 减排.当关闭高排放区域的VOCs排放(减排比例为100%)时,广州市臭氧浓度降低幅度最大,可达( $96.5 \pm 3.7$ )%,而 $\text{NO}_x$ 减排100%时,造成的广州市臭氧降低幅度为( $42.9 \pm 5.8$ )%.另外,由于NO的滴定效果,在 $\text{NO}_x +$

VOCs减排到一定程度后,其控制臭氧的效果甚至低于单独对VOCs的减排控制.从排放部门角度,3个个例中,控制高排放区域的交通源排放对控制广州市臭氧的效果(可使其降低14.6%~21.0%)高于控制其它3类源排放,且交通源排放减少到一定比例时(>90%)会导致臭氧浓度大幅度降低,其次是工业源(可使广州市臭氧降低8.4%~15.3%),而关闭电厂源和居民源对广州市臭氧影响较小(仅使其降低2.3%~4.7%和0.9%~6.2%);这与沈劲等<sup>[38,39]</sup>对2004年秋季和2017年秋季珠三角地区的典型臭氧污染过程的研究结果类似.但需要指出



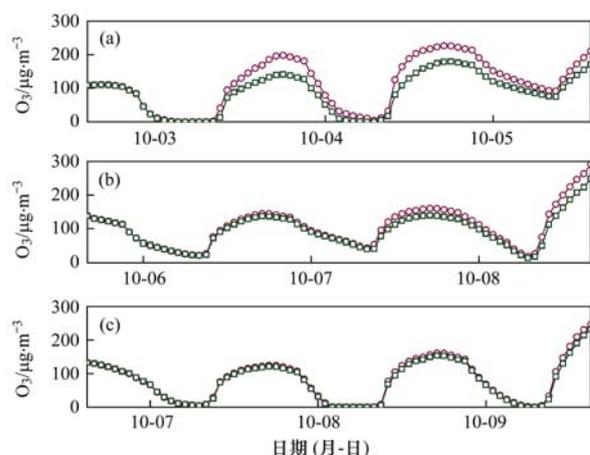
(a)、(b)和(c)分别为对高排放区域减排不同比例的 $\text{NO}_x$ 、VOCs或 $\text{NO}_x + \text{VOCs}$ 时臭氧浓度的变化; (d)、(e)和(f)分别为关闭工业源、电厂源、居民源、交通源这4类源排放部分时臭氧浓度变化; (g)、(h)和(i)分别为减排不同比例交通源时臭氧浓度变化

图7 基于LPTM的减排情景模拟

Fig. 7 Simulation of emissions reduction scenarios based on LPTM

的是,在现阶段单独控制交通源排放对臭氧控制的作用有限,在高排放区域交通源减排比例小于90%时,广州市臭氧浓度降低幅度小于10%,同时,模型中对各排放部分的减排模拟没有体现控制单一前体物对臭氧控制的作用.上述结论仅适用本次广州市臭氧污染事件.

另外,由于珠三角地区常年高温高湿,生长着大量的阔叶林,有利于植物源挥发性有机物(BVOCs,主要包括异戊二烯、萜烯类、乙醇和醚类等<sup>[40]</sup>)的排放. BVOCs在大气中的寿命较短,但是活性更强,因此,珠三角地区BVOCs的排放可能是造成当地臭氧污染的一个重要原因,同时,在2.2节中提到,本研究期间,广州市的异戊二烯在白天有较强的活性,因此,本文也通过在模型中开关BVOCs的排放来量化BVOCs对臭氧生成的影响(图8).结果显示,10月5日,关闭BVOCs后,广州市的臭氧减少19%;10月8日,关闭BVOCs后,广州市的臭氧减少15%;10月9日,关闭BVOCs后,广州市的臭氧减少6%.可见,在植被特别是阔叶林覆盖率较高的珠江三角洲地区,BVOCs在臭氧生成方面也起着重要的作



紫色为包含BVOCs排放的模拟结果,绿色为关闭BVOCs排放的模拟结果

图8 生物源VOCs(BVOCs)排放对广州市臭氧生成的影响模拟  
Fig. 8 Effect on ozone production by switching BVOC emissions in the model

用,这与Wei等<sup>[41]</sup>在珠三角地区的研究结果一致.

### 3 结论

(1)本次污染事件每天的MDA8- $\text{O}_3$ 均超过中华人民共和国环境空气质量标准(GB 3095-2012)

中规定的 MDA8-O<sub>3</sub> 二级浓度限值,CO、NO<sub>x</sub> 和颗粒物等污染物也有较高的浓度,气象特征表现为高温和低湿.芳香烃表现出最高的活性,以 17% 的浓度占比贡献了 38% 的 L<sub>OH</sub> 和 56% 的 OFP; 烯烃与烷烃分别贡献了 30% 的 L<sub>OH</sub> 和 16% 的 OFP 以及 31% 的 L<sub>OH</sub> 和 28% 的 OFP.

(2) 研究期间,广州市臭氧污染受多区域的协同影响:10 月 4~5 日,气团起源于湖南省,广州市臭氧污染以跨省输送为主;10 月 6~8 日,气团主要起源于江苏省,途经安徽省和江西省进入广东省,而气团在省外时主要位于边界层上方,空气较清洁,此时,广州市臭氧污染以广州本地贡献为主;10 月 9 日,气团主要来自南部海域,经中国香港进入广东省,广州市臭氧污染以省内区域输送为主.

(3) 途经区域的臭氧前体物敏感性试验表明广州市臭氧生成主要受 VOCs 控制.当高排放区域的 VOCs 的减排比例为 100% 时,广州市臭氧浓度会下降(96.5 ± 3.7)%,而 NO<sub>x</sub> 减排 100% 时,臭氧浓度可下降(42.9 ± 5.8)%.

(4) 控制高排放区域的交通源排放对控制广州市臭氧的效果(可使其降低 14.6%~21.0%)高于控制其它 3 类源排放,但交通源排放需减少到一定比例时(>90%)才会导致臭氧浓度的大幅降低.工业源、电厂源和居民源对广州市臭氧影响相对较小(完全控制时臭氧浓度分别降低 8.4%~15.3%,2.3%~4.7% 和 0.9%~6.2%).

(5) 关闭 BVOCs 排放后,广州市臭氧有 6%~19% 的减少,BVOCs 是造成当地臭氧污染的一个重要原因.

致谢:感谢山东大学薛丽坤教授团队提供基于 MCM 的拉格朗日光化学轨迹模型(LPTM-MCM),同时,感谢英国 University of Leeds 提供 MCM 化学机制,感谢美国 NOAA ARL 提供 HYSPLIT 模型.

#### 参考文献:

- [1] 李鱼,丁峰. 应对城市灰霾需提高空气质量战略环评[J]. 三峡环境与生态, 2013, **35**(3): 1-3.
- [2] 王宪恩,夏菁,康峻,等. 论规划环评对《大气污染防治行动计划》的推动作用[J]. 环境保护, 2014, **42**(9): 23-25.  
Wang X E, Xia J, Kang Q, et al. Discuss on the role of PEIA in promoting "atmospheric pollution prevention action plan" [J]. Environmental Protection, 2014, **42**(9): 23-25.
- [3] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(19): 14095-14111.
- [4] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(2): 422-427.
- [5] Lu X, Hong J Y, Zhang L, et al. Severe surface ozone pollution in China: A global perspective [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, **5**(8): 487-494.
- [6] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, et al. Drivers of improved PM<sub>2.5</sub> air quality in China from 2013 to 2017 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [7] Dang R J, Liao H. Radiative forcing and health impact of aerosols and ozone in China as the consequence of clean air actions over 2012-2017 [J]. Geophysical Research Letters, 2019, **46**(21): 12511-12519.
- [8] 安俊琳,王跃思,孙扬. 非甲烷挥发性有机物(NMHCs)对北京大气臭氧产生的影响[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(4): 1318-1324.  
An J L, Wang Y S, Sun Y. Effects of nonmethane hydrocarbons on ozone formation in Beijing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, **18**(4): 1318-1324.
- [9] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO<sub>x</sub> in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): 512-518.
- [10] 王占山,李云婷,陈添,等. 北京市臭氧的时空分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4446-4453.  
Wang Z S, Li Y T, Chen T, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of ozone in Beijing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4446-4453.
- [11] Wang X, Li J, Zhang Y, et al. Ozone source attribution during a severe photochemical smog episode in Beijing, China [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, **52**(8): 1270-1280.
- [12] Dunker A M. Efficient calculation of sensitivity coefficients for complex atmospheric models [J]. Atmospheric Environment, 1981, **15**(7): 1155-1161.
- [13] Yang Y J, Wilkinson J G, Russell A G. Fast, direct sensitivity analysis of multidimensional photochemical models [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(10): 2859-2868.
- [14] Derwent R G, Jenkin M E. Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe [J]. Atmospheric Environment, 1991, **25**(8): 1661-1678.
- [15] Hough A M, Derwent R H. Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons [J]. Atmospheric Environment, 1987, **21**(9): 2015-2033.
- [16] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, et al. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(34): 4199-4208.
- [17] Cheng H R, Saunders S M, Guo H, et al. Photochemical trajectory modeling of ozone concentrations in Hong Kong [J]. Environmental Pollution, 2013, **180**: 101-110.
- [18] Wang Y, Guo H, Zou S C, et al. Surface O<sub>3</sub> photochemistry over the South China Sea: Application of a near-explicit chemical mechanism box model [J]. Environmental Pollution, 2018, **234**: 155-166.
- [19] Zheng J, Zhang L, Che W, et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(32): 5112-5122.
- [20] Klinger L, Li Q J, Guenther A, et al. Assessment of volatile organic compound emissions from ecosystems of China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, **107**

- (D21): ACH 16-11-ACH 16-21.
- [21] Zhang J Y, Zheng Z, Yu Y, *et al.* Temporal, spatial characteristics and uncertainty of biogenic VOC emissions in the Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(16): 1960-1969.
- [22] 沈劲, 陈多宏, 汪宇, 等. 基于情景分析的珠三角臭氧与前体物排放关系研究[J]. *生态环境学报*, 2018, **27**(10): 1925-1932.  
Shen J, Chen D H, Wang Y, *et al.* Study on the relationship between ozone and precursor emission in the Pearl River Delta based on scenario analysis [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, **27**(10): 1925-1932.
- [23] 沈劲, 何灵, 程鹏, 等. 珠三角北部背景站臭氧浓度变化特征[J]. *生态环境学报*, 2019, **28**(10): 2006-2011.  
Shen J, He L, Cheng P, *et al.* Characteristics of ozone concentration variation in the northern background site of the Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, **28**(10): 2006-2011.
- [24] Carter W P. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [25] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *et al.* World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **8**(31), doi: 10.1016/S1352-2310(97)85197-7.
- [26] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R, *et al.* Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(1): 161-180.
- [27] Xue L K, Wang T, Gao J, *et al.* Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(23): 13175-13188.
- [28] Li M, Zhang Q, Streets D G, *et al.* Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(11): 5617-5638.
- [29] 陈瑜, 于涛. 近年来广州市氮氧化物变化趋势分析[J]. *环境科学与管理*, 2010, **35**(2): 47-48, 61.  
Chen Y, Yu T. Trend analysis of nitrogen oxides in recent years in Guangzhou [J]. *Environmental Science and Management*, 2010, **35**(2): 47-48, 61.
- [30] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(1): 54-62.  
Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(1): 54-62.
- [31] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(7): 879-885.  
Fu L L, Shao M, Liu Y, *et al.* Tunnel experimental study on the emission factors of volatile organic compounds (VOCs) from vehicles [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, **25**(7): 879-885.
- [32] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的人为来源研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5): 757-763.  
Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(5): 757-763.
- [33] 张桂芹, 姜德超, 李曼, 等. 城市大气挥发性有机物排放源及来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(S2): 195-200.  
Zhang G Q, Jiang D C, Li M, *et al.* Emission sources and analytical sources of volatile organic compounds in urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(S2): 195-200.
- [34] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(5): 80-86.  
Luo W, Wang B G, Liu S L, *et al.* VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(5): 80-86.
- [35] Wang J L, Wang C H, Lai C H, *et al.* Characterization of ozone precursors in the Pearl River Delta by time series observation of non-methane hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6233-6246.
- [36] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(3): 647.  
Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(3): 647.
- [37] 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.
- [38] 沈劲, 陈皓, 钟流举. 珠三角秋季臭氧污染来源解析[J]. *环境污染与防治*, 2015, **37**(1): 25-30.  
Shen J, Chen H, Zhong L J. Ozone source apportionment in the Pearl River Delta in autumn [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, **37**(1): 25-30.
- [39] 沈劲, 陈诗琳, 黄晓波, 等. 佛山西部秋季 O<sub>3</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(S1): 143-146.  
Shen J, Chen S L, Huang X B, *et al.* Source analysis of O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the western Foshan city in autumn [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(S1): 143-146.
- [40] 黄爱葵, 李楠. 植物源挥发性有机物的生态意义(综述)[J]. *亚热带植物科学*, 2011, **40**(03): 81-86.  
Huang A K, Li N. The ecological significance of botanical volatile organic compounds [J]. *Subtropical Plants Science*, 2011, **40**(03): 81-86.
- [41] Wei X L, Li Y S, Lam K S, *et al.* Impact of biogenic VOC emissions on a tropical cyclone-related ozone episode in the Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(36): 7851-7864.
- [42] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, *et al.* Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5131-5153.

## CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas .....	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant ( $O_x$ ) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China .....	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model .....	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter .....	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall .....	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust .....	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries .....	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants .....	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China .....	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern .....	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China .....	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes .....	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang .....	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin .....	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years .....	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance .....	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China .....	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province .....	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas .....	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Huai-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin .....	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area .....	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake .....	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake .....	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin .....	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River .....	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area .....	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk .....	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria .....	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu .....	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau .....	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis .....	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging .....	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water .....	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System .....	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation .....	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant .....	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge .....	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants .....	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period .....	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas .....	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District .....	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District .....	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds .....	DAI Zi-wei, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil .....	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops .....	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress .....	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice .....	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas .....	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community .....	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables .....	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction .....	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)