

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 姜建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘焕武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
毫清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共附生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥配施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略

郑镇森¹, 窦建平², 张国涛¹, 李丽明¹, 徐勃^{3*}, 杨文¹, 白志鹏^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 淄博市生态环境质量控制服务中心, 淄博 255030; 3. 山东省淄博生态环境监测中心, 淄博 255000)

摘要: 为了分析工业城市臭氧(O_3)污染的特征及形成机制, 2021年6月在华北平原淄博市开展了综合观测, 利用盒子模型(基于MCMv3.3.1化学机制)探究 O_3 前体物削减优化方案。结果表明: ① O_3 污染时期伴随静稳、高温低湿和强辐射等气象条件, 含氧挥发性有机物(OVOC)和烯烃等人为源挥发性有机物(AVOC)组分对 O_3 生成潜势(OFP)和 $\cdot OH$ 反应速率($k_{\cdot OH}$)贡献率最大; ②模型研究发现 O_3 主要受本地光化学生成和以输出性为主的区域传输影响, 本地污染管控对降低 O_3 污染更为重要; ③污染时期高浓度的 $\cdot OH$ ($10 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$)和 $HO_2\cdot$ ($14 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$)引发局地瞬时 O_3 生成速率高值(峰值 $36 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$), $HO_2\cdot + NO$ 和 $\cdot OH + NO_2$ 反应途径分别对本地 O_x 光化学生成(63%)和去除(50%)收支贡献最大; ④相比于非污染时期, 污染时期 O_3 生成控制分区更倾向于氮氧化物(NO_x)控制区, 基于不同排放情景的模拟结果进一步说明以 NO_x 减排为重点的协同减排策略能够有效控制当地 O_3 污染, 该方法也可为我国其他城市 O_3 精准防控提供借鉴。

关键词: 臭氧(O_3); 盒子模型; MCMv3.3.1化学机制; O_3 - NO_x -VOC敏感性; 臭氧减排情景模拟

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)04-1821-09 **DOI:** 10.13227/j.hj.kx.202210204

Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain

ZHENG Zhen-sen¹, DOU Jian-ping², ZHANG Guo-tao¹, LI Li-ming¹, XU Bo^{3*}, YANG Wen¹, BAI Zhi-peng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Zibo Ecological Environment Quality Control Service Center, Zibo 255030, China; 3. Zibo Eco-Environmental Monitoring Center, Zibo 255000, China)

Abstract: To investigate the characteristics and formation mechanism of ozone (O_3) pollution in an industrial city, an extensive one-month field campaign focusing on O_3 and its precursors (e.g., volatile organic compounds [VOC] and nitrogen oxides [NO_x]) was conducted in Zibo City, a highly industrialized city in the North China Plain, in June 2021. The 0-D box model incorporating the latest explicit chemical mechanism (MCMv3.3.1) was applied using an observation dataset (e.g., VOC, NO_x , HONO, and PAN) as model constraints to explore the optimal reduction strategy for O_3 and its precursors. The results showed that ① during high- O_3 episodes, stagnant weather conditions with high temperature and solar radiation as well as low relative humidity were observed, and oxygenated VOCs and alkenes from anthropogenic VOCs contributed the most to the total ozone formation potential and OH reactivity ($k_{\cdot OH}$). ② The in-situ O_3 variation was primarily affected by local photochemical production and export process horizontal to downwind areas or vertical to the upper layer. The reduction in local emissions was essential to alleviate O_3 pollution in this region. ③ During high- O_3 episodes, high concentrations of $\cdot OH$ ($10 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) and $HO_2\cdot$ ($14 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$) radical drove and generated a high O_3 production rate (daytime peak value reached $36 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$). The reaction pathways of $HO_2\cdot + NO$ and $\cdot OH + NO_2$ contributed the most to the in-situ gross O_x photochemical production (63%) and photochemical destruction (50%), respectively. ④ Compared to those during low- O_3 episodes, the photochemical regimes during high- O_3 episodes were more inclined to be considered as the NO_x -limited regime. Detailed mechanism modeling based on multiple scenarios further suggested that the synergic emission reduction strategy of NO_x and VOC, while focusing on NO_x emission alleviation, would be practical options for controlling local O_3 pollutions. This method could also provide policy-related guidance for the precise O_3 pollution prevention and control in other industrialized Chinese cities.

Key words: ozone(O_3); 0-D box model; MCMv3.3.1 mechanism; O_3 - NO_x -VOC sensitivity; optimum O_3 control scenario modelling

近地面臭氧(O_3)在太阳辐射条件下, 经由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(volatile organic compound, VOC)等前体物在一系列光化学反应下生成^[1]。近地面高浓度的 O_3 会对人体健康、农作物和植被等产生不良影响^[2,3]。自2013年《大气污染防治行动计划》实施以来, 我国颗粒物的浓度逐年降低, 而 O_3 却呈现逐年攀升的态势^[4,5]。因此针对性开展臭氧生成机制、主要来源和传输规律的研究, 强化科技支撑, 是应对我国 O_3 污染问题的关键, 我国已经取得系列成果^[6~10]。

诊断不同前体物对 O_3 生成的敏感性是构建 O_3 精准防控体系的关键步骤, 其研究方法主要有基于

排放模型(emission-based model, EBM)、基于观测模型(observation-based model, OBM)和遥感反演等手段^[11~13]。OBM适用于探究局地 O_3 生成敏感性, 更能反映实际大气污染特征, 其分析手段主要有参数比值法^[13]、烟雾产量模型(smog production model, SPM)^[14]和盒子模型^[15]等。盒子模型基于详细化学

收稿日期: 2022-10-19; 修订日期: 2022-12-04

基金项目: 典型重工业城市大气有机气溶胶分子水平表征、来源解析及健康风险项目(G2021060002L); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202119); 淄博市生态环境局大气复合污染综合观测网络项目(SDG3703002020002000003)

作者简介: 郑镇森(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气 O_3 污染控制, E-mail: zhengzhensen20@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: al163@163.com; baizp@craes.org.cn

机制,以观测数据集为约束条件,该方法能更有效地评估局地 O_3 - NO_x -VOC 敏感性,现已广泛应用于我国的城市群 O_3 污染研究^[16~19],例如分析得到 2013~2014 年期间武汉市的 O_3 生成控制分区整体上处于 VOC 控制区,石油和溶剂使用源对 O_3 生成贡献较大^[15];2017 年夏季华北平原的济南市则处于过渡区,其机动车排放对 O_3 污染形成贡献较大^[20].

华北平原夏季 O_3 污染问题长期受到关注,如 2019 京津冀地区 O_3 年评价值(O_3 日最大 8 h 滑动平均值的第 90 百分位数)为全国平均水平的 1.3 倍^[21]. 位于华北平原地区的山东省淄博市,是一个 O_3 体积分数逐年提升的工业城市,在 2015~2019 年期间淄博市近地层 O_3 体积分数年增长趋势为 $2.9 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$,但该地区 O_3 生成机制的相关研究有限^[22]. 本研究于 2021 年 6 月在淄博市开展了综合观测,增加了关键监测物种[如 oxygenated volatile organic compound (OVOC)、HONO 和过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 等]约束^[22],采用基于最新的 MCMv3.3.1 化学机制的盒子模型方法模拟近地层 O_3 化学反应过程,探究 O_3 生成的关键前体物及其影响,以期为我国面临 O_3 污染的工业城市开展针对性的管控提供支持.

表 1 淄博市观测参数和仪器

Table 1 Overview of observed parameters and measurement instrumentation in Zibo City		
参数	仪器型号	厂商
气象因素	Vaisala WXT530	芬兰维萨拉公司
总辐射	CMP11	Kipp & Zone
O_3	Thermo Scientific 49i	热电公司
CO	Thermo Scientific 48i	热电公司
SO_2	Thermo Scientific 43i	热电公司
NO/NO_2	CAPs- NO/NO_2	Shoreline Science Research
PAN	PAN 2100	中国科学院生态环境研究中心
HONO	LOPAP	中国科学院大气物理研究所
VOCs	GC-MS/FID; Thermo Scientific GC5800	热电公司

烯)和乙炔.

1.2 盒子模型

本研究采用基于 The Framework for 0-D Atmospheric Modeling (FOAM) 的盒子模型,包含化学机制、辐射模块和运行选项等模块^[24,25]. 本研究盒子模型采用 MCMv3.3.1 化学机制 (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>), 包含超过 5 800 个物种和 17 000 个化学反应^[26,27]. 盒子模型采用实际观测的 1 h 分辨率的 O_3 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 、CO、HONO 和 PAN 等痕量气体和 VOC 数据集,光解速率常数、温度、气压和相对湿度等气象参数作为模型的约束条件. 由于未监测光解速率常数,本研究采用 Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation model (TUVv5.2;

1 材料与方法

1.1 观测实验

2021 年 6 月,在工业城市淄博市开展了一次为期 30 d 连续在线观测. 观测站点 (118. 14°E、36. 86°N) 位于淄博市城区,毗邻交通主干道,周边 1 km 范围内无其他明显污染源. 观测期间气象因素、 O_3 及其前体物等观测参数和仪器型号如表 1 所示,各仪器皆由专门的人员运维,其质量控制与质量保证可参考以往发表的研究^[23]. 其中,VOCs 的观测仪器为在线气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS/FID, Thermo Scientific GC5800),时间分辨率为 1 h. 空气样品经采样系统采集后进入除湿模块干燥,随后气体被冷阱富集器所捕集,之后闪蒸加热从冷阱富集器中脱附与载气一同进入色谱/质谱分析仪. 为保证监测数据的有效性和准确性,采样前使用标准气体(美国 Linde 公司)进行多点校准[体积分数($\times 10^{-9}$): 0.5、2、4、6、8 和 10],每周使用体积分数为 2×10^{-9} 的标准气体进行单点验证. 本项目在线监测的 VOC 组分为 97 种,包括以下 7 个类别:17 种芳香烃、18 种卤代烃、21 种 OVOC、29 种烷烃、10 种烯烃(除异戊二烯)、1 个生物源 VOC (BVOC, 仅异戊二

https://www.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/) 模型计算,并利用总辐射数据校正得到光解速率常数^[15,19,20]. 模型参数的具体设置过程可见文献^[22],其中模型的稀释速率设置为 $3/86\,400 \text{ s}^{-1}$,增加了 OVOC、HONO 和 PAN 等关键物种的约束,进一步完善了盒子模型的模拟结果.

考虑到城市地区直接排放 NO 的滴定效应,采用总氧化剂 O_x ($\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) 描述和量化城市地区的 O_3 污染特征^[28,29]. 本研究的 O_x 净生成速率 $P(\text{O}_x)$ 定义为 O_x 生成速率 [$G(\text{O}_x)$] 与 O_x 去除速率 [$D(\text{O}_x)$] 之差^[22],具体计算公式如下所示:

$$P(\text{O}_x) = G(\text{O}_x) - D(\text{O}_x) \tag{1}$$
$$G(\text{O}_x) = k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{HO}_2] [\text{NO}] +$$

$$\sum k_{\text{RO}_2, i+\text{NO}}[\text{RO}_{2, i}][\text{NO}] \quad (2)$$

$$D(\text{O}_x) = k_{\text{O}^1\text{D}+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}^1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] +$$

$$k_{\text{OH}+\text{O}_3}[\text{OH}][\text{O}_3] + k_{\text{HO}_2+\text{O}_3}[\text{HO}_2][\text{O}_3] +$$

$$k_{\text{alkenes}+\text{O}_3}[\text{alkenes}][\text{O}_3] + k_{\text{OH}+\text{NO}_2}[\text{OH}][\text{NO}_2] \quad (3)$$

式中, k 为各个反应的反应速率常数。

相对增量反应活性 (relative incremental reactivity, RIR) 是诊断 O_3 与前体物响应关系的重要指标, 定义为光化学 O_x 的瞬时生成速率变化百分比与特定前体物体积分数变化百分比的比值^[16,30], 计算公式如下:

$$\text{RIR}(X) = \frac{[P(\text{O}_x)(X) - P(\text{O}_x)(X - \Delta X)] / P(\text{O}_x)(X)}{\Delta C(X) / C(X)} \quad (4)$$

式中, X 为某种特定前体物 (如 NO_x 或某个 VOC 组分), $C(X)$ 为该特定初级前体物的实际监测浓度 (体积分数), $\Delta C(X) / C(X)$ 为该特定初级前体物体积分数的相对变化量。为了与以往的研究保持一致和可比性^[15,22,31], 初级前体物削减量 ΔX 在本研究中设定为 10%。 $P(\text{O}_x)(X - \Delta X)$ 是在该特定前体物 10% 削减量下模拟的净 O_x 生成速率, $\text{RIR}(X)$ 为该

特定前体物 X 的相对增量反应活性。当 RIR 为正, 且该值越大, 表明削减该特定前体物能够更有效降低局地 O_3 ; RIR 值为负时, 表明削减该特定前体物会升高局地 O_3 。本研究以 $\text{RIR}(\text{NO}_x) / \text{RIR}(\text{AVOC})$ (anthropogenic volatile organic compound) 为指标判断 O_3 生成控制分区, 当该值大于 2 定义为 NO_x 控制区, 小于 0.5 为 VOC 控制区, 处于 0.5 ~ 2 为过渡区^[22]。

2 结果与讨论

2.1 气象条件、臭氧和前体物污染概述

2.1.1 气象和前体物

观测期间污染物体积分数及气象参数的时间序列如图 1 所示。该时期共有 7 个降雨天 (24 h 累计降水超过 1 mm 定义为降雨天), 由于降雨会降低太阳总辐射, 使光解速率常数下降影响光化学反应过程, 故降雨天的数据不纳入分析。为与以往发表的文献保持延续性和可比性^[22,29,32,33], 采用 $\varphi(\text{O}_3)$ 日最大值超过 93×10^{-9} 作为判定该天 O_3 是否污染的阈值, 据此统计可得, 观测期间该站点共有 11 d 为 O_3 污染天, 12 d 为 O_3 非污染天。污染时期 $\varphi(\text{O}_3)$ (00:00 ~ 23:00 时段) 小时平均值为 70×10^{-9} , 比非

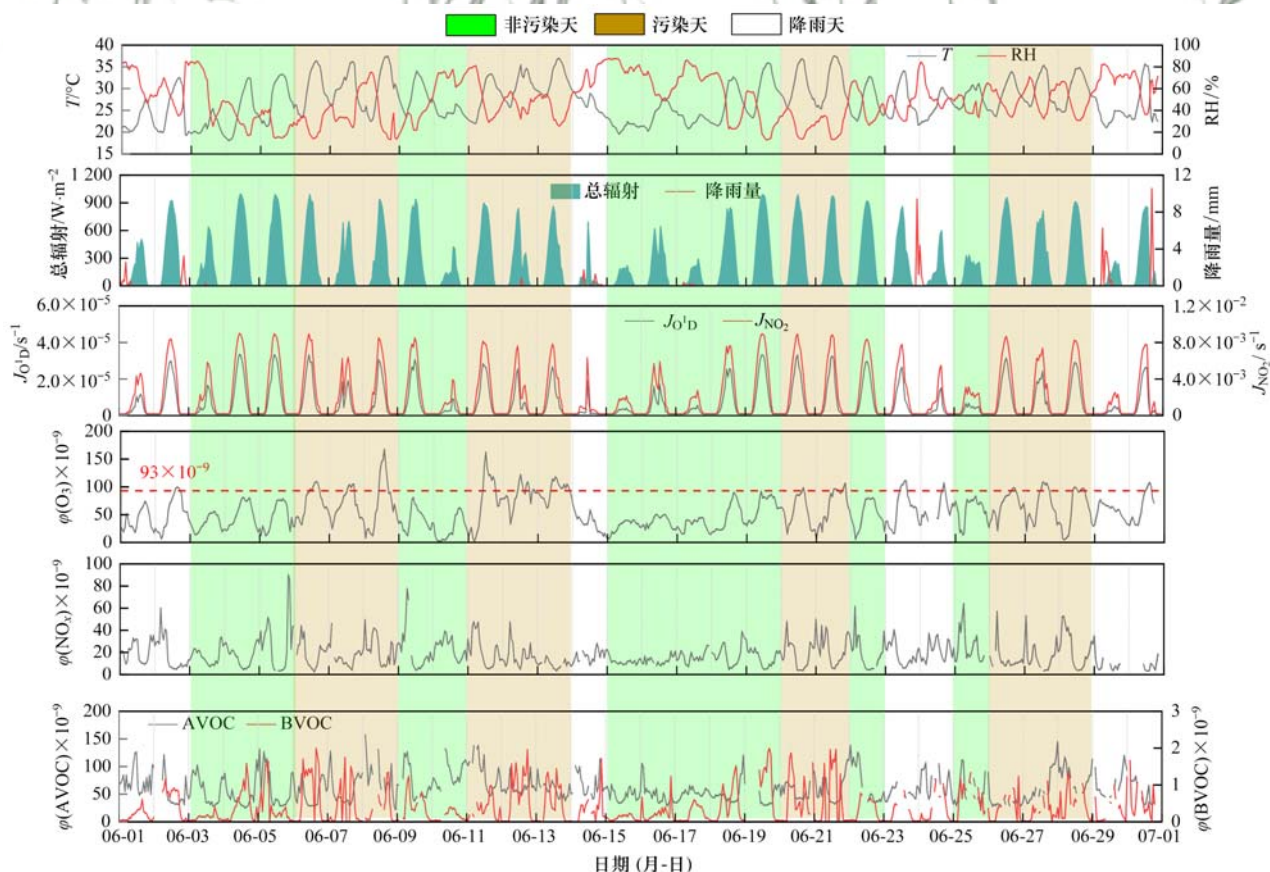


图 1 淄博市 2021 年 6 月气象因素、 O_3 和前体物 1 h 分辨率的时间序列

Fig. 1 Time series of meteorological parameters, O_3 , and its precursors (with 1 h resolution) in June 2021, Zibo City

污染时期高出 28×10^{-9} . 整个观测期间, 该站点平均风速小于 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 整体呈现静稳的气象条件^[34]. 污染时期气温小时平均值和日间(06:00 ~ 18:00 时段)太阳总辐射小时平均值比非污染时期高 4.4°C 和 $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 而相对湿度比非污染时期低 10%, 高温低湿和强辐射的大气条件有利于 O_3 产生^[18,29]. 比较前体物体积分数, 污染时期 $\varphi(\text{AVOC})$ (63×10^{-9}) 和 $\varphi(\text{BVOC})$ (0.5×10^{-9}) 小时平均值均高于非污染时期, 而两个时期 $\varphi(\text{NO}_x)$ 小时平均值接近 (18×10^{-9}). 通过独立样本 t 检验发现两个时期的 $\varphi(\text{BVOC})$ ($P < 0.01$) 和 $\varphi(\text{AVOC})$ ($P = 0.04$) 存在显著性差异, 而 $\varphi(\text{NO}_x)$ ($P = 0.76$) 差异性不显著. 因此, 探究这两个时期 O_3 与前体物响应关系及其差异性为当地

O_3 精准防控的重点.

2.1.2 日变化

O_3 及其前体物的日变化曲线如图 2 所示, 由于光化学转化和边界层抬升, 污染时期 NO_x 在 06:00 ~ 12:00 时段下降的速率大于非污染时期; 污染时期 O_3 (06:00 ~ 12:00 时段) 上升的速率比非污染时期更快, 其峰值出现在 12:00 ~ 14:00 时段, 日变化整体呈单峰分布. 污染时期日间(06:00 ~ 18:00 时段) BVOC 明显高于非污染时期, 这与高温等条件促进异戊二烯的排放有关^[35,36], 而污染时期夜间的 AVOC 较非污染时期高, 这使得污染时期在早晨和上午光化学反应初期具有更多的 VOC 供消耗, 加剧了局地光化学初期反应, 从而抬高了日间 O_3 .

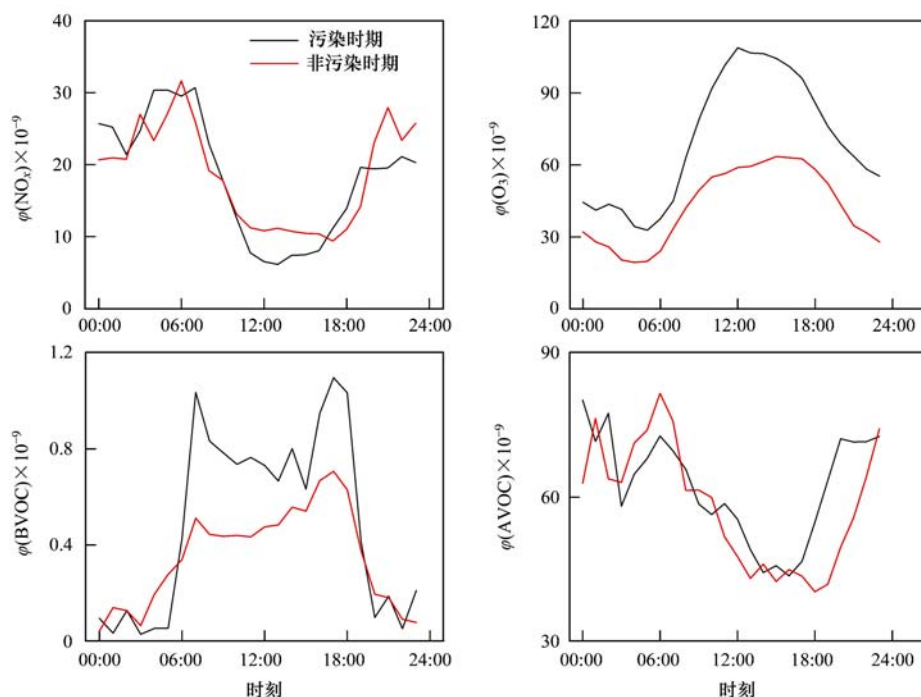


图 2 淄博市 2021 年 6 月 O_3 及其前体物的日变化曲线

Fig. 2 Diurnal variations in O_3 and its major precursor categories in June 2021, Zibo City

2.1.3 VOC 组分特征

本研究探讨观测期间不同 VOC 组分的体积分数特征 (Conc.)、与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性 ($k_{\cdot\text{OH}}$)^[37] 和 O_3 生成潜势 (ozone formation potential, OFP)^[38]. VOC 与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性定义为单个 VOC 物种 j 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率, 计算公式为:

$$k_{\cdot\text{OH}}(j) = \text{Conc.}(j) \times k_j^{\cdot\text{OH}} \quad (5)$$

式中, $\text{Conc.}(j)$ 为特定 VOC 物种 j 在大气中的体积分数, $k_j^{\cdot\text{OH}}$ 为特定 VOC 物种与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数.

OFP 定义为最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 与特定单个物种 j 在大气中的实际体积分数的乘积, 计算公式为:

$$\text{OFP}(j) = \text{Conc.}(j) \times \text{MIR}(j) \quad (6)$$

式中, $\text{MIR}(j)$ 为特定单个物种的最大增量反应活性.

比较观测期间(图 3)7 类组分对总挥发性有机物 (total volatile organic compound, TVOC) 体积分数的贡献率, 污染时期和非污染时期 OVOC (分别为 35% 和 29%) 和烷烃 (分别为 28% 和 33%) 均较高, 其次为: 卤代烃 > 芳香烃 > 烯烃, 而 BVOC 和乙炔对 TVOC 的贡献率相对较小 (约 3%). 由于烷烃与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率较低, 因此污染时期和非污染时期烷烃对总 $k_{\cdot\text{OH}}$ 贡献率仅分别为 11% 和 13%, 而 OVOC (47% 和 41%) 和烯烃 (27% 和 30%) 对两个时期总

$k_{\cdot\text{OH}}$ 的贡献率相对较大, 但芳香烃、烷烃和 BVOC 对总 $k_{\cdot\text{OH}}$ 的贡献率较有限. 两个时期 OVOC 和烯烃对总 OFP 的贡献率共计达到了 70%~71%, 其次由于芳香烃和 BVOC 具有高的 MIR 值, 它们对总 OFP 的贡献率共计 16%~18%. 整体上看, 污染时期 OVOC 在 3 个指标中贡献率最高, 虽然烯烃在 TVOC 体积分数中贡献率相对较低(7%), 但对总 $k_{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 贡献率仅次于 OVOC. 本文与西安市的报道较一致, 西安市的 OVOC 贡献率在 3 种指标中起主导作用, 但芳香烃对 OFP 的贡献率比淄博市更大^[33]. 因此, 淄博市在 VOCs 组分管控上应首先重视 OVOC 和烯烃的减排, 但 BVOC 和芳香烃等 VOC 组分对 O_3 的贡献也不容忽视.

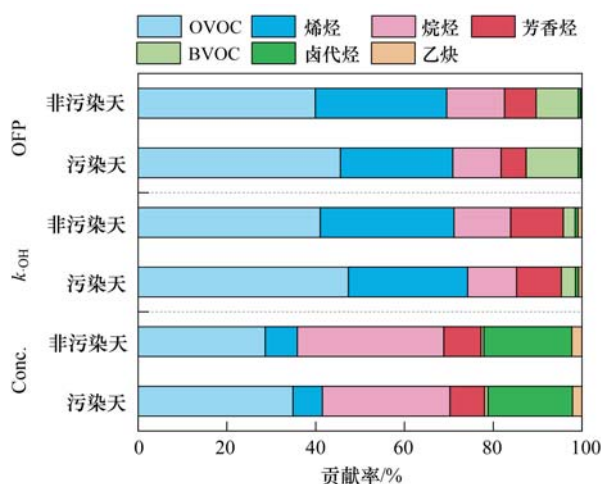


图3 污染时期和非污染时期7类组分VOC的Conc.、 $k_{\cdot\text{OH}}$ 和OFP对TVOC的贡献率

Fig. 3 Proportions of Conc., $k_{\cdot\text{OH}}$, and OFP of seven VOC groups in total VOC for high- O_3 and low- O_3 episodes

2.2 臭氧生成和去除分析

2.2.1 局地臭氧收支

近地层瞬时 O_3 体积分数变化主要受到本地光化学生成和物理传输过程(垂直和水平传输, 包括水平扩散、垂直扩散和干湿沉降等)的共同作用^[22]. 本研究结合盒子模型和局地观测数据探讨本地生成和区域输送对该站点 O_3 的相对贡献情况. 其中, O_x 随时间的变化率 $\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt})$ 由式(7)得出, 而局地净 O_x 生成速率 $P(\text{O}_x)$ 由式(1)计算得到, 由式(8)可得 O_x 的物理传输速率 $\text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt})$. 当 $\text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt})$ 值大于0时表示以输入为主的传输作用, 小于0则说明以输出为主的传输过程.

$$\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt}) = d(\text{O}_x)/dt \quad (7)$$

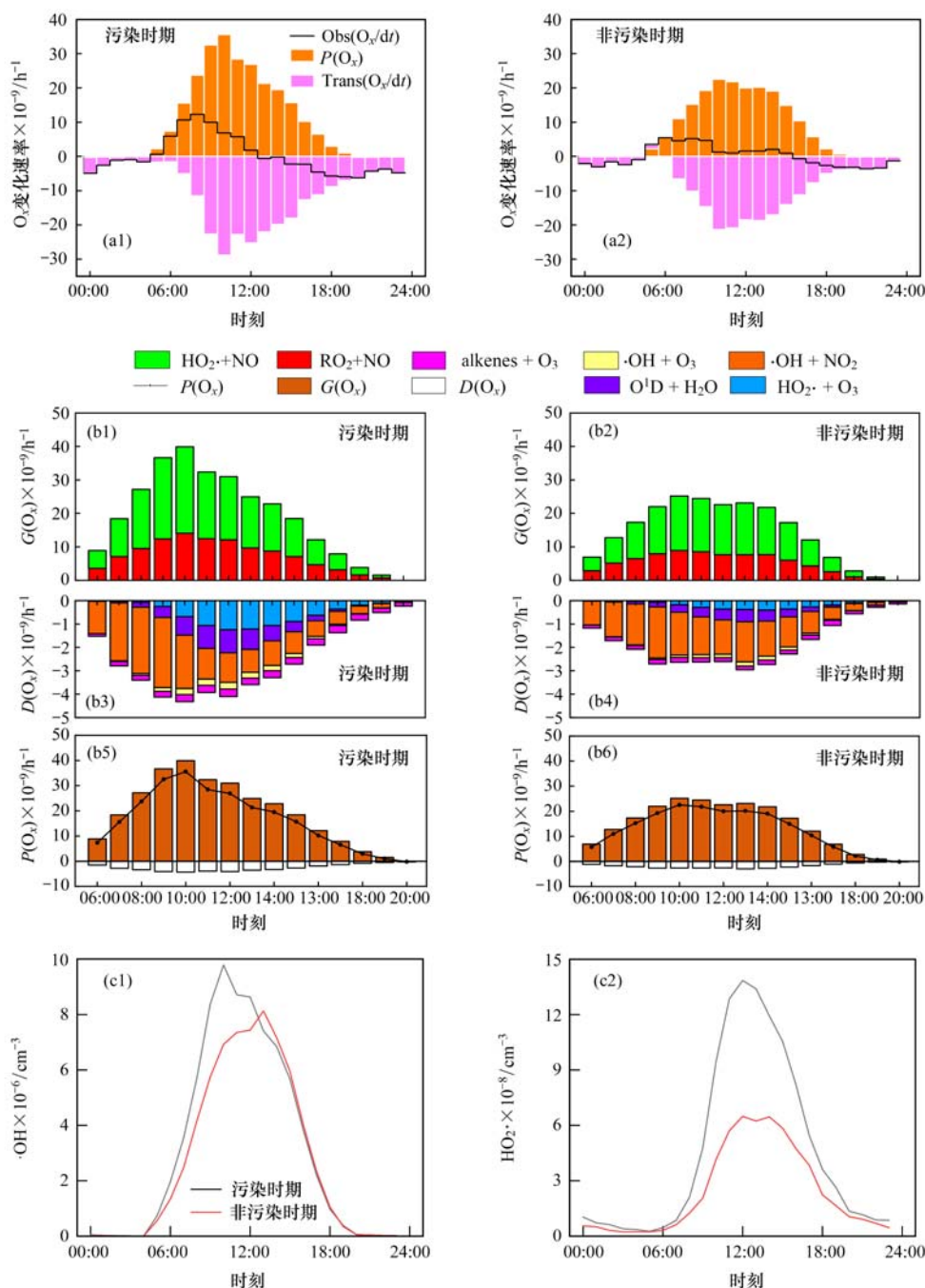
$$\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt}) = P(\text{O}_x) + \text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt}) \quad (8)$$

如图4(a)所示, 污染时期 $\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt})$ 和 $P(\text{O}_x)$ 在上午 06:00~08:00 时段快速攀升, $P(\text{O}_x)$ 在 11:00 出现峰值后迅速下降, 而 $\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt})$ 在 08:00

~18:00 时段整体呈现下降的趋势. $\text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt})$ 在整个观测期间整体以输出性的物理传输作用为主导 [$\text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt}) < 0$], 这解释了污染时期 $\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt})$ 在 08:00 以后快速下降且维持在较低水平的原因. 非污染时期的 $\text{Obs}(\text{O}_x/\text{dt})$ 一直处于较低的水平, 且观测期间 $\text{Trans}(\text{O}_x/\text{dt})$ 整体为负值, 这与夏季时期该地区其他3个站点以往发表的研究结果较一致^[22]. 整体上看, 观测期间该站点 O_3 污染主要以本地光化学生成为主导, 而区域输入的影响较为有限. 有研究指出, 整个华北平原可被认为是近地面 O_3 的源排放区, 其 O_3 区域输送可影响山东省济南市的局地 O_3 分布特征^[27], 而该站点所在区域光化学产生的高体积分数的 O_3 可通过水平和垂直传输等方式输送到下风向或通过混合层输送到边界层, 从而影响监测点位周边 O_3 的分布特征. 此外, 该站点污染时期的 $P(\text{O}_x)$ 峰值 ($36 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$) 显著高于非污染时期的峰值 ($23 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$), 同样高于 2014 年夏季北京市的 $P(\text{O}_x)$ 峰值 ($20 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$)^[30] 和 2016 年夏季成都市的 $P(\text{O}_x)$ 峰值 ($30 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$)^[39], 并且观测期间该站点日间 $P(\text{O}_x)$ 均值为 $19 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$, 这解释了污染时期当地 O_3 的日间产生和积累现象, 因此本地污染物减排对淄博市 O_3 防控更为重要.

2.2.2 本地光化学生成途径

图4(b)进一步探讨了该站点本地 O_3 光化学生的生成和去除途径. 对 $G(\text{O}_x)$ 的贡献: 整个观测期间 $\text{HO}_2\cdot + \text{NO}$ 反应途径对 $G(\text{O}_x)$ 贡献占主导作用 (~60%), 且污染时期的 $\text{HO}_2\cdot$ 与 NO 的反应速率是非污染时期的 1.3 倍. 如图4(c)所示, 污染时期的日间 $\text{HO}_2\cdot$ 峰值浓度 ($14 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$) 显著高于非污染时期 ($6 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$), 也同样高于 2014 年夏季的北京市 ($2 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$) 和 2016 年夏季上海市 ($2 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$)^[30], 而高浓度的 $\text{HO}_2\cdot$ 能更快氧化 NO , 减少了滴定效应, 促进了污染时期该站点 O_3 产生. 对 $D(\text{O}_x)$ 的贡献: $\cdot\text{OH}$ 与 NO_2 的反应途径对 $D(\text{O}_x)$ 贡献占据主导作用, 在污染时期和非污染时期分别贡献了 50% 和 65%, 且污染时期 $\cdot\text{OH} + \text{NO}_2$ 的反应速率为非污染时期的 1.1 倍. 同样地, 污染时期 $\cdot\text{OH}$ 的峰值 ($10 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$) 高于非污染时期 ($8 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$), 也高于夏季的 2015 年夏季广州市 ($2 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$) 和 2015 年夏季重庆市 ($4 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$)^[30], 大气中高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 增大了与 NO_2 的反应速率. 并且, 污染时期的 $\text{HO}_2\cdot + \text{O}_3$ 反应途径对 $D(\text{O}_x)$ 的贡献为非污染时期的 2.9 倍, 这也是由于污染时期高浓度的 $\text{HO}_2\cdot$ 导致的. 整体上看, 污染时期 $G(\text{O}_x)$ 和 $D(\text{O}_x)$ 的峰值出现在正午前, 高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$



(a1)和(a2)为 O_3 局地收支;(b1)~(b6)为 O_3 本地光化学生成和去除途径;(c1)和(c2)为模拟的 $\cdot OH$ 和 $HO_2\cdot$ 日变化曲线

图4 污染时期和非污染时期 O_3 局地收支、 O_3 本地光化学生成和去除途径和模拟的 $\cdot OH$ 和 $HO_2\cdot$ 日变化曲线

Fig. 4 Diurnal variations in the O_3 budget, in-situ chemical budget, and modeled diurnal variations in $\cdot OH$ and $HO_2\cdot$ concentrations for high- O_3 and low- O_3 episodes

驱动使得污染时期 $G(O_3)$ 和 $D(O_3)$ 的变化幅度高于非污染时期,也引发了更高的 $P(O_3)$ 峰值($36 \times 10^{-9} h^{-1}$),该峰值同样高于北京市($20 \times 10^{-9} h^{-1}$)、上海市($20 \times 10^{-9} h^{-1}$)、重庆市($14 \times 10^{-9} h^{-1}$)和广州市($7 \times 10^{-9} h^{-1}$)^[30]。

2.3 基于RIR计算的臭氧生成敏感性

如图5所示,污染时期 $RIR(NO_x)$ 的值最高,为非污染时期的4.7倍,这表明该地区减排 NO_x 能有

效降低 O_3 。非污染时期的 $AVOC-O_3$ 敏感性最大且明显高于污染时期,表明非污染时期 $AVOC$ 对臭氧生成贡献占主导作用,但污染时期 $AVOC$ 对 O_3 生成贡献也不容忽视。此外,污染时期 $RIR(CO)$ 和 $RIR(BVOC)$ 同样高于非污染时期,其值仅次于 $RIR(NO_x)$,说明污染时期协同削减这4类前体物能够有效降低 O_3 污染。本站点与淄博市以往研究中其他3个站点的 RIR 结果存在差异,也进一步佐证了淄博市

在管控上需要重视 O_3 生成敏感性的空间差异性^[22]。

基于 $RIR(NO_x)/RIR(AVOC)$ 分析可知, 污染时期和非污染时期的 O_3 生成控制分区分别处于过渡区(1.7)和 VOC 控制区(0.1), 污染时期更接近于 NO_x 控制区。与上海市 2018 年 6 月的 RIR 结果相比, 淄博市污染时期 NO_x 对 O_3 生成更敏感, 但 AVOC- O_3 敏感性远低于上海市, 这与两个地区的 O_3 生成控制分区不同有关^[40]。综上, 淄博市 O_3 管控需要协同减排 AVOC 和 NO_x , 宜以较大比例削减 NO_x 为关键。

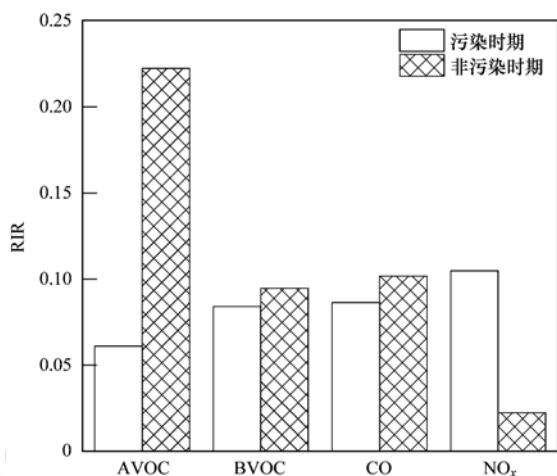


图5 污染时期和非污染时期 4 类 O_3 前体的 RIR 值

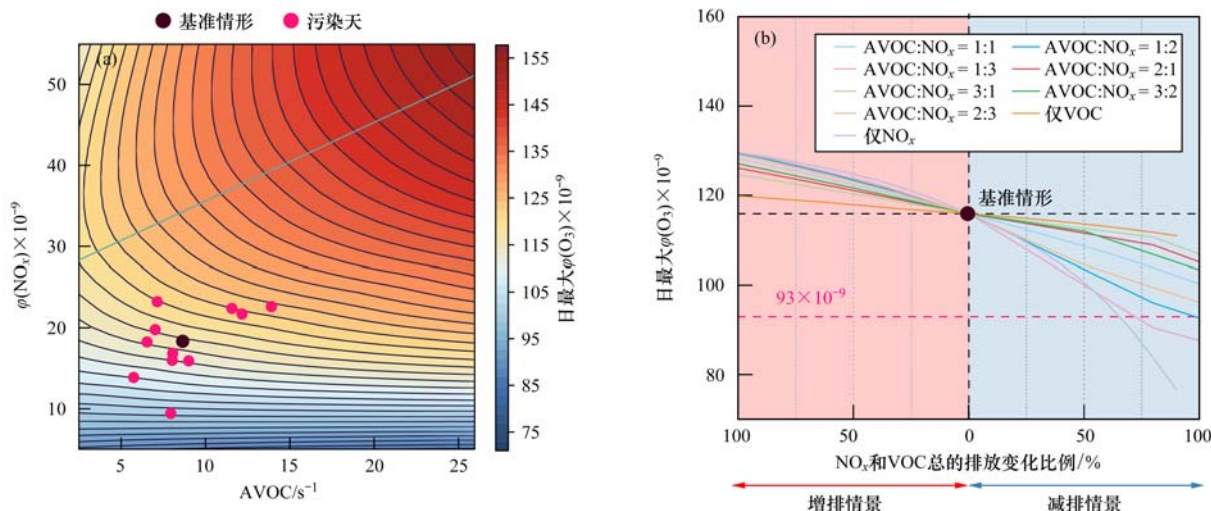
Fig. 5 RIR values of four major O_3 precursor categories for high- O_3 and low- O_3 episodes

2.4 臭氧减排策略研究

本文基于盒子模型, 在其他参数不变的条件下, 通过调整污染时期 NO_x 和 AVOC (不考虑 BVOC 的影响) 的体积分数 (以整个污染时期的日变化数据输入作为模型的基准情景, 其初始浓度设置为 1, 以

0.1 为步长在 0~3 的范围内调整 NO_x 和 AVOC 体积分数, 共 900 个情景) 模拟得到 O_3 日最大值, 绘制了经验动力学模型曲线 (empirical kinetics modeling approach, EKMA), 以量化该地区 O_3 生成控制分区^[39,41~44]。如图 6(a) 所示, 位于脊线上方的区域定义为 VOC 控制区, 而脊线下方的区域为 NO_x 控制区, 处于脊线附近则为过渡区, 该区域受到 VOC 和 NO_x 共同控制^[45]。整体上看, 基准情景和 11 个 O_3 污染天的圆点位置皆处于脊线下方, 表明污染时期的 O_3 生成控制分区主要处于 NO_x 控制区。然而, 有 5 个污染天的圆点位置相对靠近于脊线, 这说明虽然这些污染天的 O_3 生成控制分区处于 NO_x 控制区, 但受到 AVOC 和 NO_x 共同控制, 此结果与前述基于 RIR 的分析结果整体一致。此外, 不同污染天的圆点位置分布相对分散, 表明 O_3 - NO_x -VOC 敏感性在不同的时间尺度上存在差异性。西安市的 VOC 前体物与本站点具有相似的特征, 而基于盒子模型分析 O_3 生成控制分区发现污染阶段的产灞、地环所和秦岭站点分别处于过渡区、VOC 控制区和 NO_x 控制区^[33], 这表明 O_3 精准管控亟需厘清不同时空尺度上 O_3 形成机制的差异性。

为进一步评估 AVOC 和 NO_x 体积分数变化对污染时期 O_3 生成的影响^[22,46,47], 图 6(b) 展示了基于观测模型推导而来的 9 种不同模拟情景的结果。整体上看, 无论是减排还是增排情景, 单独削减 NO_x 对 O_3 削峰的效果最为明显, 而单独减排 AVOC 效果相对较差, 这与此前淄博市其他 3 个站点的报道一致^[22]。此外, AVOC: $NO_x = 1:3$ 的模拟情景对 O_3 削峰的效果仅次于单独削减 NO_x 的情景, 这两种模拟情景 (单独削减 NO_x 和 AVOC: $NO_x = 1:3$) 在减排



(a) EKMA 曲线; (b) 减排策略情景分析

图6 污染时期 EKMA 曲线和减排策略情景分析

Fig. 6 EKMA plot and scenario modeling for O_3 control strategies during high- O_3 episodes

幅度相近的情况下都满足 O_3 日最大值为 93×10^{-9} 的情景线。在协同减排中的 7 种情景中, NO_x 减排比例更大的模拟情景对降低 O_3 峰值的效果相对更显著, 而 AVOC 减排比例更大的情景对缓解 O_3 污染的效果相对较低。考虑到实际减排中无法实现单独削减 NO_x , 因此在制定淄博当地 O_3 污染管理政策时, 应基于研究结果考虑前体物减排比例(如本文污染时期案例: 前体物浓度下降比例为 AVOC: $NO_x = 1:3$ 时, 最有利于控制 O_3)。

3 结论

(1) 2021 年 6 月观测期间, O_3 污染时期伴随着高温低湿, 强辐射等利于 O_3 生成的气象条件, 该时期 OVOC 和烯烃对总的 k_{OH} 和 OFP 贡献最大。

(2) 污染时期该站点 O_3 体积分数的上升主要源于局地光化学生成, 区域传输以物理输出为主, 表明本地减排对 O_3 防控更为重要。其次, 污染时期 $HO_2 \cdot + NO$ 和 $\cdot OH + NO_2$ 反应途径分别对 $G(O_x)$ 和 $D(O_x)$ 收支的贡献最大并高于非污染时期, 污染时期 $P(O_x)$ 峰值高达 $36 \times 10^{-9} h^{-1}$, 也进一步表明污染时期高浓度的 $\cdot OH$ 和 $HO_2 \cdot$ 导致高的大气氧化能力, 促进了当地 O_3 生成。

(3) RIR 研究表明污染时期 NO_x 对 O_3 生成敏感性影响最大, 基于 $RIR(NO_x)/RIR(AVOC)$ 分析可知污染时期的 O_3 生成控制分区整体上为过渡区, 且接近于 NO_x 控制区。

(4) EKMA 曲线表明污染时期主要处于 NO_x 控制区, 但也有污染天的 EKMA 曲线点位置靠近脊线, 表明该地区 O_3 削峰需协同减排 AVOC 和 NO_x , 且以 NO_x 管控为重点。此外, 基于排放情景模拟的结果进一步证明有针对性地开展 AVOC 和 NO_x 协同减排可有效支撑当地 O_3 精准防控。

参考文献:

- [1] Wang Y, Guo H, Lyu X, *et al.* Photochemical evolution of continental air masses and their influence on ozone formation over the South China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **673**: 424-434.
- [2] Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(21): 3431-3442.
- [3] Brunekreef B, Holgate S T. Air pollution and health[J]. *The Lancet*, 2002, **360**(9341): 1233-1242.
- [4] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, *et al.* Drivers of improved $PM_{2.5}$ 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.
- [5] Xue T, Zheng Y X, Geng G N, *et al.* Estimating spatiotemporal variation in ambient ozone exposure during 2013-2017 using a data-fusion model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(23): 14877-14888.
- [6] 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*, 2018, **116**(2): 422-427.
- [7] 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 等. 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 686-695.
Sun X Y, Zhao M, Shen H Q, *et al.* Ozone formation and key VOCs of a continuous summertime O_3 pollution event in Jinan[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 686-695.
- [8] 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.
- [9] 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 等. 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[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 696-706.
Yang X, An X Y, Liu Y Q, *et al.* Pollution characteristic and control factor analysis of atmospheric ozone during summer typical periods in Linyi, Shandong[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 696-706.
- [10] 王帅, 王秀艳, 杨文, 等. 淄博市城区臭氧超标期间的 VOCs 污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1277-1285.
Wang S, Wang X Y, Yang W, *et al.* Characteristics and source analysis of VOCs pollution during the period of ozone exceeding the standard in Zibo City[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1277-1285.
- [11] Zhang K, Duan Y S, Huo J T, *et al.* Formation mechanism of HCHO pollution in the suburban Yangtze River Delta region, China: A box model study and policy implementations[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **267**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118755.
- [12] Xu D N, Yuan Z B, Wang M, *et al.* Multi-factor reconciliation of discrepancies in ozone-precursor sensitivity retrieved from observation- and emission-based models[J]. *Environment International*, 2021, **158**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106952.
- [13] Sillman S. Observation-based methods (OBMs) for analyzing urban/regional ozone production and Ozone- NO_x -VOC sensitivity [EB/OL]. <http://www-personal.umich.edu/~sillman/obm.htm>, 2022-10-19.
- [14] Blanchard C L, Lurmann F W, Roth P M, *et al.* The use of ambient data to corroborate analyses of ozone control strategies[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(3): 369-381.
- [15] Wang Y, Wang H, Guo H, *et al.* Long-term O_3 -precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 10919-10935.
- [16] Lyu X P, Chen N, Guo H, *et al.* Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 200-209.
- [17] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *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.
- [18] 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.

- [19] Wang H, Lyu X, Guo H, *et al.* Ozone pollution around a coastal region of South China Sea: interaction between marine and continental air[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(6): 4277-4295.
- [20] Lyu X, Wang N, Guo H, *et al.* Causes of a continuous summertime O₃ pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(5): 3025-3042.
- [21] 中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会. 中国大气臭氧污染防治蓝皮书(2020年)[R]. 南京: 中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会, 2020.
- [22] Li K W, Wang X H, Li L M, *et al.* Large variability of O₃-precursor relationship during severe ozone polluted period in an industry-driven cluster city (Zibo) of North China Plain[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **316**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128252.
- [23] 宋晗睿, 徐勃, 王健, 等. 我国典型工业城市夏冬季卤代烃来源解析与致癌风险[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(11): 2527-2537.
- Song H R, Xu B, Wang J *et al.* Halogenated hydrocarbon source apportionment and carcinogenic risks in summer and winter in a typical industrial city of China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(11): 2527-2537.
- [24] Wolfe G M, Marvin M R, Roberts S J, *et al.* The Framework for 0-D Atmospheric Modeling (FOAM) v3.1[J]. *Geoscientific Model Development*, 2016, **9**(9): 3309-3319.
- [25] Vermeuel M P, Novak G A, Alwe H D, *et al.* Sensitivity of ozone production to NO_x and VOC along the Lake Michigan coastline[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2019, **124**(20): 10989-11006.
- [26] Jenkin M E, Wyche K P, Evans C J, *et al.* Development and chamber evaluation of the MCM v3.2 degradation scheme for β -caryophyllene[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(11): 5275-5308.
- [27] Jenkin M E, Young J C, Rickard A R. The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(20): 11433-11459.
- [28] Lu K D, Zhang Y H, Su H, *et al.* Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time[J]. *Science China Chemistry*, 2010, **53**(3): 651-663.
- [29] Lu K D, Zhang Y H, Su H, *et al.* Oxidant (O₃ + NO₂) production processes and formation regimes in Beijing[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115**(D7), doi: 10.1029/2009JD012714.
- [30] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: a case study based on box model simulation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(6): 3493-3513.
- [31] Wang Y, Guo H, Zou S C, *et al.* Surface O₃ photochemistry over the South China Sea: application of a near-explicit chemical mechanism box model[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **234**: 155-166.
- [32] 关茜妍, 陆克定, 张宁宁, 等. 西安市大气臭氧污染光化学特征与敏感性分析[J]. *科学通报*, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- Guan X Y, Lu K D, Zhang N N, *et al.* Analysis of the photochemical characteristics and sensitivity of ozone pollution in Xi'an[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- [33] Li L M, Zheng Z S, Xu B, *et al.* Investigation of O₃-precursor relationship nearby oil fields of Shandong, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2023, **294**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119471.
- [34] Horton D E, Diffenbaugh N S. Response of air stagnation frequency to anthropogenically enhanced radiative forcing[J]. *Environmental Research Letters*, 2012, **7**(4), doi: 10.1088/1748-9326/7/4/044034.
- [35] Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(24): 6000-6010.
- [36] Kim S, Kim S Y, Lee M, *et al.* Impact of isoprene and HONO chemistry on ozone and OVOC formation in a semirural South Korean forest[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(8): 4357-4371.
- [37] Dimitriadis B. Scientific basis for the VOC reactivity issues raised by section 183(e) of the clean air act amendments of 1990[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1996, **46**(10): 963-970.
- [38] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [39] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 775-786.
- [40] 金丹. 上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 132-139.
- Jin D. Role of atmospheric VOCs in ozone formation in summer in Shanghai suburb[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 132-139.
- [41] Su R, Lu K D, Yu J Y, *et al.* Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model[J]. *Science China Earth Sciences*, 2018, **61**(1): 23-32.
- [42] Yu D, Tan Z F, Lu K D, *et al.* An explicit study of local ozone budget and NO_x-VOCs sensitivity in Shenzhen China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117304.
- [43] Tan Z F, Lu K D, Dong H B, *et al.* Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities[J]. *Science Bulletin*, 2018, **63**(16): 1067-1076.
- [44] Zhang X, Li H, Wang X Z, *et al.* Heavy ozone pollution episodes in urban Beijing during the early summertime from 2014 to 2017: implications for control strategy[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117162.
- [45] 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.
- [46] He Z R, Wang X M, Ling Z H, *et al.* Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8801-8816.
- [47] Zhao Y Y, Chen L H, Li K W, *et al.* Atmospheric ozone chemistry and control strategies in Hangzhou, China: application of a 0-D box model[J]. *Atmospheric Research*, 2020, **246**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105109.

CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)