

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示
李勣之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期
Vol.43 No.2

目次

综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 李勤之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
再生水水质稳定性评价指标与体系 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 黄文, 王胜利 (597)
基于多种新型受体模型的 PM_{2.5} 来源解析对比 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
华中地区夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
淄博 2021 年元宵节 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
2001~2019 年气象条件对江苏省 PM_{2.5} 分布的影响 潘晨, 康志明 (649)
基于神经网络和数值模型的重点区域 PM_{2.5} 预报比较分析 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮矿化和淋失特征的影响 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 王子娇, 李叙勇 (867)
新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 鞠铁男, 雷梅 (957)
西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 穆德苗, 孙约兵 (965)
典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘祎丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全的影响 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 虎发虎, 韩辉 (1031)
土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
模拟及实际根系分泌物对砷污染土壤微生物群落的影响 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
《环境科学》征订启事(618) 《环境科学》征稿简则(761) 信息(685, 935, 956)

山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析

杨雪^{1,2}, 安馨悦¹, 刘玉启³, 江春美³, 张鹏程¹, 李灵婕¹, 赵世阳¹, 张书源⁴

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101; 2. 山东省济南市生态环境监测中心, 济南 250101; 3. 临沂市生态环境局河东分局, 临沂 276034; 4. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

摘要: 2020年6月,在山东省临沂城区开展臭氧(O_3)及其前体物观测实验,基于观测数据结合MCM光化学模式模拟,对6月中旬 O_3 污染特例生成机理及控制机制进行了分析.结果发现,尽管观测期间降水较多,一旦天气转晴, O_3 迅速积累并超标,1-h和8-h $\varphi(O_3)$ 超标天数分别为10 d(频率32%)和14 d(45%). O_3 日变化呈单峰模态,峰值出现在午后16:00. MCM模拟结果表明,光化学污染特例日 O_3 日均净生成反应速率为 $20 \times 10^{-9} h^{-1}$, $HO_2 \cdot + NO$ 和 $RO_2 \cdot$ (除 $CH_3O_2 \cdot$ 外)+ NO 反应分别贡献 O_3 生成的49.0%~51.1%和37.3%~40.2%; $\cdot OH + NO_2$ 反应对 O_3 总消耗的贡献约为35.1%~57.4%. VOCs反应活性、增量反应活性RIR和基于EKMA曲线方法结果均表明 O_3 的生成对烯烃(主要优势单体为反-2-戊烯和反-2-丁烯),芳香烃(主要优势单体为对/间-二甲苯和甲苯)更为敏感,而对 NO_x 呈负敏感,即降低 $\varphi(VOCs)$ 可使 $\varphi(O_3)$ 显著下降,而降低 $\varphi(NO_x)$ 反而会引起 $\varphi(O_3)$ 的上升. PMF源解析结果表明,溶剂使用挥发源和机动车尾气排放源对以上优势单体VOCs贡献显著.考虑机动车尾气排放NO对 O_3 的滴定效应,控制溶剂使用挥发源可以实现 O_3 污染精准有效控制.

关键词: 臭氧(O_3);挥发性有机物(VOCs);生成机制;主要化学机制(MCM);经典动力学模拟法(EKMA)

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-0696-11 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202106148

Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong

YANG Xue^{1,2}, AN Xin-yue¹, LIU Yu-qi³, JIANG Chun-mei³, ZHANG Peng-cheng¹, LI Ling-jie¹, ZHAO Shi-yang¹, ZHANG Shu-yuan⁴

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Jinan Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250101, China; 3. Hedong Branch of Linyi Ecological Environment Bureau, Linyi 276034, China; 4. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: In June 2020, an observation experiment of O_3 and its precursors was carried out in Linyi City, Shandong Province. Based on the observation data and MCM photochemical model simulation, the formation mechanism and control mechanism of an ozone pollution case in mid-June were analyzed. The study found that, despite the high precipitation during the observation period, ozone concentrations rapidly accumulated and exceeded the limits once the weather cleared, with the 1-h average and 8-h $\varphi(O_3)$ exceeding the national ambient air quality standards on 10 days (32% in frequency) and 14 days (45%), respectively. The diurnal variation in O_3 concentration was unimodal and accompanied by the afternoon peak at 16:00. MCM simulation results showed that the daily net reaction rate of O_3 was $20 \times 10^{-9} h^{-1}$, and $HO_2 \cdot + NO$ and $RO_2 \cdot$ (except $CH_3O_2 \cdot$) + NO contributed 49.0% - 51.1% and 37.3% - 40.2% of O_3 generation, respectively. The contribution of the $\cdot OH + NO_2$ reaction to the total consumption of O_3 was 35.1% - 57.4%. The results of VOCs reactivity, relative incremental reactivity (RIR), and the EKMA curve method showed that the generation of O_3 was more sensitive to alkenes (mainly trans-2-pentene and trans-2-butene) and aromatics (mainly *m/p*-xylene and toluene) but was negatively sensitive to NO_x . In other words, the reduction in VOCs concentration would lead to the decrease in O_3 concentration, whereas the reduction in NO_x concentration would lead to the increase in O_3 concentration. PMF source analysis results showed that volatile sources used by solvents and vehicle exhaust emissions contributed significantly to the above key precursor VOC species. Considering the titration effect of NO from vehicle exhaust emissions on ozone, controlling the use of volatile sources of solvents can realize the control of O_3 pollution accurately and efficiently.

Key words: ozone (O_3); volatile organic compound (VOCs); formation mechanism; master chemical mechanism (MCM); empirical kinetics modeling approach (EKMA)

目前,我国面临细颗粒物($PM_{2.5}$)污染形势依然严峻和 O_3 污染日益凸显的双重压力,特别是在夏季, O_3 已成为导致部分城市空气质量超标的首要因子.近地面 O_3 与许多其他气态污染物直接排放不同,主要由 NO_x 和VOCs经过一系列复杂的光化学反应生成,是大气中重要的污染物之一,影响区域和城市空气质量[1~3].同时,作为一种强氧化剂,近地面层 O_3 浓度的升高对人体健康和动植物会产生危害[4~6].“十四五”规划对“持续改善环境质量”

做出了新部署,强化多污染物协同控制和区域协同治理,加强 O_3 和 $PM_{2.5}$ 协同控制,基本消除重污染天气.

针对我国 O_3 超标严重这一空气污染问题已有

收稿日期: 2021-06-18; 修订日期: 2021-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(42005092); 山东省自然科学基金项目(ZR2020QD058); 山东建筑大学博士科研基金项目(XNBS1936); 上海市大气颗粒物污染防治重点实验室开放课题项目(FDLAP19006)

作者简介: 杨雪(1990~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为大气 O_3 污染控制, E-mail: yangxue19@sdjzu.edu.cn

较多研究,其研究主要集中在我国京津冀、长三角和珠三角地区,通过开展大量 O_3 观测、模式模拟和实验室研究,重点分析 O_3 与前体物、气溶胶、气象因子和气候变化等关系来控制光化学污染^[7-10]. 例如,刘楚薇等^[8]的研究发现我国 O_3 污染除受人为源 NO_x 和 VOCs 含量和气象条件的影响外,全球气候变化也对对流层 O_3 浓度产生影响. 模式模拟方面,基于 RACM 观测模型,苏榕等^[11]的研究指出重庆地区 O_3 化学生成主要受芳香烃和烯烃控制; 基于 OBM 模型,韩丽等^[12]的研究发现成都市城区 O_3 超标日对人为源 VOCs (AVOCs) 敏感性最强. 近年来, MCM 大气化学反应机制,详细描述对流层中数百种 VOCs 污染物种的大气化学反应过程,因此基于 MCM 机制的观测盒子模型(OBM)能够识别具体到单个物种的 O_3 优势前体物,被广泛应用于 O_3 光化学污染研究中^[13-15].

目前,山东省经济发展迅速,机动车保有量快速增长,随之而来的大气环境 O_3 污染日益突出,已成为制约空气质量持续改善的重要因素. 省内地级市——临沂市位于山东省南部,该市以板材加工为主要产业,被称为中国板材之都. 因涉及家具板和多层胶合板的喷漆工艺,市内 VOCs 排放强度大, O_3 光化学污染非常严重. 在这种大气环境条件下,大气 O_3 光化学生成转化机制可能具有不同特征. 然而尽管基础性监测数据较为充足,基于 OBM 箱式模型方法研究临沂市 O_3 生成机制研究较少,相关 O_3 污染治理研究十分薄弱. 因此,为了深入了解山东临沂大气夏季典型时段 O_3 污染特征及其控制因素,本研究于光化学发生时段(2020 年 6 月),在临沂市典型城区观测 O_3 前体物 VOCs, 同时结合环境空气质量日常监测数据,利用光化学模型对临沂市 O_3 污染特征和二次生成机制进行分析,并探讨 O_3 生成优势前体物 VOCs 来源,以期为该市 O_3 污染控制提供科学依据和决策支撑.

1 材料与方法

1.1 数据采集与分析

本次研究的观测地点位于临沂河东区(北纬 35.09° , 东经 118.40°),该站点是临沂市的国控监测点,具体位置如图 1 所示. 该观测点在临沂市河东区沂河两条支流交汇点旁的九曲街道附近,是临沂市河东区的中心城区,周围以居民区和商业区为主,采样点距离地面 15 m,能够很好地代表城区环境空气中 O_3 、VOCs 和其他污染物的污染特征. 图 1 为 2020 年全年山东省 O_3 污染分布,各站点数据来自于空气质量与气象数据汇总网站(<https://quotsoft.net/air/>),根据数据的完整性选取了山东省内及周边部分城市共 175 个国控站点 24-h $\varphi(O_3)$ 均值. 从中可以看出,2020 年全年,临沂市河东区 O_3 污染较为严重,可以作为该地区研究 O_3 污染的代表. VOCs 采用不锈钢 SUMMA 采样罐采集. 采样前,首先需对采样罐进行抽真空净化处理. 采样时,缓慢打开采样阀,使大气在负压作用下被吸入罐中,直至罐子内外气压相等,关闭采样阀,采样时间约为 1 min. VOCs 采样时间为 2020 年 6 月 15 ~ 30 日,每天在 08:00 ~ 18:00 进行采样,采样间隔为 2 h,下雨天气不进行采样. 观测期间雨水较多,2020 年 6 月的 16 ~ 18、22 和 23 日均为阴雨天,所以本次加强观测 VOCs 共采集 7 d 样品,分别为 2020 年 6 月的 15 日、19 ~ 21 日和 24 ~ 26 日. 共采集 VOCs 样品 41 组,所有样品采样完毕后,运送至山东大学做相应成分分析. 分析方法依据美国国家环保署 (USEPA) 推广的 TO-11 方法^[16]. 本次 SUMMA 罐采样分析共得到 71 种 VOCs,其中烷烃 29 种、烯烃 10 种和炔烃 1 种、芳香烃 16 种和含氧/硫 VOCs 15 种(见表 1). 同时,2020 年 6 月 1 ~ 30 日使用美国 Thermo 公司的气体分析仪在线监测常规 6 项污染物(SO_2 、 NO 、 NO_2 、 NO_x 、CO 和 O_3). 气象因素(风速、风向、温度、相对湿度、气压和能见度)由自动气象站进行采集.

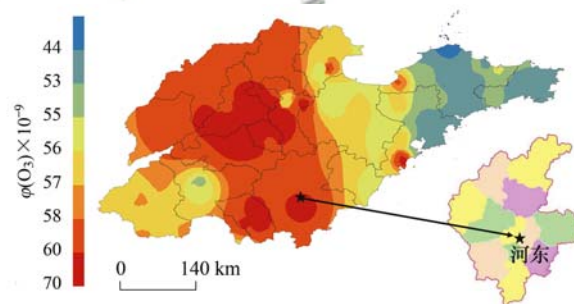


图 1 临沂监测点位示意及 2020 年全年山东省 O_3 污染分布示意

Fig. 1 Map showing the location of Linyi site and the O_3 distributions in Shandong in 2020

1.2 数据处理方法

1.2.1 MCM 模型

为深入研究临沂市 O_3 光化学反应机制,本研究以 MCM (master chemical mechanism, version 3.3; <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>) 化学机制为框架,结合实际观测数据构建了基于观测的用于研究模拟大气 O_3 化学收支化学箱体模式. MCM3.3 版本详细描述了约 143 种 VOCs 组分在大气中的约 17 000 种化学反应. 目前该箱模式已被广泛应用于研究大气羰基化合物(甲醛、乙醛、乙二醛和甲基乙二醛)化学生成机制^[14]、 O_3 的光化学生成与消耗反

应^[17,18]、大气过氧乙酰硝酸酯的光化学生成和控制机制^[19]和自由基光化学循环^[20,21]. 在本研究中,该箱式模型用于模拟 O₃ 反应路径,判断 O₃ 生成机制和 EKMA 曲线绘制.

表 1 监测物种分类及汇总

Table 1 Monitor species classification and summary

烷烃 (29 种)		烯烃 (10 种)	芳香烃 (16 种)	炔烃 (1 种)	含氧/硫 VOCs (15 种)
乙烷	壬烷	乙烯	苯		苯
丙烷	癸烷	丙烯	甲苯		丙烯醛
正丁烷	正十一烷	1,3 丁二烯	苯乙炔		丙酮
异丁烷	正十二烷	1-丁烯	乙苯		2-丁酮
正戊烷	环戊烷	反-2-丁烯	对-乙基甲苯		4-甲基-2-戊酮
异戊烷	环己烷	顺-2-丁烯	对/间-二甲苯		2-己酮
2,2-二甲基丁烷	甲基环戊烷	1-戊烯	邻-二甲苯		1,4-环氧六烷
2,3-二甲基丁烷	甲基环己烷	反-2-戊烯	邻-乙基甲苯	乙炔	特丁基甲醚
2-甲基戊烷	2,3-二甲基戊烷	顺-2-戊烯	异丙苯		四氢呋喃
3-甲基戊烷	2,4-二甲基戊烷	异戊二烯	正丙苯		醋酸乙酯
正己烷	2,2,4-三甲基戊烷		间-乙基甲苯		甲基丙烯酸甲酯
2-甲基己烷	2,3,4-三甲基戊烷		1,3,5-三甲苯		乙酸乙酯
3-甲基己烷	2-甲基庚烷		1,2,4-三甲苯		乙醇
正庚烷	3-甲基庚烷		1,2,3-三甲苯		异丙醇
辛烷			间-二乙基苯		二硫化碳
			对-二乙基苯		

这里简要介绍计算 O₃ 生成和消耗速率的过程. 在对流层化学中,O₃ 生成反应过程可以归为以下 2 大类,分别是过氧烷基自由基 (RO₂·) + NO 和 HO₂· + NO 反应. 因此,O₃ 生成速率可以由以上反应速率加和得到,如公式(1)所示. O₃ 的消耗反应包括自身光解反应分别与 VOCs、·OH 和 HO₂· 的反应,·OH + NO₂、RO₂· + NO₂ 和 VOCs + NO₃· 反应,以及其他非均相反应. 因此 O₃ 消耗反应可以由这些反应求和获得,如公式(2)所示. O₃ 的净生成反应速率可以由公式(1)和公式(2)差值得到.

$$P(O_3) = k_{1i}[HO_2\cdot][NO] + \sum (k_{2i}[RO_2\cdot][NO]) \quad (1)$$

$$L(O_3) = k_3[O^1(D)][H_2O] + \{k_4[\cdot OH] + k_5[HO_2\cdot] + \sum k_{6i}[VOC_i]\}[O_3] + k_7[\cdot OH][NO_2] + k_{8i}[RO_2\cdot][NO_2] + 2 \sum (k_{9i}[VOC_i][NO_3\cdot]) + 3heter. loss(N_2O_5) + 2heter. loss(NO_3\cdot) \quad (2)$$

$$Net P(O_3) = P(O_3) - L(O_3) \quad (3)$$

式中, P(O₃) 和 L(O₃) 分别为 O₃ 光化学生成和消耗速率, k 值为每类反应光化学反应速率,取值来自 MCM 网站, i 为某类反应的第 i 个反应. 模式模拟过程中,观测数值,包含 O₃、SO₂、CO、NO、NO₂、VOCs、水和温度,以及分别做平均值或插值处理的分辨率为 1-h 的输入数据文件. 由于时间限制,模式模拟一般选取特殊污染事件或者特例[发生严重光化学污染事件,如 ϕ(O₃) 较高、相应前体物观测数

据较全和气象条件静稳]进行模式计算. 模式开始时间为北京时间 00:00,整个模拟过程提前运行至少 5 d 以期得到其他没有进行观测的大气活性物种的稳定体积分数,如·OH. 本研究中,模式模拟计算加强观测期间观测地区光化学污染特例日:2020 年 6 月的 15 日和 19~20 这 3 d.

本研究同时通过开展 MCM 模式模拟计算临沂光化学污染特例日相对增量反应活性 (RIR),以此诊断 O₃ 生成机制,并进行控制 O₃ 生成的敏感性物种减排方案模拟. 敏感性实验诊断活性物种生成机制即假定特定 O₃ 前体物体积分数(排放) 减少一定比例所引起的目标 O₃ 生成速率的变化情况. 计算公式如下:

$$RIR(X) = \frac{\Delta P(O_3)(X)/P(O_3)(X)}{\Delta(X)/X} \quad (4)$$

式中, ΔP(O₃)(X) 和 Δ(X) 为 O₃ 生成速率和前体物体积分数变化. 该方法是推断 O₃ 形成机制的重要方法,目前已经应用于许多研究^[8,19]. 本研究中,为了对比方便,50 多种烃类化合物被归类为 5 大类,分别是:烯烃(alkenes)、生物源碳氢化合物(BHC,包括异戊二烯)、4 个或大于 4 个碳的烷烃(C₄HC)、芳香烃(aromatics)和低反应活性碳氢化合物(LRHC,包括乙烷、丙烷、乙炔)^[15].

1.2.2 EKMA 曲线

EKMA(empirical kinetics modeling approach)曲线可以显示 O₃ 与前体物(VOCs 和 NO_x)非线性关系^[22,23]. 本研究采用 EKMA 曲线,以期获得临沂市

VOCs 和 NO_x 协同控制方案. 具体的, 基于 OBM (MCM 机制), 通过一系列不同情景假设, 如设置 NO_x 的 6 种初始体积分分数情景 (NO_x 体积分分数分别为 NO_x 观测体积分分数的 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 0.95) 和 VOCs 6 种初始体积分分数情景 (VOCs 体积分分数分别为 VOCs 观测体积分分数的 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 0.95), 使用每天 07:00 ~ 18:00 不同体积分分数 NO_x 和 VOCs, 计算 O_3 日最大生成体积分分数, 并绘制由不同 VOCs 与 NO_x 体积分分数下 O_3 最大生成体积分分数等值线. VOCs、 NO_x 和 O_3 的非线性关系可以用式(5)表示^[24].

$$p(\text{O}_3) = f(\text{NO} \pm \Delta\text{NO}_x, \text{VOCs} \pm \Delta\text{VOCs}) \quad (5)$$
式中, $p(\text{O}_3)$ 为臭氧最大生成浓度, 本次曲线绘制过程各设置 VOCs 和 NO_x 的 6 组体积分分数数据, 组合获得共 36 个排放情景 (除 VOCs 和 NO_x 外, 其余参数与实际观测数据一致).

1.2.3 PMF 源解析

本研究使用美国环保署 (Environment Protection Agency, EPA) 推荐的正定矩阵因子分解模型 (PMF5.0 模型) 解析观测期间 O_3 生成优控 VOCs 物种的污染来源. 该模型是一种多元因子分析工具, 是源解析常用的受体模型, 可以用来表征潜在的源类别并量化源贡献, 已经广泛应用到大气 VOCs 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源解析工作^[25~27]. PMF 将样本数据矩阵 $X(i \times j)$ 因子化, 即将一个样品数据矩阵分解成两个矩阵, 分解为源贡献矩阵 $G(i \times k)$ 和源廓线矩阵 $F(k \times j)$, 用矩阵形式表示, 如式(6)所示:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \cdot F_{kj} + E_{ij} \quad (6)$$

式中, X_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个成分的体积分分数, G_{ik} 为第 i 个样品中第 k 个因子的贡献, F_{kj} 为第 j 个物种在第 k 个因子中的因子分布, E_{ij} 是第 i 个样品中测得的第 j 个物种的残差矩阵.

PMF 模型运行过程中需输入物种体积分分数和物种不确定度 2 组文件数据, 本研究中, 低于检出限物种体积分分数取 1/2 检出限, 对应不确定度取 5/6 检出限; 高于检出限物种不确定度采用不确定度公式计算^[25,26]. 模拟过程中常识 3 ~ 7 个因子运行模型, 选择 Q 值收敛趋势最小的运行结果, 最终确定了 4 个污染因子.

2 结果与讨论

2.1 O_3 和相关前体物种变化特征

图 2 所示为 2020 年 6 月临沂市加强观测期间 O_3 、CO、 NO_2 和其他气象参数的 1-h 平均体积分分数的时间序列. 依据《环境空气质量标准》(GB 3095-

2012), 6 月观测期间虽然降水较多 (采样期间降水频率 47%), 在整个 6 月期间, 该地区 O_3 污染严重, 1-h 和 8-h $\varphi(\text{O}_3)$ 超标天数分别为 10 d (频率 32%) 和 14 d (45%) (国家空气质量标准 II 级: 1-h 平均值为 93×10^{-9} , 日最大 8-h 平均值为 75×10^{-9})^[28]. 从图 2 中可以看出, 6 月加强观测前期, 气象条件为高温、低湿度, 且风速较低, O_3 光化学污染较为严重, 其中 6 月 3 ~ 8 日, 连续 6 d 的 O_3 污染超过国家二级标准. 观测期间 O_3 及相关参数, CO、NO、 NO_2 和 VOCs 等污染物体积分分数水平列于表 2. 观测期间 6 月平均 $\varphi(\text{O}_3)$ 为 $(48.5 \pm 29.5) \times 10^{-9}$, 高于天津市 [6 ~ 8 月, $(41.3 \pm 25.7) \times 10^{-9}$]^[29] 和成都市 [6 月, $(34.46 \pm 22.47) \times 10^{-9}$]^[30]. 在 2020 年 6 月 6 日 16:00, 捕捉到 $\varphi(\text{O}_3)$ 最高值 (1-h 平均值为 145.1×10^{-9}). 与前期观测形成鲜明对比的是, 在观测后期, 该地区降水集中, $\varphi(\text{O}_3)$ 明显下降. 但是值得注意的是, VOCs 加强观测期间 (6 月 15 ~ 30 日), 观测到 6 月的 15 日和 19 ~ 20 日 $\varphi(\text{O}_3)$ 超标严重, 气象条件为高温低湿, 为研究本地光化学 O_3 污染特征提供了绝佳机会. 总体上, 6 月观测结果表明观测期间观测地区 O_3 光化学污染事件的发生受气象条件影响较大, 尽管经过雨水清洁冲刷作用, 一旦天气转晴, $\varphi(\text{O}_3)$ 迅速积累并超标, 所以引起 O_3 生成的化学机制及优势 VOCs 前体物种等亟需关注与深入研究.

表 2 观测期间 O_3 及其它相关污染物体积分分数水平¹⁾

Table 2 Mixing ratios of O_3 and related pollutants during the campaign		
污染物种类	平均值 ($\pm$ 标准差)	体积分分数变化
O_3	48.5 ± 29.5	0.9 ~ 145.1
NO	2.2 ± 3.5	0.7 ~ 60.5
NO_2	14.0 ± 8.6	4.4 ~ 60.4
NO_x	16.3 ± 10.3	5.9 ~ 97.6
SO_2	2.2 ± 1.6	0.0 ~ 10.2
CO	0.6 ± 0.3	0.0 ~ 2.3
烷烃	31.9 ± 12.8	17.5 ~ 63.9
烯烃	3.7 ± 1.0	2.2 ~ 7.1
炔烃	0.43 ± 0.2	0.1 ~ 0.9
芳香烃	3.3 ± 1.0	2.0 ~ 7.9

1) CO 单位为 10^{-6} , 其余的单位为 10^{-9}

O_3 是二次污染物, 其生成依赖于 NO、 NO_2 和 CO 等前体物体积分分数变化和相关化学反应, 而白天的光化学反应又是全天 O_3 变化的基础. 图 3 为 6 月临沂市观测期间 O_3 及相关污染物和气象参数的日均变化. 从中可以看出, O_3 夜晚至早晨 07:00 维持较低体积分分数水平, 在日间 08:00 ~ 16:00, O_3 体积分分数平稳上升, 表现出典型的午后体积分分数峰值. 其午后峰值反映了光化学作用及潜在区域传输作用 (观测地点上风向 O_3 及其前体物传输作用) 对观测

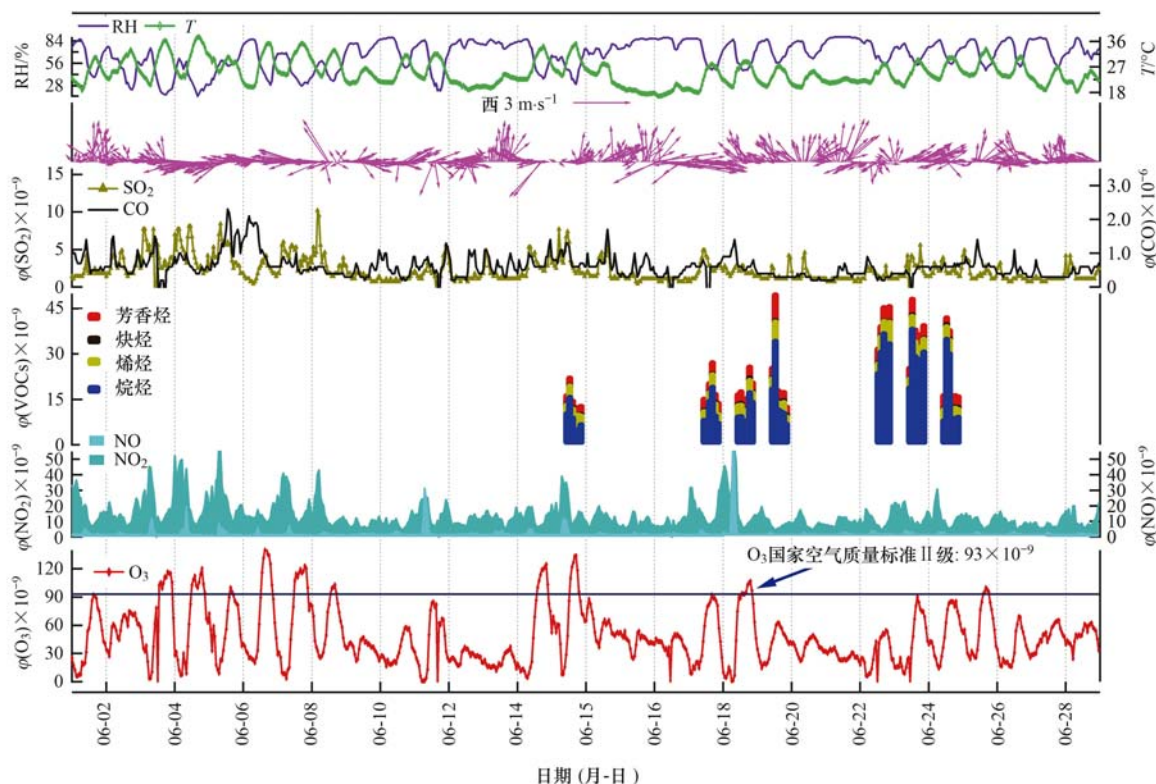


图2 2020年6月临沂O₃及主要相关污染物和气象参数时间序列

Fig. 2 Time series of O₃, related trace gases, and meteorological parameters at Linyi in June, 2020

O₃ 体积分数的影响. 整个观测期间, 前体物 VOCs 和 NO_x (NO、NO₂) 变化基本一致, 与 O₃ 变化呈明显的负相关关系. NO 和 NO₂ 均在早晨出现较高体积分, $\varphi(\text{NO})$ 峰值的出现最早, 日出后人类活动 (尤其是交通运输和工业排放) 排放的 NO 和 VOCs 量增加, 使 $\varphi(\text{NO})$ 在 07:00 左右达到峰值, 随着光化学反应的加剧, $\varphi(\text{O}_3)$ 逐渐升高, NO 被自由基等氧化剂氧化为 NO₂, 随后在 08:00 左右出现 NO₂ 的第一个峰, 傍晚太阳辐射减弱, 因光化学反应造成的 NO₂ 损失减少, NO₂ 累积且在 19:00 左右出现峰值, 夜间 NO 等一次污染物不断积累并消耗 O₃, 则日出前 $\varphi(\text{O}_3)$ 达到一天的最低值. 由图 3 还可以看出 O₃ 另一关键前体物即 VOCs 变化趋势也存在一定的规律性, 白天 $\varphi(\text{VOCs})$ 的最高值出现在 10:00. 早晨 (08:00 ~ 10:00), $\varphi(\text{VOCs})$ 逐渐升高, 10:00 ~ 16:00 其逐渐下降并逐渐趋于稳定, 这主要受人类活动和 VOCs 光解的影响. 清晨, 人类活动加剧, VOCs 排放增加, 光解速率较低, $\varphi(\text{VOCs})$ 得以积累增加, 随着时间的推移, VOCs 光解速率逐渐上升, $\varphi(\text{VOCs})$ 随时间呈现出先升后降的趋势. 16:00 后, 光解速率逐渐降低, 这一阶段 $\varphi(\text{VOCs})$ 趋于稳定. 由 O₃ 及相关前体物的小时变化规律可以发现, 观测地区环境空气 O₃ 前体物的排放与人类活动存在较大的关系.

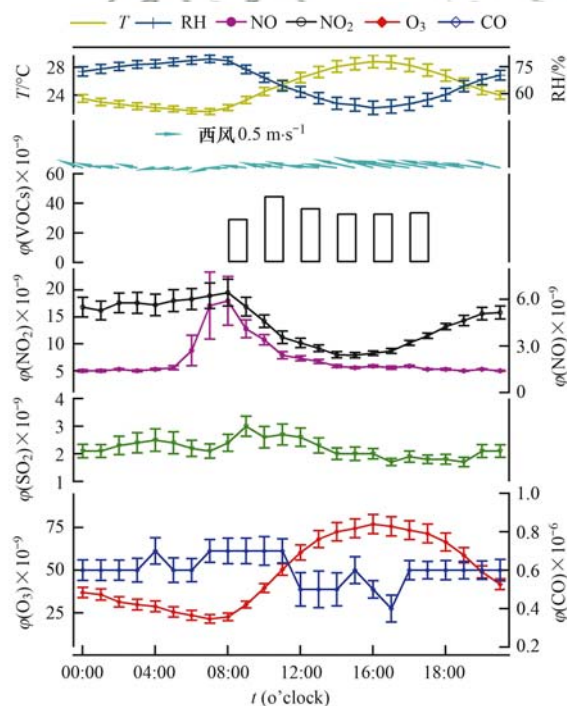


图3 加强观测期间O₃、相关气体和气象参数的日均变化

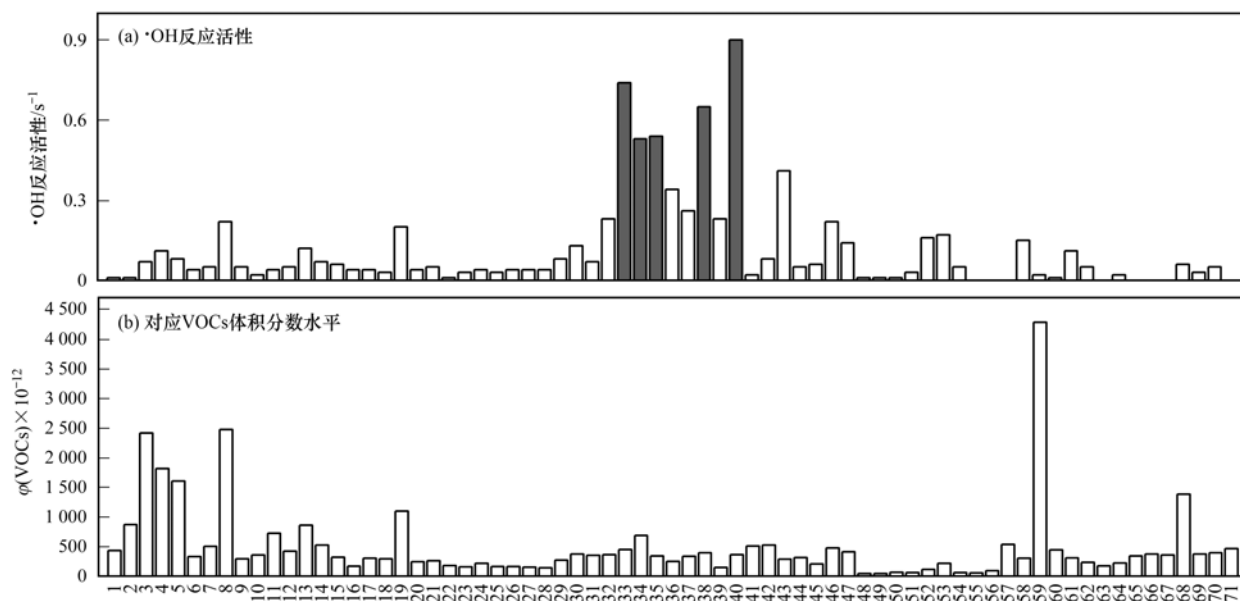
Fig. 3 Diurnal variations in O₃, related trace gases, and meteorological parameters

2.2 VOCs 反应活性研究

不同 VOCs 有不同的光化学反应活性及 O₃ 生成能力. 通过计算 $\cdot\text{OH}$ 反应活性来表征不同 VOCs 对 O₃ 生成的贡献. 特定 VOC 单体的 $\cdot\text{OH}$ 反应活

性可以由该 VOC 单体体积分数乘以其与 $\cdot\text{OH}$ 反应的反应速率常数 ($K_{\cdot\text{OH}}$) 获得^[18]. 其中, 本计算中, $K_{\cdot\text{OH}}$ 值来源于主要化学 MCM 机制. 图 4 描述了观测期间不同 VOCs 物种的平均体积分数和对应 $\cdot\text{OH}$ 反应活性值. $\cdot\text{OH}$ 反应活性较高的 5 种 VOCs 单体依次为生物源碳氢化合物 [异戊二烯 ($\cdot\text{OH}$ 反应活性值: 0.90 s^{-1})] 和人为源烯烃: 1,3-丁二烯 (0.74 s^{-1})、反-2-戊烯 (0.65 s^{-1})、反-2-

丁烯 (0.54 s^{-1}) 和 1-丁烯 (0.53 s^{-1}) [图 4(a)]. 虽然烯烃类物质在平均质量体积分数上很低, 但是其 $\cdot\text{OH}$ 活性贡献率极高. 显然, 控制烯烃类物种的排放有助于减少观测地区环境空气中光化学 O_3 污染. 从以上结果还可以看出, 排放体积分数最大的物种因为受自身活性的限制, 可能不会对后续光化学污染带来影响, 相反一些排放体积分数较小物种对 O_3 贡献较大.



1. 乙炔, 2. 乙烷, 3. 丙烷, 4. 正丁烷, 5. 异丁烷, 6. 环戊烷, 7. 正戊烷, 8. 异戊烷, 9. 环己烷, 10. 2,2-二甲基丁烷, 11. 2,3-二甲基丁烷, 12. 甲基环戊烷, 13. 2-甲基戊烷, 14. 3-甲基戊烷, 15. 正己烷, 16. 甲基环己烷, 17. 2,3-二甲基戊烷, 18. 2,4-二甲基戊烷, 19. 2-甲基己烷, 20. 3-甲基己烷, 21. 正庚烷, 22. 2,2,4-三甲基戊烷, 23. 2,3,4-三甲基戊烷, 24. 2-甲基庚烷, 25. 3-甲基庚烷, 26. 辛烷, 27. 壬烷, 28. 癸烷, 29. 正十一烷, 30. 正十二烷, 31. 乙烯, 32. 丙烯, 33. 1,3-丁二烯, 34. 1-丁烯, 35. 反-2-丁烯, 36. 顺-2-丁烯, 37. 1-戊烯, 38. 反-2-戊烯, 39. 顺-2-戊烯, 40. 异戊二烯, 41. 苯, 42. 甲苯, 43. 苯乙烯, 44. 乙苯, 45. 对-乙基甲苯, 46. 对间-二甲苯, 47. 邻-二甲苯, 48. 邻-乙基甲苯, 49. 异丙苯, 50. 正丙苯, 51. 间-乙基甲苯, 52. 1,3,5-三甲苯, 53. 1,2,4-三甲苯, 54. 1,2,3-三甲苯, 55. 间-二乙基苯, 56. 对-二乙基苯, 57. 萘, 58. 丙烯醛, 59. 丙酮, 60. 2-丁酮, 61. 4-甲基-2-戊酮, 62. 2-己酮, 63. 1,4-环氧六烷, 64. 特丁基甲醚, 65. 四氢呋喃, 66. 醋酸乙烯酯, 67. 甲基丙烯酸甲酯, 68. 乙酸乙酯, 69. 乙醇, 70. 异丙醇, 71. 二硫化碳; 红色柱子为 $\cdot\text{OH}$ 反应活性较高的 5 种 VOCs 单体

图 4 临沂 2020 观测期间 $\cdot\text{OH}$ 反应活性和对应 VOCs 体积分数水平

Fig. 4 The $\cdot\text{OH}$ reactivity and corresponding mixing ratios of individual VOCs during the observation periods at Linyi in 2020

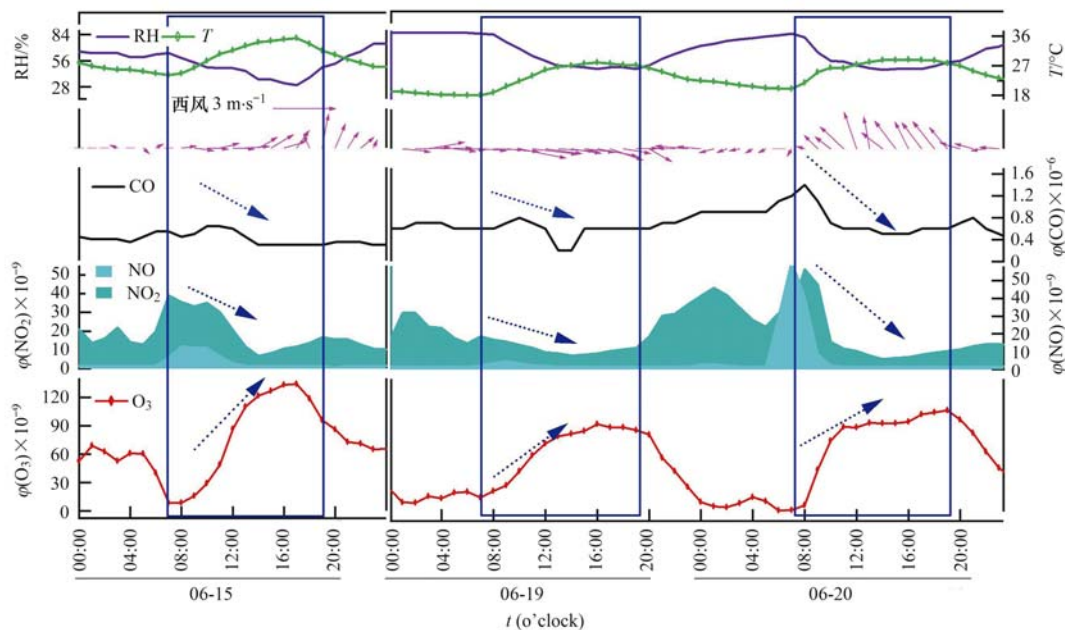
2.3 O_3 光化学二次生成模式模拟

2.3.1 O_3 光化学收支

6 月的 15 日和 19~20 日这 3 d 气象条件高温低湿, 风速较小 ($< 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 有利于光化学 O_3 生成反应的进行, 因此以这 3 d 的 O_3 污染事件为例, 分析 O_3 光化学收支过程. 如图 5 所示, 该地区 O_3 日间变化趋势表现出受人为源影响的典型日变化特征. 具体地, 光化学污染日, $\varphi(\text{O}_3)$ 最低值出现在早 07:00~08:00, 3 d 均值为 6.4×10^{-9} , 之后逐渐升高并表现出典型的午后体积分数峰值, O_3 体积分数峰值基本都出现在午后 16:00~18:00, 体积分数峰值均值为 108.0×10^{-9} , 之后出现减少趋势, 并在晚上维持较高体积分数水平. O_3 日均生成量 (O_3 最高值与 O_3 最低值差值) 为 101.6×10^{-9} , 反映了光化

学作用对 O_3 日间积累的影响.

图 6 所示为 MCM 模型模拟的 2020 年 6 月的 15 日和 19~20 日大气原位模拟 O_3 生成速率、消耗速率和二者路径分解曲线. 从中可知, 光化学污染日 O_3 生成及消耗路径基本保持一致. 具体地, 白天 O_3 包括生成和消耗反应并且以生成为主, O_3 生成主要受过氧烷基自由基 ($\text{RO}_2\cdot$) + NO 和 $\text{HO}_2\cdot$ + NO 控制, 这些自由基的前体物就是 VOCs, 具体地, $\text{HO}_2\cdot$ + NO 和 $\text{RO}_2\cdot$ (除 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 外) + NO 反应贡献 O_3 生成的 49.0%~51.1% 和 37.3%~40.2%; O_3 消耗反应主要是 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应, NO_2 + $\cdot\text{OH}$ 反应对 O_3 总消耗的贡献为 35.1%~57.4%, 此反应是生成硝酸的重要来源^[31], 未来研究颗粒物污染, 需进行重点研究. 从净生成反应速率看出, 存在午后峰值,



蓝色箭头表示各污染物的体积分数变化趋势,蓝色方框表示臭氧日间变化

图5 2020年6月的15日和19~20日O₃与相关物种体积分数时间变化

Fig. 5 Time series of O₃ and related species concentrations on June 15 and June 19-20, 2020

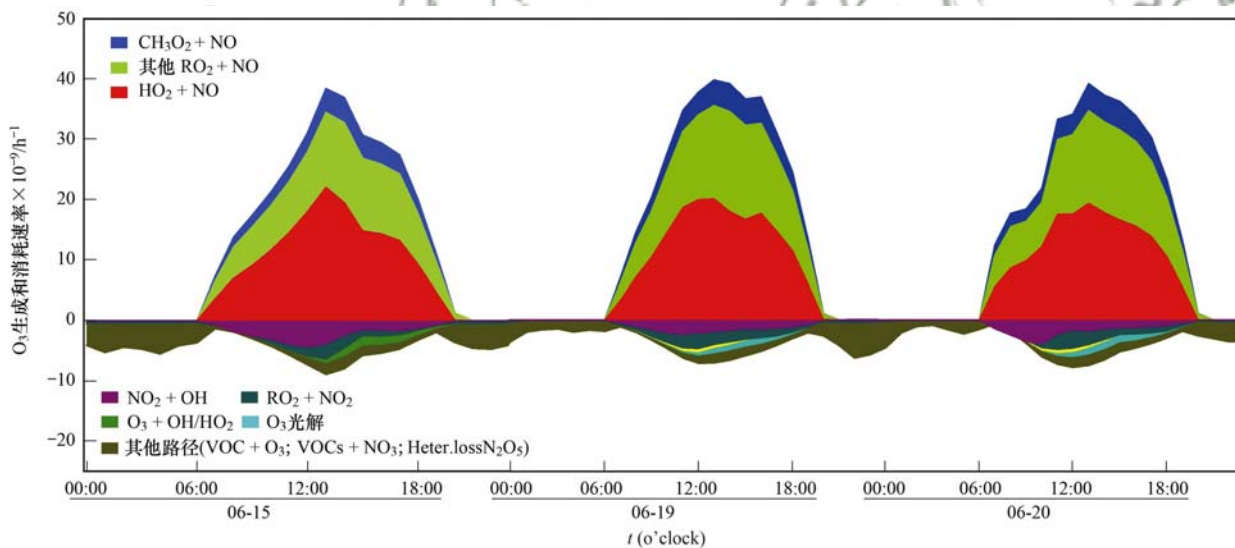


图6 2020年6月的15日和19~20日临沂大气原位模拟O₃生成速率、消耗速率和二者路径分解

Fig. 6 Model-simulated in situ O₃ production rate and destruction rate at Linyi on June 15 and June 19-20, 2020

6月的15日和19~20日O₃污染特例日,O₃净生成速率分别为 19×10^{-9} 、 21×10^{-9} 和 $20 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$,O₃光化学生成较为剧烈,但是和国内光化学污染严重城市^[15],如广州($90 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$)、上海($50 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$)和兰州($40 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$)相比,O₃日均净生成速率略低,但是量级相当,这可能是临沂观测时期降雨较多,前体物体积分数偏低造成的.以上MCM模式模拟结果表明该观测地区受周围污染性前体物排放影响,发生较为剧烈的光化学反应.

2.3.2 O₃控制机制

本研究通过OBM敏感性实验计算得出3个光

化学污染特例天日均RIR值.由计算得知,光化学污染特例日,总VOCs和CO都显示正RIR值(分别为0.85和0.09),表明该观测地区原位O₃的生成主要受VOCs控制机制.而NO_x呈负值(-0.03),表明观测地区存在NO_x减少的不利效应,即降低VOCs体积分数可使O₃体积分数下降,而降低NO_x体积分数反而会引起O₃体积分数上升.总VOCs对O₃生成控制作用远远高于CO,这表明减少VOCs排放将更有效地控制O₃污染.此外,为了进一步揭示不同种类VOCs的作用,本研究分别计算了BHC、烯烃、芳香烃、C₄H₆和LRHC的RIRs值[图7

(a)]. 由图 7(a) 可见, 烯烃显示出最大的 RIR 值, 表明其在临沂市河东区 O_3 生成中占据了主导地位. 其他挥发性有机化合物(如: C_5H_8 、芳香烃和烷烃)也对 O_3 生成起到一定促进作用(RIR: 0.01 ~ 0.18). 从总体上看, 以上分析揭示了烯烃对临沂河东地区大气光化学和 O_3 生成的重要贡献, 表明了对观测地区烯烃特征和来源进一步进行深入研究的需要.

前面介绍 MCM 作为详尽的大气化学反应机制, 详细描述对流层中各个 VOCs 物种的大气化学反应过程, 因 OBM 模型能够识别具体到单个物种的 O_3 前体物, 能够对不同 O_3 与相应前体物的关系进行定性. 为了研究单体挥发性有机化合物对目标 O_3 形成的相对贡献, 本研究进一步对以上 50 多种烃类化合物进行一系列敏感性实验. 图 7(b) 显示了 RIR 值排名前 10 的单体物种. 从中可以看出, 对/间-二甲苯(0.08, RIR, 下同)、反-2-戊烯(0.07)、反-2-丁烯(0.07)、1,3-丁二烯(0.06)、甲苯(0.04)、顺-2-丁烯(0.04)、1-戊烯(0.04)、邻-二甲苯(0.04)、1,2,4-三甲苯(0.03)和 1,3,5-三甲苯(0.03)控制 O_3 的光化学生成. 这一结果表明临沂市河东地区的 O_3 形成主要归因于烯烃(主要是反-2-戊烯和反-2-丁烯)和芳香烃(主要是对/间-二甲苯和甲苯), 减少以上烃类物质人为排放将有效减少 O_3 光化学二次污染. 相比之下, 在我国珠海, 异戊

二烯、甲醛和二甲苯贡献了最多的 O_3 生成^[7].

为进一步探究 O_3 与前体物非线性关系, 本研究以加强观测期间实际观测数据, 如温度、含水量和气压、不同情景模拟下 NO_x 和 VOCs 为约束条件, 使用 OBM 模式模拟绘制了临沂市 EKMA 曲线, 见图 8, 其展示了观测期间 O_3 最大生成体积分数与前体物(VOCs 和 NO_x)体积分数的非线性关系, 将 07:00 ~ 18:00 模拟生成的 O_3 最大生成体积分数使用不同颜色的点标记于相应的坐标 Z 中, 用彩色点线性拟合成彩色面, 并连结彩色面上相同颜色的点, 构成 O_3 最大生成等值线. 脊线对应的 $\varphi(VOCs)/\varphi(NO_x)$ 比值(k)为 20:17.4 (约为 1.15), 指出临沂市河东在控制 O_3 光化学污染时, 按照此比例进行可以迅速达到控制 O_3 体积分数效果. 计算得知 $\varphi(VOCs)/\varphi(NO_x)$ 比值约为 1.96 ($> k$), 表明临沂市 O_3 体积分数整体上受 VOCs 影响较大, 此结论与本研究前面讨论的敏感性的实验结果一致. 值得注意的是, 此结论是针对本次加强观测期间光化学污染特例日得出的, 未来应当继续开展对该地区长时间 O_3 及相关污染物的观测.

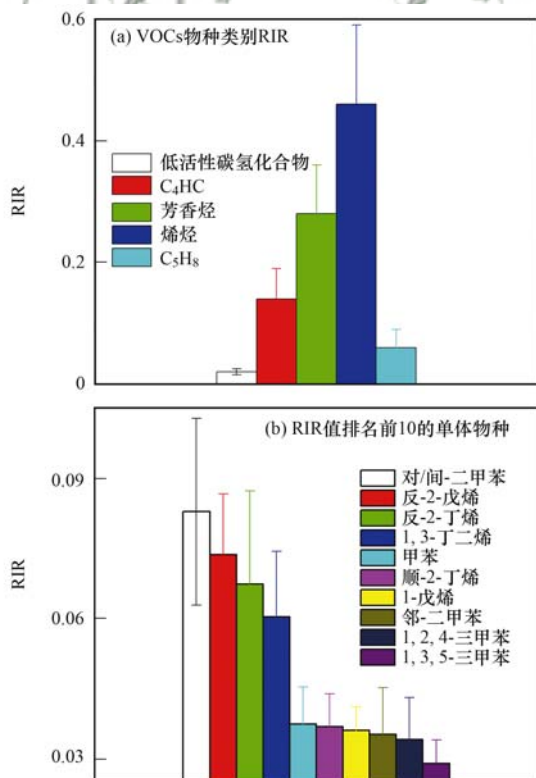
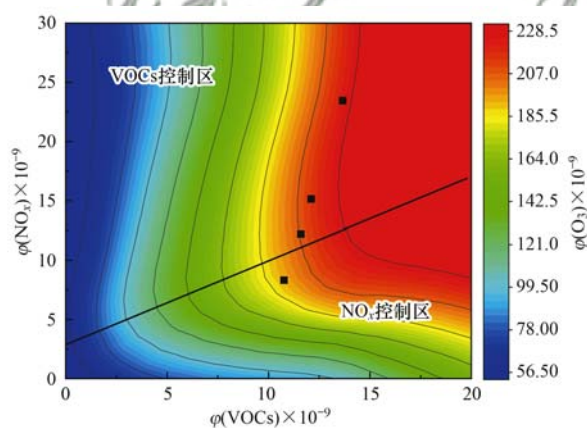


图 7 OBM 敏感性实验诊断 O_3 二次形成机制

Fig. 7 OBM sensitivity analysis of secondary formation of O_3



黑色直线为脊线, 表示各 O_3 最大生成体积分数转折点的连线, 脊线上方代表其 O_3 生成处于 NO_x 控制区, 脊线下方代表处于 VOCs 控制区, 脊线附近代表过渡区, 黑点代表观测期间 VOCs 和 NO_x 平均体积分数所在位置

图 8 临沂 O_3 最大体积分数与 VOCs 和 NO_x 体积分数的非线性关系

Fig. 8 Nonlinear relationship of the maximum O_3 concentration and the VOCs and NO_x concentrations at Linyi

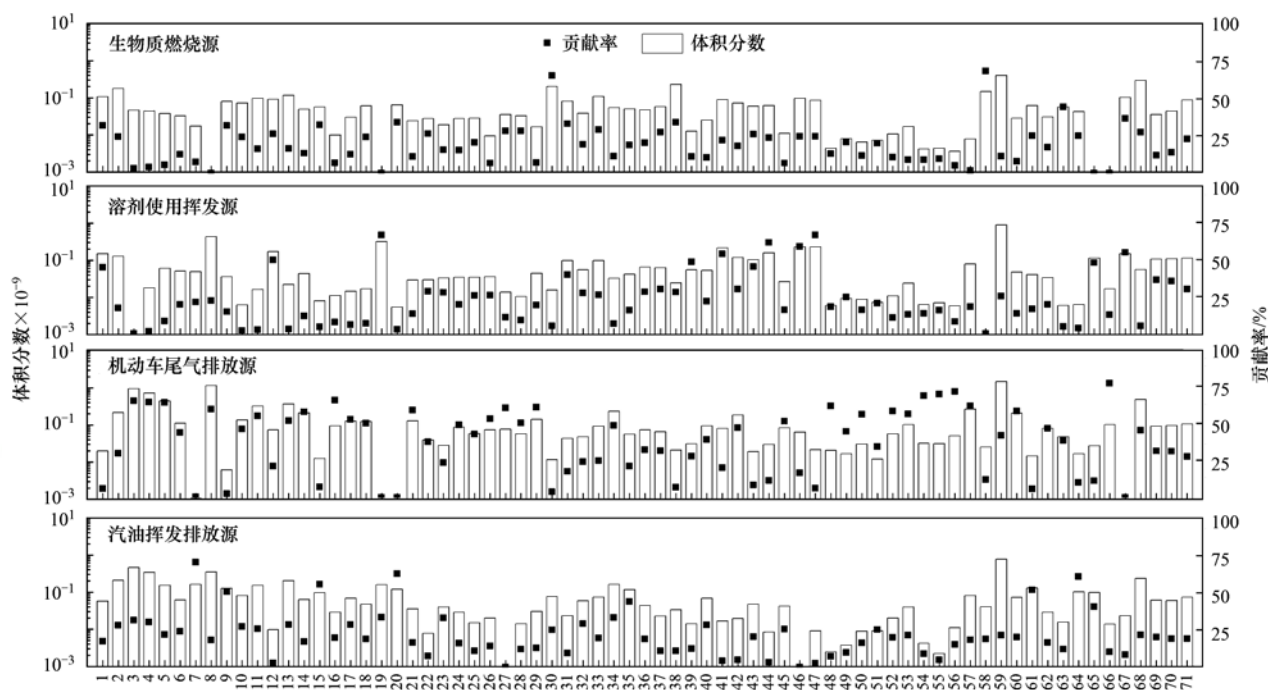
2.4 O_3 优控 VOCs 来源识别

采用正定矩阵因子分析法(PMF), 进行该区大气 O_3 优控单体 VOCs 及相应 VOCs 来源解析. 通过 PMF 源解析, 最终解析得到 4 个因子. 图 9 所示为临沂市夏季环境空气中 VOCs 通过 PMF 源解析得到的源成分谱图, 根据谱图中代表性物质载荷高低, 即可判断 VOCs 来源.

具体来说, 第 1 个因子中高碳链正构烷烃, 如正

十二烷占比较高.有研究发现煤炭和秸秆燃烧的气体中高碳链中正构烷烃占比很大^[32],鉴于观测地区周围没有大型电厂等燃煤工厂,因此确定因子1为生物质燃烧源,其贡献为20.2%.第2个因子中乙苯和二甲苯等贡献占比较高,城市苯系物主要来自于溶剂的使用^[33],结合点位周围分析,该点位附近有工艺品生产车间和汽车销售服务有限公司烤漆房等喷涂工艺生产排污企业,因此确定因子2为溶剂使用挥发源,其贡献为19.8%.第3个因子中丙烷、正丁烷、异丁烷和异戊烷等烷烃类 VOCs 和 C4~C10 的苯系物贡献占比较高,有研究得出异戊烷是液体汽油及其挥发物中含量丰富的物质,且汽油主要是 C4~C10 各族烃类组成^[34],因此可

以确定因子3为机动车尾气排放源.因子3对临沂市河东区城市大气 VOCs 的贡献最高,为35.6%.第4个因子中含氧 VOCs 如特丁基甲醚类贡献占比较高,该物种是汽油添加剂的主要成分,特丁基甲醚主要用于在提炼过程中提高汽油中的辛烷值^[35,36].观测点附近有中石化临沂石油分公司及油罐储存区,因此可判断因子4为汽油挥发排放源(24.4%).在4个因子中,溶剂使用挥发源和机动车尾气排放对以上讨论中 RIR 值影响较大物种有:反-2-戊烯、反-2-丁烯、对/间-二甲苯和甲苯.同时考虑机动车尾气排放 NO 对 O₃ 的滴定效应.该区控制 O₃ 污染的主控方向应该是控制溶剂使用挥发源.



1. 乙炔, 2. 乙烷, 3. 丙烷, 4. 正丁烷, 5. 异丁烷, 6. 环戊烷, 7. 正戊烷, 8. 异戊烷, 9. 环己烷, 10. 2,2-二甲基丁烷, 11. 2,3-二甲基丁烷, 12. 甲基环戊烷, 13. 2-甲基戊烷, 14. 3-甲基戊烷, 15. 正己烷, 16. 甲基环己烷, 17. 2,3-二甲基戊烷, 18. 2,4-二甲基戊烷, 19. 2-甲基己烷, 20. 3-甲基己烷, 21. 正庚烷, 22. 2,2,4-三甲基戊烷, 23. 2,3,4-三甲基戊烷, 24. 2-甲基庚烷, 25. 3-甲基庚烷, 26. 辛烷, 27. 壬烷, 28. 癸烷, 29. 正十一烷, 30. 正十二烷, 31. 乙烯, 32. 丙烯, 33. 1,3-丁二烯, 34. 1-丁烯, 35. 反-2-丁烯, 36. 顺-2-丁烯, 37. 1-戊烯, 38. 反-2-戊烯, 39. 顺-2-戊烯, 40. 异戊二烯, 41. 苯, 42. 甲苯, 43. 苯乙烯, 44. 乙苯, 45. 对-乙基甲苯, 46. 对间-二甲苯, 47. 邻-二甲苯, 48. 邻-乙基甲苯, 49. 异丙苯, 50. 正丙苯, 51. 间-乙基甲苯, 52. 1,3,5-三甲苯, 53. 1,2,4-三甲苯, 54. 1,2,3-三甲苯, 55. 间-二乙基苯, 56. 对-二乙基苯, 57. 萘, 58. 丙烯醛, 59. 丙酮, 60. 2-丁酮, 61. 4-甲基-2-戊酮, 62. 2-己酮, 63. 1,4-环氧六烷, 64. 特丁基甲醚, 65. 四氢呋喃, 66. 醋酸乙烯酯, 67. 甲基丙烯酸甲酯, 68. 乙酸乙酯, 69. 乙醇, 70. 异丙醇, 71. 二硫化碳

图9 临沂市2020年6月PMF源解析分析谱图

Fig. 9 Results of source analytical factor analysis of PMF in June, 2020

3 结论

(1)2020年6月1~30日加强观测期间,气象条件为高温、低湿度,且风速较低,利于O₃光化学生成,O₃污染较为严重,1-h和8-h $\varphi(O_3)$ 超标天数分别为10 d(频率32%) 和14 d(45%)。临沂市观测点位O₃变化峰值集中在15:00~18:00,谷值基本

集中在07:00~09:00。

(2)选取6月的15日和19~20日进行O₃污染特例分析,利用基于MCM化学箱模型,模拟河东城区典型污染条件下的特征O₃二次生成过程,HO₂·+NO和RO₂·(除CH₃O₂·外)+NO反应贡献O₃生成的49.0%~51.1%和37.3%~40.2%;·OH+NO₂反应对O₃总消耗的贡献约为35.1%~57.4%;

从净生成反应速率看出,存在午后峰值, O_3 日净生成速率是 $20 \times 10^{-9} h^{-1}$, 低于污染较为严重的北京、上海和兰州等城市。

(3)设计敏感性实验,评估 O_3 不同来源的相对贡献,通过计算相对增量反应活性 (RIR) 并绘制 EKMA 曲线,证明观测期间,河东区原位 O_3 的生成对 VOCs 较为敏感,且主要受烯烃(主要优势单体为反-2-戊烯和反-2-丁烯),芳香烃(主要优势单体对/间-二甲苯和甲苯)控制,降低以上优势单体体积分数可以有效降低 O_3 光化学生成体积分数。且 O_3 生成存在 NO_x 减少的不利效应。PMF 源解析结果表明,河东区城市环境空气中 VOCs 主要来自机动车尾气排放源,汽油挥发排放源、生物质燃烧源和溶剂使用挥发源。结合 MCM 模式模拟结果,建议重点进行溶剂使用挥发涉及行业的 VOCs 减排。

参考文献:

- [1] 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]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40(4): 407-420.
- [2] Huang J, Liu H, Crawford J H, *et al.* Origin of springtime ozone enhancements in the lower troposphere over Beijing: in situ measurements and model analysis[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(9): 5161-5179.
- [3] 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.
- [4] 耿春梅,王宗爽,任丽红,等. 大气臭氧浓度升高对农作物产量的影响[J]. 环境科学研究,2014,27(3): 239-245.
Geng C M, Wang Z S, Ren L H, *et al.* Study on the impact of elevated atmospheric ozone on crop yield[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(3): 239-245.
- [5] Wang H X, Kiang C S, Tang X Y, *et al.* Surface ozone: a likely threat to crops in Yangtze delta of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3843-3850.
- [6] Yue X, Unger N. Ozone vegetation damage effects on gross primary productivity in the United States[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(17): 9137-9153.
- [7] Liu X F, Wang N, Lyu X P, *et al.* Photochemistry of ozone pollution in autumn in Pearl River Estuary, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141812.
- [8] 刘楚薇,连鑫博,黄建平. 我国臭氧污染时空分布及其成因研究进展[J]. 干旱气象,2020,38(3): 355-361.
Liu C W, Lian X B, Huang J P. Research review on the spatio-temporal distribution of ozone pollution and its causes in China[J]. *Journal of Arid Meteorology*, 2020, 38(3): 355-361.
- [9] 符传博,周航. 中国城市臭氧的形成机理及污染影响因素研究进展[J]. 中国环境监测,2021,37(2): 33-43.
Fu C B, Zhou H. Research progress on the formation mechanism and impact factors of urban ozone pollution in China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, 37(2): 33-43.
- [10] 耿福海,刘琼,陈勇航. 近地面臭氧研究进展[J]. 沙漠与绿洲气象,2012,6(6): 8-14.
Geng F H, Liu Q, Chen Y H. Discussion on the research of surface ozone[J]. *Desert and Oasis Meteorology*, 2012, 6(6): 8-14.
- [11] 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]. *Scientia Sinica Terrae*, 2018, 48(1): 102-112.
- [12] 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.
- [13] Yang X, Zhang G Q, Sun Y M, *et al.* Explicit modeling of background HCHO formation in southern China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, 240, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104941.
- [14] Yang X, Xue L K, Wang T, *et al.* Observations and explicit modeling of summertime carbonyl formation in Beijing: identification of key precursor species and their impact on atmospheric oxidation chemistry[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(2): 1426-1440.
- [15] 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.
- [16] USEPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition: Compendium Method TO-11A Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [S].
- [17] Xue L K, Wang T, Guo H, *et al.* Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(17): 8551-8567.
- [18] Xue L K, Wang T, Louie P K K, *et al.* Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: a case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10769-10775.
- [19] Xue L K, Wang T, Wang X F, *et al.* On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 195: 39-47.
- [20] Xue L K, Gu R R, Wang T, *et al.* Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: analysis of a severe photochemical smog episode[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(15): 9891-9903.
- [21] Cheng H R, Guo H, Wang X M, *et al.* On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: application of an observation-based model (OBM) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(3): 547-560.
- [22] Hui L R, Ma T, Gao Z J, *et al.* Characteristics and sources of volatile organic compounds during high ozone episodes: a case study at a site in the eastern Guanzhong Plain, China[J].

- Chemosphere, 2021, **265**, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129072.
- [23] Wang M, Chen W T, Zhang L, *et al.* Ozone pollution characteristics and sensitivity analysis using an observation-based model in Nanjing, Yangtze River Delta Region of China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, **93**: 13-22.
- [24] 李凯, 刘敏, 梅如波. 泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3539-3546.
- Li K, Liu M, Mei R B. Pollution characteristics and sensitivity analysis of atmospheric ozone in Taian City [J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3539-3546.
- [25] 崔金梦, 王体健, 李秋潼, 等. 连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- Cui J M, Wang T J, Li Q T, *et al.* Component characteristics and source appointment of volatile organic compounds in Lianyungang City [J]. Environmental Science, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- [26] 孙友敏, 赵继峰, 闫怀忠, 等. 石化企业周边采暖季大气 VOCs 污染特征及化学反应活性[J]. 环境化学, 2020, **39**(9): 2358-2370.
- Sun Y M, Zhao J F, Yan H Z, *et al.* Pollution characteristics and effects to atmospheric chemistry of VOCs in heating period surrounding petrochemical enterprise [J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(9): 2358-2370.
- [27] 王苏蓉, 喻义勇, 王勤耕, 等. 基于 PMF 模式的南京市大气细颗粒物源解析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(12): 3535-3542.
- Wang S R, Yu Y Y, Wang Q G, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in Nanjing by PMF [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(12): 3535-3542.
- [28] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [29] 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.
- [30] 曹杨, 李钰春, 赵晓莉, 等. 成都市区夏季臭氧污染特征及与气象因子的关系研究[J]. 环境科学与管理, 2020, **45**(10): 135-139.
- Cao Y, Li Y C, Zhao X L, *et al.* Characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological factors in urban Chengdu during summer [J]. Environmental Science and Management, 2020, **45**(10): 135-139.
- [31] Wen L, Xue L K, Wang X F, *et al.* Summertime fine particulate nitrate pollution in the North China Plain: increasing trends, formation mechanisms and implications for control policy [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(15): 11261-11275.
- [32] Zhu Y H, Yang L X, Chen J M, *et al.* Characteristics of ambient volatile organic compounds and the influence of biomass burning at a rural site in Northern China during summer 2013 [J]. Atmospheric Environment, 2016, **124**: 156-165.
- [33] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [34] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(2): 127-130.
- Lu S H, Bai Y H, Chen Y K, *et al.* The characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing [J]. China Environmental Science, 2003, **23**(2): 127-130.
- [35] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, **39**(4): 507-511.
- Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2003, **39**(4): 507-511.
- [36] 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

A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China	LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i> (577)
Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability	ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo (586)
Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou	HUANG Wen, WANG Sheng-li (597)
PM _{2.5} Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models	WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i> (608)
Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM _{2.5} During Summer in Central China	SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i> (619)
Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City	CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (629)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM _{2.5} in Zhejiang Province	LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i> (639)
Impact of Meteorological Conditions on PM _{2.5} in Jiangsu Province from 2001 to 2019	PAN Chen, KANG Zhi-ming (649)
Comparison and Analysis of PM _{2.5} Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model	GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i> (663)
Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020	FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i> (675)
Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O ₃ Pollution Event in Ji'nan	SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i> (686)
Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong	YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i> (696)
Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass	ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i> (707)
Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer	YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i> (714)
Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China	ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i> (723)
Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts	ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i> (735)
Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020	TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao (743)
Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China	XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun (752)
Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake	XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i> (762)
Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events	ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (770)
Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen	BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i> (782)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City	PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River	GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (803)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example	CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (813)
Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai	YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i> (826)
Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang	GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (837)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake	LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i> (847)
Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake	LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i> (859)
Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation	WANG Zi-qiao, LI Xu-yong (867)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i> (878)
Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration	QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i> (887)
Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar	CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (896)
Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water	ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i> (907)
Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge	HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i> (920)
Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance	FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i> (928)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan	LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i> (936)
Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain	ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song (946)
Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example	JU Tie-nan, LEI Mei (957)
Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China	MU De-miao, SUN Yue-bing (965)
Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area	HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i> (975)
Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas	ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i> (985)
Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years	REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i> (995)
Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth	CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i> (1004)
Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments	WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i> (1015)
Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (1023)
Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat	LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i> (1031)
Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (1040)
Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>	LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i> (1050)
Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas	JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i> (1059)
Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils	DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i> (1069)
Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil	HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i> (1077)
Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine	HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i> (1089)
Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weiwei Dryland of Shaanxi Province	WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i> (1097)
Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta	XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i> (1108)