

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)
铁基双金属催化剂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)	

基于随机森林的南京市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 对减排的响应

尚永杰¹, 茅宇豪^{1,2*}, 廖宏^{1,2}, 胡建林¹, 邹泽庸¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制重点实验室, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室, 气象灾害预报与评估协同创新中心, 气候与环境变化国际联合研究实验室, 南京 210044)

摘要: 自2013年《大气污染防治行动计划》实施后, 南京市大气污染有所改善, 但仍面临着细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和臭氧(O_3)污染问题。为探究污染物浓度对其前体物减排的响应, 获得有效的减排策略, 常利用大气化学模式进行多组基于排放扰动的敏感性试验, 而这需要消耗大量计算时间和计算资源。应用随机森林算法对2015年大气化学传输模式(GEOS-Chem)模拟结果进行机器学习, 高效地预测了南京2019年 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日均值和日最大8 h 臭氧(MDA8 O_3)浓度对不同的人为源排放控制情景的响应。随机森林结果表明2019年中国人为排放每减少10%, 南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 季节平均值下降2~4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。当2019年中国人为源减排比例高于20%时, 南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值将低于国家二级限值(35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。若仅对中国地区 O_3 前体物氮氧化物(NO_x)和挥发性有机污染物(VOCs)同比例减排, 反而可能导致南京MDA8 O_3 浓度季节平均值上升。2019年中国地区人为排放同等比例减少10%~50%, 南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值在春、秋和冬季分别比基准试验增高约1~3、1~4和3~11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。而当中国地区 NO_x 减排10%且VOCs减排20%时, 南京各季节的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值均有所下降(3~6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。在此基础上, 进一步加大VOCs减排比例(30%), 南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 年均值将减少7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。若是仅进行南京本地人为源减排, 南京 O_3 浓度年均值将出现增加。因此, 为有效缓解南京 O_3 污染, 中国地区 NO_x 和VOCs减排比需小于1:2。结合随机森林和GEOS-Chem模式可高效地得到污染物对前体物减排的响应, 为大气污染防治策略的制定提供有效的科学支撑。

关键词: 细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$); 臭氧(O_3); 随机森林; 减排情景分析; GEOS-Chem 模式

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4250-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.202209163

Response of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm

SHANG Yong-jie¹, MAO Yu-hao^{1,2*}, LIAO Hong^{1,2}, HU Jian-lin¹, ZOU Ze-yong¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), International Joint Research Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: High levels of fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) and ozone (O_3) in ambient air affect climate change and also endanger human health and ecosystems. Air pollution in Nanjing has been improving since the implementation of the "Air Pollution Prevention and Control Action Plan" in 2013. However, Nanjing still faces $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 pollution. Evaluating the response of pollutant concentrations to the reductions in precursor emissions is helpful to obtain effective strategies of emission reduction to improve pollution levels. The sensitive simulations of emission perturbation in atmospheric chemistry models directly demonstrate the response of pollution to the reductions in emissions. Nevertheless, these sensitive simulations are limited in computing time and resources. The random forest algorithm was trained by using the simulation results of the atmospheric chemical transport model (GEOS-Chem) in 2015. The changes in daily $\text{PM}_{2.5}$ and daily maximum eight-hour O_3 (MDA8 O_3) concentrations in Nanjing in 2019 were efficiently predicted under different reduction scenarios of anthropogenic emissions. The simulations showed that the seasonal average of $\rho(\text{PM}_{2.5})$ in Nanjing would decrease by 2-4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ with the reduction in anthropogenic emissions of 10% in 2019 in China. In the case of controlling only local emissions in Nanjing, the concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing decreased significantly without local anthropogenic emissions. Additionally, the simulations showed that the annual average of $\rho(\text{PM}_{2.5})$ in Nanjing could be lower than the national secondary limit (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) when the anthropogenic emission reduction in China was higher than 20% in 2019. For ozone, the equal proportional emission reductions in nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic pollutants (VOCs) of O_3 precursors in China likely led to the increase in seasonal average concentrations of O_3 in Nanjing. For the proportional reduction of anthropogenic emissions by 10%-50% in China, the seasonal average of $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ in Nanjing in 2019 would increase by 1-3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in spring, 1-4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in autumn, and 3-11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter, respectively, compared with that in the base simulation. With the reduction in anthropogenic NO_x emission by 10% and VOCs by 20%, the seasonal average of $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ in Nanjing would decrease by 3-6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. On this basis, further increasing the proportion (30%) of VOCs emission reduction could reduce the annual average of $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ in Nanjing by 7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. However, the annual average of $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ of Nanjing in 2019 increased by 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with the local emission reduction of NO_x by 10% and VOCs by 30%. Therefore, this showed that the key to alleviate ozone pollution in Nanjing is a reasonable control ratio of ozone precursor emissions and the implementation of regional joint prevention and control. In order to effectively reduce the O_3 pollution in Nanjing, the emission reduction ratio of NO_x and VOCs in China should be less than 1:2. The response of pollutant concentrations to reductions in precursor emissions were

收稿日期: 2022-09-17; 修订日期: 2022-11-03

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20220031)

作者简介: 尚永杰(1999~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染减排模拟, E-mail: shangyongjie@163.com

* 通信作者, E-mail: yhmiao@nuist.edu.cn

efficiently obtained by the random forest algorithm and GEOS-Chem model. The simulations would provide the scientific basis for the emission control strategy to alleviate air pollution.

Key words: fine particulate matter (PM_{2.5}); ozone (O₃); random forest; emission reduction scenarios; GEOS-Chem model

大气中高浓度的细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)污染对人体健康和植物生长具有较大危害^[1~3]. 自2013年我国出台了《大气污染防治行动计划》后,全国污染物排放量有所下降^[4]. PM_{2.5}浓度年均值呈逐年下降的趋势,但在每年冬季,我国仍有持续性的极端灰霾天出现^[5]. 2014~2018年冬季长三角 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值大于75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的频率约为30%~55%^[6]. 而O₃由于其复杂的形成机制,中国O₃年评价浓度存在持续增长趋势,观测到的2013~2019年长三角日最大8 h 臭氧(MDA8 O₃)浓度年均值增长趋势约为3 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ ^[7~9]. 中国生态环境状况公报^[10]显示,2015~2021年长三角以PM_{2.5}和O₃为首要污染物的超标天数占比平均值分别为46.0%和47.5%,形成了以PM_{2.5}和O₃为主要污染物的大气污染问题. 南京市是我国长三角经济圈高速发展的城市之一,其大气污染问题同长三角整体上保持一致. 南京2015年PM_{2.5}浓度年均值超标0.63倍,大力控制人为排放后,2019年PM_{2.5}浓度年均值依然超标0.14倍;对于O₃污染,2015年MDA8 O₃超标天数有50 d,2019年上升至69 d,O₃污染问题严峻^[11]. 因此,针对目前南京市以PM_{2.5}和O₃为主要大气污染物的现状,进行二者的污染防治十分重要^[12~16].

由于不同时间段大气条件和污染物排放状况存在较大的差异,PM_{2.5}和O₃的污染防治策略应实时地进行调整. 为定量评估前体物排放变化对PM_{2.5}和O₃浓度的影响,常利用大气化学模式进行多组基于排放扰动的敏感性试验,可直观地了解污染物对不同的排放控制情景的响应^[17~24]. 在细颗粒物污染减排策略的研究中,Qiao等^[25]利用CMAQ模式,对2015年1月四川地区人为排放进行减排情景分析,结果表明人为排放需减少30%~70%才能使四川城市地区PM_{2.5}浓度达到国家二级限值. 卢威严等^[26]使用CMAQ-DDM模式对2015年1月江苏省一次PM_{2.5}排放进行减排分析,发现江苏本地排放减少60%, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 将减少18.32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 对于O₃污染,由于O₃生成与其前体物(氮氧化物:NO_x;挥发性有机污染物:VOCs)排放的关系是非线性的,其敏感性试验的结果也与其前体物的减排量呈非线性关系^[27]. Han等^[28]研究表明,2015年7月华北平原高排放地区人为源排放减少50%时,石家庄地区 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 反而增高约3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. GEOS-Chem模

式敏感性试验结果表明,在2017年10月长三角VOCs和NO_x减排比在2:1时可有效缓解南京O₃污染^[29].

在以上敏感性试验中,大气化学模式需要考虑复杂的大气过程和污染物化学机制,因此进行多次排放扰动模拟需耗费大量的计算时间和计算资源. 而机器学习算法可以在不处理各类大气物理和化学过程的情况下,通过学习和训练大量空气质量数据和气象、排放及地理等相关特征值所构成的数据集,高效准确地预测大气污染状况^[30~32]. 这方面目前常用的机器学习算法有:多元线性回归、人工神经网络、随机森林和梯度提升算法^[33~36]. 预测中梯度提升算法虽有相对更高的预测效果和较短的预测时间,但模型需反复调节参数并可能消耗大量的训练时间,通常更适用于大规模的模拟预测中^[37]. 而与多元线性回归和人工神经网络模型相比,随机森林算法对PM_{2.5}和O₃浓度的预测精度更高. 王馨陆等^[38]以成都2016~2018年PM_{2.5}和O₃浓度数据预测了2019年污染物潜势浓度,结果表明随机森林预测能力优于多元线性回归和神经网络模型. 在2015年中国PM_{2.5}浓度空间分布的影响因素研究中,随机森林也比多元回归和神经网络模型的模拟精度高^[39].

本研究利用随机森林对GEOS-Chem模式模拟得到的2015年南京PM_{2.5}和O₃污染对其前体物减排的敏感性结果进行学习,预测了南京2019年PM_{2.5}浓度日均值和MDA8 O₃浓度对不同减排情景的响应. 随机森林算法的应用能迅速准确地得到某一地区污染物对前体物排放变化的响应,以期高效地制定大气污染物减排策略提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 GEOS-Chem 模式介绍

本研究使用了哈佛大学研发的GEOS-Chem化学传输模式^[40](版本为v11-01),模式中使用了对流层“NO_x-O_x-HC-aerosol”化学机制^[41~44]对南京地表PM_{2.5}和O₃进行模拟. 模式气象场资料使用了地球模拟与同化办公室的戈达德地球观测系统提供的MERRA2再分析数据. 使用水平分辨率为0.5°×0.625°的嵌套模式对东亚区域(60°~150°E, 11°S~55°N)进行空气质量模拟,其垂直分层为47层,嵌套模式的边界条件由水平分辨率为2°×2.5°的

全球模式提供. 时间分辨率在地表为 1 h, 在边界层及其上层为 3 h.

1.2 排放清单和试验设计

在 GEOS-Chem 模式中使用哈佛-NASA 排放控件 (HEMCO)^[45] 用以处理大气中污染物的排放. 模式中对中国以外地区的人为源排放和各类自然源排放的处理, 均和已发表研究^[29] 处理方法相同. 中国区域人为源排放清单来自清华大学开发的中国多尺度排放清单模型 (MEIC, 版本为 v1.3, <http://meicmodel.org/>)^[46], 排放年份为 2015 年和 2019 年, 时间分辨率为每月一次, 空间分辨率在 2015 年为 $0.5^\circ \times 0.6667^\circ$, 2019 年为 $0.25^\circ \times 0.25^\circ$. 清单中包括了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的前体物: 一氧化碳 (CO)、一氧化氮 (NO)、非甲烷挥发性有机物 (NMVOCs)、有机碳 (OC)、黑碳 (BC)、二氧化硫

(SO_2) 和氨 (NH_3) 等物种.

图 1 显示了 2015 年和 2019 年 MEIC 排放清单中南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 前体物的年排放量区域分布变化. 为更直观地比较南京人为排放变化情况, 图 1 中将 2015 年 MEIC 排放清单的分辨率插值为 $0.25^\circ \times 0.25^\circ$, 与 2019 年分辨率保持一致. 整体上, 与 2015 年排放总量相比, 2019 年南京 CO、 SO_2 、 NH_3 、OC 和 BC 分别下降了约 18%、40%、10%、50% 和 31%; 而 2019 年 NO 和 NMVOCs 排放量分别小幅增长 2% 和 8%. 从空间分布上看, 南京人为源排放主要集中在中部城区, 2019 年中部排放量占南京排放总量的 43%~63%, 北部和南部排放量较低. 这与 Kong 等^[47] 和 Fu 等^[48] 对长三角地区污染物排放分布状况的研究相吻合.

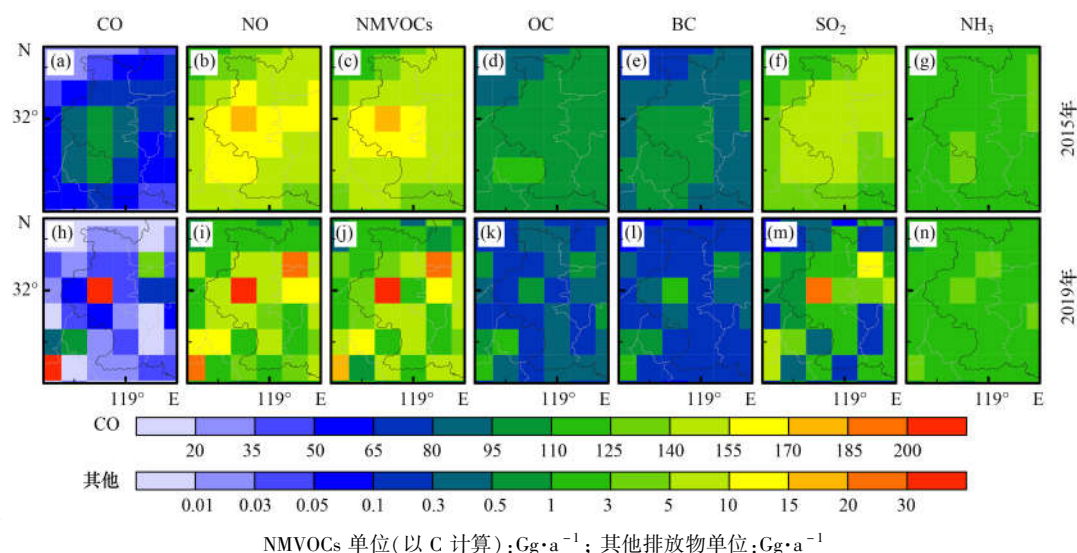


图 1 2015 年和 2019 年 MEIC 排放清单中南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的前体物年排放量

Fig. 1 Annual emissions of precursors of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in Nanjing from MEIC emission inventory in 2015 and 2019

为获得 2015 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度对人为排放前体物不同减排比例的响应, 本研究基于 MEIC 排放清单在 GEOS-Chem 模式基准试验 (不改变人为排放) 的基础上, 进行了 10 个敏感性试验. 与基准试验相比, 各排放控制试验仅改变人为源排放量和减排区域. GEOS-Chem 模式中对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染的模拟试验均提前了 3 个月进行模拟, 以此为模式提供初始条件. 具体试验方法见表 1. 此外, 为验证随机森林对 2019 年污染物对其前体物减排响应的预测结果, 利用 GEOS-Chem 模式进行了 2019 年的基准试验和 MEIC-20% 试验, 并对 2019 年 3~8 月进行了 NO_x -20%_VOCs-10% 和 NO_x -10%_VOCs-30% 两个人为源减排的敏感性试验.

1.3 随机森林

为节省计算时间和计算资源, 高效得到 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 对其前体物减排的响应, 本研究

应用随机森林算法对 2015 年的 GEOS-Chem 模式模拟结果进行机器学习. 在随机森林中, 本研究考虑到 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染成因, 选取 MERRA2 再分析数据集中逐日的降水、气温、边界层高度、海平面气压、相对湿度、风速、风向和 MEIC 排放清单中南京和长三角地区污染物排放量 (对于预测 2019 年 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, 选取的排放物: SO_2 、 NH_3 、BC、OC、CO、NO 和 NMVOCs; 对于 O_3 : CO、NO 和 NMVOCs) 等多个特征量对污染物浓度进行预测. 此外, 为改进对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 预测的效果, 也将南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 逐日观测数据作为二者敏感性预测的特征量.

本研究中, 将 GEOS-Chem 模式多个敏感性试验得到的 2015 年逐日数据的 90% 作为训练集, 其余 10% 作为测试集. 其中, 由于两污染物存在明显的季节变化特征, 因此采取系统采样的方式在逐日数据中每 10 d 抽取 1 d 作为测试数据. 以测试集的模拟

精度 (R^2) 优化和确定随机森林模拟, 预测 2019 年 南京的 PM_{2.5} 和 O₃ 对排放变化的敏感性.

表 1 GEOS-Chem 模式中敏感性试验方案

Table 1 Sensitivity experiments in GEOS-Chem model

试验	模拟时间 ¹⁾ (年-月)	减排区域	减排物	减排比例/%
基准试验	2014-10 ~ 2015-12 2018-10 ~ 2019-12 ²⁾	/	/	/
NJ_noMEIC	2014-10 ~ 2015-12	南京	所有物种	100
MEIC-10%	2014-10 ~ 2015-12	MEIC 排放区域	所有物种	10
MEIC-20%	2014-10 ~ 2015-12 2018-10 ~ 2019-12 ²⁾	MEIC 排放区域	所有物种	20
MEIC-30%	2014-10 ~ 2015-12	MEIC 排放区域	所有物种	30
MEIC-40%	2014-10 ~ 2015-12	MEIC 排放区域	所有物种	40
MEIC-50%	2014-10 ~ 2015-12	MEIC 排放区域	所有物种	50
NO _x -10%-VOCs-20%	2014-10 ~ 2015-12	MEIC 排放区域	NO _x	10
			NMVOCs	20
NO _x -20%-VOCs-10%	2014-10 ~ 2015-12 2018-12 ~ 2019-08 ²⁾	MEIC 排放区域	NO _x	20
			NMVOCs	10
NO _x -10%-VOCs-30%	2014-10 ~ 2015-12 2018-12 ~ 2019-08 ²⁾	MEIC 排放区域	NO _x	10
			NMVOCs	30
NJ_NO _x -10%-VOCs-20%	2014-10 ~ 2015-12	南京	NO _x	10
			NMVOCs	20

1) 模拟时间的前 3 个月为模式提供初始条件; 2) 此行的时间范围用以验证 2019 年随机森林的模拟结果

1.4 观测数据

南京 PM_{2.5} 和 O₃ 逐小时观测数据来源于中国生态环境部在 2012 年建立起的国家环境空气质量监测网^[49], 南京共有 9 个监测站点, 取 9 个站点观测到的污染物浓度平均值代表南京污染物观测值. 监测得到标准状态 (温度为 273 K, 气压为 101.325 kPa) 下的污染物浓度, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 自 2018 年 9 月起污染物浓度改为了参比状态 (温度为 298.15 K, 气压为 101.325 kPa) 下的浓度. 因此, 本研究中将污染物浓度统一处理为标准状态下浓度值. PM_{2.5} 日浓度的度量为 24 h 平均值, 为保证数据的有效性, 每天至少有 20 h 非缺测; O₃ 日浓度的度量为日最大 8 h 平均值 (MDA8), 即计算每天的 8 h 滑动平均值后取最大值. 8 h 平均时需有至少 6 h 非缺测, 1 d 中至少有 14 个有效的 8 h 平均值. 在计算年均值和季节平均值时, 每月至少有 25 个有效的日浓度值. 计算表明, 在 2015 年南京共有 347 个有效的日均 PM_{2.5} 浓度观测值和 344 个有效的 MDA8 O₃ 浓度观测值. 而在 2019 年, 南京均有 348 个有效的日均 PM_{2.5} 浓度和 MDA8 O₃ 浓度观测值. 各月有效的日浓度值均在 25 d 以上. 因此, 计算得到的南京 2015 年和 2019 年日均 PM_{2.5} 浓度和 MDA8 O₃ 浓度观测值可得到各个季节有效的季节平均值和相应的年均值.

2 结果与讨论

2.1 南京 PM_{2.5} 和 O₃ 观测值季节变化

图 2 为观测到的 2013 ~ 2020 年南京 PM_{2.5} 和

MDA8 O₃ 浓度季节平均值和年均值, 其中春季指当地时间 3 ~ 5 月; 夏季: 6 ~ 8 月; 秋季: 9 ~ 11 月, 冬季: 本年 12 月和次年 1 ~ 2 月. 整体上, 2013 ~ 2020 年春夏秋冬 4 个季节的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别为 50、35、46 和 83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与其他季节相比, 冬季 PM_{2.5} 污染水平依旧较高. 随着排放控制措施的实施, 南京 PM_{2.5} 浓度在 4 个季节呈现出逐年下降的趋势, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值下降趋势约为 7 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$, 与全国 PM_{2.5} 污染逐年下降的趋势相同^[50]. 至 2020 年, 南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值已是 34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 达到了国家二级限值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 但根据世界卫生组织给出的《全球空气质量指导值 (2021)》(AQG 2021) 来看^[51], 南京 2020 年 PM_{2.5} 浓度年均值仅达到了 AQG 2021 所给出的第一过渡阶段目标值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 与第二过渡阶段目标值 (25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比仍有较大差距. 因此, 仍需持续开展减排行动, 深入打好蓝天保卫战^[52], 进一步缓解南京 PM_{2.5} 污染.

对于南京 O₃ 污染, 2013 ~ 2020 年春夏秋冬 4 个季节的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值分别为 126、131、99 和 63 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 南京 O₃ 污染多出现在春夏两季, 2019 年夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值高达 156 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远高于 AQG 2021 的 MDA8 O₃ 高峰季 (年最大 6 个月平均) 第一过渡阶段目标值 (100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值在 2013 ~ 2019 年呈现有逐年增长的趋势, 增长量约为 10 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$, 增幅约 9% $\cdot\text{a}^{-1}$. 而由于新型冠状病毒肺炎疫情全国停工停产^[53], 在 2019 ~ 2020 年南京夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均

值下降了 $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 同时, 中国生态环境状况公报^[10]也表明 2020 年长三角 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 第 90 百分位数比 2019 年下降 $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 从南京 MDA8 O_3 浓度年均值变化来看, 2020 年南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 年均值仅比 2019 年下降了 $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这主要是南京 2020 年春季和冬季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值分别增长了 $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 整体上看 2014 ~ 2020 年 MDA8 O_3 浓度年均值存在逐年增加的趋势, 增长量为 $2 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$. 因此, 面对日益严重的 O_3 污染问题, 亟需深入地探讨南京 O_3 污染对前体物排放的敏感性, 提出更合理有效的污染控制方案.

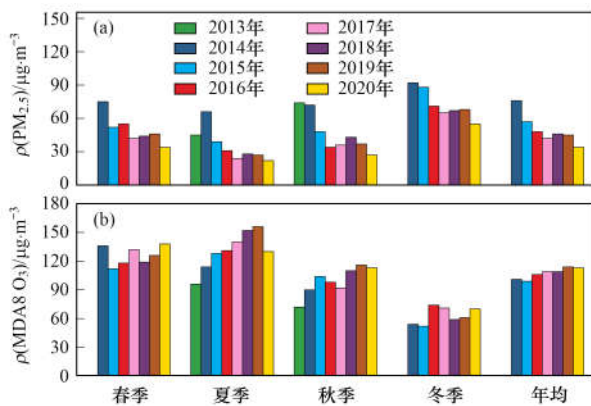


图 2 2013 ~ 2020 年南京观测的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 浓度季节平均值和年均值

Fig. 2 Seasonal and annual averages of observed $\text{PM}_{2.5}$ and MDA8 O_3 concentrations in Nanjing from 2013 to 2020

2.2 2015 年 GEOS-Chem 模式验证

图 3 显示了观测和 GEOS-Chem 模式模拟的 2015 年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度季节平均值的空间分布状况. 图 3 中观测值为各城市的监测站点浓度平均值, 以此代表各城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 观测值. 春夏秋冬 4 个季节中, 模拟与长三角各城市观测的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度季节

平均值的相关系数(r)分别为 0.65、0.71、0.69 和 0.64(置信度 95%), 模拟和观测得到的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的空间变化情况较一致. 观测和模拟均表明, 冬季长三角 $\text{PM}_{2.5}$ 污染严重, 大部分地区 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 远超过我国 $\text{PM}_{2.5}$ 年均二级限值($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 长三角西北部 $\text{PM}_{2.5}$ 污染最为严重, 自西北部至东南部污染逐渐减轻, 这也与已有的观测和模拟结果相一致^[54,55]. 南京处于长三角中部地区, 其冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染形势也依然严峻, 冬季观测的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值达到 $88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过国家 $\text{PM}_{2.5}$ 年均二级限值. 春季和秋季污染相对较轻, 模拟表明长三角一半以上地区的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 季节平均值超过 $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 与冬季空间分布相似, 春秋季节也呈现了北部污染重、南部轻的分布. 夏季长三角 $\text{PM}_{2.5}$ 污染最轻, 但模拟显示安徽北部 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 季节平均值依旧在 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上.

2015 年 GEOS-Chem 模式模拟与长三角各城市观测 MDA8 O_3 浓度季节平均值的 r 在 4 个季节分别为 0.60、0.80、0.58 和 0.65(置信度 95%), 模式较好地再现了夏季 O_3 污染的空间分布状况. 与 $\text{PM}_{2.5}$ 污染时空分布不同, O_3 污染在夏季最为严重, 模拟和观测均表明长三角大部分地区夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值超过了 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 安徽淮北市观测的夏季平均值达到了 $164 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 西北部地区污染浓度略高于南部地区. 夏季长三角绝大多数地区 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 远超 AQG 2021 的 MDA8 O_3 高峰季第一过渡阶段目标值($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 春季 O_3 污染水平也相对较高, 尤其是长三角中部地区模拟的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值高于 $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 秋季长三角污染分布状况和春季相似, 但与春季相比, 模拟表明 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值整体上降低了约 $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 冬季长

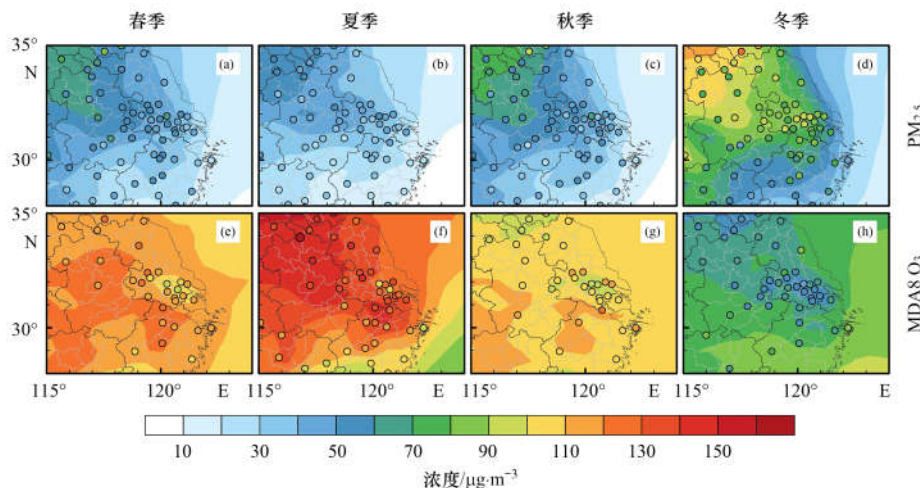


图 3 2015 年观测和 GEOS-Chem 模式模拟的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 浓度季节平均值空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of seasonal averages of observations and GEOS-Chem model simulations of $\text{PM}_{2.5}$ and MDA8 O_3 concentrations in 2015

三角 O₃ 污染水平最低, 大部分地区模拟和观测的冬季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值低于 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

图 4 显示了观测和 GEOS-Chem 模式基准试验的 2015 年南京日均 PM_{2.5} 和 MDA8 O₃ 浓度变化. 其中观测值为南京 9 个监测站点的平均值, 模拟值为 9 个监测站点所对应模拟网格的模拟平均值. 从观测来看, 南京 PM_{2.5} 污染呈现冬季高、夏季低的变化趋势, GEOS-Chem 模式模拟值与观测值变化趋势相一致, 良好地再现了 2015 年南京 PM_{2.5} 浓度的季节

变化趋势. 同时, 为评估 GEOS-Chem 模式对 PM_{2.5} 浓度日均值的模拟可信度, Emery 等^[56] 建议以 r 、标准化平均偏差 (NMB) 和标准化平均误差 (NME) 作为评估指标, 当 r 、NMB 和 NME 的值分别: >0.70 、 $<\pm 10\%$ 和 $<35\%$ 时, 表明模拟结果优良. 由图 4 可以看到, 在 2015 年南京 PM_{2.5} 浓度日均值模拟中, GEOS-Chem 模式模拟与观测的 r 、NMB 和 NME 值分别为 0.79 (置信度 95%)、8.75% 和 31.86%, 模拟结果优良.

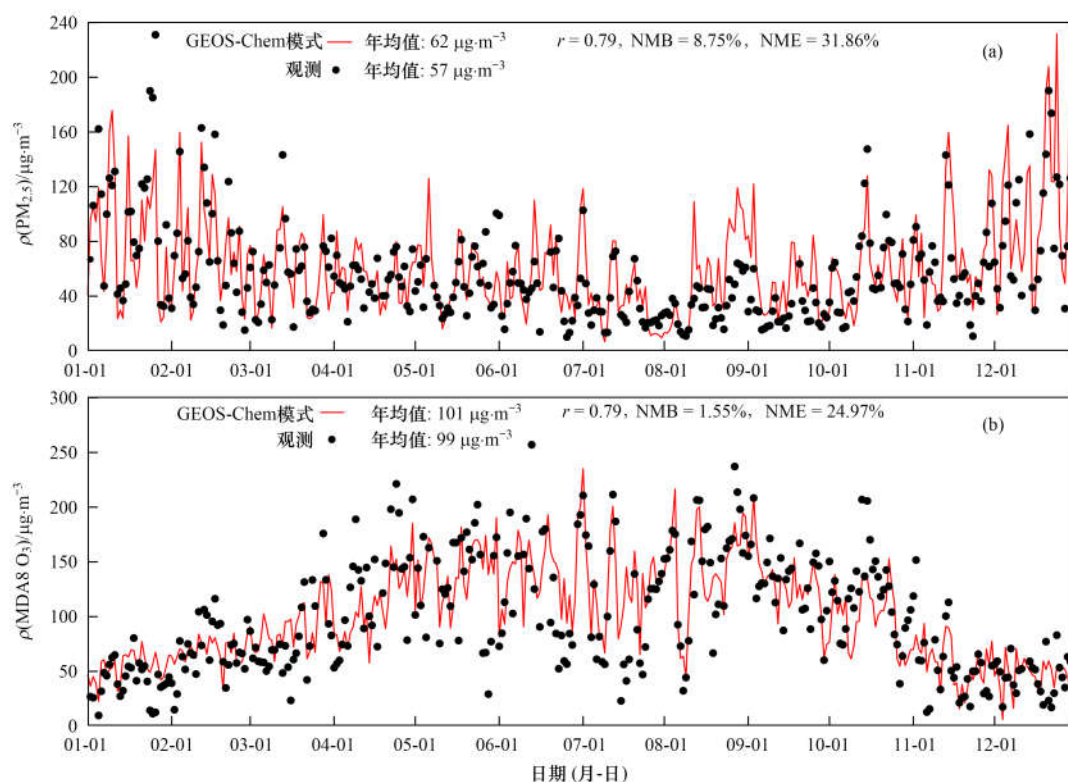


图 4 2015 年南京观测和 GEOS-Chem 模式模拟的日均 PM_{2.5} 和 MDA8 O₃ 浓度

Fig. 4 Daily PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations of observations and GEOS-Chem model simulations of Nanjing in 2015

和 PM_{2.5} 的变化趋势相反, MDA8 O₃ 浓度呈现夏季高、冬季低的变化特点, 观测和模拟的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 年均值分别为 $99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $101 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 模拟与观测的 r 、NMB 和 NME 分别为 0.79 (置信度 95%)、1.55% 和 24.97%, GEOS-Chem 模式对 MDA8 O₃ 模拟结果优良^[56]. 此外, 与先前的研究相比, GEOS-Chem 模式模拟结果优于 Lu 等^[57] 的模拟.

以上结果表明, PM_{2.5} 和 O₃ 污染分别在冬季和夏季最为严重, 两污染物在春秋季节时污染水平相对较高. PM_{2.5} 和 O₃ 作为影响南京空气质量的主要污染物, 在冬季和夏季南京分别会面临严重的 PM_{2.5} 和 O₃ 污染. 而在春秋季节, 时常出现 PM_{2.5} 和 MDA8 O₃ 同时超标的现象^[58]. 因此, 分季节讨论 PM_{2.5} 和 O₃ 污染问题, 可以对各季节的污染状况提出更有针对

性的污染防治策略.

2.3 2019 年南京 PM_{2.5} 和 O₃ 对其前体物减排的响应

结合 GEOS-Chem 模式对长三角空间分布和南京逐日污染状况的模拟, 结果表明 GEOS-Chem 模式对 2015 年南京的 PM_{2.5} 和 O₃ 污染状况模拟表现优秀. 在此基础上, 利用随机森林算法对 2015 年的 GEOS-Chem 模式模拟结果进行机器学习, 得到 2019 年污染物浓度逐日变化和其对前体物减排的响应. 节约在大气化学模式中进行多次排放扰动试验所耗费的大量计算资源和计算时间, 以应对实时变化的气象和排放条件, 高效得到大气污染物对其前体物减排的响应, 及时调整排放控制策略.

图 5 显示了随机森林学习 2015 年 GEOS-Chem 模式模拟结果得到的 2019 年南京 PM_{2.5} 和 MDA8 O₃

浓度逐日变化,以及相应的观测和 GEOS-Chem 模式对 2019 年南京污染的模拟结果. 由于 $\text{PM}_{2.5}$ 观测值也作为随机森林模拟的特征量,随机森林模拟的 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日均值与观测的 r 为 0.91 (置信度 95%), 优于 GEOS-Chem 模式对 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的模拟 (r : 0.79, 置信度 95%). 以 NMB 和 NME 评估模拟性能时,随机森林算法对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日均值的模拟表现 (NMB: 0.07%; NME: 19.79%) 也比 GEOS-Chem 模式更优秀. 且随机森林模拟的 2019 年南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值仅比观测值

低 $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 对于 O_3 模拟结果,2019 年南京观测的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 年均值为 $114 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 随机森林模拟年均值 ($106 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 比 GEOS-Chem 模式 ($101 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 更接近观测值. 各统计量中,2019 年随机森林模拟的 MDA8 O_3 浓度与观测的 r 、NMB 和 NME 分别为 0.82 (置信度 95%)、 -8.95% 和 23.62% , 均优于 GEOS-Chem 模式. 因此,随机森林算法可以在 GEOS-Chem 模式模拟的基础上,高效准确地得到南京 2019 年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 浓度逐日变化状况.

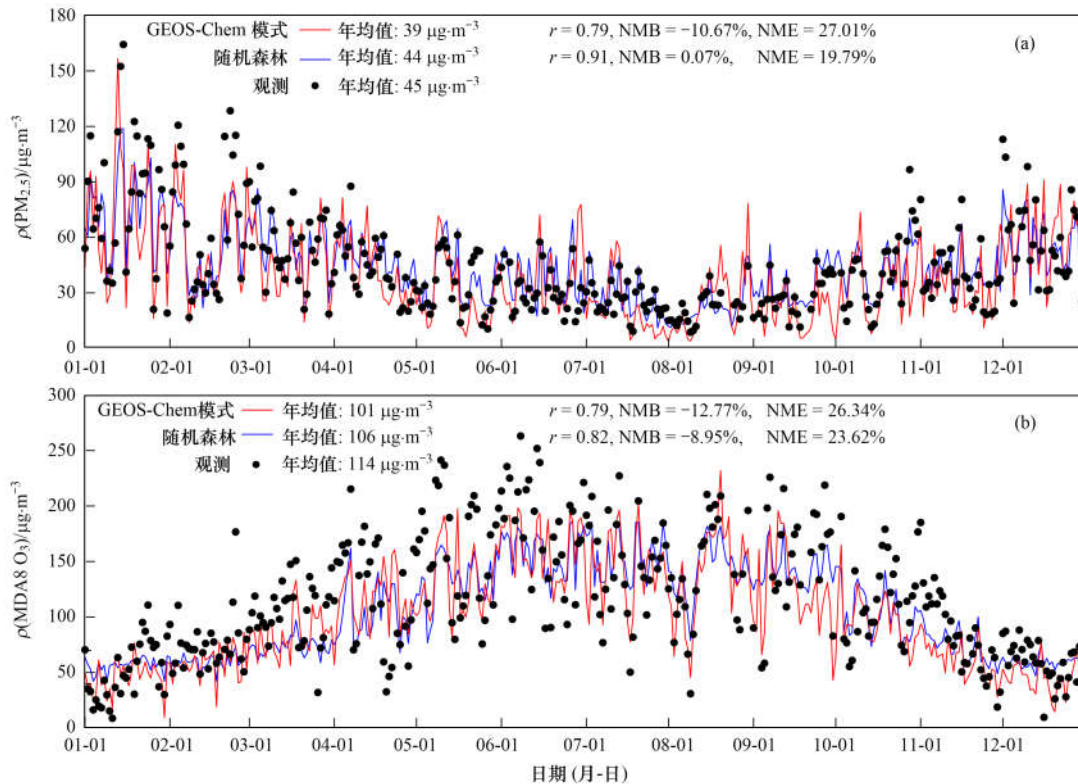


图5 2019 年南京观测、GEOS-Chem 模式和随机森林模拟的日均 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 浓度

Fig. 5 Daily $\text{PM}_{2.5}$ and MDA8 O_3 concentrations of observations and simulations of GEOS-Chem model and random forest model of Nanjing in 2019

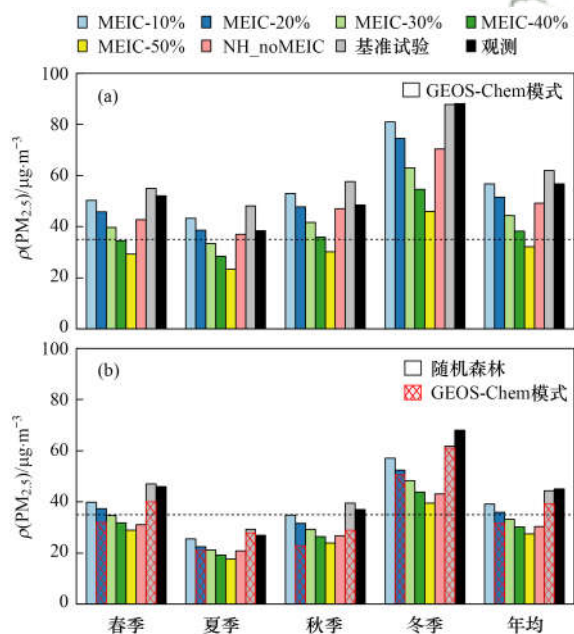
图 6(b) 显示了不同减排情景下,随机森林对 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度季节平均值和年均值的预测. 为验证随机森林预测结果的可靠性,GEOS-Chem 模式进行了 2019 年全年的基准试验和 MEIC-20% 试验. 对比两模拟在 2019 年的基准试验,2019 年夏季和冬季随机森林模拟得到的南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 季节平均值与 GEOS-Chem 模式接近 (差值约 $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 春秋季随机森林模拟的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度季节平均值虽高于 GEOS-Chem 模式,但更接近观测值. 而对比两模拟中 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 污染对中国人为源减排 20% (MEIC-20% 试验) 的响应,GEOS-Chem 模式和随机森林得到的冬季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值比基准试验分别减少 $11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 两模拟中

$\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值均比基准试验低 $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 因此,随机森林算法对 GEOS-Chem 模式敏感性结果进行了良好的学习训练,可以准确地捕捉到 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 污染对人为源减排的响应.

为对比 2015 年和 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 污染对其前体物减排的响应变化,图 6(a) 显示了 2015 年 GEOS-Chem 模式各敏感性试验中南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度季节平均值和年均值. 与 2015 年相比,由于近年来我国持续进行人为源排放控制,2019 年中国区域整体排放量大幅减少^[59],2019 年各减排试验中南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与 2015 年相比整体下降. 而在同一年份里,6 个排放控制试验中南京 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与基准试验相比均有不同程度的下降. 在中国区域人为源排放

减少 10%~50% 的试验中, 南京 PM_{2.5} 污染水平随减排比例增加而逐渐降低. 2019 年中国区域人为源排放每减少 10%, 春夏秋冬 4 个季节 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别下降: 4、2、3 和 4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均值下降 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 控制南京人为源排放量为零时, 南京 4 个季节 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值与基准试验相比分别下降了 16、9、13 和 19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均值下降了 14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

图 6 中黑线为我国 PM_{2.5} 年均二级限值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 同时也是 AQG 2021 给出的第一过渡阶段目标值. 当全国排放量减少 20% 时, 2019 年南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值为 36 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 较为接近 PM_{2.5} 年均值的国家二级限值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 但距离 AQG 2021^[51] 给出的第二过渡阶段目标值 (25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最终的年均目标值 (5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 依然有较大差距, 我国仍需进一步加强 PM_{2.5} 污染防控, 以降低其带来的健康风险.



(a) 2015 年 GEOS-Chem 模式结果, (b) 2019 年随机森林结果; 黑线为 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值国家二级限值: 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

图 6 不同减排情景下 2015 年和 2019 年南京 PM_{2.5} 浓度季节平均值和年均值

Fig. 6 Seasonal and annual averages of PM_{2.5} concentrations of Nanjing in 2015 and 2019 under different emission reduction scenarios

由于 O₃ 生成与其前体物排放的非线性关系, 在针对 O₃ 的研究中, 在上述减排情景的基础上, 进一步增加了 NO_x-10%-VOCs-20%、NO_x-20%-VOCs-10%、NO_x-10%-VOCs-30% 和 NJ_NO_x-10%-VOCs-30% 试验 (图 7).

图 7(b) 为随机森林中不同排放情景下 2019 年南京 MDA8 O₃ 浓度季节平均值和年均值的变化情

况. 为验证随机森林对 O₃ 预测结果的可靠性, GEOS-Chem 模式进行了 2019 年的基准试验、MEIC-20% 试验和 2019 年 3~8 月的 NO_x-20%-VOCs-10% 试验和 NO_x-10%-VOCs-30% 试验. 对比随机森林和 GEOS-Chem 模式模拟结果, 基准试验中, 随机森林模拟得到的 2019 年南京 MDA8 O₃ 浓度季节平均值除春季外均比 GEOS-Chem 模式高, 更接近观测值, 夏季随机森林的 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值与观测的差值在 4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以内. GEOS-Chem 和随机森林的敏感性试验与基准试验相比均表明: 2019 年春季, NO_x-20%-VOCs-10% 试验中南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值比基准试验高 (GEOS-Chem 高 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 随机森林高 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 而 NO_x-10%-VOCs-30% 试验中南京 2019 年春季 O₃ 污染将有所缓解, GEOS-Chem 模式中 NO_x-10%-VOCs-30% 试验中 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值比基准试验低 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 随机森林中则低 7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 在 2019 年夏季时, 随机森林和 GEOS-Chem 模式均表明, MEIC-20%、NO_x-20%-VOCs-10% 和 NO_x-10%-VOCs-30% 试验中 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值比基准试验低 1~11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 因此, 对于不同减排情景下的 O₃ 污染, 随机森林和 GEOS-Chem 模式模拟保持了一致的变化趋势, 可以良好地捕捉到 O₃ 敏感性变化.

当中国地区人为源排放量同等比例减少 (MEIC-10%~MEIC-50% 试验) 时, 2019 年南京 O₃ 污染除夏季外并未得到有效缓解. 在春季、秋季和冬季中国区域各人为排放物同等比例减排 10%~50% 将导致南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值分别比基准试验增高 1~4、1~4 和 3~11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 而在夏季时控制中国区域人为源排放可使 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值下降 3~12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 进一步对 O₃ 前体物 NO_x 和 VOCs 进行不同减排比例的排放控制, 在 NO_x-10%-VOCs-20% 试验中, 2019 年各季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值与基准试验相比均有下降 (3~6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 尤其是夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值下降了 6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 在 NO_x-10%-VOCs-30% 试验中, 与基准试验相比南京 O₃ 浓度存在大幅下降, 在 2019 年夏季和春季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值分别减少 7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 而在 NO_x-20%-VOCs-10% 减排情景中, 2015 年南京各季节 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值均比基准试验高 (2~6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 表明 2015 年南京 NO_x 排放水平较高, 其处于 VOCs 控制区. 但在 2019 年夏季, NO_x-20%-VOCs-10% 试验中南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值比基准试验减少了 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 这说明在 2019 年夏季, 南京 O₃ 污染有从

VOCs 控制区向 NO_x -VOCs 共同控制区转变的倾向. 这一结果佐证了 Chen 等^[60]的结论, 其研究表明: 为控制 O_3 污染, 中国大幅减少了 NO_x 排放, 这导致长三角地区在 2019 年由 VOCs 限制区向过渡区转变. 此外, 本研究中也进行了南京本地排放 NO_x 减排 10% 且 VOCs 减排 30% 的试验, 此试验中南京 O_3 污染对其前体物减排的响应较小, $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 季节平均值和基准试验的浓度差值在 $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以内. 因此, 仅进行本地排放控制并不能有效缓解南京 O_3 污染, 必须对排放物进行区域协同控制才能达到污染治理的目的.

图 7 中黑线为 AQG 2021 给出的 MDA8 O_3 高峰季(年最大 6 个月浓度平均)第一过渡阶段目标值 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 各排放控制试验中, 2019 年春秋季节 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值接近 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($96 \sim 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 而夏季南京 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值远高于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 其中, MEIC-50% 试验和 NO_x -10% - VOCs-30% 试验中, 夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值分别为 $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $141 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与其他试验相比 O_3 污染相对最低. 但在 MEIC-50% 试验中, 春秋季节 MDA8 O_3 浓度平均值与基准试验相比并未降低, 高峰季浓度下降较小. 因此, 为缓解南京 O_3 高峰季污染, 更迅速地接近 AQG 2021 给出的 MDA8 O_3 高峰季第一过渡阶段目标值, 人为源排放 NO_x 和 VOCs 的减排比

应小于 1:2.

2.4 不确定性讨论

利用随机森林算法研究污染物对其前体物减排的响应大幅缩减了计算时间和资源, 高效地获得排放控制策略, 但此方法目前也存在一定的局限性. 此方法基于所获得的排放清单, 考虑了多种减排情景下的污染状况, 研究结果的准确度较为依赖排放清单的准确性, 因此研究中需采用准确度高的污染物排放清单^[61]; 且由于此方法是使用往日的敏感性试验结果预测来日的结果, 在这一时段里研究区域的污染物化学生成机制可能发生改变^[27,60], 增加机器学习结果的不确定性.

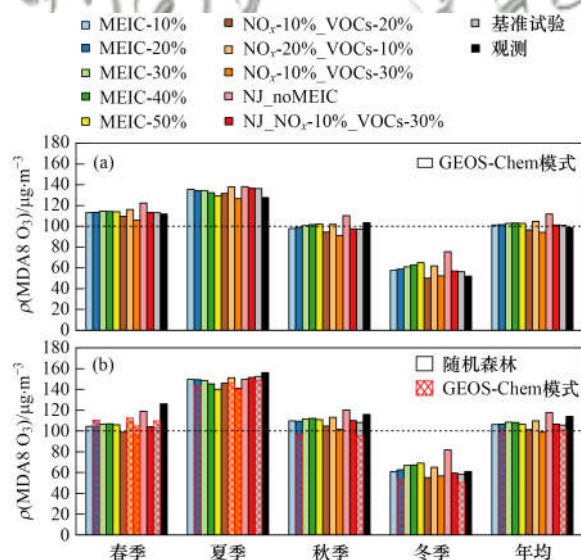
3 展望

随机森林算法为研究污染物对排放的敏感性提供了新的思路. 本研究仅对新冠肺炎疫情暴发前, 2019 年的污染情况进行了分析, 后续可考虑疫情管控措施对人为源排放的影响, 应用随机森林进行 2020 年和之后的污染状况分析. 本研究中主要进行了人为源排放物的全减排, 后续研究中可以细分到各行业人为源的排放, 或是逐日逐时的敏感性分析, 做到更精准的排放控制. 此外, 目前本研究中仅讨论了南京一个城市的污染状况, 后续工作可将研究区域扩大至长三角地区, 为区域联防联控提供更有力的证据.

4 结论

(1) 随机森林模拟中, 2019 年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 基准试验与观测的相关系数分别为 0.91 和 0.82 (置信度 95%), 模拟结果优良. 同时, 为验证随机森林模拟得到的 2019 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染对其前体物减排的响应结果, 也在 GEOS-Chem 模式中进行 了 2019 年的基准试验和 3 个敏感性试验 (2019 年全年的 MEIC-20% 试验、3~8 月的 NO_x -20% - VOCs-10% 试验和 NO_x -10% - VOCs-30% 试验), 结果表明两模拟中南京 2019 年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染对其前体物减排的响应结果相一致. 因此, 可以将随机森林应用到 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染对其前体物减排的响应研究中, 高效地为南京 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 防治提供科学的排放控制策略.

(2) 在 $\text{PM}_{2.5}$ 污染分析中, 2019 年中国区域人为排放每减少 10%, 冬季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值下降约 $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 若仅控制南京本地排放, 在南京当地人为源排放量为零时, 冬季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值也将减少 $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 此外, 当 2019 年中国人为源减排量高于 20% 时, 南京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值将低于国家二级限值



(a) 2015 年 GEOS-Chem 模式结果, (b) 2019 年随机森林结果; 黑线为 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 高峰季平均值世界卫生组织第一过渡阶段目标值: $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

图 7 不同减排情景下 2015 年和 2019 年南京 MDA8 O_3 浓度季节平均值和年均值

Fig. 7 Seasonal and annual averages of MDA8 O_3 concentrations of Nanjing in 2015 and 2019 under different emission reduction scenarios

(35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

(3) O₃ 污染分析中, 当中国人为排放 NO_x 和 VOCs 减排比例小于 1:2 时, 2019 年南京 O₃ 污染有所缓解. 在 NO_x-10%-VOCs-30% 试验中, 南京 2019 年夏季 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 平均值下降了 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 但在 NJ-NO_x-10%-VOCs-30% 试验中, 仅控制南京本地排放, 南京 2019 年 $\rho(\text{MDA8 O}_3)$ 年均值仍有增长 (1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 因此, 南京 O₃ 污染的治理不仅需要考虑其前体物的减排比例, 也需要进行区域联防联控. 为有效降低南京 MDA8 O₃ 浓度, 中国人为源排放 NO_x 和 VOCs 的减排比例需小于 1:2.

参考文献:

- [1] Wang F Y, Qiu X H, Cao J Y, *et al.* Policy-driven changes in the health risk of PM_{2.5} and O₃ exposure in China during 2013-2018[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **757**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143775.
- [2] Zhao H, Chen K Y, Liu Z, *et al.* Coordinated control of PM_{2.5} and O₃ is urgently needed in China after implementation of the "Air Pollution Prevention and Control Action Plan"[J]. *Chemosphere*, 2021, **270**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129441.
- [3] Feng Z Z, Sun J S, Wan W X, *et al.* Evidence of widespread ozone-induced visible injury on plants in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **193**, doi: 10.1016/j.envpol.2014.06.004.
- [4] 柴发合. 我国大气污染治理历程回顾与展望[J]. *环境与可持续发展*, 2020, **45**(3): 5-15.
Chai F H. Review and prospect on the atmospheric pollution control in China[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2020, **45**(3): 5-15.
- [5] Leung D M, Shi H R, Zhao B, *et al.* Wintertime particulate matter decrease buffered by unfavorable chemical processes despite emissions reductions in China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, **47**(14), doi: 10.1029/2020GL087721.
- [6] Hou X W, Zhu B, Kumar K R, *et al.* Inter-annual variability in fine particulate matter pollution over China during 2013-2018: Role of meteorology[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **214**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116842.
- [7] Wang Y H, Gao W K, Wang S, *et al.* Contrasting trends of PM_{2.5} and surface-ozone concentrations in China from 2013 to 2017[J]. *National Science Review*, 2020, **7**(8): 1331-1339.
- [8] 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.
- [9] Mao J J, Li L, Li J Y, *et al.* Evaluation of long-term modeling fine particulate matter and ozone in China during 2013-2019[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, **10**, doi: 10.3389/fenvs.2022.872249.
- [10] 中华人民共和国生态环境部. 2015-2016 年中国环境状况公报, 2017-2021 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/>, 2022-11-02.
- [11] 南京市生态环境局. 2016 年南京市环境状况公报, 2019 年南京市环境状况公报[EB/OL]. <http://hbj.nanjing.gov.cn/njshbjh/?id=xxgkgnr>, 2022-11-02.
- [12] Qiao X, Guo H, Wang P F, *et al.* Fine particulate matter and ozone pollution in the 18 cities of the Sichuan Basin in southwestern China: Model performance and characteristics[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, **19**(10): 2308-2319.
- [13] Wang P F, Qiao X, Zhang H L. Modeling PM_{2.5} and O₃ with aerosol feedbacks using WRF/Chem over the Sichuan Basin, southwestern China[J]. *Chemosphere*, 2020, **254**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126735.
- [14] Gong K J, Li L, Li J Y, *et al.* Quantifying the impacts of inter-city transport on air quality in the Yangtze River Delta urban agglomeration, China: implications for regional cooperative controls of PM_{2.5} and O₃[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **779**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146619.
- [15] Wu J S, Wang Y, Liang J T, *et al.* Exploring common factors influencing PM_{2.5} and O₃ concentrations in the Pearl River Delta: Tradeoffs and synergies[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117138.
- [16] Liu Z Y, Qi Z L, Ni X F, *et al.* How to apply O₃ and PM_{2.5} collaborative control to practical management in China: a study based on meta-analysis and machine learning[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **772**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145392.
- [17] 严茹莎. 德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
Yan R S. Ozone sensitivity analysis and emission controls in Dezhou in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
- [18] 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 等. 华北地区典型重工业城市夏季近地面 O₃ 污染特征及敏感性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3085-3094.
- [19] Ou S J, Wei W, Wang X Q, *et al.* Pollution characteristics and sensitivity of surface ozone in a typical heavy-industry city of the North China Plain in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3085-3094.
- [20] Ou J M, Yuan Z B, Zheng J Y, *et al.* Ambient ozone control in a photochemically active region: short-term despiking or long-term attainment? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(11): 5720-5728.
- [21] Wang L T, Zhang Y, Wang K, *et al.* Application of weather research and forecasting model with chemistry (WRF/Chem) over northern China: sensitivity study, comparative evaluation, and policy implications[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 337-350.
- [22] 于燕, 王泽华, 崔雪东, 等. 长三角地区重点源减排对 PM_{2.5} 浓度的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 11-23.
Yu Y, Wang Z H, Cui X D, *et al.* Effects of emission reductions of key sources on the PM_{2.5} concentrations in the Yangtze River Delta[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 11-23.
- [23] 郝建奇, 葛宝珠, 王自发, 等. 2014 年 6 月南京大气复合污染观测[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3585-3593.
Hao J Q, Ge B Z, Wang Z F, *et al.* Observational study of air pollution complex in Nanjing in June 2014[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3585-3593.
- [24] 肖致美, 徐虹, 高璟, 等. 天津市 PM_{2.5}-O₃ 复合污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1140-1150.
Xiao Z M, Xu H, Gao J Y, *et al.* Characteristics and sources of PM_{2.5}-O₃ compound pollution in Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1140-1150.
- [25] 颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 等. 珠江三角洲大气光化学氧化剂 (O₃) 与 PM_{2.5} 复合超标污染特征及气象影响因素[J]. *环境科学*, 2021, **42**(4): 1600-1614.
- [26] Yan F H, Chen W H, Chang M, *et al.* Characteristics and

- meteorological factors of complex nonattainment pollution of atmospheric photochemical oxidant (O_3) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta region, China[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1600-1614.
- [25] Qiao X, Liu L, Yang C, *et al.* Responses of fine particulate matter and ozone to local emission reductions in the Sichuan Basin, southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **277**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116793.
- [26] 卢威严, 沈隽永, 薛文博, 等. 污染源减排对长三角区域冬季细颗粒物污染的敏感性研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(2): 96-108.
- Lu W Y, Shen J Y, Xue W B, *et al.* Sensitivity analysis of pollutant emissions to ambient $PM_{2.5}$ pollution in the winter of Yangtze River Delta[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(2): 96-108.
- [27] Lu H X, Lyu X, Cheng H R, *et al.* Overview on the spatial-temporal characteristics of the ozone formation regime in China[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(6): 916-929.
- [28] Han X, Zhu L Y, Wang S L, *et al.* Modeling study of impacts on surface ozone of regional transport and emissions reductions over North China Plain in summer 2015[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(16): 12207-12221.
- [29] Mao Y H, Yu S K, Shang Y J, *et al.* Response of summer ozone to precursor emission controls in the Yangtze River Delta region[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, **10**, doi: 10.3389/fenvs.2022.864897.
- [30] Wei J, Huang W, Li Z Q, *et al.* Estimating 1-km-resolution $PM_{2.5}$ concentrations across China using the space-time random forest approach[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2019, **231**, doi: 10.1016/j.rse.2019.111221.
- [31] 赵楠, 卢毅敏. 中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1235-1245.
- Zhao N, Lu Y M. Estimation of surface ozone concentration and health impact assessment in China[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1235-1245.
- [32] Yin H, Lu X, Sun Y W, *et al.* Unprecedented decline in summertime surface ozone over eastern China in 2020 comparably attributable to anthropogenic emission reductions and meteorology[J]. *Environmental Research Letters*, 2021, **16**(12), doi: 10.1088/1748-9326/ac3e22.
- [33] 康俊锋, 黄烈星, 张春艳, 等. 多机器学习模型下逐小时 $PM_{2.5}$ 预测及对比分析[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(5): 1895-1905.
- Kang J F, Huang L X, Zhang C Y, *et al.* Hourly $PM_{2.5}$ prediction and its comparative analysis under multi-machine learning model[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(5): 1895-1905.
- [34] 芦华, 谢旻, 吴钰, 等. 基于机器学习的成渝地区空气质量数值预报 $PM_{2.5}$ 订正方法研究[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(12): 4419-4431.
- Lu H, Xie M, Wu Z, *et al.* Adjusting $PM_{2.5}$ prediction of the numerical air quality forecast model based on machine learning methods in Chengyu region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(12): 4419-4431.
- [35] 张志豪, 陈楠, 祝波, 等. 基于随机森林模型的武汉市城区大气 $PM_{2.5}$ 来源解析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1151-1158.
- Zhang Z H, Chen N, Zhu B, *et al.* Source analysis of ambient $PM_{2.5}$ in Wuhan city based on random forest model[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1151-1158.
- [36] 胡占占, 陈传法, 胡保健. 基于时空 XGBoost 的中国区域 $PM_{2.5}$ 浓度遥感反演[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(10): 4228-4237.
- Hu Z Z, Chen C F, Hu B J. Estimating $PM_{2.5}$ concentrations across China based on space-time XGBoost approach[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(10): 4228-4237.
- [37] Zhang B, Zhang Y, Jiang X C. Feature selection for global tropospheric ozone prediction based on the BO-XGBoost-RFE algorithm[J]. *Scientific Reports*, 2022, **12**(1), doi: 10.1038/s41598-022-13498-2.
- [38] 王馨陆, 黄冉, 张雯娟, 等. 基于机器学习方法的臭氧和 $PM_{2.5}$ 污染潜势预报模型——以成都市为例[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2021, **57**(5): 938-950.
- Wang X L, Huang R, Zhang W X, *et al.* Forecasting ozone and $PM_{2.5}$ pollution potentials using machine learning algorithms: a case study in Chengdu[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2021, **57**(5): 938-950.
- [39] 夏晓圣, 陈菁菁, 王佳佳, 等. 基于随机森林模型的中国 $PM_{2.5}$ 浓度影响因素分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2057-2065.
- Xia X S, Chen J J, Wang J J, *et al.* $PM_{2.5}$ concentration influencing factors in China based on the random forest model[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2057-2065.
- [40] GEOS-Chem Support Team. GEOS-Chem v11-01[EB/OL]. http://wiki.seas.harvard.edu/geos-chem/index.php/GEOS-Chem_v11-01, 2022-11-02.
- [41] Wang Y H, Jacob D J, Logan J A. Global simulation of tropospheric O_3 - NO_x -Hydrocarbon chemistry: 3. Origin of tropospheric ozone and effects of nonmethane hydrocarbons[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**(D9): 10757-10767.
- [42] Bey I, Jacob D J, Yantosca R M, *et al.* Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D19): 23073-23095.
- [43] Park R J, Jacob D J, Field B D, *et al.* Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: implications for policy[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D15), doi: 10.1029/2003JD004473.
- [44] Mao J Q, Paulot F, Jacob D J, *et al.* Ozone and organic nitrates over the eastern United States: sensitivity to isoprene chemistry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2013, **118**(19): 11256-11268.
- [45] Keller C A, Long M S, Yantosca R M, *et al.* HEMCO v1.0: a versatile, ESMF-compliant component for calculating emissions in atmospheric models[J]. *Geoscientific Model Development*, 2014, **7**(4): 1409-1417.
- [46] Zheng B, Tong D, Li M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(19): 14095-14111.
- [47] Kong H, Lin J T, Zhang R X, *et al.* High-resolution ($0.05^\circ \times 0.05^\circ$) NO_x emissions in the Yangtze River Delta inferred from OMI[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(20): 12835-12856.
- [48] Fu X, Wang S X, Zhao B, *et al.* Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **70**: 39-50.
- [49] 中国环境监测总站. 国家环境空气质量监测网[EB/OL].

- http://www.cnemc.cn/zzjj/jcwl/dqjcw/201711/t20171108_645109.shtml, 2022-11-02.
- [50] 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.
- [51] WHO. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide [R]. Geneva: World Health Organization, 2021.
- [52] 南京市人民政府. 南京市打赢蓝天保卫战实施方案 [EB/OL]. https://www.nanjing.gov.cn/zdggk/201901/t20190116_1376787.html, 2022-11-02.
- [53] Chakraborty I, Maity P. COVID-19 outbreak: Migration, effects on society, global environment and prevention [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **728**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138882.
- [54] 余钟奇, 瞿元昊, 周广强, 等. 2018 年秋冬季长江三角洲区域 PM_{2.5} 污染来源数值研究 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(10): 4237-4246.
Yu Z Q, Qu Y H, Zhou G Q, *et al.* Numerical simulations of PM_{2.5} pollution source in the Yangtze River Delta region in fall and winter in 2018 [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(10): 4237-4246.
- [55] Wang J D, Wang S X, Voorhees A S, *et al.* Assessment of short-term PM_{2.5}-related mortality due to different emission sources in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.05.060.
- [56] Emery C, Liu Z, Russell A G, *et al.* Recommendations on statistics and benchmarks to assess photochemical model performance [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2017, **67**(5): 582-598.
- [57] Lu X, Zhang L, Chen Y F, *et al.* Exploring 2016-2017 surface ozone pollution over China: source contributions and meteorological influences [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(12): 8339-8361.
- [58] Dai H B, Zhu J, Liao H, *et al.* Co-occurrence of ozone and PM_{2.5} pollution in the Yangtze River Delta over 2013-2019: Spatiotemporal distribution and meteorological conditions [J]. *Atmospheric Research*, 2021, **249**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105363.
- [59] Zhai S X, Jacob D J, Wang X, *et al.* Fine particulate matter (PM_{2.5}) trends in China, 2013-2018: separating contributions from anthropogenic emissions and meteorology [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(16): 11031-11041.
- [60] Chen X K, Jiang Z, Shen Y N, *et al.* Chinese regulations are working—Why is surface ozone over industrialized areas still high? Applying lessons from northeast US air quality evolution [J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, **48**(14), doi: 10.1029/2021GL092816.
- [61] Wang X L, Fu T M, Zhang L, *et al.* Sensitivities of ozone air pollution in the Beijing-Tianjin-Hebei area to local and upwind precursor emissions using Adjoint modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(9): 5752-5762.

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)