环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨

余益军[1,2], 孟晓艳[3*], 王振[2], 周崴[2], 于红霞[1*]
(1. 南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210023; 2. 江苏省常州环境监测中心,常州 213001; 3. 中国环境监测总站,北京 100012)

摘要: 采用 Kolmogorov-Zurbenko(KZ)滤波分析了 2013 ~ 2018 年京津冀地区 13 个城市的臭氧最大日 8h 滑动平均(O_3-8h)序列,评估污染趋势并探讨原因. KZ 滤波分离出的 O_3-8h 短期、季节和长期等 3 个分量分别占原始序列总方差的 32.7%、63.9% 和 3.4%,各分量之间相互独立;以滤除了中短期过程影响的长期分量进行比较,京津冀地区远高于柏林、巴黎和伦敦等欧洲城市,与美国洛杉矶 20 世纪 90 年代初和最近 4 年状况相当,普遍低于上海和南京等长三角主要城市. 但是, 2013 ~ 2018 年京津冀地区各城市臭氧污染加剧显著,长期分量升高速率达 2.31 ~ 7.12 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$,均值为 4.97 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$,快于长三角地区. 拟合结果提示,臭氧浓度升高受气象条件影响不大(贡献比均值约为 9.6%),主要由大气污染排放变化造成(90.4%),将该排放变化拆分为 $PM_{2.5}$ 下降和臭氧前体物排放变化两项,其贡献比均值分别是 27.3% 和 63.1%,其中北京-廊坊-天津城市带 $PM_{2.5}$ 下降对臭氧升高贡献较大,分别为 50.8%、32.5% 和 36.7%,衡水则达到 48.6%. $PM_{2.5}$ 浓度降低已成为北京、衡水等地臭氧升高的最关键因素,这意味着需进一步减少前体物排放,以抵消 $PM_{2.5}$ 降低导致臭氧增加的反作用. 需要指出,该结果尚待实验和模型模拟验证.

关键词: KZ 滤波法; 气象要素; 臭氧; 京津冀地区; 细颗粒物
中图分类号: X515 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0106-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201905222

Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018

YU Yi-jun[1,2], MENG Xiao-yan[3*], WANG Zhen[2], ZHOU Wei[2], YU Hong-xia[1*]
(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou 213001, China; 3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: Photochemical pollution, which is believed to be influenced by emission changes and meteorological factors, is presently quite serious in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China. There is a need to ascertain the effectiveness of air quality management in the region based on long-term air quality trends independent from meteorological influences. We apply Kolmogorov-Zurbenko (KZ) filtering, a technique used to separate different scales of motion in a time series, to analyze the time series of the maximum daily 8-hour running average for ozone (O_3-8h) from 13 cities in the BTH region during 2013-2018, and also discuss trends and driving factors. Results of the KZ filtering revealed that the short-term, seasonal, and long-term components of the O_3-8h accounted for 32.7%, 63.9%, and 3.4% of the total variance, respectively. The long-term component of the BTH region was much higher than of those reported by others for Berlin, Paris, and London, and was comparable to that of Los Angeles in the early 1990s and in the 4 years previous to our study. Although we found a lower long-term component than of those reported for Shanghai and Nanjing in the Yangtze River Delta, China, the BTH region had higher rates of increase that ranged from 2.31 to 7.12 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$ [mean 4.97 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$]. Based on the linear fitting results—that had not been verified by experiments or model simulations—the average increase rates could be mainly attributed to emission changes (90.4%), which may be distinguished into two parts, the decrease of particulate matter (PM) (27.3%) and the emission of O_3 precursors (63.1%). Decreases of $PM_{2.5}$ in Beijing, Langfang, Tianjin, and Hengshui were considered to be responsible for the increase at the levels of 50.8%, 32.5%, 36.7%, and 48.6%, respectively. This suggests that the rapid decrease in $PM_{2.5}$ could be the most important factor in the increasing trend of O_3 in some cities. We conclude that further decreases in the emission of O_3 precursors are required to overcome the effect of decreasing $PM_{2.5}$ causing an increase in O_3.

Key words: KZ filter; meteorological conditions; surface ozone; Beijing-Tianjin-Hebei Region; $PM_{2.5}$

臭氧(O_3)是大气对流层光化学污染产物,是大气氧化能力的关键因子,也是重要的温室气体. 人类活动大量排放的氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs),以及一氧化碳、甲烷等物质在光照条件下发生反应生成 O_3,导致光化学污染[1]. 近地面 O_3 污染直接影响人体健康,还对整个生态系统产生影响[2,3],已是世界性问题. 从 2008 年起,原国家环境保护总局在北京等 8 个城市组织开展 O_3 试点监测,结果显示北京 O_3 污染加剧趋势显著[4];《环境空气

收稿日期: 2019-05-29; **修订日期**: 2019-07-16
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212800); 江苏省常州环境监测中心培优项目(201814-PY)
作者简介: 余益军(1982 ~),男,博士研究生,高级工程师,主要研究方向为环境质量监测与评价,E-mail: yjun.yu@hotmail.com
* 通信作者,E-mail: yuhx@nju.edu.cn; mengxy@cnemc.cn

质量标准》(GB 3095-2012)颁布实施以来，全国地级以上城市相继开展了 O_3 监测，特别是京津冀、长三角和珠三角地区城市自 2013 年起全面实施，结果表明我国城市 O_3 污染问题突出且集中，以 2015 年为例，全国 O_3 超标的地级市有 75.9% 位于这 3 个区域，特别是京津冀地区[5]；近地面 O_3 浓度受经度变化影响不大，随纬度变化明显[6].

相对其他污染物，O_3 化学性质活泼，受气象条件及不同时间尺度的大气运动影响大[7]. 一些数学方法可分离气象条件对 O_3 的影响，实现不同时间尺度的分离，如傅里叶变换、小波分析等[8, 9]；其中，Kolmogorov-Zurbenko (KZ)滤波对处理存在缺失值的时间序列较为有效，过程简便，被广泛应用到美国的亚利桑那州图森地区[10]和得克萨斯州休斯顿地区[11]、巴西的卡诺阿斯和埃斯蒂奥[12]、希腊的塞萨利平原[13]、瑞士[14]和韩国主要城市[15, 16]的 O_3、颗粒物等污染趋势研究，滤波分量与气象参数的关系研究，以及耦合其他方法的 O_3 污染预测研究[17, 18]. 我国北京、天津、石家庄、保定、张家口和呼和浩特等城市以此开展空气污染指数、O_3 和颗粒物的相关研究[19~23]，本课题组以此考察了 2013 ~2017 年长三角部分城市 O_3 污染趋势[24].

O_3 污染又与 NO_x、VOCs 等前体物排放直接关联，且存在非线性关系[25, 26]，Ma 等[22]结合 KZ 滤波和线性拟合认为北京郊区上甸子背景站 O_3 污染加剧的主要驱动因素是前体物排放. 值得注意的是，O_3 前体物之外的颗粒物还可通过辐射强迫作用影响气温(辐射效应)、通过散射和吸收作用影响辐射传输从而影响气态成分的光解过程(光化学效应)，以及作为非均相反应的活性载体吸收和消除 O_3(非均相效应)，直接影响 O_3 生成和消耗过程[27]，研究发现我国大气颗粒物已对 O_3 浓度产生了重要影响[27, 28]. 前体物排放变化、颗粒物浓度变化和气象条件交互，使 O_3 污染趋势问题更复杂.

本研究基于 KZ 滤波对 2013 ~ 2018 年京津冀地区 13 个城市 O_3、$PM_{2.5}$的逐日资料及日最高气温的时间序列进行分解，获得短期、季节和长期尺度上污染物浓度序列，分析 O_3 原始序列与不同尺度分量的关系，以线性拟合探讨中长期尺度上前体物排放、颗粒物浓度降低对 O_3 浓度升高的影响，对完善 O_3 污染防治策略有参考价值.

1　材料与方法

1.1　研究区域与数据

京津冀地区位于环渤海心脏地带，包括北京、天津以及河北省的石家庄、唐山、秦皇岛、邯郸、邢台、保定、承德、沧州、廊坊、衡水和张家口，共 13 个城市(图 1)，是我国北方经济规模最大的地区，其面积、人口和 GDP(2016 年)分别为全国的 2.3%、7.8% 和 10%. 该地区能源消耗和污染排放量大，已成为我国 O_3 污染防治重点区域[29].

该地区各城市 2013 年 1 月 1 日 ~2018 年 12 月 31 日 O_3 最大日 8 h 滑动平均(O_3-8h)、细颗粒物($PM_{2.5}$)日均值数据来源于中国环境监测总站，经过有效性审核；同时段日最高气温(T_{max})资料来自国家气象信息中心及中国气象数据网(http://data.cma.cn/). 德国柏林、法国巴黎、英国伦敦的非农村空气站 O_3 浓度数据来源于欧盟环保署的 EU AirBase data repository 数据库 (https://data.europa.eu/euodp/data/dataset/data_airbase-the-european-air-quality-database-8)；美国洛杉矶的 O_3 浓度数据来源于美国 EPA 的室外空气质量数据库(https://www.epa.gov/outdoor-air-quality-data).

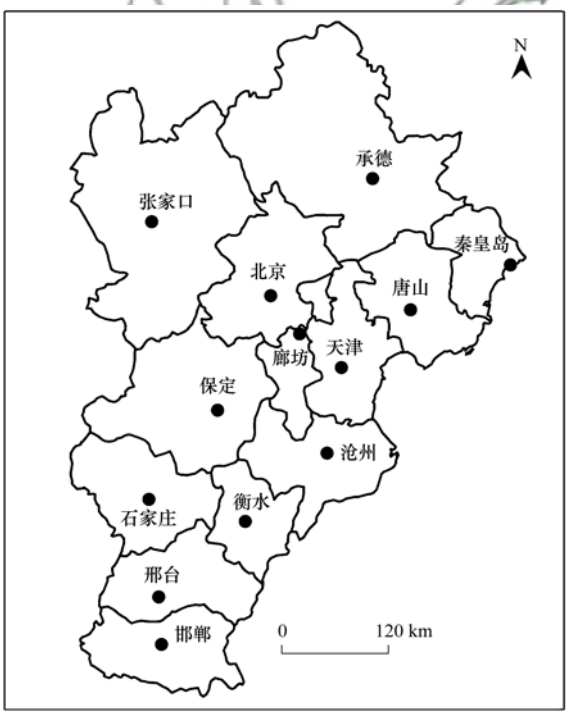

图 1　研究区域各城市位置示意

Fig. 1　Cities in the Beijing-Tianjin-Hebei(BTH) region in this study

1.2　KZ 滤波方法

KZ 滤波方法是经 p 次迭代与 m 点滑动平均的低通滤波，其计算公式如下：

$$Y_i = \frac{1}{m}\sum_{j=-k}^{k} O_{i+j} \tag{1}$$

式中，O_i 为输入序列，i 为序列的时间间隔(本研究中为天)，j 为滑动窗口变量，表示参与滑动的各时间点，k 为对 O_i 进行滤波时其两端滑动窗口长度，滑动窗口长度 $m = 2k + 1$；滤波结果作为下次滤波的

输入再次计算,如此共执行 p 次,得到最终滤波结果 $KZ(m,p)$.

滤波参数 m 与 p 可以控制不同尺度过程的滤波,$KZ(m,p)$将波长小于 N 的波频滤除:

$$M \times p^{1/2} \leqslant N \tag{2}$$

对某一原始时间序列 $O(t)$,可分解为:

$$O(t) = e(t) + S(t) + W(t) \tag{3}$$

式中,$e(t)$、$S(t)$和 $W(t)$分别是长期、季节和短期分量. 短期分量 $W(t)$由天气系统及短期污染排放变化引起,时间尺度 1 ~ 21 d;$S(t)$代表季节性变化影响,如太阳角度变化引起的季风、气温、辐射和降水等季节变化,及与之相关的污染排放变化,时间尺度 1 a;长期分量 $e(t)$则反映了人为活动排放的影响和气候长期变化,包括污染排放总量、污染物传输、气候、政策或经济活动等因素引起的变化,时间尺度一般大于 1 a.

参考 Rao 等[7]的 KZ 方法, 3 个时间尺度分量按如下公式计算:

$$W(t) = O(t) - KZ_{(15,5)} \tag{4}$$

$$S(t) = KZ_{(15,5)} - KZ_{(365,3)} \tag{5}$$

$$e(t) = KZ_{(365,3)} \tag{6}$$

根据式(2),$KZ_{(15,5)}$滤波的滑动窗口长度为 15 ($m=15$),执行 5 次($p=5$),周期小于 33 d($15 \times 5^{1/2} \leqslant 33$)的波动滤除,有效滤波 33 d,是长期和季节分量的和,又称基线分量;同理,$KZ_{(365,3)}$有效滤波为 632 d(1.7 a).

$O(t)$的总方差可写为滤波所得 3 个分量的方差和协方差之和[7]:

$$\sigma^2(O) = \sigma^2(e) + \sigma^2(S) + \sigma^2(W) + 2\,\mathrm{cov}(e,S) + 2\,\mathrm{cov}(e,W) + 2\,\mathrm{cov}(S,W) \tag{7}$$

本研究将 O_3-8h 和 $PM_{2.5}$ 日均值取对数后分解[7],再恢复为浓度获得各分量;T_{max}则直接分解原始数据.

1.3 臭氧污染成因探讨

温度升高将加快光化学反应速率,使 O_3 升高[30~33],其季节特征相似,呈良好正相关关系[6],但一般 O_3 与 T_{max}的曲线轮廓略有错位,有相位差(Δt),本研究以数据平移寻找两者最高 Pearson 相关系数获得 Δt[22, 34].

Rao 等[34]采用式(8)探讨了 O_3 与温度的关系,Ma 等[22]以此推测了 2003 ~ 2015 年北京远郊 O_3 污染加剧原因.

$$O_{3,BL}(t) = a \times T_{max,BL}(t + \Delta t) + \varepsilon(t) + c \tag{8}$$

式中,$O_{3,BL}(t)$为 O_3-8h 基线序列,$T_{max,BL}(t+\Delta t)$是调整了相位差的 T_{max}基线序列,a 为拟合系数,$\varepsilon(t)+c$ 为残差,其中 $\varepsilon(t)$表示污染排放对 O_3 浓度的影响.

大气颗粒物通过辐射效应、光化学效应以及非均相效应影响 O_3 浓度水平[27],由于我国大气颗粒物浓度大幅下降,式(8)的 $\varepsilon(t)$项应涵盖颗粒物浓度变化和前体物排放的影响,故本研究将 $PM_{2.5}$作为变量纳入,以期区分颗粒物浓度下降和前体物排放的贡献,即:

$$O_{3,BL}(t) = a' \times T_{max,BL}(t + \Delta t) + b \times PM_{BL}(t) + \varepsilon'(t) + c' \tag{9}$$

式中,$O_{3,BL}(t)$和 $T_{max,BL}(t+\Delta t)$同上,$PM_{BL}(t)$为 $PM_{2.5}$基线序列,a'和 b 为拟合系数,$\varepsilon'(t)+c'$为残差,其中 $\varepsilon'(t)$表示 O_3 前体物排放影响.

为区分 T_{max}、$PM_{2.5}$和前体物对 O_3 污染趋势的影响,先以 $KZ_{(15,5)}$滤波获得 $O_{3,BL}(t)$、$T_{max,BL}(t)$和 $PM_{BL}(t)$序列,然后线性回归获得式(8)和式(9)的各拟合系数值,再分别基于这些拟合系数、$T_{max,BL}(t)$和 $PM_{BL}(t)$序列,反推构建 $a \times T_{max,BL}(t+\Delta t)$序列(温度影响项)和 $b \times PM_{BL}(t)$序列(颗粒物影响项),差减法获得残差项[$\varepsilon(t)+c$],最后线性拟合这些序列获得其变化趋势.

2 结果与讨论

2.1 臭氧污染概况

京津冀地区各城市普遍存在 O_3 污染,根据《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ 663-2013),2018 年地区内各城市 O_3-8h 不达标天数比例介于 10.4%(秦皇岛) ~ 26.7%(保定),平均 21.1%;各城市 O_3-8h 第 90 百分位数浓度介于 163.6 ~ 211.0 $\mu g \cdot m^{-3}$,平均 193.4 $\mu g \cdot m^{-3}$(表 1),均超过 GB 3095-2012 二级年标准限值 160 $\mu g \cdot m^{-3}$.

2013 ~ 2018 年各城市 O_3-8h 的 6 个百分位数浓度(5%、25%、50%、75%、95% 和 99%)平均升高速率分别是 2.39、4.21、5.26、6.74、9.27 和 9.49 $\mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$,高值部分升高更快;唯北京和衡水有所不同,低值部分反而升高更快. 该地区城市 O_3-8h 各百分位数浓度升高速率均值高于长三角地区[24].

2.2 KZ 过滤后的臭氧时间序列特征

KZ 滤波参数选择至关重要,如 Rao 等[34]曾采用 $KZ_{(29,3)}$,后调整为式(4) ~ (6)中的 $KZ_{(15,5)}$ 和 $KZ_{(365,3)}$[7],其时间尺度节点分别为 33 d 和 1.7 a;周德荣[8]以 KZ 滤波分析 O_3 小时浓度值时,所用参数对应的主要时间尺度节点也分别是 33 d 和 1.7 a,相互印证了参数设置的合理性. 式(4) ~ (6)被广泛应用到美国[10, 11]、巴西[12]、希腊[13]、瑞士[14]和韩国[15, 16],以及我国部分城市 O_3 和其他污染物的

表 1　京津冀地区各城市 O_3-8h 的 2018 年浓度水平和 2013～2018 年的升高趋势[1)]

Table 1　Status of ozone pollution in 2018 and the magnitude of annual trends over the period 2013-2018 in the BTH study region

类别		北京	天津	石家庄	唐山	秦皇岛	邯郸	邢台	保定	承德	沧州	廊坊	衡水	张家口	平均
2018 年均值/μg·m^{-3}		81.6	76.7	75.3	79.2	89.6	74.5	75.6	72.3	85.8	74.0	79.5	77.0	84.9	78.9
2018 年 P90/μg·m^{-3}		192.2	200.6	211.0	197.0	163.6	200.6	202.6	210.2	174.0	199.6	192.0	190.6	180.6	193.4
2013～2018 升高速率 / μg·(m^3·a)$^{-1}$	P5	2.09	2.33	2.43	2.14	2.37	3.37	3.75	0.12	1.42	1.92	1.08	4.12	3.93	2.39
	P25	2.76	4.35	4.98	2.30	3.60	6.31	6.28	4.14	3.23	2.91	5.30	3.13	5.49	4.21
	P50	1.40	6.16	6.49	2.94	5.37	6.67	8.03	7.20	3.44	4.81	7.63	2.09	6.20	5.26
	均值	1.59	6.52	6.23	3.47	5.46	6.65	7.75	8.34	3.20	5.64	7.10	2.19	6.54	5.44
	P75	1.98	10.2	8.05	2.96	6.29	5.91	9.34	12.4	4.25	8.27	8.75	0.75	8.36	6.74
	P95	1.16	10.5	10.1	9.55	10.5	9.94	11.8	19.8	4.18	10.9	11.9	2.12	7.98	9.27
	P99	0.30	10.1	10.9	5.95	13.5	9.59	13.0	22.6	4.92	12.9	13.2	−0.64	7.11	9.49

1)P5 表示第 5 百分位数浓度,以此类推

趋势研究,可见其较好地普适性.

按照式(4)～(6),分别对各城市取自然对数[ln(O_3-8h)]的序列进行分解,然后恢复为浓度数据获得各城市的短期、季节和长期分量序列,各城市序列特征较为相似. 以北京为例,O_3-8h 原始序列有高频噪声,具明显季节特征[图 2(a)];去除短期分量后[图 2(b)],季节分量[图 2(c)]显现更清晰平滑的周期特征, 12 月至次年 1 月为谷底, 6 月中下旬至 7 月中上旬为峰顶, 2013 和 2015 年呈较明显双峰型,如 2013 年分别在 5 月和 8 月存在峰值, 6～7 月的分叉与梅雨影响有关. 不同年份的季节周期有一定不规则性,如谷底的具体时段略有差异,峰型和分叉情形各有不同;长期分量[图 2(d)]则明显展示出北京城区 O_3-8h 波动升高趋势, 2013～2015 年和 2017～2018 年升高较快, 2018 年渐成趋稳态势,而这种趋势在原始序列[图 2(a)]中基本被高频噪声掩盖,印证了时间尺度分离分析的必要性. 北京城区 O_3 季节分量的分叉、年际波动上升趋势与北京远郊区上甸子背景站的观测结果基本一致[22];与长三角城市相比,北京 O_3-8h 季节分量的双峰特征较不鲜明[24].

以式(7)进行方差分析,各城市的 3 个分量序列方差及其之间协方差在 O_3-8h 原始序列总方差的占比如表 2 所示. 3 个分量理论上相互独立,原始序列方差应为 3 个分量方差之和,各城市实际分离所得 3 个分量序列之间的协方差和占原始序列总方差比例小于 4.23%,侧面展现了模型及参数设置的合理性. 季节分量 $S(t)$ 对原始序列总方差贡献最大,占 57.5%～69.9%(均值 63.9%),影响 O_3 生成的光照、温度和湿度等季节特征鲜明,同时污染排放也有季节特征;短期分量 $W(t)$ 方差占比在 26.8%～36.8% 之间(均值 32.7%);长期分量 $e(t)$ 占比较小,介于 1.0%～8.5%(均值 3.4%). 方差占比分析也印证了消除高频噪声干扰的必要性,同时表明中

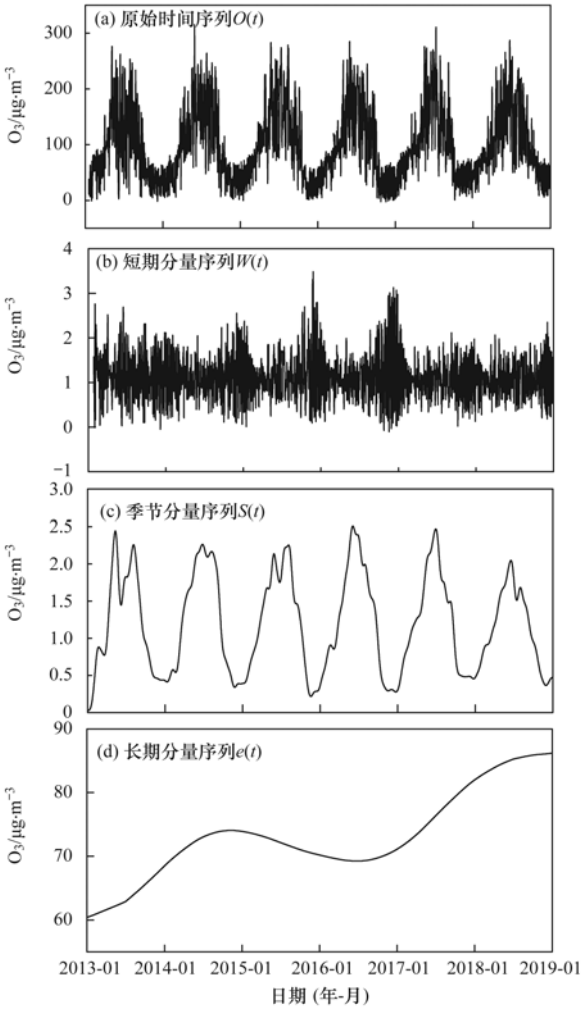

图 2　2013～2018 年北京 O_3-8h 的原始时间序列和 KZ 分解后的短期、季节和长期分量序列

Fig. 2　Separated time series of original data $O(t)$, short-term component $W(t)$, seasonal component $S(t)$, and long-term component $e(t)$ of the O_3-8h in Beijing

小尺度分量的重要性. Ma 等[22]对 2003～2015 年北京上甸子背景站未取对数 O_3-8h 的 KZ 滤波分析中,短期分量 $W(t)$ 和季节分量 $S(t)$ 的总方差占比分别是 36.4% 和 57.6%,与本研究取对数后的方差占比(33.1% 和 65.6%)相似;与长三角地区(均值

表 2 京津冀地区各城市 KZ 分解 3 个时间尺度分量的方差贡献和线性拟合参数值

Table 2 Results of KZ filtered components and results of multiple linear regressions in the Beijing-Tianjin-Hebei study region during 2013-2018

城市[1)]	方差占比[2)]/%				Δt[3)]/d	$Corr_{max}$[4)]	$O_{3,BL}(t)=a\times T_{max,BL}(t+\Delta t)+\varepsilon(t)+c$ 拟合结果				$O_{3,BL}(t)=a'\times T_{max,BL}(t+\Delta t)+b\times PM_{BL}(t)+\varepsilon'(t)+c'$ 拟合结果				
	$W(t)$	$S(t)$	$e(t)$	CV			a	$\varepsilon(t)+c$	F	R^2	a'	b	$\varepsilon'(t)+c'$	F	R^2_{adj}
BJ	33.1	65.6	1.3	3.74	17	0.946 9	4.31 (±0.031)[5)]	5.10 (±0.69)	18 821	0.896 5	4.19 (±0.031)	−0.245 (±0.018)	20.6 (±1.34)	10 262	0.904 3
TJ	32.1	64.1	3.8	3.38	15	0.918 7	3.67 (±0.034)	12.6 (±0.75)	11 765	0.844 0	3.39 (±0.036)	−0.321 (±0.020)	37.5 (±1.70)	6 714	0.860 6
SJZ	30.0	66.1	4.0	−2.72	15	0.896 0	4.17 (±0.044)	−2.70 (±0.99)	8 848	0.802 7	4.05 (±0.057)	−0.044 (±0.013)	3.60 (±2.07)	4 453	0.803 7
TS	36.7	62.2	1.1	2.81	21	0.942 3	3.76 (±0.029)	18.0 (±0.62)	17 167	0.887 8	3.63 (±0.032)	−0.118 (±0.014)	28.7 (±1.43)	8 883	0.891 2
QHD	34.0	57.5	8.5	1.35	28	0.830 4	2.78 (±0.040)	32.8 (±0.77)	4 800	0.689 4	2.71 (±0.046)	−0.084 (±0.030)	37.3 (±1.81)	2 411	0.690 4
HD	35.5	60.3	4.3	3.52	14	0.885 3	3.92 (±0.044)	3.80 (±1.01)	7 887	0.783 7	3.43 (±0.056)	−0.188 (±0.014)	29.9 (±2.15)	4 370	0.800 6
XT	29.9	65.4	4.7	1.80	15	0.8953	4.24 (±0.045)	−0.70 (±1.01)	8 780	0.801 4	3.83 (±0.055)	−0.142 (±0.012)	20.3 (±1.97)	4 767	0.814 2
BD	26.8	69.9	3.3	4.14	14	0.891 1	4.17 (±0.046)	9.70 (±1.01)	8 388	0.794 0	3.76 (±0.064)	−0.139 (±0.015)	29.8 (±2.41)	4 395	0.801 5
CD	36.8	62.3	1.0	4.23	26	0.953 8	3.28 (±0.022)	33.7 (±0.46)	21 776	0.909 6	3.13 (±0.025)	−0.320 (±0.027)	47.5 (±1.23)	11 689	0.915 3
CZ	31.0	66.9	2.1	2.95	17	0.929 2	3.85 (±0.033)	19.8 (±0.74)	13 724	0.863 3	3.53 (±0.043)	−0.202 (±0.018)	39.5 (±1.92)	7 308	0.870 6
LF	32.1	65.2	2.6	4.02	13	0.931 9	4.11 (±0.034)	5.10 (±0.76)	14 361	0.868 4	3.78 (±0.039)	−0.238 (±0.016)	26.1 (±1.59)	8 012	0.880 4
HS	31.9	67.1	1.0	3.59	14	0.949 4	4.22 (±0.030)	14.7 (±0.68)	19 866	0.901 3	3.88 (±0.041)	−0.156 (±0.013)	34.3 (±1.77)	10 650	0.907 3
ZJK	35.2	57.9	6.9	1.20	24	0.846 4	2.54 (±0.034)	52.4 (±0.67)	5 470	0.716 3	2.50 (±0.036)	−0.167 (±0.050)	57.8 (±1.75)	2 753	0.717 6
均值	32.8	63.9	3.4	2.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) BJ:北京,TJ:天津,SJZ:石家庄,TS:唐山,QHD:秦皇岛,HD:邯郸,XT:邢台,BD:保定,CD:承德,CZ:沧州,LF:廊坊,HS:衡水,ZJK:张家口,下同; 2) $W(t)$:短期分量;$S(t)$:季节分量;$e(t)$:长期分量;CV:协方差; 3) Δt 表示 $O_{3,BL}(t)$ 与 $T_{max,BL}(t)$ 序列之间的相位差; 4) $Corr_{max}$ 表示 $O_{3,BL}(t)$ 序列与调整了相位差后 $T_{max,BL}(t+\Delta t)$ 的 Pearson 相关系数; 5) 括号外为拟合系数,括号内为标准差

43.4%)相比[24],京津冀地区季节分量 $S(t)$ 占比更高,即季节特征更明显,长期分量 $e(t)$ 方差占比与长三角地区(2.3%)相仿,短期分量 $W(t)$ 略低.

基于长期分量 $e(t)$,以两个直辖市(北京和天津)、省会城市石家庄,以及近 2 年最高的张家口为代表,比较了京津冀地区与国内外有关城市的 O_3 浓度水平.结果显示,京津冀地区 O_3 长期分量远高于欧洲的柏林、巴黎和伦敦,与美国洛杉矶 20 世纪 90 年代初和最近 4 a 的情况相当,但低于长三角地区的上海和南京(图 3).

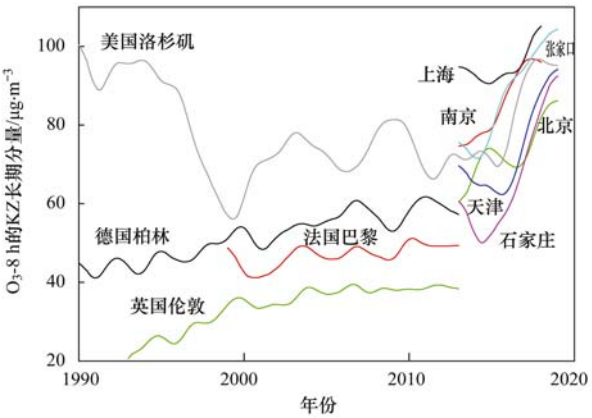

图 3 1990~2018 年京津冀地区典型城市与长三角地区、国外部分城市 KZ 长期分量的比较

Fig. 3 Evolution of urban surface ozone levels in the Beijing-Tianjin-Hebei region, Shanghai, Nanjing, and some cities in the Europe and the USA from 1990 to 2018

各城市长期分量 $e(t)$ 的升高速率见表 3,其中北京为 3.33 μg·(m^3·a)$^{-1}$,略高于其远郊上甸子背景站[2.42 μg·(m^3·a)$^{-1}$][22],与长三角地区均值[3.85 μg·(m^3·a)$^{-1}$]相近[24],但地区内平均升高速率[4.97 μg·(m^3·a)$^{-1}$]高于长三角地区,这与 O_3-8h 各百分位数浓度升高速率的对比结论一致.

各城市长期分量 $e(t)$ 和 O_3-8h 各年均值的升高速率(表 3)呈正相关关系($R^2=0.695$, $n=13$). O_3-8h 各年均值升高速率受污染排放和气象条件的双

重影响，长期分量 $e(t)$ 则认为剥离了中短期气象因素影响，对比这两个升高速率，北京、石家庄等 5 个城市因气象条件缓解了 O_3 的上升态势，如石家庄长期分量 $e(t)$ 升高速率为 7.12 μg·(m³·a)⁻¹，而 O_3-8h 年均值升高速率为 6.23 μg·(m³·a)⁻¹；其他 8 个城市则因气象条件加剧了 O_3 污染，如保定剥离气象因素影响前后的升高速率分别为 8.34 μg·(m³·a)⁻¹ 和 5.81 μg·(m³·a)⁻¹，这意味着 O_3 污染治理成效将被抵消 30.3%.

2.3　臭氧污染成因分析

O_3 浓度与前体物排放源及其位置关系、地理特征和气象条件有关[1]. 学者们研究了太阳辐射、温度、相对湿度、风速和风向等气象参数对 O_3 浓度的影响[10, 30, 31, 35~37]，其它气象参数影响因地点不同而各异，太阳辐射和温度则公认是 O_3 的主要影响参数.

KZ 滤波分离 O_3、气象因子的分量序列之间的相关分析表明，太阳辐射和温度仍是两个最关键因子[11, 15]. Botlaguduru 等[11]在美国休斯顿地区发现，相对湿度和风速这两个被视为影响 O_3 浓度的重要因素，与 $O_{3,BL}$ 相关性不强，这意味着在不同时间尺度上同一个气象因素对 O_3 浓度水平的影响也不同.

本研究以日最高气温(T_{max})作为气象因子代表进行分析. 以 $KZ_{(15,5)}$ 滤波获得 $T_{max,BL}(t)$、$O_{3,BL}(t)$ 和 $PM_{BL}(t)$ 序列. 平滑抵消了短期过程影响的 $T_{max,BL}(t)$ 和 $O_{3,BL}(t)$ 周期特征相似，但有相位差(Δt). 以 Δt 最大的秦皇岛为例(图 4)，$O_{3,BL}(t)$ 轮廓与 $T_{max,BL}(t)$ 轮廓略有错位，两序列的 Pearson 相关系数为 0.736，如将 $T_{max,BL}(t)$ 轮廓左移 28 d 后，两者 Pearson 相关系数将获得最大值 0.830.

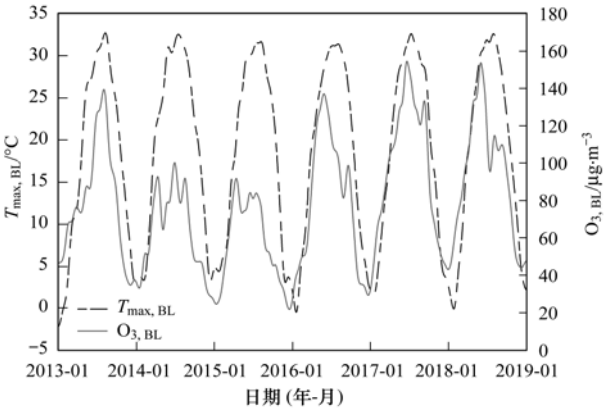

图 4　秦皇岛日最高气温基线 $T_{max,BL}(t)$ 与 O_3-8h 基线 $O_{3,BL}(t)$ 的轮廓

Fig. 4　Phase lag between the time series of baseline of daily maximum temperature and O_3-8h in Qinhuangdao

该地区各城市 Δt 介于 13~28 d(表 2)，秦皇岛(28 d)、承德(26 d)和唐山(21 d)的较大，其余城市集中在 13~17 d. Ma 等[22]发现北京远郊上甸子背景站 Δt 为 17 d，与本研究在北京城区的结果完全一致. 长三角地区城市 Δt 在 6~64 d 之间，舟山(64 d)、宁波(30 d)和台州(28 d)等沿海城市最大，其余城市集中在 6~16 d[24]. 其他见诸报道的 Δt 有：美国新泽西州 19 d[34]，康涅狄格州不同站点介于 15~25 d[38]，美国华盛顿、芝加哥、洛杉矶和迈阿密则分别是 10、16、24 和 123 d[39]，得克萨斯州为 6~8 d[40]. 另据报道美国亚利桑那州图森地区未发现该现象[10]. Milanchus 等[39]和 Ahmadi 等[40]发现 $O_{3,BL}(t)$ 与太阳辐射序列不存在相位差[39, 40]，可见 Δt 应源于气温与太阳辐射变化的不完全同步，还可与各城市所处的地理位置、海陆风等因素有关.

表 3　2013~2018 年京津冀地区各城市 O_3-8h 的升高趋势及其基于线性拟合的原因推测

Table 3　Increase rates of O_3-8h in the Beijing-Tianjin-Hebei study region in 2013-2018 based on multiple linear regression analysis

城市	升高速率 /μg·(m³·a)⁻¹		式(8)(不单列颗粒物项)趋势拟合贡献结果		式(9)(单列颗粒物项)趋势拟合贡献结果		
	年均值	长期分量	污染排放	气象因素	前体物排放	$PM_{2.5}$下降	气象因素
BJ	1.36	3.33	2.42(80.4%)1)	0.59(19.6%)	0.89(29.6%)	1.53(50.8%)	0.59(19.6%)
TJ	6.52	5.25	5.74(91.7%)	0.52(8.3%)	3.44(55.0%)	2.30(36.7%)	0.52(8.3%)
SJZ	6.23	7.12	6.76(88.9%)	0.84(11.1%)	6.26(82.4%)	0.50(6.6%)	0.84(11.1%)
TS	3.47	3.05	3.24(93.6%)	0.22(6.4%)	2.19(63.1%)	1.06(30.5%)	0.22(6.3%)
QHD	5.46	4.59	5.07(92.0%)	0.44(8.0%)	4.68(84.9%)	0.39(7.1%)	0.44(8.0%)
HD	6.65	6.95	6.78(93.5%)	0.47(6.5%)	4.72(65.1%)	2.06(28.4%)	0.47(6.5%)
XT	7.75	6.87	7.78(102.6%)	−0.20(−2.6%)	5.58(73.6%)	2.20(29.0%)	−0.20(−2.6%)
BD	8.34	5.81	7.36(91.1%)	0.72(8.9%)	5.69(70.4%)	1.67(20.7%)	0.72(8.9%)
CD	3.2	2.31	2.71(95.8%)	0.12(4.2%)	1.69(59.7%)	1.02(36.0%)	0.12(4.2%)
CZ	5.64	4.56	5.15(90.5%)	0.54(9.5%)	3.75(65.9%)	1.40(24.6%)	0.54(9.5%)
LF	7.1	5.23	5.66(87.1%)	0.84(12.9%)	3.55(54.6%)	2.11(32.5%)	0.84(12.9%)
HS	2.19	3.12	2.05(69.3%)	0.91(30.7%)	0.61(20.6%)	1.44(48.6%)	0.91(30.7%)
ZJK	6.54	6.39	7.16(98.6%)	0.10(1.4%)	6.93(95.6%)	0.22(3.0%)	0.10(1.4%)
平均	5.42	4.97	2.05~7.78 (90.4%)	−0.20~0.91 (9.6%)	0.61~6.93 (63.1%)	0.22~2.3 (27.3%)	−0.20~0.91 (9.6%)

1)括号前数据为该项线性拟合的浓度升高速率[单位 μg·(m³·a)⁻¹]，括号内数据为该项对 O_3-8h 升高速率的贡献占比

以不单列颗粒物影响的式(8)进行线性拟合，$T_{max,BL}$的系数 a 介于 2.54 ~ 4.31，其 t 值在 69.3 ~ 147.6 之间，在 0.01 置信水平上显著，残差项[$\varepsilon(t)+c$]的 t 值除邢台外均在 0.01 的置信水平上显著；回归关系可解释各城市 O_3-8h 基线总方差(R^2)的 68.9% ~ 91.0%，F 值在8 431 ~ 10 262之间，回归具高度显著统计学意义(表 2).

根据 $O_{3,BL}$与 $T_{max,BL}$序列，基于式(8)反推构建 $a \times T_{max,BL}(t+\Delta t)$ 序列(温度影响项)，差减获得$\varepsilon(t)+c$ 序列(残差项)，线性拟合这两个重构序列. 结果显示，O_3 污染加剧主要来源于残差项，即污染排放，贡献为 2.05 ~ 7.78 μg·(m^3·a)$^{-1}$，占 $O_{3,BL}(t)$升高速率比重介于 69.3% ~ 102.6%，均值 90.4%；温度影响项略有贡献，各城市占比均值为 9.6%，地区差异较大，波动范围 −2.6% ~ 30.7%(表 3)；Ma 等[22]认为前体物排放对北京远郊上甸子背景站 O_3 升高的贡献为 2.55 μg·(m^3·a)$^{-1}$，气象因素对 O_3 污染有抵消影响，与本研究中北京城区的污染排放贡献的升高速率[2.42 μg·(m^3·a)$^{-1}$]基本吻合. 温度影响项对除邢台外其他城市 O_3 污染均有加剧影响(表 3)，与长期分量 $e(t)$跟 O_3-8h 年均值趋势的对比结果不同，这说明仅用温度代表气象条件仍有不足.

以单列 $PM_{2.5}$项的式(9)线性拟合各城市 $O_{3,BL}$与 PM_{BL}、$T_{max,BL}$的关系，则 $T_{max,BL}$的拟合系数 a'略低于基于式(9)中 a 的拟合值，依然在 0.01 的置信水平上显著，其 t 检验值介于 58.5 ~ 133.7；$PM_{2.5}$与 O_3-8h 成负相关，拟合参数 b 的 t 检验值介于 −16.1 ~ 2.75，在 0.01 的置信水平上显著；相较式(8)，调整后的 R^2 均有所提高，F 值则略有降低(表 2)，经方差膨胀系数诊断自变量之间不存在明显的共线性问题.

类似地，基于式(9)重构并线性拟合温度影响项、颗粒物影响项和残差项序列. 结果显示，基于式(9)的 T_{max}贡献与基于式(8)计算结果一致(表 3)，而 $PM_{2.5}$下降影响项和残差项贡献的升高速率之和等于基于式(8)的残差项贡献的升高速率，即式(8)的残差项(污染排放影响)被拆分为前体物排放和 $PM_{2.5}$下降影响. 前体物排放是 O_3 浓度攀升的主要因素，在该地区各城市的占比均值是 63.1%，北京(29.6%)和衡水(20.6%)较低；张家口的前体物排放贡献(95.6%)最大，其年均值、长期分量和残差项趋势见图 5. $PM_{2.5}$下降对 O_3 升高贡献占比城市间差异大，北京最高(50.8%)，衡水(48.6%)、天津(36.7%)、承德(36.0%)、廊坊(32.5%)次之，张家口(3.0%)和秦皇岛(7.1%)占比最小，均值 27.3%. $PM_{2.5}$下降已成为北京、衡水等地 O_3 升高的最重要因素，与 Li 等[41]基于 GEOS-Chem 模拟和多元线性回归认为华北平原 $PM_{2.5}$大幅下降是 O_3 污染加剧最重要原因的结论基本一致.

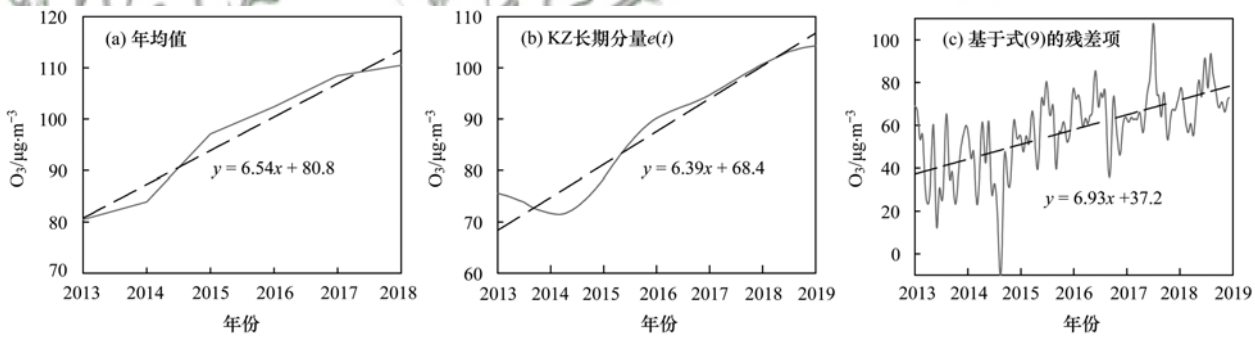

图 5 2013 ~ 2018 年张家口 O_3-8h 的年均值、KZ 长期分量和残差项序列

Fig. 5 Time series of the O_3-8h annual mean, KZ long-term component $e(t)$, and the noise-free and temperature-independent ozone in Zhangjiakou from 2013 to 2018

颗粒物与 O_3 之间相互关系甚为复杂，高 O_3 将提高二次颗粒物占比[42]；颗粒物则通过辐射效应、光化学效应和非均相反应影响 O_3 浓度[27]，呈非线性变化特征[43]，一般认为高颗粒物下辐射效应占主导，低浓度颗粒物下非均相反应占主导，研究已发现我国大气颗粒物降低了 O_3 含量[28]. 不同时间区间颗粒物对 O_3 影响的静作用差异较大，如李佳慧等[27]认为夏冬两季颗粒物以非均相反应降低了 O_3 含量，且冬季更为显著；而 Xing 等[44]发现辐射效应抑制 O_3 生成，同时又会因其冷却作用抑制大气流通而抬高 O_3，所以颗粒物下降将大幅升高冬季 O_3 污染风险，但将小幅抑制夏季 O_3 峰值. 颗粒物与 O_3 之间的复杂关系，意味着一定时刻颗粒物下降对 O_3 浓度的静作用与所在区域的污染特征息息相关. 本研究针对 2013 ~ 2018 整个时段，通过拟合分析得出统计结果，未经化学实验和空气质量模型模拟验证，可为模型模拟研究提供参考.

3 结论

(1)采用 Kolmogorov-zurbenko(KZ)滤波将 2013

~2018 年京津冀地区 13 个城市 O_3-8h 时间序列分解为短期、季节和长期等 3 个分量，其方差分别占总方差的 32.7%、63.9% 和 3.4%，相互之间的协方差之和占总方差比例小于 4.23%，各分量之间相互独立. 该地区各城市 O_3 长期分量远高于柏林、巴黎和伦敦等欧洲城市，与美国洛杉矶 20 世纪 90 年代初和最近 4 年状况相当，普遍低于上海和南京等长三角主要城市. 但是，2013 ~2018 年该地区各城市 O_3 污染加剧迅速，达 2.31 ~7.12 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$[均值 4.97 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$]，快于长三角地区[3.85 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$]. 2013 ~2018 年该地区 O_3-8h 的 6 个百分位数(5%、25%、50%、75%、95% 和 99%)平均升高速率分别是 2.39、4.21、5.26、6.74、9.27 和 9.49 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$，高值部分升高更快；其年均值升高速率均值 5.42 $\mu g\cdot(m^3\cdot a)^{-1}$，与长期分量升高速率有良好线性关系.

(2)京津冀地区城市 O_3 污染加剧，主要由大气污染排放变化造成(90.4%)，拆分为颗粒物下降影响和前体物排放影响，其贡献比均值分别是 27.3% 和 63.1%，气象条件影响较小(9.6%)；其中北京-廊坊-天津城市带颗粒物下降对 O_3 浓度升高贡献较大，分别为 50.8%、32.5% 和 36.7%，衡水达到 48.6%，这些贡献比例结果尚待化学实验和模型模拟进一步验证. 颗粒物浓度降低成为北京、衡水等地 O_3 升高的最大贡献因素，这意味需要进一步减少 NO_x 和 VOCs 等前体物排放量，以抵消 $PM_{2.5}$ 降低导致臭氧增加的反作用.

参考文献：

[1] Monks P S, Archibald A T, Colette A, *et al*. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(15): 8889-8973.

[2] Amann M, Derwent D, Forsberg B, *et al*. Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution[R]. Geneva: World Health Organization, 2008.

[3] Liu H, Liu S, Xue B R, *et al*. Ground-level ozone pollution and its health impacts in China[J]. Atmospheric Environment, 2018, **173**: 223-230.

[4] 程麟钧, 王帅, 宫正宇, 等. 2008 ~2016 年臭氧监测试点城市的臭氧污染特征[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 26-32.
Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, *et al*. Pollution trends of ozone in ozone monitoring pilot cities from 2008 to 2016[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 26-32.

[5] 孟晓艳, 宫正宇, 张霞, 等. 全国及重点区域臭氧污染现状[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(4): 17-25.
Meng X Y, Gong Z Y, Zhang X, *et al*. Pollution characteristics of ozone in China and key regions[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(4): 17-25.

[6] 段晓瞳, 曹念文, 王潇, 等. 2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 4976-4982.
Duan X T, Cao N W, Wang X, *et al*. Characteristics analysis of the surface ozone concentration of china in 2015[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4976-4982.

[7] Rao S T, Zurbenko I G, Neagu R, *et al*. Space and time scales in ambient ozone data[J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 1997, **78**(10): 2153-2166.

[8] 周德荣. 大气环流对华南沿海对流层臭氧影响研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
Zhou D R. Impacts of atmospheric circulation on the inter-annual variation of tropospheric ozone over coastal south China[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.

[9] 张天航, 银燕, 高晋徽, 等. 中国华东高海拔地区春夏季臭氧质量浓度变化特征及来源分析[J]. 大气科学学报, 2013, **36**(6): 683-698.
Zhang T H, Yin Y, Gao J W, *et al*. Characteristics and source analysis of O_3 in spring and summer in high-altitude area of Eastern China[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2013, **36**(6): 683-698.

[10] Wise E K, Comrie A C. Extending the Kolmogorov-Zurbenko filter: application to ozone, particulate matter, and meteorological trends[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2005, **55**(8): 1208-1216.

[11] Botlaguduru V S V, Kommalapati R R, Huque Z. Long-term meteorologically independent trend analysis of ozone air quality at an urban site in the greater Houston area[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2018, **68**(10): 1051-1064.

[12] Agudelo-Castaneda D M, Teixeira E C, Pereira F N. Time-series analysis of surface ozone and nitrogen oxides concentrations in an urban area at Brazil[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(3): 411-420.

[13] Papanastasiou D K, Melas D, Bartzanas T, *et al*. Estimation of ozone trend in central greece, based on meteorologically adjusted time series[J]. Environmental Modeling & Assessment, 2012, **17**(4): 353-361.

[14] Boleti E, Hueglin C, Takahama S. Ozone time scale decomposition and trend assessment from surface observations in Switzerland[J]. Atmospheric Environment, 2018, **191**: 440-451.

[15] Seo J, Youn D, Kim J Y, *et al*. Extensive spatiotemporal analyses of surface ozone and related meteorological variables in South Korea for the period 1999-2010[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(12): 6395-6415.

[16] Shin H J, Cho K M, Han J S, *et al*. The effects of precursor emission and background concentration changes on the surface ozone concentration over Korea[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, **12**(1): 93-103.

[17] Luo H Y, Astitha M, Hogrefe C, *et al*. A new method for assessing the efficacy of emission control strategies[J]. Atmospheric Environment, 2019, **199**: 233-243.

[18] Kang D W, Hogrefe C, Foley K L, *et al*. Application of the Kolmogorov-Zurbenko filter and the decoupled direct 3D method for the dynamic evaluation of a regional air quality model[J]. Atmospheric Environment, 2013, **80**: 58-69.

[19] 张洁琼, 王雅倩, 高爽, 等. 不同时间尺度气象要素与空气污染关系的 KZ 滤波研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(10): 3662-3672.
Zhang J Q, Wang Y Q, Gao S, *et al*. Study on the relationship between meteorological elements and air pollution at different time scales based on KZ filtering[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(10): 3662-3672.

[20] 吴宜航, 白鹤鸣, 师华定, 等. 气象条件对呼和浩特市空气质量变化的影响评估[J]. 干旱区研究, 2016, **33**(2): 292-

298.
Wu Y H, Bai H M, Shi H D, *et al*. Assessing the influence of weather conditions on the change of air quality in Hohhot[J]. Arid Zone Research, 2016, **33**(2): 292-298.

[21] 白鹤鸣, 师华定, 高庆先, 等. 基于气象调整的京津冀典型城市空气污染指数序列重建[J]. 生态与农村环境学报, 2015, **31**(1): 44-49.
Bai H M, Shi H D, Gao Q X, *et al*. Re-ordination of air pollution indices of some typical cities in Beijing-Tianjin-Hebei region based on meteorological adjustment[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015, **31**(1): 44-49.

[22] Ma Z Q, Xu J, Quan W J, *et al*. Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(6): 3969-3977.

[23] 秦人洁, 张洁琼, 王雅倩, 等. 基于 KZ 滤波法的河北省 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度不同时间尺度分析研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(3): 821-831.
Qin R J, Zhang J Q, Wang Y Q, *et al*. Study on different time scales of $PM_{2.5}$ and O_3 concentrations in Hebei Province based on KZ filter[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(3): 821-831.

[24] Yu Y J, Wang Z, He T, *et al*. Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Yangtze River Delta, China, during 2013-2017[J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, **10**(4): 1357-1364.

[25] 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 等. 廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4100-4107.
Li L, Zhao Y M, Wang X G, *et al*. Influence factors and sensitivity of ozone formation in Langfang in the summer[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4100-4107.

[26] 郝伟华, 王文勇, 张迎春, 等. 成都市臭氧生成敏感性分析及控制策略的制定[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(10): 3894-3899.
Hao W H, Wang W Y, Zhang Y C, *et al*. Analysis of ozone generation sensitivity in Chengdu and establishment of control strategy[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(10): 3894-3899.

[27] 李佳慧, 刘红年, 王学远. 苏州城市颗粒物与臭氧相互作用的数值模拟研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2016, **52**(6): 989-1000.
Li J H, Liu H N, Wang X Y. Numerical simulation of the interaction between haze and ozone in the urban area of Suzhou urban[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2016, **52**(6): 989-1000.

[28] Qu Y W, Wang T J, Cai Y F, *et al*. Influence of atmospheric particulate matter on ozone in Nanjing, China: observational study and mechanistic analysis[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2018, **35**(11): 1381-1395.

[29] Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, *et al*. Regionalization based on spatial and seasonal variation in ground-level ozone concentrations across China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **67**: 179-190.

[30] Fu T M, Zheng Y Q, Paulot F, *et al*. Positive but variable sensitivity of August surface ozone to large-scale warming in the southeast United States[J]. Nature Climate Change, 2015, **5**(5): 454-458.

[31] Pu X, Wang T J, Huang X, *et al*. Enhanced surface ozone during the heat wave of 2013 in Yangtze River Delta region, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **603-604**: 807-816.

[32] Brönnimann S, Buchmann B, Wanner H. Trends in near-surface ozone concentrations in Switzerland: the 1990s[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(17): 2841-2852.

[33] Lin C Y C, Jacob D J, Fiore A M. Trends in exceedances of the ozone air quality standard in the continental United States, 1980-1998[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(19): 3217-3228.

[34] Rao S T, Zurbenko I G. Detecting and tracking changes in ozone air quality[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1994, **44**(9): 1089-1092.

[35] White A B, Darby L S, Senff C J, *et al*. Comparing the impact of meteorological variability on surface ozone during the NEAQS (2002) and ICARTT (2004) field campaigns[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, **112**(D10): D10S14.

[36] Souri A H, Choi Y, Li X S, *et al*. A 15-year climatology of wind pattern impacts on surface ozone in Houston, Texas[J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 124-134.

[37] Ngan F, Byun D. Classification of weather patterns and associated trajectories of high-ozone episodes in the Houston-Galveston-Brazoria Area during the 2005/06 TexAQS-II[J]. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 2011, **50**(3): 485-499.

[38] Yang J S, Miller D R. Trends and variability of ground-level O_3 in Connecticut over the period 1981-1997[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, **52**(12): 1354-1361.

[39] Milanchus M L, Rao S T, Zurbenko I G. Evaluating the effectiveness of ozone management efforts in the presence of meteorological variability[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, **48**(3): 201-215.

[40] Ahmadi M, John K. Statistical evaluation of the impact of shale gas activities on ozone pollution in North Texas[J]. Science of the Total Environment, 2015, **536**: 457-467.

[41] 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.

[42] 张宇静, 赵天良, 殷翀之, 等. 徐州市大气 $PM_{2.5}$ 与 O_3 作用关系的季节变化[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(6): 2267-2272.
Zhang Y J, Zhao T L, Yin C Z, *et al*. Seasonal variation of the relationship between surface $PM_{2.5}$ and O_3 concentrations in Xuzhou[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(6): 2267-2272.

[43] Bian H, Han S Q, Tie X X, *et al*. Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(22): 4672-4681.

[44] Xing J, Wang J D, Mathur R, *et al*. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(16): 9869-9883.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS