

目次

2013~2020年天津市PM _{2.5} -O ₃ 污染变化趋势和影响因素分析	肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)
2015~2020年济南市O ₃ 污染趋势及敏感性变化分析	孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区O ₃ 污染特征、生成敏感性及传输影响分析	郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市“十三五”期间O ₃ 污染特征和驱动因子	李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市PM _{2.5} 和O ₃ 对减排的响应	尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化	吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响	钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析	郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源	孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价	谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 王丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因	何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价	白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性	丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征	程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制	朱奔, 叶建峰, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂的赋存特征和行为归趋	刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价	郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价	吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价	郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析	段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价	余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价	王莹, 董爱俊, 杨建峰, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估	丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究	简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响	马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加Fe ₃ O ₄ /桑树杆生物炭对土壤团形态和水稻砷含量的影响	阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制	张丽, 李如霞, 何玉奎, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响	李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响	侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响	冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应	陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响	由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险	赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失	张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响	谢军, 王子芳, 王莹, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测	刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析	姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响	李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策	苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制	钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邹娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析	刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘锦, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估	陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟	古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响	李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水变化下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸	王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响	秦纪法, 张佳彭, 桑变, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区分区管控对策	石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议	洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展	张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圆, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展	周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展	魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术进展	安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230)	《环境科学》征稿简则(4303)
信息	(4506, 4678, 4741)

2015 ~ 2020 年济南市 O₃ 污染趋势及敏感性变化分析

孙晓艳¹, 孙军¹, 郭萌萌¹, 刘杨¹, 王宝琳², 范国兰¹, 许宏宇¹, 姜腾龙^{1*}

(1. 山东省济南生态环境监测中心, 济南 250101; 2. 齐鲁工业大学环境科学与工程学院, 济南 250353)

摘要: 基于环境空气质量站点监测数据及卫星遥感资料, 研究了 2015 ~ 2020 年济南市近地面臭氧(O₃)污染的时空分布特征、变化趋势和前体物生成敏感性。结果表明, 2015 ~ 2020 年济南市 O₃ 浓度呈上升趋势, 全年 O₃ 日最大 8 h 滑动平均值(MDA8)的第 90 百分位数(即年评价浓度)和 4 ~ 9 月 MDA8 O₃ 浓度年均值分别以 4.8 μg·(m³·a)⁻¹ 和 3.8 μg·(m³·a)⁻¹ 的速率增长; 各监测站点间 O₃ 浓度水平差异逐渐缩小, 且 O₃ 浓度高值范围进一步扩大, 济南市有 16.1% 和 22.6% 的监测点年评价值和 4 ~ 9 月 MDA8 O₃ 出现了显著的正趋势($P < 0.05$), 这些监测站点主要位于市区和靠近市区的郊区。卫星遥感监测数据显示 2015 ~ 2020 年 4 ~ 9 月济南市 NO₂ 对流层柱浓度下降 20.6%, 年下降速率为 0.3 × 10¹⁵ mole·(cm²·a)⁻¹, 特别是城区及周边下降幅度较大, 而 HCHO 柱浓度未见明显下降趋势, 表明 NO_x 的减排量远大于 VOCs 的减排量, 这种对 O₃ 前体物 NO_x/VOCs 不恰当的控制比例导致济南市 O₃ 总体呈上升的趋势。当前济南市 VOCs 的控制力度远远不够, 未来应通过增加 VOCs 减排, 加大 VOCs/NO_x 控制比例, 以进一步有效控制 O₃ 污染, 尤其是城区及周边郊区。

关键词: O₃ 污染; 变化趋势; 空间分布; 臭氧监测仪(OMI); 敏感性

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)08-4220-11 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202209088

Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020

SUN Xiao-yan¹, SUN Jun¹, GUO Meng-meng¹, LIU Yang¹, WANG Bao-lin², FAN Guo-lan¹, XU Hong-yu¹, JIANG Teng-long^{1*}

(1. Jinan Ecological and Environmental Monitoring Center, Shandong Province, Jinan 250101, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: The surface ozone (O₃) spatiotemporal distribution, variations, and its causes in Jinan from 2015 to 2020 were revealed based on the air quality monitoring network data and satellite retrievals from the Ozone Monitoring Instrument (OMI). The results showed that the ozone concentration in Jinan gradually increased from 2015 to 2020. The annual 90th percentile of the daily maximum 8-h average (MDA8) O₃ (namely the annual evaluation value) and the MDA8 O₃ (April-September) increased by 4.8 μg·(m³·a)⁻¹ and 3.8 μg·(m³·a)⁻¹, respectively. The trend of the ozone levels in the high-concentration range increased faster than that in the low-concentration range. The MDA8 in June increased by 7.4 μg·(m³·a)⁻¹, and the rate range of increases was 2.6-3.9 μg·(m³·a)⁻¹ in the cool seasons (December-February); thus, the O₃ control in winter cannot be ignored. It is apparent from the diurnal variations in ozone from 2015 to 2020 in April-September that the average ozone levels have risen in recent years. The growth rate in the daytime was higher than that at night. The capacity of photochemical production has been increasing, especially in recent years. Additionally, it is noteworthy that the peak time for ozone levels occurred approximately 1-2 h earlier. The disparity of ozone concentrations among different stations gradually decreased in recent years. Compared with that in 2015, the range of areas with high O₃ concentrations in 2019-2020 was further expanded. The significant positive trends in MDA8-90th and MDA8 (April-September) were observed in 16.1% and 22.6% of the monitoring sites in Jinan ($P < 0.05$), most of which were located in urban areas and the suburbs close to urban areas. The temporal and spatial changes in ozone in Jinan had been affected by the changes in VOCs and NO_x emissions since 2015. Satellite remote sensing data from 2015 to 2020 revealed that the NO₂ tropospheric columns (April-September) showed reductions of 20.6%, with a decreasing rate of 0.3 × 10¹⁵ mole·(cm²·a)⁻¹, especially in the urban areas and suburbs. The detected variation trends of tropospheric HCHO were weak and insignificant, which suggested that the decrease in NO_x emissions was much greater than the decrease in VOCs emissions, and the gap had become more obvious in the urban areas. With responses to precursor emissions, the chemical sensitivity of O₃ formation had been changing. The VOCs-limited regimes continuously decreased, and the mixed NO_x/VOCs-sensitive regimes and NO_x-limited regimes increased. In general, such an extremely inappropriate control ratio of ozone precursor NO_x/VOCs led to an overall trend of slow increasing fluctuations of O₃ in Jinan. The findings clearly indicate that the reduction of VOCs in Jinan was far from sufficient, and strengthening the current control of VOCs emissions is an effective measure to control the growth trend of O₃ pollution in Jinan in the near future, especially in urban and surrounding suburban areas.

Key words: ozone pollution; variation trend; spatial distribution; ozone monitoring instrument (OMI); sensitivity

近地面臭氧(O₃)是由挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和氮氧化物(NO_x)等前体物在太阳辐射作用下发生光化学反应生成^[1]。它不仅是重要的氧化剂和温室气体, 还是全球性主要大气污染物之一, 可对区域空气质量、人体健康、生态系统及全球气候变化造成重要的影响^[1-4]。近年来我国 O₃ 污染问题凸显, O₃ 已成为影响城市空气质量主要的大气污染物之一^[5-8], 监测数据显示我

国 2020 年 O₃ 日最大 8 h 滑动平均值(daily maximum 8 h average, MDA8)的第 90 百分位数(即

收稿日期: 2022-09-08; 修订日期: 2022-11-07

基金项目: 国家大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202118); 国家自然科学基金项目(41905111); 山东省自然科学基金项目(ZR2019BD030); 济南市科技局社会民生专项(201807008); 泉城产业领军人才支持计划项目

作者简介: 孙晓艳(1983~), 女, 博士, 主要研究方向为大气臭氧污染成因与防治, E-mail: xiaoyan_sun1983@126.com

* 通信作者, E-mail: 15275102106@163.com

O₃ 年评价浓度,下同)比 2015 年上升了 6.1%,年均增长 $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,以 O₃ 为首要污染物的超标天数占总超标天数的 37.1%,比 2015 年上升 20.2 个百分点^[5].在区域尺度上,全国 O₃ 污染程度和范围在不断扩大^[9~11].此外,臭氧监测仪(ozone monitoring instrument, OMI)卫星数据同样证明了我国 O₃ 污染加重的趋势^[12,13].因此近地面 O₃ 污染问题已成为当前的研究热点,了解城市与区域 O₃ 及其前体物浓度的长期变化趋势是评估已有大气污染治理措施的重要途径,同时也能为未来制定环境空气质量管控策略提供参考.

O₃ 污染的变化趋势受到前体物排放、气象条件和化学反应等方面因素的共同作用,国内外学者对我国 O₃ 污染加剧及其驱动因素进行了广泛而深入的研究^[5,9,11,13~25].背景 O₃ 变化被认为是潜在的驱动因素,Xu 等^[19]在全球背景站瓦里关观测发现 1997~2016 年间 O₃ 的年增长率为 $0.33 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$,但是远远低于华北污染地区的增长率.此外,年际间的气象波动也在 O₃ 变化中起着重要的作用,相关研究认为近年来华北地区气象变化促进了 O₃ 浓度上升,Dang 等^[21]研究称在 2012~2017 年夏季,京津冀地区 MDA8 O₃ 年增长率为 $0.58 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$,其中气象因素占 48.3%.而余益军等^[15]研究发现 2013~2018 年京津冀 13 个城市 O₃ 浓度升高受气象条件影响不大(贡献率均值约为 9.6%),主要由大气污染排放变化造成的.Sun 等^[23]在对我国中东部 2003~2015 年 O₃ 浓度变化影响因素研究中发现,前体物排放的增加导致区域 O₃ 升高,比气象因素变化的贡献更大,且在华北地区更为明显.有研究表明,近年来人为源排放的变化是导致华北平原、长三角和珠三角城市群的近地面 O₃ 水平上升的主要原因.Liu 等^[25]研究发现,2013~2017 年我国城市地区 NO_x 和 VOCs 排放的变化导致夏季 MDA8 O₃ 增加了约 0.7×10^{-9} .Wang 等^[18]和 Xiang 等^[26]分别在 2012~2016 年和 2015~2017 年 O₃ 浓度上升的现状下,通过模拟发现今后 VOCs 的减排力度要远大于 NO_x,前者认为 VOCs/NO_x 的减排比例至少大于 2:1,后者认为 VOCs 排放减少 60%,NO_x 减排 20%,才能抑制 O₃ 浓度上升的趋势.

上述关于我国近期 O₃ 变化及其驱动因素的研究大多是从全国或区域尺度上进行的,当前仍缺乏关于具体城市的研究.济南市作为京津冀大气污染传输通道的重要城市,近年来随着大气污染防治工作的推进,环境空气质量明显改善,SO₂、NO₂ 和 PM_{2.5} 等污染物浓度持续下降,然而与此同时,近地

面 O₃ 污染问题日益突出^[27].目前有关济南市 O₃ 污染研究主要集中于短时间尺度、个别站点的污染特征及成因方面^[27~29],对于 O₃ 污染长期变化趋势的研究涉及较少,全面和准确评价近年来济南市 O₃ 时空分布及其变化趋势显得十分迫切.本文基于 2015~2020 年济南市环境空气质量站点监测数据,利用多种统计方法,分析 O₃ 污染的变化趋势及时空分布,并根据 OMI 卫星遥感数据研究对流层 NO₂ 和甲醛(HCHO)垂直柱浓度推断济南市大气中 NO_x 和 VOCs 排放以及 O₃-NO_x-VOCs 敏感性的变化,以期为当地 O₃ 污染防治提供科学支撑,研究结果对制定准确有效的 O₃ 污染防治策略具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 数据来源

济南市为山东省省会城市,地处华北平原东南部边缘,目前已建立较为完善的环境空气质量自动监测网络.2019 年 1 月原济南市、莱芜市完成行政区划调整,在本研究中,为保证研究的连续性和可比性,选取原济南市 31 个监测站点以评价城市环境和区域背景污染水平,包括 11 个国控站点和 20 个非国控站点,所选站点的空间分布见图 1.本研究时间为 2015 年 1 月 1 日至 2020 年 12 月 31 日,所测站点 O₃、NO₂ 和 CO 等污染物小时数据来源于济南市环境空气自动监测系统(<http://124.128.84.34:8900/>),各污染物浓度单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (CO 浓度单位为 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$),并统一到标准状态(273.15 K, 1 013.25 hPa),使数据具有可比性.为了确保研究

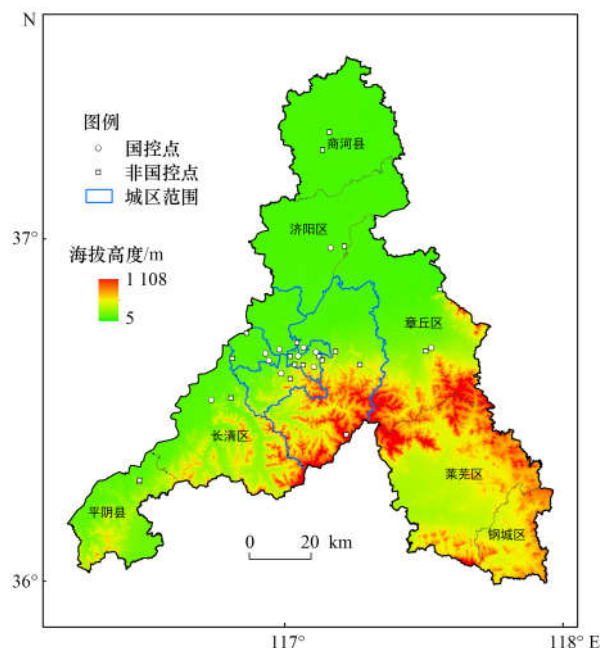


图 1 济南市空气监测站点示意

Fig. 1 Distribution of air quality monitoring stations in Jinan

数据有效性和可靠性,在进行数据分析之前对获取的污染物小时浓度数据按照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)和《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ 663-2013)进行了严格的数据质量控制以便去除异常数据。

目前 OMI 卫星产品中 HCHO 和 NO₂ 应用较为广泛,其空间分辨率较高,可提供大范围且长时期的数据,分别作为 VOCs 和 NO_x 的指示剂^[8,13,17,30]. 本研究中 2015~2020 年 4~9 月对流层 NO₂ 和 HCHO 垂直柱浓度月均网格数据来源于 OMI 卫星反演的 3 级产品,来自 QA4ECV 项目(<http://www.qa4ecv.eu/>)^[13]. NO₂ 和 HCHO 的空间分辨率分别为 0.125°×0.125°和 0.05°×0.05°.

1.2 分析方法

趋势分析通常用于大气污染物的时间动态分析,以探索污染物的年际变化特征^[16,31]. 本文基于趋势分析方法分析了 2015~2020 年济南市 O₃ 浓度增长速率,具体计算公式如下:

$$\text{Trend} = \frac{n \times \sum_{i=1}^n i \times O_{3i} - \left(\sum_{i=1}^n i \right) \left(\sum_{i=1}^n O_{3i} \right)}{n \times \sum_{i=1}^n i^2 - \left(\sum_{i=1}^n i \right)^2} \quad (1)$$

式中,Trend 为 O₃ 浓度变化趋势, n 为时间跨度,此处 n 为 6; i 为时间年份, O_{3i} 为第 i 年的 O₃ 浓度. 以时间为横轴,对 O₃ 时间序列数据进行一元线性回归,得到反映 O₃ 浓度变化趋势的斜率. 理论上,如果变量平稳变化,则该斜率很可能与变化率相似,可以反映该组数据的变化趋势. 斜率的显著正值表明 O₃ 浓度有增长趋势,而斜率的显著负值则反映了相反的趋势. 同时为探究趋势变化是否具有显著性意义,运用 Mann-Kendall 非参数统计方法来进行检验,该方法能有效区分某一自然过程是处于自然波动还是存在确定的变化趋势以及趋势的统计学显著性意义^[8,16,17]. 本文的统计方法见文献^[31~34]. 采用双侧检验,当检验统计量的绝对值 ≥ 1.96 时,表示通过了置信度 95% 的检验,具有高置信水平.

1.3 O₃ 生成敏感性分析

对流层 O₃ 的化学生成机制非常复杂,与前体物 NO_x 和 VOCs 的关系呈非线性^[1],研究 O₃ 的生成敏感性是科学制定污染减排策略的科学基础,目前常用光化学指示剂法和基于观测的 OBM (observation-based model) 等诊断臭氧生成敏感性^[13,35]. 臭氧产生效率 (ozone production efficiency; OPE = $\Delta O_3 / \Delta NO_2$) 和 H₂O₂/NO₂ (或 H₂O₂/HNO₃) 被认为是具有普适性的指标,但在区域层面实际监测数据难于获

取^[1,35~37]. OBM 模型结合实际观测数据和化学模拟,可用于诊断臭氧的原位 (in-situ) 生成机制和生成率,然而受到时间周期和空间范围上的限制^[1]. 近年来随着卫星遥感技术的发展,基于卫星遥感的对流层柱浓度 HCHO/NO₂ 值被用来判断 O₃ 生成敏感区的指标,这种方法具有时间、空间连续性的优点,且受人为干扰因素小,并被广泛使用^[13,30].

$$\text{FNR} = c(\text{HCHO})/c(\text{NO}_2) \quad (2)$$

式中, $c(\text{HCHO})$ 为 HCHO 柱浓度; $c(\text{NO}_2)$ 为 NO₂ 柱浓度;FNR 为二者比值. 本研究中获取 2015~2020 年间 4~9 月济南市网格化 NO₂ 和 HCHO 月均产品,为实现不同分辨率的数据匹配,将 0.05°分辨率的 HCHO 数据重采样到 0.125°,并计算逐网格 FNR,然后取所有网格的平均值.

最早在 Duncan 等^[38]的研究中,FNR 小于 1 表示 O₃ 受 VOCs 控制,FNR 大于 2 表示 O₃ 受 NO_x 控制,在 1 和 2 之间时,O₃ 受 VOCs-NO_x 协同控制. 然而 Wang 等^[13]和 Jin 等^[39,40]研究指出,我国大气中气溶胶浓度较高,O₃ 生成敏感性协同控制区 FNR 阈值在 2.3~4.2 之间,小于 2.3 为 VOCs 控制区,大于 4.2 为 NO_x 控制区,此外不同的污染排放特征可能影响确定 O₃ 生成敏感性所需的 FNR 阈值^[13]. 本研究中当 FNR < 2 时,O₃ 生成受 VOCs 控制.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 污染的时间变化趋势

图 2 显示 2015~2020 年济南市全年 MDA8 O₃ 浓度的第 10、25、50、75 和 90 百分位数以及最大值的变化趋势. 年际间 MDA8 O₃ 浓度的各百分位数呈现不同幅度的上升趋势,高值浓度的上升幅度大于低值浓度. MDA8 O₃ 浓度的第 10、25 和 50 百分位数年均分别上升 2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($P < 0.01$)、3.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($P < 0.01$) 和 4.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($P < 0.05$),上升趋势显著,并具有统计意义. O₃ 年评价浓度从 2015 年的 188 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至 2019 年的 219 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,然后下降至 2020 年的 204 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,6a 总体上升了 8.5%,年均升高 4.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 全国重点区域中,京津冀及周边地区 O₃ 污染最为严重且浓度上升幅度最大,2020 年 O₃ 年评价浓度较 2015 年上升 10.4%,汾渭平原、苏皖鲁豫交界和长三角分别上升 10.3%、5.8% 和 5.6%^[5],而北京市 O₃ 年评价浓度在 2014~2020 年间以 0.7 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ 的幅度呈波动下降的趋势^[32]. 在 O₃ 污染超标天数方面,2020 年济南市 O₃ 污染超标 [$\geq 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 天

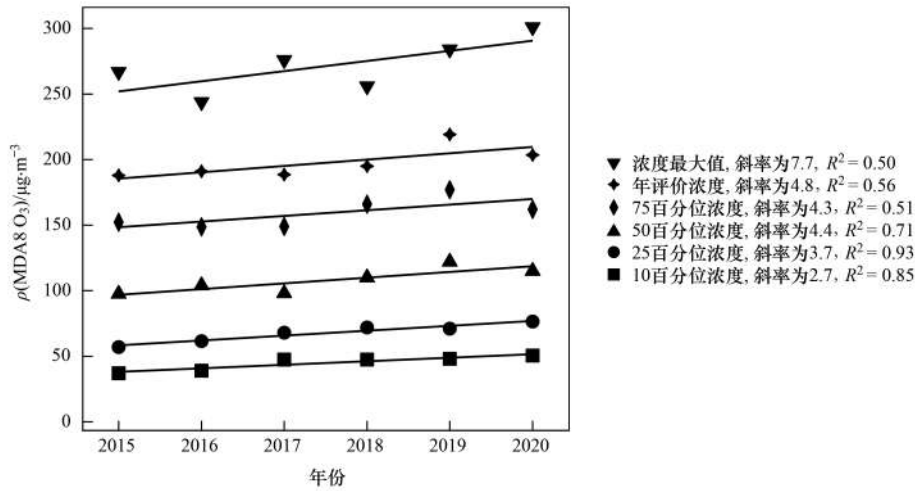


图2 2015 ~2020 年济南市 MDA8 O₃ 浓度的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of MDA8 O₃ concentration in Jinan from 2015 to 2020

数占全年总天数的 25.9%，比 2015 年上升了 16.7%。2019 年由于 8 ~9 月异常高温、干旱的极端天气导致的 O₃ 污染超标最多^[5]，占全年天数的 30.4%。济南市 O₃ 污染水平及超标情况较为严重。

济南市 2015 ~2020 年 MDA8 O₃ 浓度分布如图 3 所示。2020 年 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 在 $<60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区间出现的频率由 2015 年的 26.8% 下降至 2020 年的 14.8%，而在 $60 \sim 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 浓度区间出现的频率由 2015 年的 49.9% 上升至 2020 年的 58.2%， $>160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $>200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分别由 22.2%、6.8% 上升至 26.0% 和 11.7%。与 2015 ~2017 年相比，2018 ~2020 年 O₃ 浓度低值出现的频率减少，而高值出现的频率增加，O₃ 浓度分布总体向高值范围移动。

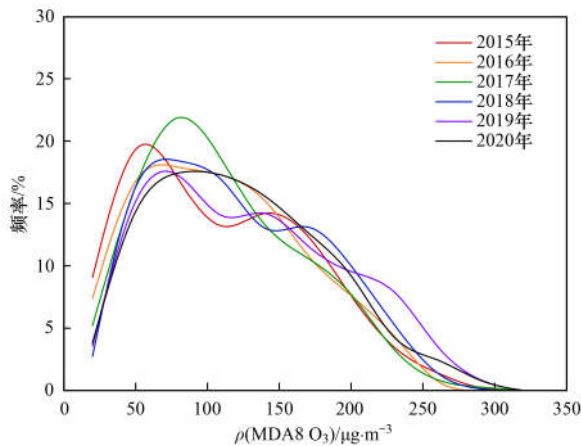


图3 2015 ~2020 年济南市 MDA8 O₃ 浓度值频率分布

Fig. 3 Probability distribution functions of daily MDA8 O₃ concentration in Jinan from 2015 to 2020

一年之中 O₃ 浓度峰值高低和出现的月份会随气象条件和地理位置的变化有所不同^[11]，由于济南市地处温带季风气候区，受东亚季风的影响显著，O₃ 浓度的季节性特征明显，图 4(a) 为 2015 ~2020

年济南市 MDA8 O₃ 月浓度平均值的变化曲线，总体表现为夏季高冬季低的特点。从图 4(a) 中可以看出，1 ~12 月各月均有不同程度的上升趋势，其中 6 月上升幅度最大 $[7.4 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}]$ ，从 2015 年的 $179 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至 2019 年的 $225 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，2020 年下降至 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其次是 11 月，年增长 $5.6 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ ，8 月最低，年增长 $0.8 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ 。冬季(12 月 ~次年 2 月) O₃ 浓度增长率在 2.6 ~3.9 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ 之间，冬季大气氧化性的增加会显著影响二次 PM_{2.5} 的形成，Wang 等^[9,11] 在研究中提到我国城市 MDA8 O₃ 冷季(11 月至次年 4 月)的增长率超过暖季(5 ~10 月)，冬季 O₃ 的防控同样值得引起关注。

每年的 4 ~9 月随着气温的升高和太阳辐射的增强，光化学反应活跃，有利于 O₃ 生成，俗称“臭氧季”^[32]。图 4(b) 统计了 2015 ~2020 年 4 ~9 月 O₃ 小时浓度的日变化规律，图 4(c) ~4(d) 为 2015 ~2020 年 4 ~9 月白天(07:00 ~19:00)与夜间(20:00 ~次日 06:00)时段 O₃ 浓度平均值的变化趋势。2015 ~2020 年白天与夜间 O₃ 浓度都出现了不同程度的上升趋势，且 2019 ~2020 年 O₃ 超标时间比 2015 年提前了 1 ~2 h，这与 Lu 等^[2] 和 Wang 等^[18] 研究的结果一致，也是近年来大气氧化性逐渐增强的验证。夜间 O₃ 的年增长率为 $0.4 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ ，低于白天的增长率 $[1.3 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}]$ 。小时浓度最大值从 2015 年的 $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至 2019 年的 $177 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，然后略下降至 2020 年的 $172 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。从日变化中 O₃ 小时浓度最高值到最低值的差值反映了 O₃ 的光化学生成，2019 年和 2020 年 O₃ 的光化学生成量为 $112.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $110.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，比 2015 年光化学生成量增加 $13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $11.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。我

国超过 90% 的站点 2013 ~ 2019 年 4 ~ 9 月 O_3 昼夜浓度均呈现上升趋势, 夜间增长率($1.3 \times 10^{-9} a^{-1}$) 小于白天增长率($2.1 \times 10^{-9} a^{-1}$), 加大了昼夜浓度的差值^[2]. 推测这种现象是由于近年来 NO_x 排放的减少, 导致 NO 滴定作用的减弱和 O_3 生成敏感性的转变增

加了 O_3 生成速率等有关^[18,29]. 而 2014 ~ 2020 年 4 ~ 9 月北京夜间 O_3 浓度增长率 [$1.89 \mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$] 高于白天 [$0.99 \mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$], 小时浓度最高值到最低值的差值也从 2014 年的 $51.4 \mu g \cdot m^{-3}$ 下降至 2020 年的 $45.4 \mu g \cdot m^{-3}$ ^[32].

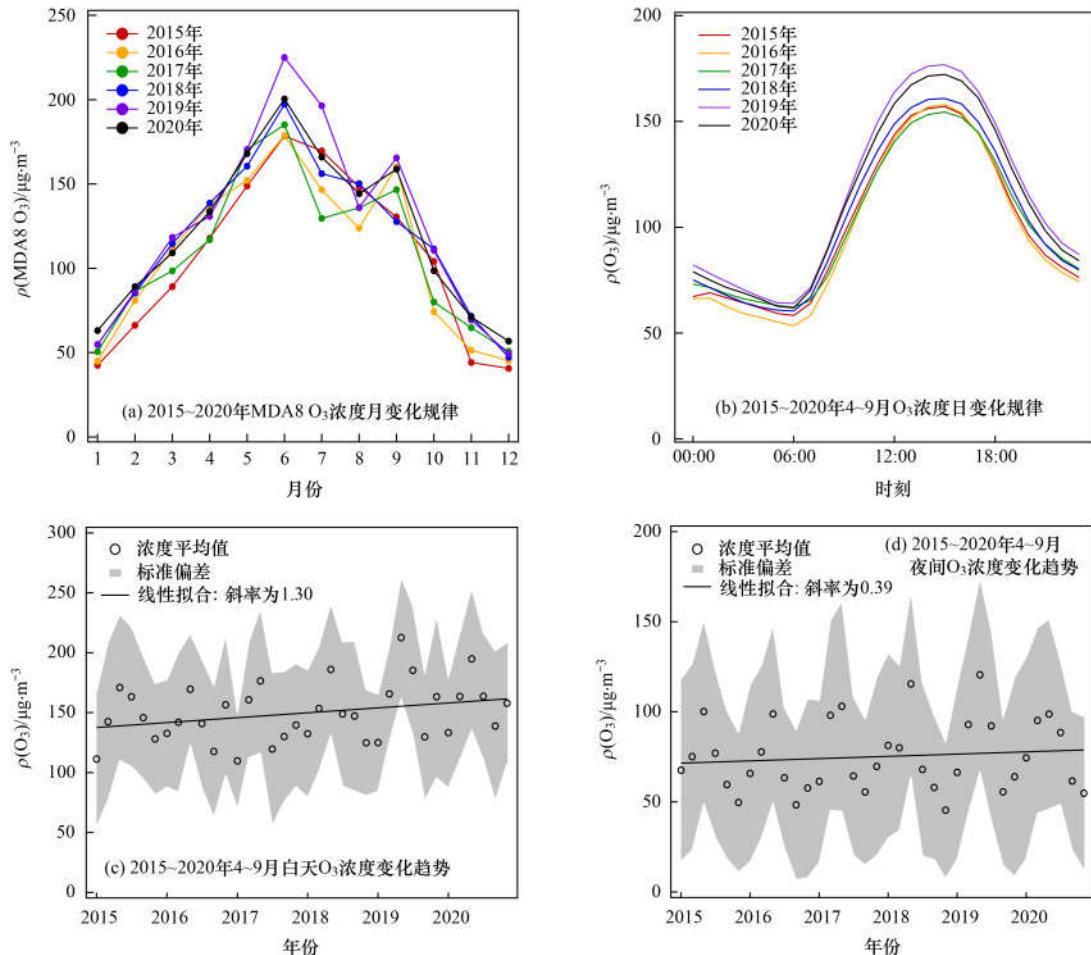


图 4 2015 ~ 2020 年济南市 O_3 浓度时间变化规律

Fig. 4 Temporal variations in O_3 concentrations in Jinan from 2015 to 2020

2.2 O_3 污染的空间分布特征及变化趋势

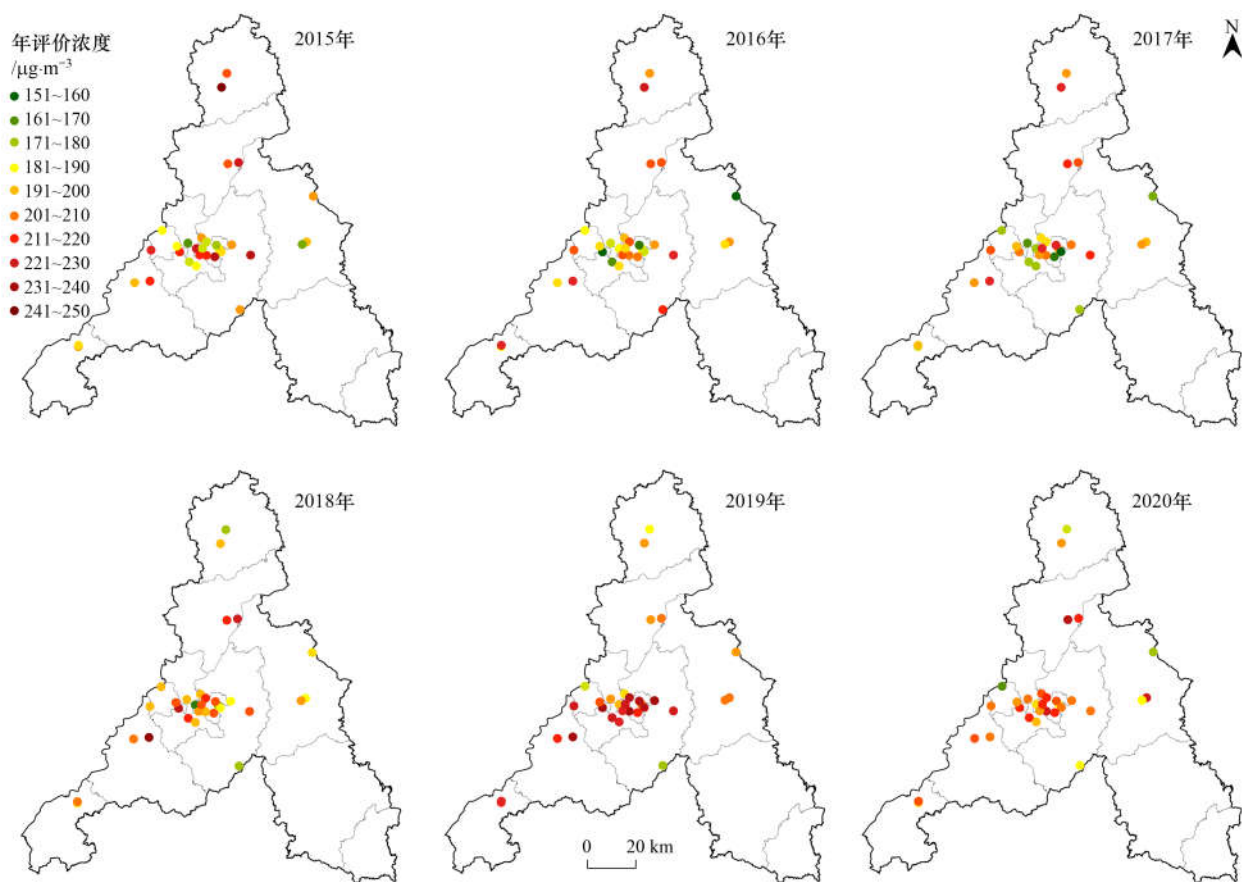
图 5 展示济南市 2015 ~ 2020 年监测站点 O_3 年评价浓度的空间分布情况. 各站点 2015 ~ 2020 年 O_3 年评价浓度的平均值在 $179 \sim 221 \mu g \cdot m^{-3}$ 之间, 超标站点的比例在 93.5% ~ 100% 之间, 除了 2016 ~ 2018 年 1 ~ 2 个站点未超标外, 其余年份所测站点均超标. 由图 5 可以看出, 2015 年 O_3 浓度高值出现于北部的商河县、济阳区和城区部分站点, 2018 年和 2020 年 O_3 污染程度加重, 且污染较重地区转变为城区近郊北部的济阳区、东部的章丘区、西南部的长清区和城区的大多数站点. 各站点间 O_3 浓度的相对标准偏差由 2015 年的 9.9% 下降至 2020 年的 7.5%, 站点之间 O_3 浓度水平差异在减小.

此外, 各站点 MDA8 O_3 超标率空间分布如图 6 所示, 2020 年城市站点的超标率明显高于其他站

点, 超标率较高的站点由城区以北地区转变为城区及周边, 主要集中于城区. 与 2015 年相比, 2020 年城区站点的超标率增加明显, 与图 5 中的 O_3 浓度变化情况基本一致.

图 7 为监测站点 O_3 变化趋势显著性的空间分布, 图 7(a) 为 O_3 年评价浓度变化趋势的统计情况. 从统计显著性来看, 在监测的 31 个站点中, 有 5 个站点 O_3 年评价浓度变化趋势显著, 其余 26 个站点变化趋势不显著. 变化趋势显著的 5 个站点中, 有 4 个站点 O_3 浓度呈增长趋势, 年增长率在 $4.5 \sim 8.6 \mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$ 之间; 1 个站点 O_3 浓度呈现显著下降趋势, 年下降率为 $9.3 \mu g \cdot (m^3 \cdot a)^{-1}$.

4 ~ 9 月 MDA8 O_3 浓度基本上包括全年的臭氧浓度高值, 图 7(b) 为 2015 ~ 2020 年济南市 4 ~ 9 月变化趋势显著性的空间分布. 在监测的 31 个站点

图5 2015~2020 年济南市 O₃ 年评价浓度的空间分布Fig. 5 Spatiotemporal distributions of annual O₃ evaluation values in Jinan from 2015 to 2020

中,有 7 个站点 MDA8 O₃ 浓度变化趋势显著,其余 24 个站点变化趋势不显著.变化趋势显著的 7 个站点中,有 6 个站点 MDA8 O₃ 浓度呈增长趋势,年增长率在 $4.1 \sim 8.5 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 之间; 1 个站点 O₃ 浓度呈现显著下降趋势,年下降率为 $7.6 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$. 与年评价浓度空间分布类似,城区和靠近城区的西南部站点 O₃ 浓度呈显著增长趋势,远离城区的北部商河县 O₃ 浓度下降.

2.3 O₃ 前体物影响因素讨论

2.3.1 前体物 VOCs 和 NO_x 的变化

有研究表明影响 O₃ 浓度长期变化的直接因素是前体物的排放变化,特别是 VOCs 和 NO_x 的变化^[2],本文选定研究期间 4~9 月 VOCs 和 NO_x 的变化以分析造成上述 O₃ 变化趋势的原因.

图 8(a)展示了济南市 2015~2020 年 4~9 月平均对流层 NO₂ 柱浓度的空间分布.可以看出,城区、近郊的北部和东部 NO₂ 浓度较高,其余的远郊区和农村地区浓度较低.2015~2020 年对流层 NO₂ 呈下降趋势[图 8(b)],与 2015 年相比,2020 年下降 20.6%,年下降率为 $0.3 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$.从空间分布来看,绝大部分地区 NO₂ 柱浓度呈下降趋势,下降幅度区域差异明显,下降幅度较高的地区

集中在城区和东部、西南部,最大下降率为 $1.8 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,远郊区和农村地区幅度较小.对流层 NO₂ 柱浓度的城乡差异逐渐缩小,标准偏差从 2015 年的 $2.1 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下降到 2020 年的 $1.1 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-2}$.

HCHO 对产生 VOCs 的自由基化学过程具有重要影响,OMI HCHO 对流层柱浓度可以表征 VOCs 排放的变化^[13,30,41],其排放源包括人为源和生物源,Shen 等^[41]研究发现,OMI HCHO 在中国大城市中的浓度分布与人为源 VOCs 排放基本一致,而不是生物排放源,且在 2006~2015 年 5~9 月华北平原和长三角地区 HCHO 柱浓度的增长与人为源 VOCs 排放的增加密切相关.图 8(c)为济南市 2015~2020 年 4~9 月 HCHO 平均对流层垂直柱浓度的分布情况,平均浓度为 $11.0 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-2}$,城区和东部浓度较高.大多数生物源 VOCs (BVOCs) 活性比人为源 VOCs (AVOCs) 更强,导致农田和森林区域的 HCHO 柱浓度相对较高^[42],尽管济南市南部山区 BVOCs 的排放量较大,但 HCHO 浓度却不高,而城区和东部 AVOCs 排放的贡献较大导致 HCHO 水平较高.从变化率的空间分布来看[图 8(d)],HCHO 柱浓度最大增长率为 $0.8 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,

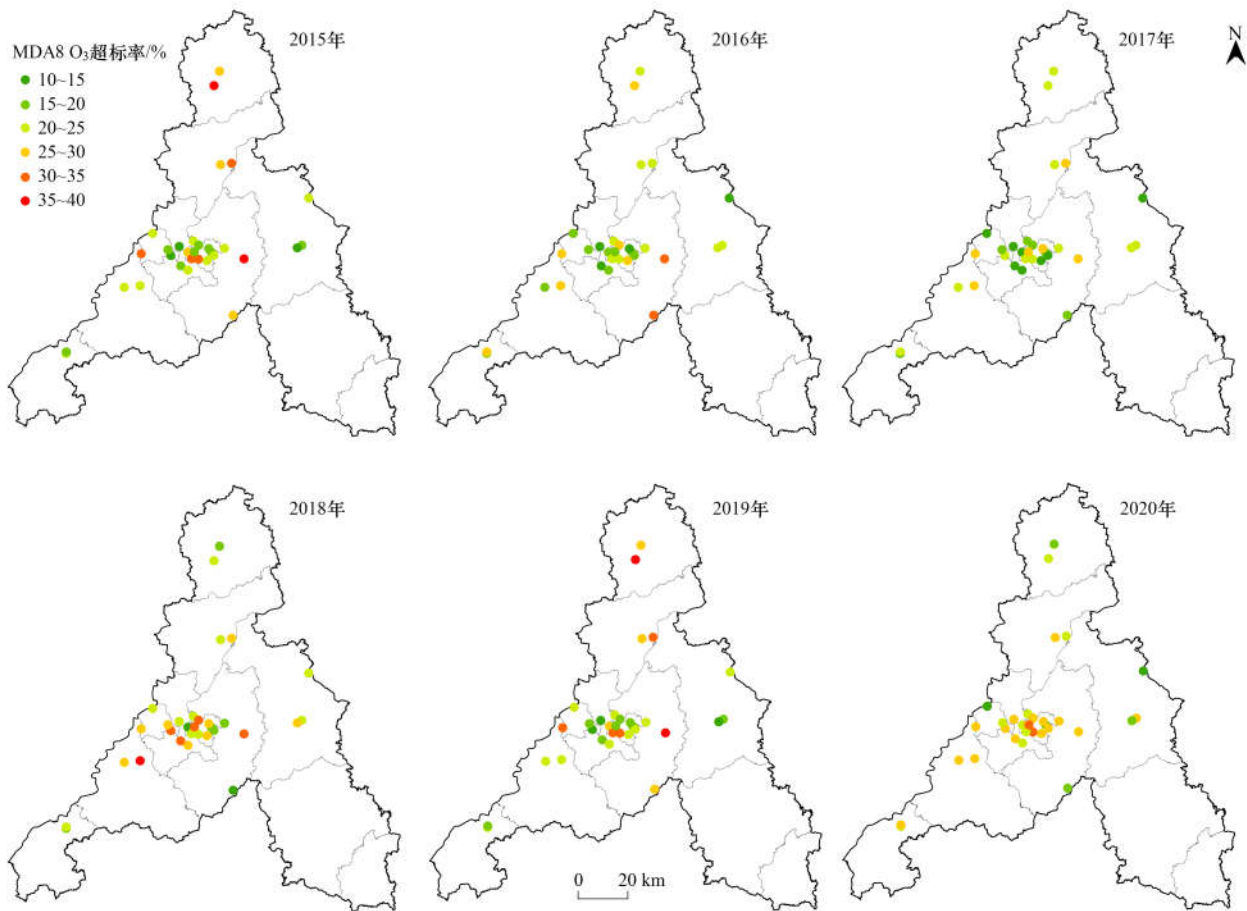


图 6 2015~2020 年济南市 MDA8 O₃ 超标率的空间分布

Fig. 6 Spatiotemporal distributions of exceedance ratio of MDA8 O₃ in Jinan from 2015 to 2020

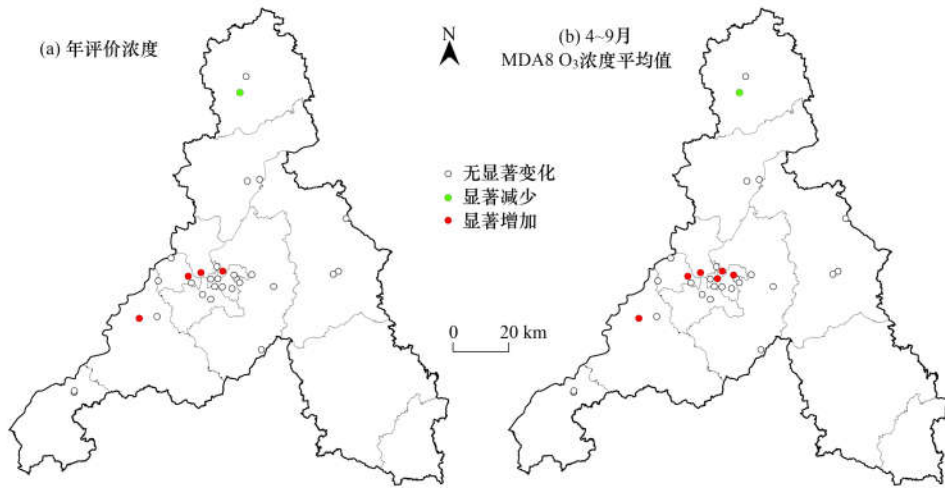


图 7 O₃ 变化趋势显著性的监测站点空间分布

Fig. 7 Spatiotemporal distribution maps of the significance level of the O₃ change trend

最大下降率为 $0.7 \times 10^{15} \text{ mole} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$.

图 9 显示了 2015~2020 年济南市 4~9 月 MDA8 O₃ 及其前体物的变化趋势,即近地面 O₃、CO、NO₂ 监测浓度、以及来自 OMI 的对流层 NO₂ 和 HCHO 柱浓度. 济南市 6a 间 4~9 月 MDA8 O₃ 上升了 8.7%,年均升高 $3.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 与 2015 年相比,

2020 年近地面 NO₂ 和 CO 年浓度平均值分别下降 25.8% 和 29.2%,这与多分辨率排放清单和 OMI 遥感观测数据结果基本一致^[11,13]. 而 HCHO 对流层柱浓度总体呈波动式变化趋势,总体变化不大,HCHO 浓度变化受诸多因素影响,但是仍能看出过去 6 a 间其下降幅度比 NO₂ 小得多. 即 NO_x 排放量的降幅

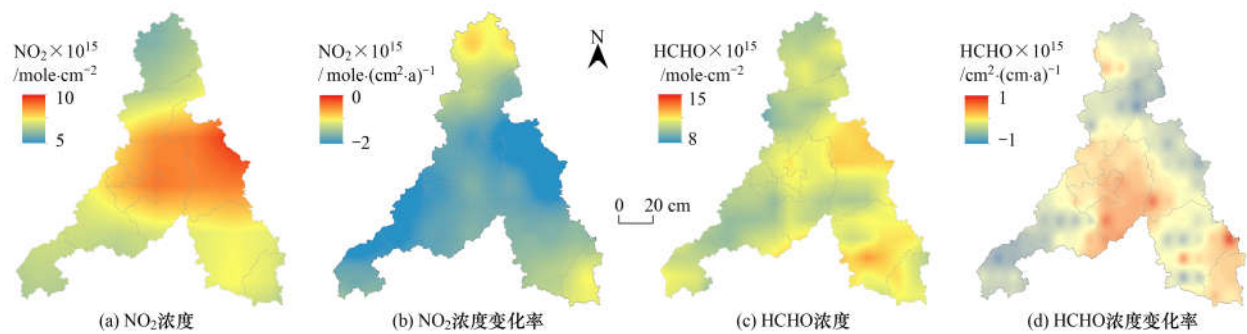


图 8 2015 ~2020 年对流层 NO₂ 和 HCHO 空间分布及对应的浓度变化

Fig. 8 Maps of satellite-based mean tropospheric NO₂ and HCHO and the corresponding linear trend from 2015 to 2020

远远大于 VOCs 排放量的降幅. Wang 等^[9] 研究发现与欧美国家 NO_x 和 VOCs 排放量均呈明显下降的趋势不同,我国 2011 年后 NO_x 出现显著下降趋势,而 AVOCs 排放量在“十三五”期间基本持平.

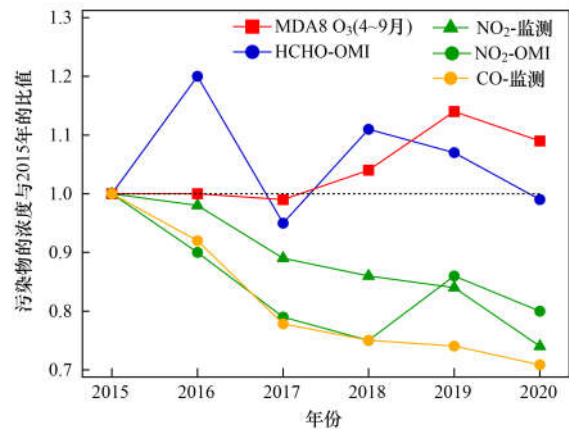


图 9 2015 ~2020 年 4 ~9 月济南市 MDA8 O₃ 及其前体物的变化情况

Fig. 9 Variations in MDA8 O₃ and precursors in Jinan in April-September from 2015 to 2020

2.3.2 O₃-VOCs-NO_x 敏感性

O₃ 及其前体物之间的关系通常是非线性的,即

前体物浓度的下降并不一定会导致 O₃ 浓度相应地下降,利用 O₃ 生成对 VOCs 和 NO_x 排放变化的不同响应关系可以将 O₃ 前体物控制区域分为 VOCs 控制区、NO_x 控制区和协同控制区. 在 VOCs 控制区, O₃ 浓度会随着 VOCs 降低而降低,随着 NO_x 降低而增加;在 NO_x 控制区, O₃ 浓度随着 NO_x 降低而降低,随着 VOCs 降低而增加^[1].

图 10(a) 显示 2015 ~2020 年 4 ~9 月济南市 FNR 平均值分布情况,城区大部分和城郊北部、东部等区域由于 NO_x 排放量较大, FNR 值小于 2,属于 VOCs 控制区,如 2.3.1 节所述该区域 NO₂ 浓度明显下降,滴定效应减弱导致其 O₃ 增加趋势显著,其他区域为协同控制区或 NO_x 控制区. 北部的商河县处于 NO_x 控制区或协同控制区, NO₂ 浓度降低使得 O₃ 浓度呈现降低趋势.

图 10(b) 为 2015 ~2020 年济南市 FNR 年平均值的变化情况,不同年份 VOCs 和 NO_x 人为源排放的变化会对 FNR 的年际变化产生一定的影响,同时受气象条件等因素的影响,与 O₃ 浓度变化之间的关系比较复杂,今后还需要开展深入的研究^[43~45]. 图

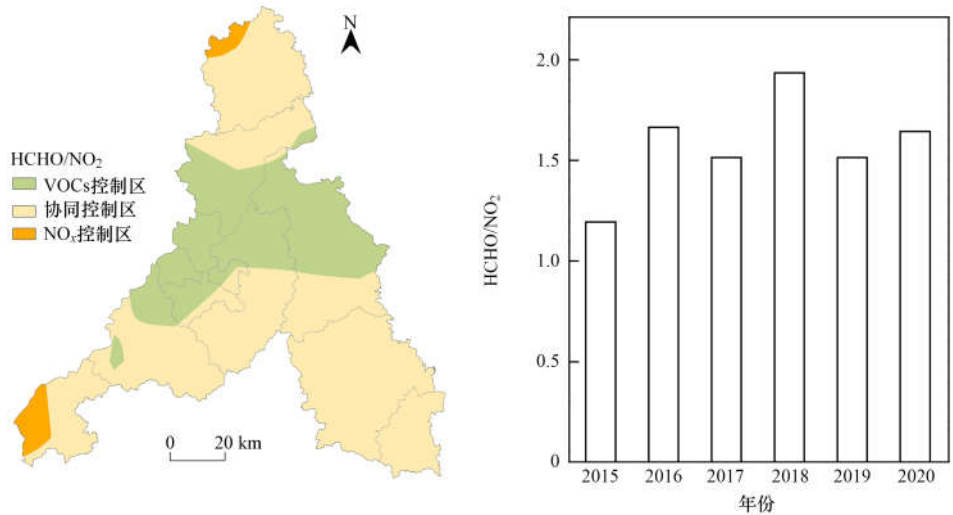


图 10 2015 ~2020 年济南市 HCHO/NO₂ 空间分布及对对流层 HCHO/NO₂ 值的变化

Fig. 10 Spatial distribution of HCHO/NO₂ from 2015 to 2020 and changes in tropospheric HCHO/NO₂ in Jinan

10(b)显示随着 NO_2 柱浓度的减少, HCHO/NO_2 的值不断增加,表明济南市 VOCs 控制区的范围逐渐缩小。Wang 等^[18]在研究中发现京津冀地区由于 NO_x 排放减少,前体物敏感性在空间上发生了转变, VOCs 控制区面积由 2012 年的 62.8% 下降到 2016 年的 39.9%,而协同控制区从 25.0% 增加到 46.2%。同样的现象也出现在 2016~2019 年华北平原、长三角和珠三角等重点区域的研究中^[13],2019 年华北平原的北京、天津、济南和石家庄等中心城区属于 VOCs 控制区,这与本研究的结果基本一致。表明以往 NO_x 排放量的减少影响了 O_3 的形成机制,但不足以改变典型的城市地区 O_3 形成从 VOCs 控制到 NO_x 控制的机制。

当前济南市的 NO_x 排放明显减少,但是 VOCs 排放并没有得到明显控制。为了进一步有效控制 O_3 污染,未来需进一步加大对 VOCs 排放的控制力度,提高 VOCs/ NO_x 的减排率,特别是在城区和周边郊区。

3 结论

(1)2015~2020 年济南市 O_3 浓度呈上升趋势,年评价浓度上升了 8.5%,年均升高 $4.8 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$,4~9 月 MDA8 O_3 上升了 8.7%,年均升高 $3.8 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ 。其中 6 月上升幅度最大 [$7.4 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$],而冬季 O_3 呈现不同程度的增长,其防控同样应值得重视。4~9 月 O_3 昼夜浓度均在增加,光化学生成能力增强。

(2)各监测站点间 O_3 浓度水平差异逐渐缩小,年均超标率与 O_3 浓度逐渐表现出同步性,位于市区和近郊区的监测站点 O_3 浓度显著增长($P < 0.05$)。

(3)2015~2020 年济南市对流层 NO_2 浓度下降 20.6%,下降率为 $0.3 \times 10^{15} \text{ mole}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{a})^{-1}$,城区、东部和西南部下降幅度较大,远郊区和农村地区幅度较小。而对流层 HCHO 浓度总体变化不大, NO_x 排放量的降幅远大于 VOCs 排放量的降幅。

(4)济南市城区和周边区域为 VOCs 控制区,其他区域为协同控制区或 NO_x 控制区。近年来城区和周边区域 NO_2 浓度明显下降,滴定效应减弱导致这些区域 O_3 增加趋势显著,未来应将持续加大 VOCs 的减排力度。

参考文献:

[1] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.

[2] Lu X, Zhang L, Wang X L, *et al.* Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since

2013 [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, **7** (4): 240-247.

[3] Fu Y, Liao H, Yang Y. Interannual and decadal changes in tropospheric ozone in China and the associated chemistry-climate interactions: a review [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2019, **36**(9): 975-993.

[4] Miao W J, Huang X, Song Y. An economic assessment of the health effects and crop yield losses caused by air pollution in mainland China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **56**: 102-113.

[5] 姜华, 常宏咪. 我国臭氧污染形势分析及成因初探 [J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(7): 1576-1582.

Jiang H, Chang H M. Analysis of China's ozone pollution situation, preliminary investigation of causes and prevention and control recommendations [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(7): 1576-1582.

[6] 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.

[7] 于瑞新, 刘旻霞, 李亮, 等. 长三角地区近 15 年大气臭氧柱浓度时空变化及影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2021, **41** (3): 770-784.

Yu R X, Liu M X, Li L, *et al.* Spatial and temporal variation of atmospheric ozone column concentration and influencing factors in the Yangtze River Delta region in recent 15 years [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(3): 770-784.

[8] 赵伟, 高博, 卢清, 等. 2006~2019 年珠三角地区臭氧污染趋势 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 97-105.

Zhao W, Gao B, Lu Q, *et al.* Ozone pollution trend in the Pearl River Delta region during 2006-2019 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 97-105.

[9] Wang T, Xue L K, Feng Z Z, *et al.* Ground-level ozone pollution in China: a synthesis of recent findings on influencing factors and impacts [J]. *Environmental Research Letters*, 2022, **17**, doi: 10.1088/1748-9326/ac69fe.

[10] Li K, Jacob D J, Shen L, *et al.* Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019: anthropogenic and meteorological influences [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(19): 11423-11433.

[11] Wang W J, Parrish D D, Wang S W, *et al.* Long-term trend of ozone pollution in China during 2014-2020: distinct seasonal and spatial characteristics and ozone sensitivity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, **22**(13): 8935-8949.

[12] Shen L, Jacob D J, Liu X, *et al.* An evaluation of the ability of the ozone monitoring instrument (OMI) to observe boundary layer ozone pollution across China: application to 2005-2017 ozone trends [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(9): 6551-6560.

[13] Wang W N, van der A R, Ding J Y, *et al.* Spatial and temporal changes of the ozone sensitivity in China based on satellite and ground-based observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **21**(9): 7253-7269.

[14] 杨雷峰. 中国典型区域臭氧污染长期趋势变化控制因素的识别研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.

Yang L F. Identification of controlling factors on the long-term trends of ozone pollution over typical areas of China [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[15] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 106-114.

- Yu Y J, Meng X Y, Wang Z, *et al.* Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, during 2013-2018[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 106-114.
- [16] 何超, 慕航, 杨璐, 等. 中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4168-4179.
- He C, Mu H, Yang L, *et al.* Spatial variation of surface ozone concentration during the warm season and its meteorological driving factors in China[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4168-4179.
- [17] 晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 等. 河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 2947-2956.
- Yan Y Y, Yin S S, He Q, *et al.* Trend changes in ozone pollution and sensitivity analysis of ozone in Henan province[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 2947-2956.
- [18] Wang N, Lyu X, Deng X J, *et al.* Aggravating O₃ pollution due to NO_x emission control in eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **677**: 732-744.
- [19] Xu W Y, Xu X B, Lin M Y, *et al.* Long-term trends of surface ozone and its influencing factors at the Mt Waliguan GAW station, China-Part 2: the roles of anthropogenic emissions and climate variability[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(2): 773-798.
- [20] Wei W, Wang X F, Wang X Q, *et al.* Attenuated sensitivity of ozone to precursors in Beijing-Tianjin-Hebei region with the continuous NO_x reduction within 2014-2018[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, **813**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152589.
- [21] Dang R J, Liao H, Fu Y. Quantifying the anthropogenic and meteorological influences on summertime surface ozone in China over 2012-2017[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142394.
- [22] Yao S Y, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Impacts of meteorology and emissions on O₃ pollution during 2013-2018 and corresponding control strategy for a typical industrial city of China[J]. *Atmosphere*, 2021, **12**(5), doi: 10.3390/atmos12050619.
- [23] Sun L, Xue L K, Wang Y H, *et al.* Impacts of meteorology and emissions on summertime surface ozone increases over Central Eastern China between 2003 and 2015[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(3): 1455-1469.
- [24] Yang L F, Luo H H, Yuan Z B, *et al.* Quantitative impacts of meteorology and precursor emission changes on the long-term trend of ambient ozone over the Pearl River Delta, China, and implications for ozone control strategy[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(20): 12901-12916.
- [25] Liu Y M, Wang T. Worsening urban ozone pollution in China from 2013 to 2017-Part 2: the effects of emission changes and implications for multi-pollutant control[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(11): 6323-6337.
- [26] Xiang S L, Liu J F, Tao W, *et al.* Control of both PM_{2.5} and O₃ in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117259.
- [27] 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.
- [28] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 16-20.
- Yin Y Q, Li C M, Ma G X, *et al.* Ozone concentration distribution of urban[J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(6): 16-20.
- [29] 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 O₃ pollution event in Jinan[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 686-695.
- [30] 武卫玲, 薛文博, 雷宇, 等. 基于 OMI 数据的京津冀及周边地区 O₃ 生成敏感性[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(4): 1201-1208.
- Wu W L, Xue W B, Lei Y, *et al.* Sensitivity analysis of ozone in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) and its surrounding area using OMI satellite remote sensing data[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(4): 1201-1208.
- [31] Bai K X, Ma M L, Chang N B, *et al.* Spatiotemporal trend analysis for fine particulate matter concentrations in China using high-resolution satellite-derived and ground-measured PM_{2.5} data[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **233**: 530-542.
- [32] Ren J, Hao Y F, Simayi M, *et al.* Spatiotemporal variation of surface ozone and its causes in Beijing, China since 2014[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **260**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118556.
- [33] Zhang L S, Lee C S, Zhang R Q, *et al.* Spatial and temporal evaluation of long term trend (2005-2014) of OMI retrieved NO₂ and SO₂ concentrations in Henan Province, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **154**: 151-166.
- [34] Kalsoom U, Wang T J, Ma C Q, *et al.* Quadrennial variability and trends of surface ozone across China during 2015-2018: a regional approach[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **245**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117989.
- [35] 但扬彬, 于瑞莲, 卞雅慧, 等. 基于 OMI 数据的新冠疫情影响下福建省臭氧敏感性变化[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(5): 2056-2063.
- Dan Y B, Yu R L, Bian Y H, *et al.* The change of atmospheric ozone formation sensitivity in Fujian Province based on OMI satellite data during the period of COVID-19[J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(5): 2056-2063.
- [36] Chou C C K, Tsai C Y, Chang C C, *et al.* Photochemical production of ozone in Beijing during the 2008 Olympic Games[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(18): 9825-9837.
- [37] Ding A J, Fu C B, Yang X Q, *et al.* Intense atmospheric pollution modifies weather: a case of mixed biomass burning with fossil fuel combustion pollution in eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(20): 10545-10554.
- [38] Duncan B N, Yoshida Y, Olson J R, *et al.* Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(18): 2213-2223.
- [39] Jin X M, Fiore A, Boersma K F, *et al.* Inferring changes in summertime surface ozone-NO_x-VOC chemistry over U.S. Urban areas from two decades of satellite and ground-based observations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(11): 6518-6529.
- [40] Jin X M, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the Ozone Monitoring Instrument[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120**(14): 7229-7246.
- [41] Shen L, Jacob D J, Zhu L, *et al.* The 2005-2016 trends of formaldehyde columns over China observed by satellites;

- increasing anthropogenic emissions of volatile organic compounds and decreasing agricultural fire emissions [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, **46**(8): 4468-4475.
- [42] Li L Y, Yang W Z, Xie S D, *et al.* Estimations and uncertainty of biogenic volatile organic compound emission inventory in China for 2008-2018 [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **733**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139301.
- [43] Chen Y P, Yan H, Yao Y J, *et al.* Relationships of ozone formation sensitivity with precursors emissions, meteorology and land use types, in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **94**: 1-13.
- [44] Li D R, Wang S S, Xue R B, *et al.* OMI-observed HCHO in Shanghai, China, during 2010- 2019 and ozone sensitivity inferred by an improved HCHO/NO₂ ratio [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(20): 15447-15460.
- [45] Liu C Q, Zhang L, Wen Y, *et al.* Sensitivity analysis of O₃ formation to its precursors-Multifractal approach [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **251**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118275.

欢迎订阅 2023 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA); Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA); Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS); Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM _{2.5} -O ₃ Pollution in Tianjin from 2013 to 2020	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O ₃ Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O ₃ Pollution During 13 th Five-Year Period in Tianjin	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM _{2.5} and O ₃ to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter ...	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe ₃ O ₄ /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil ...	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvio-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weiwei Dry Plateau Region of Shaanxi	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-ying, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)