

目次

基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响	付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 秦墨梅, 于兴娜, 谢放尖, 胡建林 (5879)
不同行业减排对我国东部地区空气质量及气温度的影响	龙籽谕, 朱佳, 李柯, 陈磊, 杜楠, 廖宏 (5889)
冬奥会期间京津冀及周边区域空气质量时空特征、气象影响和减排效果评估	侯露, 朱媛媛, 刘冰, 李健军 (5899)
中国印刷业 VOCs 排放趋势及未来减排潜力	梁小明, 吴彭珍, 陈来国, 刘明, 卢清, 朱李华, 孙西勃, 叶代启 (5915)
济南市典型行业 VOCs 排放特征及减排潜力分析	吴文璐, 单春艳, 赵菁林, 崔羽浓 (5924)
南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析	阮兆元, 燕鸥, 王体健, 王勤耕, 罗干, 文金科 (5933)
我国近 10 年城市生活垃圾处置单元温室气体排放时空变化及减排潜能分析	张昕雪, 高淑丹, 滕晓, 蒋旭彤, 陈纪宏, 高晨琦, 卞荣星, 孙英杰, 李卫华, 王亚楠, 王华伟 (5946)
中国重点城市大气污染与健康风险的时空分布特征	涂佩玥, 杨欢, 陈兰洲, 牛笑笑, 杨璐, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 叶志祥, 梅新, 洪松, 何超 (5954)
中国 PM ₁ 浓度时空特征及其与 AOD 的相关性分析(2014~2017 年)	袁丽梅, 马芳芳, 卞泽, 秦凯 (5964)
长株潭城市群 PM _{2.5} 中二次无机离子特征及生成机制	马杰利, 罗达通, 刘欣, 王蕾, 李幸, 刘湛, 沈健, 张俊丰, 李晟 (5975)
周口市 2022 年冬季重污染过程中细颗粒物污染特征及成因分析	马英歌, 杨露, 狄睿苗, 马南, 乔利平, 吴宇航, 周文鑫, 赵新华, 张越, 孙志华, 陈长虹, 陈学军, 楼晟荣, 黄成 (5986)
兰州市 PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征和来源解析	马可婧, 孙丽娟 (5997)
北京市门头沟区大气降尘污染特征及其化学组分特征与质量重构	王志焱, 姚琦, 吕富, 王雨薇, 王珊, 王铮, 胡月琪 (6007)
典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析	韩淑艳, 张鑫, 谢荣富, 霍思思, 高利澳, 吴泓锦, 党娟, 徐文帅, 邢巧, 张庆竹, 王文兴 (6015)
珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素	陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道 (6025)
淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素	刘海, 康博, 管政亭, 宋阳, 柴义伦 (6038)
巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别	姜凤, 周金龙, 周殷竹, 孙英, 韩双宝, 鲁涵 (6050)
滇池周边浅层地下水硝酸盐来源及转化过程识别	陈清飞, 陈安强, 崔荣阳, 叶远行, 闵金恒, 付斌, 闫辉, 张丹 (6062)
典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (6071)
铅锌矿周边岩溶流域重金属污染及健康风险评价	廖红为, 蒋忠诚, 周宏, 覃小群, 黄奇波, 吴华英 (6085)
开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价	丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 武鲲鹏, 张浩杰, 李欢, 付贤志, 王洪涛 (6095)
霍邱县城湖泊沉积物重金属环境容量评价与预测	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨 (6106)
基于宏条形码技术的白洋淀水华藻类识别及其驱动因子分析	陈婷, 杜珣, 陈义永, 郭道宇, 熊薇 (6116)
基于种群、功能群对比分析洞庭湖浮游植物群落驱动因素及水质评价	严广寒, 殷雪妍, 汪星, 黄民生, 黄代中, 王思瑞, 张韵宇 (6125)
南水北调东线山东境内调蓄湖库蓝藻种群分布特征及环境驱动因子	韦洁琳, 崔玉静, 李亦真, 张莎莎, 徐杭州, 庞一鸣, 裴海燕 (6137)
广东省药物活性化合物的污染特征及生态风险评价	罗嘉豪, 王煜凯, 原珂, 卢耀斌, 罗丽娟, 栾天罡 (6149)
紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制	王筱, 晏彩霞, 聂明华, 莫茜婷, 丁明军, 徐鳌雪, 邓思维 (6159)
共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险	张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 林千惠, 葛安琪, 赵莎莎, 郑浩, 李锋民 (6172)
铁改型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制	韩杰, 黄鑫, 杨昆仑, 宋超凡, 缪恒锋 (6181)
基于改进输出系数模型的非点源污染评估及关键源区识别: 以北运河上游流域为例	李华林, 张守红, 于佩丹, 宋卓远, 谢晨新, 张建军 (6194)
农村黑臭水体沉积物细菌群落结构特征	任宏伟, 田彦芳, 路金霞, 石雅君, 王进, 岳正波, 刘晓玲 (6205)
气候变化背景下人类活动对承德坝区植被净初级生产力的影响	单振东, 刘顿, 骆汉, 刘建伟, 张丽梅, 魏宇航 (6215)
氮沉降对陆地生态系统土壤有机碳含量影响的 Meta 分析	杨灵芳, 孔东彦, 刁静文, 郭鹏 (6226)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响	曹杨, 沈育伊, 陈运霜, 王紫卉, 牟芝熠, 徐广平, 张德楠, 孙英杰, 毛馨月 (6235)
稻田微氧层和还原层土壤有机碳矿化对氮素添加的响应	毛婉琼, 夏银行, 马冲, 朱光旭, 王忠诚, 涂强, 陈香碧, 吴金水, 苏以荣 (6248)
保护性耕作对玉米田土壤中除草剂残留的影响	刘沅, 汪祖丞, 刘美华, 张天宇, 王健 (6257)
土壤中微塑料对陆生植物的毒性及其降解机制研究进展	刘微, 李宇欣, 荣飒爽, 汪晚晴, 王鑫鑫, 郭嘉朋, 韩冰, 王树涛 (6267)
南水北调丹江口库区土壤中微塑料分布特征及风险评估	王峰, 公玮, 刘哲, 朱重宁, 张润琴, 李志国, 刘毅 (6279)
北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险	安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 王云涛 (6287)
锌冶炼废渣重金属在地块土壤中的垂向迁移特征及归趋	杨爱萍, 王小燕, 肖细元, 王倩如, 胡建华, 郭朝晖, 彭驰 (6297)
典型硫铁矿农区土壤-作物系统重金属生态风险及迁移富集特征	成晓梦, 赵辰, 吴超, 孙彬彬, 曾道明, 贺灵 (6309)
不同土壤-小麦体系中铅镉交互作用与转运特征	寇萌, 樊宇, 苏梦贤, 熊娟, 汪明霞, 谭文峰 (6319)
开花后小麦地上部镉、砷分布及其转运特征	王秋实, 华桂丽, 李翔宇, 冯柳旭, 唯康鑫, 耿丽平, 薛培英, 刘文菊 (6328)
黑河上游不同植被类型土壤细菌群落多样性、功能及季节动态	王竹, 刘扬, 王芳, 王义成 (6339)
典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响	郑丹凤, 刘娣, 苏超, 张红 (6354)
增氧模式对水稻根际微生物多样性和群落结构的影响	肖德顺, 徐春梅, 王丹英, 陈松, 褚光, 刘元辉 (6362)
紫色土硝化势和氨氧化微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应	李越, 王子芳, 贾丽娟, 谢军, 熊子怡, 高明 (6377)
连作对参根际土壤理化性质、微生物活性及群落特征的影响	杨阳, 李海亮, 马凯丽, 虞凡枫, 牛世全 (6387)
粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响	罗珊, 胡锦昇, 唐翔宇, 耿春文, 程建华 (6399)
基于脱钩指数的工业园区碳排放与经济发展关系	陈四瑜, 刘晶茹, 孙光明 (6412)
近 5 年我国部分城市人群生活垃圾特性	王小波, 刘安琪, 钟慧琼, 赵增立 (6421)
《环境科学》征订启事(5963) 《环境科学》征稿简则(6193) 信息(5923, 6024, 6037)	

典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析

韩淑艳¹, 张鑫¹, 谢荣富², 霍思思¹, 高利澳¹, 吴泓锦¹, 党娟¹, 徐文帅^{2*}, 邢巧^{2*}, 张庆竹¹, 王文兴¹

(1. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 2. 海南省环境科学研究院, 海口 571126)

摘要: 为深入探究典型热带海滨城市环境空气臭氧(O_3)污染特征与成因, 于2019年6~10月在海南省海口市城区站点开展 O_3 及其前体物观测实验, 较为全面地分析了 O_3 污染特征, 基于观测的模型(OBM)识别了 O_3 生成控制区, 分析了 O_3 前体物敏感性, 并开展了 O_3 前体物减排效果评估。结果表明: ①海口市 O_3 污染主要出现在9月和10月, 观测期间 O_3 日最大8h滑动平均值范围为 $39 \sim 190 \mu g \cdot m^{-3}$, O_3 日变化呈单峰型, 于14:00左右达到峰值。②海口市超标日 NO_x 和VOCs浓度高于达标日, 前体物浓度的升高是导致 O_3 污染的内在因素, 同时 O_3 污染受区域传输影响, 污染物主要来自于海口市东北部地区。③海口市 O_3 生成处于VOCs和 NO_x 协同控制区。9~10月 O_3 生成敏感性前体物种不同, 9月 O_3 生成对人为源VOCs最为敏感, 而10月份对 NO_x 敏感性更高, 不同月份的控制措施应因时而异。④今后为控制海口市 O_3 污染, VOCs和 NO_x 的减排比例以1:1~4:1为宜。

关键词: 臭氧(O_3); 污染特征; O_3 - NO_x -VOCs敏感性; 基于观测的模型(OBM); 海口市

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)11-6015-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202211141

Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City

HAN Shu-yan¹, ZHANG Xin¹, XIE Rong-fu², HUO Si-si¹, GAO Li-ao¹, WU Hong-jin¹, DANG Juan¹, XU Wen-shuai^{2*}, XING Qiao^{2*}, ZHANG Qing-zhu¹, WANG Wen-xing¹

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. Hainan Research Academy of Environmental Sciences, Haikou 571126, China)

Abstract: To investigate the pollution characteristics and formation mechanism of ambient air ozone(O_3) in a typical tropical seaside city, we conducted an observational experiment on O_3 and its precursors at an urban site in Haikou, Hainan Province, from June to October 2019. The O_3 pollution characteristics were analyzed comprehensively; the O_3 - NO_x -VOCs sensitivities and key precursors were determined, and the control strategies for O_3 pollution were carried out. The results were as follows: ① O_3 pollution in Haikou mainly occurred in September and October, with daily maximum 8-h O_3 concentrations in the range of $39 \sim 190 \mu g \cdot m^{-3}$, and the daily variation in O_3 was unimodal, peaking at approximately 14:00. ② The concentrations of NO_2 and VOCs were higher during O_3 pollution episodes than their respective mean values in Haikou City. The increased O_3 precursor concentrations were an important factor leading to O_3 pollution, whereas O_3 pollution was also influenced by regional transport, with pollutants mainly transported from the northeastern part of Haikou City. ③ O_3 - NO_x -VOCs sensitivity in Haikou City was in the VOCs and NO_x transitional regime, and the most sensitive precursors in various months were different. O_3 formation in September was sensitive to anthropogenic VOCs the most; however, in October it was sensitive to NO_x . ④ In the future, the reduction ratio of VOCs to NO_x should be 1:1-4:1 to control O_3 pollution effectively in Haikou.

Key words: ozone(O_3); pollution characteristics; O_3 - NO_x -VOCs sensitivity; observation-based model(OBM); Haikou City

近地面臭氧(O_3)是典型的大气二次污染物, 主要由挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)等前体物在太阳辐射作用下经过一系列光化学反应生成^[1-4], 与前体物之间呈高度非线性关系^[5,6], 是大气氧化能力的重要指示剂^[7]。近地面 O_3 能够对人体和动植物健康造成一系列损害^[8-11]; 同时其浓度的增加能够增强大气氧化性、促进其他污染物的氧化; 此外, O_3 是第三重要的温室气体, 能够造成全球气候变暖^[12,13]。 O_3 在大气化学反应、生态效应和气候变化中扮演着重要角色, 因此 O_3 污染广受关注。

我国自2013年实施大气污染防治行动计划、2016年实施修订后的《大气污染防治法》以及2018年实施“打赢蓝天保卫战三年行动计划”等行动计划和法规以来, $PM_{2.5}$ 浓度显著下降^[14], 然而区域性

光化学污染问题日益凸显, 突出表现为近地面 O_3 浓度逐年上升且污染范围逐渐扩大^[7,15,16], 我国南部沿海地区的 O_3 浓度以每年 $1 \mu g \cdot m^{-3}$ 的速度增长^[17], 东部主要地区每年的增长速度为 $2 \sim 6 \mu g \cdot m^{-3}$ ^[18], 华北平原每年的增长速度达 $10 \mu g \cdot m^{-3}$ ^[19], O_3 已成为我国多地首要污染物。阐明一个地区 O_3 生成敏感性将有助于制定差异化的 O_3 污染控制措施^[17], 但不同地区 O_3 生成对其前体物(VOCs和 NO_x)的敏感性不同, 如珠三角地区^[20]、成都市城区^[21]和德州市城区^[22] O_3 浓度表现出强烈的VOCs敏感性, 而北京市郊区 O_3 生成处于VOCs

收稿日期: 2022-11-13; 修订日期: 2023-02-06

基金项目: 海南省重大科技计划项目(ZDKJ202007)

作者简介: 韩淑艳(1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气臭氧污染成因, E-mail: shuyanhan98@126.com

* 通信作者, E-mail: xuwenshuai@hotmail.com; xingqiao@126.com

和 NO_x 协同控制区^[23], 因此解决不同城市的 O_3 污染问题需要因地制宜。

近年来海口市 O_3 浓度明显上升, O_3 日最大 8 h 平均第 90 百分位数自 2014 年的 $102 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至 2019 年的 $144 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[24], 首要污染物为 O_3 的天数所占比率已超过 $\text{PM}_{2.5}$, 且该占比呈现逐年增加的趋势, 由 2013 年的 10.8% 增加至 2019 年的 95.6%^[25], O_3 已经成为影响海口市空气质量的一项重要污染物^[26], 但目前多数研究集中在海口市 O_3 污染特征分析方面^[26-29], 对污染成因研究较少, 无法为海口市 O_3 污染精细化管控策略提供支撑。

海口市位于我国海南岛北部, 北濒琼州海峡, 属于热带季风气候, 是典型的热带海滨城市, 常年高温、强辐射, 上述气象条件能够加快大气光化学反应速率, 同时增强 VOCs 的蒸发排放以及植物源 VOCs 的排放, 进而影响 O_3 浓度水平。本文于 2019 年 6~10 月在海口市城区站点开展 O_3 及其前体物的观测实验, 基于观测数据分析了不同时间尺度的 O_3 污染特征、 O_3 及其前体物的相关性以及气象因素对 O_3 生成的影响; 利用基于观测的模型 (observation-based model, OBM) 分析了海口市 O_3 污染成因及敏感性, 同时测算了海口市 O_3 前体物减排比例, 以期对海口市 O_3 污染防治提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 观测与资料收集

本文观测站点位于海口市海南师范大学环境空气质量监测站 (20.00°N , 110.34°E), 海拔高度约 20 m。该观测站点地处商业、交通和居民混合区, 周边无明显的局地大气污染源, 对于研究海口市城区环境空气状况具有代表性, 适于开展 O_3 污染特征与成因等相关研究。观测项目包括海口市 2019 年 6~10 月常规污染物 (O_3 、 CO 、 SO_2 、 NO 和 NO_2)、美国环保署光化学评估监测网规定的 57 种 VOCs^[30] 和气象资料 (温度、相对湿度、气压、风向、风速和日均降水量), 数据时间分辨率均为 1 h。 O_3 、 SO_2 、 NO_2 、 CO 和气象资料均来自海口市海南师范大学国控站点监测数据, 数据获取自海南省空气质量发布系统 (<http://hnsthb.hainan.gov.cn:8009/EQGIS/>); NO 数据来自于聚光科技生产的 AQMS-600 氮氧化物分析仪, 该仪器放置于国控站点旁; 气象数据由德国 LUFFT 公司的 WS500-UMB 监测得到。

VOCs 采用荷兰 Syntech Spectras 有限公司生产的 GC-955 系列 611/811 VOCs 在线分析仪监测。VOCs 中的低沸点 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$) 物种采用 GC 955-811 低碳分析仪监测, 高沸点 ($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$) 物种采用 GC

955-611 高碳分析仪监测。气体首先进入浓缩系统, 在低温条件下冷冻捕集后快速加热进入分析系统, 最后经由气相色谱-质谱联用系统 (GC-MS) 完成定性和定量分析。该仪器常年保持在 $22 \sim 27^\circ\text{C}$ 环境下, 每日零点仪器自动利用正己烷、正丁烷和苯这 3 种内标物种进行校准, 并定期利用符合标准的 PAMs 和 TO14 标气 (美国, Linde) 进行物种标定, 外标校准时各物种相关性均在 0.9 以上, 相对标准偏差在 10% 以内。数据的质保和质控按照《环境空气质量自动检测技术规范》(HJ/T 193-2005) 执行, O_3 日最大 8 h 滑动平均值 (daily maximum 8-hour average ozone, MDA8_O_3) 为 O_3 的日评价值, 月评价值为 MDA8_O_3 -90 百分位数 (90-th percentile level, Perc90_MDA8_O_3)。

1.2 数据处理方法

1.2.1 基于观测的化学盒子模型

OBM 模型是一个用实际观测资料来评价 O_3 对其前体物排放敏感性的箱式模型。将 O_3 、 NO_x 、 SO_2 、 CO 、VOCs 以及温度、湿度和压力逐小时观测数据输入模型中进行运算, 得到 O_3 生成速率和小时浓度。OBM 模型使用的化学机制为 MCM (v3.3.1, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM>), MCM 机制包括 143 个 VOCs 物种在大气中约 17 000 种的化学反应和最新的无机化学反应^[31,32], 还包括部分非均相化学过程、干沉降和边界层内湍流混合等简单的物理过程, 该机制已被广泛应用于模拟近真实情况下的大气光化学反应过程, 计算高反应活性物种的浓度, 量化其中包含的所有物种反应速率^[33-36]。为保证模拟数据的准确性, 整个模拟过程提前运行 4 d 以期得到其它没有进行观测的大气活性物种的稳定浓度。

(1) 经验动力学模拟方法 利用经验动力学模拟方法 (empirical kinetics modeling approach, EKMA) 开展 O_3 生成敏感性研究, EKMA 曲线反映了 O_3 生成与前体物之间的非线性关系^[37,38], 随着不同 NO 和 NO_2 比值及 VOCs 关键活性物种的变化呈现出明显的差异。此方法通过情景假设, 设置 2019 年 6~10 月 VOCs、 O_3 、 NO_2 、 NO 和 CO 的各小时平均浓度作为基础情景, 考虑到植物源 VOCs 的不可控性, 因此模拟过程不包括异戊二烯。根据基础情景的 VOCs 及 NO_x 浓度, 以 10% 的步长在 0~200% 之间分别设置 VOCs 和 NO_x 的初始浓度, 共包括 196 种情景, 为计算不同前体物浓度下 O_3 日最大浓度, 运算过程中不约束 O_3 浓度。

(2) 相对增量反应性 利用 OBM 模型计算不同 O_3 前体物的相对增量反应性 (relative incremental

reactivity, RIR). 以实际大气污染状况为基础情景, 开展情景假设, 在约束 O_3 浓度的前提下, 对 VOCs 和 NO_x 进行 20% 削减, 得到 O_3 的净生成速率并计算 RIR. RIR 值为正表明 O_3 生成对此污染物敏感, 且 RIR 值越大表明该污染物越为优控物种. 其计算公式如下:

$$RIR(X) = \frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(|X| - \Delta|X|)}{P_{O_3-NO}(X)} \cdot \frac{\Delta S(X)}{S(X)}$$

式中, X 为某个特定物种; $S(X)$ 为物种 X 在一定时间内的排放总量; $\Delta S(X)$ 为假设的源效应变化造成排放总量的变化; ΔX 为因假设的源效应变化造成物种 X 浓度的变化量; P_{O_3-NO} 为 08:00 ~ 18:00 的 O_3 净生成速率的平均值.

分析的 O_3 前体物主要包括 NO_x 、CO、人为源 VOCs 和植物源 VOCs (异戊二烯). 为了更准确判断 O_3 生成对人为源 VOCs 的敏感性, 计算了烷烃、烯烃 (不含异戊二烯)、炔烃和芳香烃的 RIR.

1.2.2 后向气流轨迹

后向气流轨迹 (hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory model, HYSPLIT) 可用于模拟空气团的后向轨迹, 追溯到达点位的气团来源, 分析传输路径^[39,40]. 为定性探究传输对海口市 O_3 污染的影响, 采用 HYSPLIT 后向轨迹模式, 以海南师范大学 (20.00°N, 110.34°E) 为受体点, 选取 500 m 高度

气流作为研究高度, 设定每天 14:00 为后向轨迹的结束时间, 模拟了 O_3 污染过程中 24 h 的后向气流轨迹.

2 结果与讨论

2.1 O_3 及前体物污染特征

2.1.1 总体污染状况

海口市 2019 年 6 ~ 10 月空气质量级别分布情况如表 1 所示, 6 ~ 10 月空气质量级别为一级 (优) 的天数分别为 25、30、23、17 和 19 d; 空气质量级别为二级 (良) 的天数分别为 3、1、2、10 和 11 d, 该级别中首要污染物为 O_3 的占比超过 96%, 主要集中在 9 月和 10 月; 轻度污染天数分别为 3 d 和 1 d, 只出现在 9 ~ 10 月, 且首要污染物均为 O_3 .

海口市 2019 年 6 ~ 10 月 MDA8 O_3 范围为 39 ~ 190 $\mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(NO)$ 和 $\rho(NO_2)$ 平均值分别为 $(0.88 \pm 0.55) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(11.06 \pm 10.26) \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(CO)$ 平均值为 $(570 \pm 130) \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(VOCs)$ 平均值为 $(29.98 \pm 18.54) \mu g \cdot m^{-3}$; 观测期间气象参数变化较大, 平均气温为 $(29.1 \pm 2.7) ^\circ C$, 平均相对湿度为 $(79.2 \pm 11.9) \%$, 平均气压为 $(1002.7 \pm 5.0) hPa$. 9 月污染天数最多且 $\rho(O_3)$ 月评价价值最高, 为 160 $\mu g \cdot m^{-3}$, 与其他月份相比, 9 月 O_3 前体物中 NO_x 浓度最高, $\rho(NO_x)$ 平均值为 $(14.86 \pm 18.08) \mu g \cdot m^{-3}$.

表 1 海口市 2019 年 6 ~ 10 月总体空气质量状况

Table 1 Overview of air quality in Haikou City from June to October 2019

月份	平均气温 /°C	平均相对湿度/%	平均降雨量/mm	平均气压 /hPa	$\rho(O_3)$ 月评价价值 / $\mu g \cdot m^{-3}$	各级别天数/d				污染物浓度值/ $\mu g \cdot m^{-3}$			
						一 级	二 级	三 级	四 级	$\rho(VOCs)$	$\rho(NO)$	$\rho(NO_2)$	$\rho(CO)$
6	30.2±2.8	78.2±12.6	6.1±13.8	1000.7±2.5	96	25	3	0	0	25.62±17.46	1.08±2.14	12.59±8.31	466±102
7	30.5±2.3	78.2±11.6	7.5±23.3	999.5±2.5	93	30	1	0	0	39.77±21.21	0.64±1.10	8.88±6.20	537±67
8	29.2±2.4	82.7±10.9	15.1±43.7	998.2±3.4	90	23	2	0	0	30.01±15.02	1.29±2.91	12.93±8.94	568±78
9	28.4±1.9	78.7±13.5	7.0±20.0	1005.4±5.1	160	17	10	3	0	30.27±21.83	1.09±2.88	13.77±17.06	627±129
10	27.0±1.9	78.3±9.4	4.7±13.6	1010.0±2.2	136	19	11	1	0	24.25±10.89	0.33±0.57	7.28±4.65	635±144
6~10	29.1±2.7	79.2±11.9	8.4±25.6	1002.7±5.0	115	7	5	1	0	29.98±18.54	0.88±0.55	11.06±10.26	570±130

2.1.2 O_3 与前体物

NO_x 和 VOCs 是产生近地面 O_3 的重要前体物, 分析 NO_x 和 VOCs 与 O_3 之间的变化趋势有助于探究 O_3 污染成因. O_3 及其前体物浓度的日平均变化如图 1 所示, 整体来看海口市 O_3 浓度日变化呈单峰分布, 07:00 ~ 08:00 是 O_3 浓度的最低点, 由于早高峰等人为因素导致 O_3 前体物浓度升高, 加之光照辐射的不断增强, 光化学反应速率升高, O_3 浓度于 13:00 ~ 14:00 达到最大值, 而后随太阳辐射的减弱开始降低. 海口市不同月份的 NO_2 浓

度随早晚交通高峰期呈双峰分布, 与 O_3 浓度变化趋势相反; 不同月份的 NO 浓度在 09:00 存在明显峰值, 这与早高峰时段机动车排放密切相关; 不同月份 VOCs 浓度日变化差异显著, 8 ~ 10 月 VOCs 日变化与 NO_2 浓度日变化相似, 在早高峰期间由于机动车尾气排放达到峰值, 随着气温升高、光照增强, 大气中的 VOCs 参与光化学反应导致浓度下降, 之后由于太阳辐射减弱和晚高峰期间机动车尾气排放, VOCs 浓度逐渐累积并在 20:00 左右达到第二个峰值; 但 6 月 VOCs 日变化趋势平

缓,昼夜差别不显著,7月 VOCs 浓度呈现白天高、夜间低的特点,这与海口市 6~7 月较强的太阳辐射有关,高温高辐射的气象条件使植物源产生的

异戊二烯浓度较高,对总 VOCs 浓度贡献率达 21.4% (图 1),导致白天总 VOCs 浓度水平变化平缓.

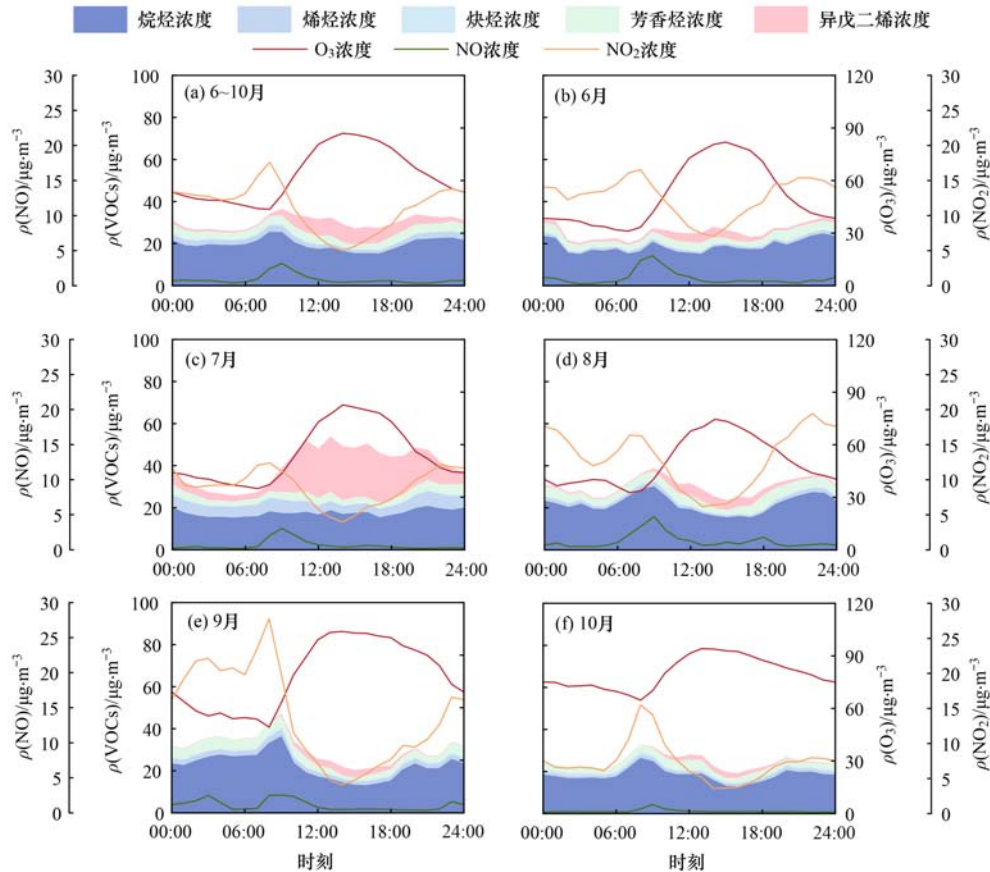


图 1 海口市 2019 年 6~10 月不同月份 O_3 、 NO 、 NO_2 和 VOCs 浓度日平均变化

Fig. 1 Average daily variations in O_3 , NO , NO_2 , and VOCs concentrations in different months in Haikou City from June to October 2019

根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中规定 $MDA8-O_3$ 二级标准限值,将海口市 2019 年 6~10 月 $MDA8-O_3$ 浓度大于等于 $160 \mu g \cdot m^{-3}$ 的日期定义为超标日,其余为达标日.图 2 为 2019 年 6~10 月超标日和达标日的 O_3 、VOCs、 NO 和 NO_2 浓度日平均变化.与达标日相比,超标日 VOCs、 NO 和 NO_2 的日变化曲线波动较大,超标日环境空气污染物浓度水平显著升高.超标日 $\rho(O_3)$ 、 $\rho(VOCs)$ 、 $\rho(NO)$ 和 $\rho(NO_2)$ 平均值分别为 (135 ± 39) 、 (42.58 ± 16.04) 、 (0.81 ± 0.68) 和 $(16.88 \pm 14.49) \mu g \cdot m^{-3}$,而达标日分别为 (61 ± 15) 、 (29.65 ± 3.07) 、 (0.27 ± 0.17) 和 $(10.91 \pm 3.17) \mu g \cdot m^{-3}$,与达标日相比,超标日污染物浓度分别升高了 121%、44%、200% 和 55%.VOCs 浓度在超标日的夜间及居民出行早高峰较达标日明显升高,超标日早高峰(09:00) $\rho(VOCs)$ 达到峰值,为 $76.16 \mu g \cdot m^{-3}$,较达标日高 116%;超标日不同时间段 NO 浓度均显著上升,早高峰(09:00) NO 浓度较达标日高 197%; NO_2 夜间积累及早高峰排放明显增强,超

标日早高峰(08:00) NO_2 浓度较达标日高 174%.整体来看,海口市 O_3 及其前体物浓度在超标日和达标日浓度变化趋势相似,但超标日早晚高峰期产生的高浓度 O_3 前体物促进了大气光化学反应进行,居民出行早晚高峰期机动车排放污染物的增加是引起海口市 O_3 污染的内在因素.

海口市 2019 年 9 月超标日天数较多, O_3 污染前期,风速较大且气温较低,有利于污染物扩散,污染时段温度逐渐上升、湿度和风速降低,VOCs 和 NO_x 不断积累,为 O_3 的光化学生成提供了充足的前体物.9 月 26 日 $\rho(O_3)$ 快速升高,小时峰值达到 $171 \mu g \cdot m^{-3}$.9 月 27 日因太阳辐射和温度的降低, O_3 暂时维持在低位水平.9 月 28~29 日温度上升,湿度下降,VOCs 和 NO_x 浓度持续上升[9 月 28 日和 9 月 29 日 $\rho(VOCs)$ 平均值分别为 $(46.98 \pm 26.76) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(48.52 \pm 26.18) \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(NO_x)$ 平均值分别为 $(21.50 \pm 21.10) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(26.88 \pm 26.90) \mu g \cdot m^{-3}$], $\rho(O_3)$ 继续快速升高,小时峰值为 $180 \mu g \cdot m^{-3}$,直至 9 月 30 日湿度上升,风速增

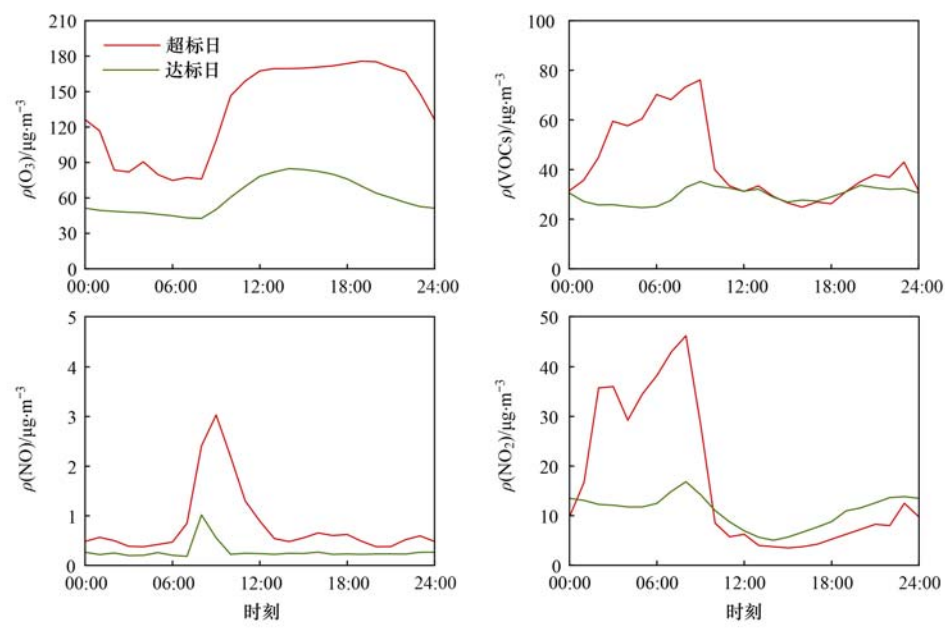


图2 海口市2019年6~10月超标日与达标日的O₃、VOCs、NO和NO₂日平均变化
Fig. 2 Average daily variations of O₃, VOCs, NO, and NO₂ in Haikou City from June to October 2019 during O₃ pollution days and attainment days

大,O₃污染过程结束.

2.2 O₃污染成因分析

2.2.1 气象因素对O₃的影响

为深入分析不同风向风速对海口市O₃浓度的影响,统计分析了海口市2019年9~10月O₃浓度与风向风速的关系图(图3).一般来说,高温、低湿、强辐射和微风等气象条件有利于O₃生成^[41~44],但海口市6~10月的O₃浓度最高值以及超标日均出现在9~10月并非太阳辐射更强的6~8月,造成这种现象的重要原因是海口市6~8月受东南季风影响较大,海口市6~8月盛行风向

主要为偏南风,来自海洋上空的清洁气团会对海口市大气污染物起到一定的稀释作用,从而使O₃浓度降低;此外海口市6~8月日均降水量(9.58 mm)高于9~10月(5.75 mm)(表1),降水的冲刷作用也会加速O₃的湿沉降^[45,46].海口市9~10月主导风向为东北风,风速均保持在2~4 m·s⁻¹范围内(表2),来自内陆地区的气流会携带上游地区的污染物到达海口市^[26,47],加之高温低湿等气象条件有利于大气中光化学反应的进行,因此海口市O₃浓度在9~10月普遍较高甚至出现超标现象.

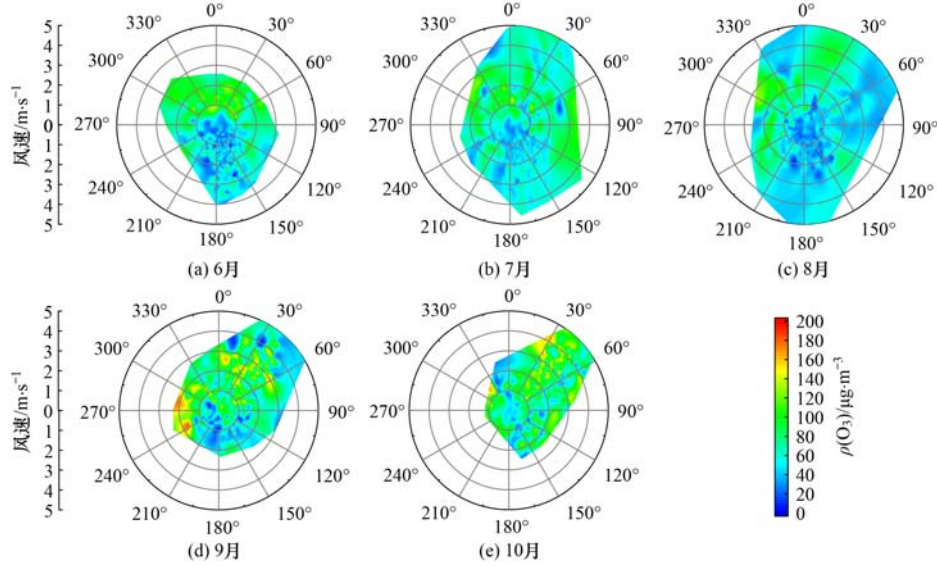


图3 海口市2019年6~10月不同月份风向、风速与O₃浓度玫瑰图

Fig. 3 Diagrams of wind direction, wind speed and O₃ concentrations in different months from June to October 2019 in Haikou City

表 2 海口市超标日污染物浓度和主要气象因子

Table 2 Pollutant concentrations and meteorological factors in Haikou City during O ₃ pollution episodes								
日期	$\rho(\text{O}_3)$ 小时峰值 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{VOCs})$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NO}_x)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	风向	平均风速 / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	平均湿度 /%	最高气温 / $^{\circ}\text{C}$	最低气温 / $^{\circ}\text{C}$
2019 年 9 月 26 日	171	38.40	14.57	西南转东北风	1.70	72.49	29.86	25.83
2019 年 9 月 28 ~ 29 日	180	47.74	24.19	西南转东北风	1.20	66.43	31.66	25.61
2019 年 10 月 19 日	206	38.31	5.71	东北风	2.31	74.43	28.88	26.00

为进一步探究上游区域传输对海口市 O₃ 污染的影响,采用 HYSPLIT 模型追溯目标点位后向 24 h 气团轨迹,图 4 为 2019 年 9 ~ 10 月 3 次 O₃ 污染(污染过程 1 为 9 月 26 日;污染过程 2 为 9 月 28 ~ 29 日;污染过程 3 为 10 月 19 日)的后向轨迹。结果显示,污染过程 1 和污染过程 2 气流起始点主要集中在广东省,其中 5 条长距离气流(9 月 25 ~ 29 日)途经广东省内陆到达海口市,气团移动速度较快,且上风向为污染天气,这也是过程 1 和过程 2 期间 O₃ 污染的原因之一;而 9 月 30 日气流轨迹较短且起始位置位于海上,空气相对洁净,在一定程度上能够缓解海口市 O₃ 污染,因此 9 月 30 日空气质量由轻度污染转为良。与前两次过程相比,污染过程 3 气流传输距离较长,其中起始位置为广东省沿海地区的两条气流能够将上游地区携带的大量污染物传送至下游造成 O₃ 污染;而 10 月 20 日气流轨迹起始于东沙群岛方向,途经南海到达海口市,空气较为清洁,有利于缓解海口市 O₃ 污染情况,这也是 10 月 20 日 O₃ 浓度相对较低的原因。

整体来看,海口市 O₃ 污染受到本地生成和区域传输的双重影响。本地生成主要与居民出行早晚高峰期机动车尾气排放量的增加有关。同时 O₃ 污染受区域传输影响,污染物主要来自于海口市东北部。

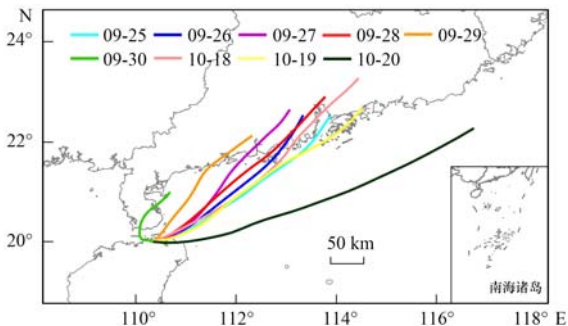


图 4 海口市 2019 年 9 月 25 ~ 30 日与 10 月 18 ~ 20 日的 500 m 高度气团 24 h 后向轨迹

Fig. 4 Backward trajectories of 24 h air masses at 500 m height in Haikou City from September 25 to 30 and October 18 to 20, 2019

2.2.2 O₃ 化学成因与敏感性分析

基于 OBM 模型计算得到了海口市 2019 年 6 ~ 10 月 O₃ 生成等浓度曲线(EKMA 曲线)。2019 年 6 ~ 10 月海口市观测站点环境空气 O₃ 生成整体处于

VOCs 和 NO_x 的协同控制区(图 5), O₃ 生成对于 VOCs 和 NO_x 均较为敏感。同时,海口市 O₃ 生成控制区整体处于 EKMA 脊线以下, NO_x 是 O₃ 生成最敏感的前体物种。海口市不同月份 O₃ 生成潜势中,8 月和 9 月相对较高,6、7 和 10 月相对较低。相比于 6 ~ 9 月,10 月份 NO_x 浓度最低,因而 2019 年 10 月海口市 O₃ 生成更偏向于 NO_x 控制。

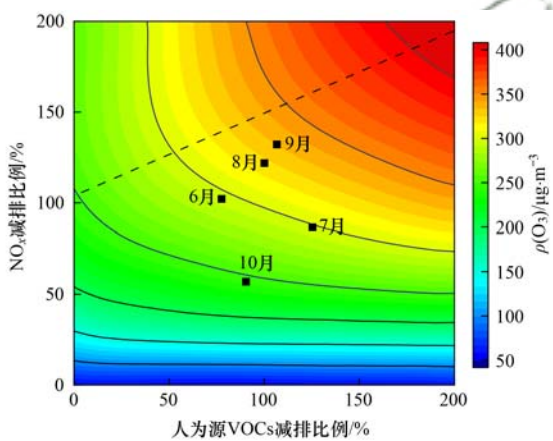


图 5 海口市 2019 年 6 ~ 10 月 O₃ 生成等浓度曲线

Fig. 5 Isopleth diagram of the maximum O₃ concentrations from June to October 2019 in Haikou City

海口市 2019 年 6 ~ 10 月 O₃ 生成敏感性分析结果如图 6 所示,敏感性判断 O₃ 生成控制区结果与 EKMA 结果基本一致, NO_x 和人为源 VOCs 的 RIR 数值较为接近,因此判断海口市 O₃ 生成整体处于 VOCs 和 NO_x 的协同控制区, O₃ 生成对于 VOCs 和 NO_x 均较为敏感;但 NO_x 的 RIR 数值略高于 VOCs,控制 NO_x 比控制人为源 VOCs 对 O₃ 污染防控更为有效;对于 O₃ 生成敏感性,人为源 VOCs 中烯烃最高,烷烃次之,芳香烃和炔烃最低,其中烯烃对于 O₃ 生成敏感性远远高于其他三类 VOCs,因此海口市在 VOCs 控制方面应注重对烯烃化合物的减排。值得注意的是,海口市植物源 VOCs 的 6 ~ 10 月平均 RIR 数值略低于人为源 VOCs,但在 7 月和 8 月高于人为源 VOCs,这与海口市较高的植被覆盖率有关^[48],植物源 VOCs 对 O₃ 生成的贡献不容忽视。

从不同月份来看,海口市 6 ~ 10 月虽然均处于 VOCs 和 NO_x 的协同控制区,但不同月份的 O₃ 生成敏感性差异较大,其中 6 月 O₃ 生成对人为源 VOCs

更为敏感,因此6月O₃ 污染防治应更加注重 VOCs 的控制;7~8月O₃ 生成对NO_x 的敏感程度明显高于 VOCs,削减NO_x 将有助于减少海口市O₃ 本地贡献;9~10月O₃ 生成对NO_x 敏感性更高,但9月人为源 VOCs 和NO_x 的RIR 值相差较小,因此9月应注重 VOCs 和NO_x 的协同控制,而10月NO_x 的RIR 值大于人为源 VOCs,控制NO_x 比控制人为源 VOCs 对O₃ 污染的控制更为有效. 整体来看,海口市O₃ 污染防治应注重 VOCs 和NO_x 的协同控制,不同月份

控制措施应因时而异.

分析超标日O₃ 生成敏感性对未来O₃ 污染防治具有较强的借鉴意义. 对2019年6~10月超标日O₃ 生成敏感性分析发现(图6),2019年9月3个超标日O₃ 生成对人为源 VOCs 敏感程度均略高于NO_x,在人为源 VOCs 中,烯烃的敏感程度最高,其次为烷烃和芳香烃. 而2019年10月超标日的O₃ 生成敏感性与2019年9月不同,此时O₃ 生成对NO_x 最为敏感,NO_x 为优先控制物种.

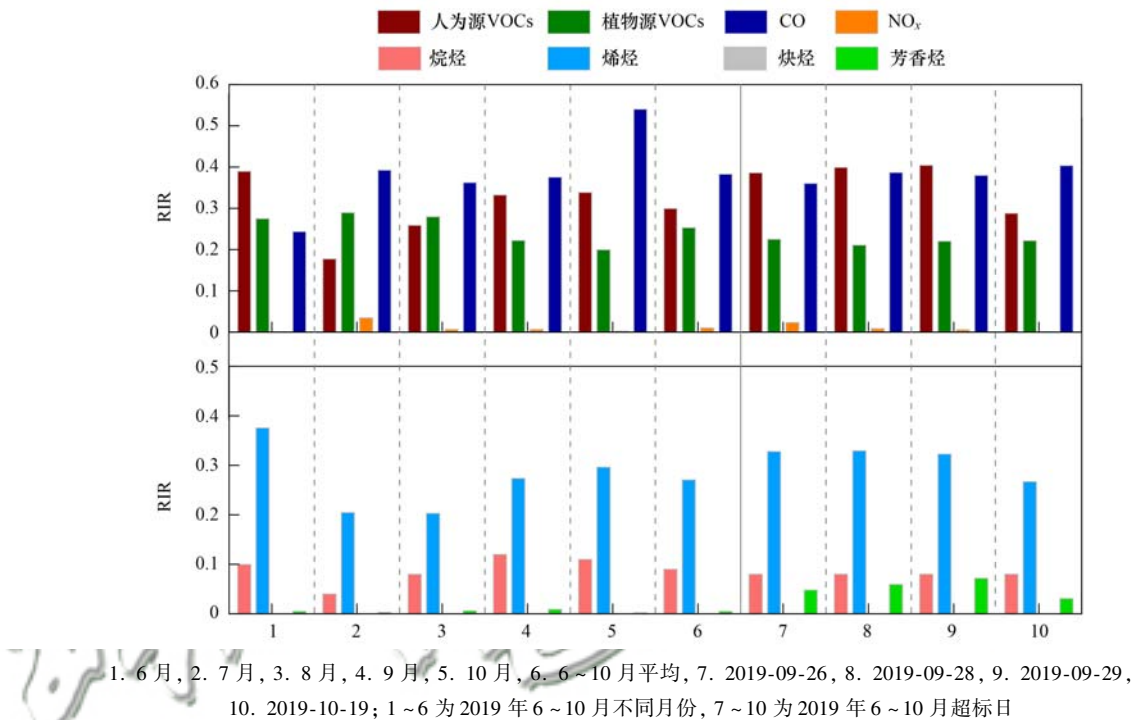


图6 海口市2019年6~10月不同月份和超标日O₃ 生成敏感性分析
Fig. 6 Sensitivity analysis of O₃ formation in Haikou and O₃ pollution episodes from June to October 2019

2.3 O₃ 前体物减排测算

为进一步评估前体物减排对海口市O₃ 生成的影响,基于OBM模型量化了不同减排比例下O₃ 浓度的相对变化. 图7为海口市2019年6~10月人为源VOCs和NO_x 浓度按1:1、2:1、3:1、4:1、1:2、1:3、1:4和只减排NO_x 的情景下O₃ 浓度的相对变化. 结果发现,VOCs和NO_x 任一比例减排均能够降低O₃ 浓度; 同时,随着人为源VOCs和NO_x 减排比例的升高,达到某一O₃ 改善目标所需前体物减排总量越少、越具有可操作性,如设定O₃ 改善目标为20%,人为源VOCs和NO_x 的减排比值为3:1、2:1和1:1时对应减排总量分别为0.2%、37%和74%,若只减排NO_x,则对应减排总量为44%. 值得注意的是,只减排NO_x 时,随着减排比例的升高,O₃ 浓度变化率斜率下降最快,但海口市ρ(O₃)日评价值最高为190 μg·m⁻³,超过国家二级标准18%,在该O₃ 改善目标下,仅对于NO_x 的减排不是最优选项,同

时VOCs是二次有机气溶胶的重要前体物,从长远

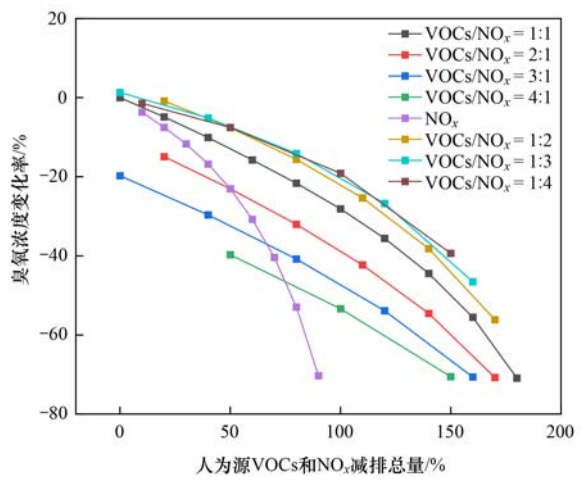


图7 海口市2019年6~10月O₃ 生成与VOCs和NO_x 不同减排比例之间的响应关系
Fig. 7 Responses between O₃ formation and reduction ratios of VOCs and NO_x in Haikou City from June to October 2019

来看,应推动 VOCs 和 NO_x 的协同减排. 在除单独减排 NO_x 的情景外,减排比例为 1:1 时斜率下降最快,此外减排比例为 2:1 时斜率下降幅度与 1:1 相差较小,且 2:1、3:1 和 4:1 减排比例斜率相似,因此 VOCs 和 NO_x 减排比例在 1:1 ~ 4:1 范围内均有明显效果,而减排比例为 4:1 时, O_3 最低改善目标为 40%,对应的人为源 VOCs 和 NO_x 减排总量为 50%,此时实现更大幅度的空气质量改善目标较为困难. EKMA 曲线斜率也验证了上述结论,2019 年 EKMA 曲线中人为源 VOCs 和 NO_x 的斜率为 2.5,综合来看,建议海口市 VOCs 和 NO_x 的减排比例为 1:1 ~ 4:1 为宜.

3 结论

(1)海口市 2019 年 6 ~ 10 月 O_3 污染主要出现在 9 月和 10 月. O_3 浓度日变化呈单峰型,观测期间 O_3 日最大 8 h 滑动平均值范围为 39 ~ 190 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,于 14:00 左右达到峰值,而后 O_3 浓度随太阳辐射的减弱开始降低. O_3 超标日 NO 、 NO_2 和 VOCs 浓度远高于达标日,污染物浓度较达标日分别升高了 51%、200% 和 44%,为 O_3 的光化学生成提供了充足的前体物,前体物浓度的升高是导致 O_3 污染的内在因素.

(2)海口市 O_3 污染受到本地生成和区域传输的双重影响. 前体物浓度的升高受居民出行早晚高峰期机动车排放的影响较大. 同时海口市 9 ~ 10 月主导风向为东北风,风速均保持在 2 ~ 4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内,来自海口市东北部的气流会携带上游地区污染物到达海口市,叠加高温低湿等不利气象条件后导致 O_3 光化学生成速率增强,造成 O_3 污染.

(3)海口市城区站点 O_3 生成整体处于 VOCs 和 NO_x 的协同控制区,不同月份的 O_3 生成敏感性差异较大,控制措施应因时而异. 人为源 VOCs 中烯烃对于 O_3 生成敏感性远高于烷烃、芳香烃和炔烃,因此海口市在 VOCs 控制方面应注重对烯烃化合物的减排,同时应注重植物源 VOCs 对 O_3 污染的影响. 长远来看,建议实施 VOCs 与 NO_x 协同控制,减排比例以 1:1 ~ 4:1 为宜,且 O_3 污染期间应加大 VOCs 和 NO_x 的减排力度.

参考文献:

- [1] An J L, Shi Y Z, Wang J X, *et al.* Temporal variations of O_3 and NO_x in the urban background atmosphere of Nanjing, east China [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, **71**(2): 224-234.
- [2] Guo H, Ling Z H, Cheng H R, *et al.* Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 1021-1043.
- [3] Wang T, Wei X L, Ding A J, *et al.* Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of southern China, 1994-2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(16): 6217-6227.
- [4] Tang G Q, Liu Y S, Zhang J Q, *et al.* Bypassing the NO_x titration trap in ozone pollution control in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2021, **249**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105333.
- [5] Pollack I B, Ryerson T B, Trainer M, *et al.* Airborne and ground-based observations of a weekend effect in ozone, precursors, and oxidation products in the California South Coast Air Basin [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012, **117**(D21), doi: 10.1029/2011jd016772.
- [6] 颜敏, 黄晓波, 陈丹, 等. 深圳市臭氧污染特征及其与前体物关系分析 [J]. 生态环境学报, 2021, **30**(4): 763-770.
Yan M, Huang X B, Chen D, *et al.* Characteristics of ozone pollution and relationship between ozone and precursors in Shenzhen [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, **30**(4): 763-770.
- [7] Sun L, Xue L K, Wang T, *et al.* Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in central eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(16): 10637-10650.
- [8] Mirowsky J E, Carraway M S, Dhingra R, *et al.* Ozone exposure is associated with acute changes in inflammation, fibrinolysis, and endothelial cell function in coronary artery disease patients [J]. Environmental Health, 2017, **16**(1), doi: 10.1186/s12940-017-0335-0.
- [9] 朱波, 王川, 于广河, 等. 深圳城市大气中非甲烷烃季节变化特征 [J]. 中国环境科学, 2018, **38**(2): 418-425.
Zhu B, Wang C, Yu G H, *et al.* Characterization of seasonal variation of non-methane hydrocarbons in the urban atmosphere in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(2): 418-425.
- [10] Ruan Z L, Qian Z M, Guo Y F, *et al.* Ambient fine particulate matter and ozone higher than certain thresholds associated with myopia in the elderly aged 50 years and above [J]. Environmental Research, 2019, **177**, doi: 10.1016/j.envres.2019.108581.
- [11] Feng Z Z, Hu E Z, Wang X K, *et al.* Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: a review [J]. Environmental Pollution, 2015, **199**: 42-48.
- [12] 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.
- [13] Garcia-Menendez F, Monier E, Selin N E. The role of natural variability in projections of climate change impacts on U. S. ozone pollution [J]. Geophysical Research Letters, 2017, **44**(6): 2911-2921.
- [14] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, *et al.* Drivers of improved $\text{PM}_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [15] Ma Z Q, Xu J, Quan W J, *et al.* Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(6): 3969-3977.
- [16] 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.
- [17] Wang M Y, Yim S H L, Wong D C, *et al.* Source contributions

- of surface ozone in China using an adjoint sensitivity analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 385-392.
- [18] Li K, Jacob D J, Liao H, *et al.* Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(2): 422-427.
- [19] Ma X D, Huang J P, Zhao T L, *et al.* Rapid increase in summer surface ozone over the North China Plain during 2013-2019: a side effect of particulate matter reduction control? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(1): 1-16.
- [20] Li Y, Lau A K H, Fung J C H, *et al.* Importance of NO_x control for peak ozone reduction in the Pearl River Delta region[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(16): 9428-9443.
- [21] 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 等. 2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- [22] Qian J, Xu C X, Chen J H, *et al.* Chemical characteristics and contaminant sensitivity during the typical ozone pollution processes of Chengdu in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5736-5746.
- [22] 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.
- [23] Yan R S. Ozone sensitivity analysis and emission controls in Dezhou in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
- [23] 奇奕轩, 胡君, 张鹤丰, 等. 北京市郊区夏季臭氧重污染特征及生成效率[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(5): 663-671.
- [24] Qi Y X, Hu J, Zhang H F, *et al.* Pollution characteristics and production efficiency of ozone in summertime at rural site in Beijing[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(5): 663-671.
- [24] 海南省生态环境厅. 2019 年海南省生态环境状况公报[EB/OL]. http://hnshtb.hainan.gov.cn/xxgk/0200/0202/hjzl/hjzkgb/202006/t20200604_2799067.html, 2020-06-05.
- [25] 张滢滢, 陈雨英. 海口市 2013 年-2019 年空气质量状况及与气象要素的关系研究[J]. *环境科学与管理*, 2021, **46**(6): 34-37.
- [26] Zhang Y Y, Chen L Y. Analysis on relationship between air quality and meteorological elements in Haikou between 2013 to 2019[J]. *Environmental Science and Management*, 2021, **46**(6): 34-37.
- [26] 符传博, 丹利, 佟金鹤, 等. 2013—2018 年海口市市区臭氧浓度变化特征[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(5): 38-46.
- [27] Fu C B, Dan L, Tong J H, *et al.* Variation of O₃ concentration in Haikou City from 2013 to 2018[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(5): 38-46.
- [27] 赵蕾, 吴坤梯, 陈明. 2013—2016 年海口市空气质量特征及典型个例污染物来源分析[J]. *气象与环境学报*, 2019, **35**(5): 63-69.
- [28] Zhao L, Wu K T, Chen M. Characteristics of air quality in Haikou from 2013 to 2016 and pollutant source analysis during typical pollution events [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2019, **35**(5): 63-69.
- [28] 肖莎, 管孝贤, 顾晨, 等. 2016—2017 年海口市某国家监测点空气质量时间分布特征[J]. *海南大学学报(自然科学版)*, 2019, **37**(3): 247-253.
- [29] Xiao S, Guan X X, Gu C, *et al.* Temporal distribution characteristics of air quality at a national monitoring point in Haikou from 2016 to 2017 [J]. *Natural Science Journal of Hainan University*, 2019, **37**(3): 247-253.
- [29] 徐文帅, 邢巧, 孟鑫鑫, 等. 海口市臭氧污染特征[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(4): 186-193.
- [30] Xu W S, Xing Q, Meng X X, *et al.* Characteristics of ozone pollution in Haikou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(4): 186-193.
- [31] US EPA. Additional revisions to the photochemical assessment monitoring stations compound target list [EB/OL]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/targetlist_0.pdf, 2017-10-02.
- [32] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *et al.* Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(1): 161-180.
- [33] Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, *et al.* Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(1): 181-193.
- [34] Xue L K, Wang T, Wang X F, *et al.* On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **195**: 39-47.
- [35] Li Y F, Gao R, Xue L K, *et al.* Ambient volatile organic compounds at Wudang Mountain in central China: characteristics, sources and implications to ozone formation[J]. *Atmospheric Research*, 2021, **250**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105359.
- [36] Zhang K, Liu Z Q, Zhang X J, *et al.* Insights into the significant increase in ozone during COVID-19 in a typical urban city of China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, **22**(7): 4853-4866.
- [37] Yang X, Cheng X, Yan H Z, *et al.* Ground-Level ozone production over an industrial cluster of China: a box model analysis of a severe photochemical pollution episode[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2022, **31**(2): 1885-1899.
- [38] Cui M, An X Q, Xing L, *et al.* Simulated sensitivity of ozone generation to precursors in Beijing during a high O₃ episode[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2021, **38**(7): 1223-1237.
- [39] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **192**: 55-71.
- [40] Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, *et al.* NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015, **96**(12): 2059-2077.
- [41] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion, and deposition[J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, **47**(4): 295-308.
- [42] Zhao W, Fan S J, Guo H, *et al.* Assessing the impact of local meteorological variables on surface ozone in Hong Kong during 2000-2015 using quantile and multiple line regression models [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **144**: 182-193.
- [43] Chen Z Y, Zhuang Y, Xie X M, *et al.* Understanding long-term variations of meteorological influences on ground ozone concentrations in Beijing during 2006-2016 [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **245**: 29-37.
- [44] Chen Z Y, Li R Y, Chen D L, *et al.* Understanding the causal influence of major meteorological factors on ground ozone concentrations across China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118498.
- [44] 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 等. 乌海市夏季臭氧污染特征及基

- 于过程分析的成因探究[J]. 环境科学, 2021, **42**(9): 4180-4190.
- Zhang R X, Chen Q, Xia J Q, *et al.* Exploring characteristics and causes of summer ozone pollution based on process analysis in Wuhai [J]. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4180-4190.
- [45] 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 等. 基于 GAM 模型的西安市 O₃ 浓度影响因素解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1535-1543.
- Huang X G, Shao T J, Zhao J B, *et al.* Influencing factors of ozone concentration in Xi'an based on generalized additive models [J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1535-1543.
- [46] Gallimore P J, Achakulwisut P, Pope F D, *et al.* Importance of relative humidity in the oxidative ageing of organic aerosols: case study of the ozonolysis of maleic acid aerosol[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(23): 12181-12195.
- [47] 符传博, 陈有龙, 丹利, 等. 近 10 年海南岛大气 NO₂ 的时空变化及污染物来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 18-24.
- Fu C B, Chen Y L, Dan L, *et al.* Temporal and spatial characteristics of atmospheric NO₂ over Hainan Island and the pollutant sources in recent 10 years[J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 18-24.
- [48] 何荣晓, 雷金睿, 杨帆. 遥感植被指数与植物多样性的相关性及其空间分布特征研究——以海口市主城区为例[J]. 广西植物, 2021, **41**(3): 351-361.
- He R X, Lei J R, Yang F. Correlation and spatial distribution characteristics of remote sensing vegetation index and plant diversity—a case study of main urban area of Haikou City[J]. Guihaia, 2021, **41**(3): 351-361.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2022 年 12 月 29 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议发布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 21 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.

CONTENTS

Elucidating the Impacts of Meteorology and Emission Changes on Concentrations of Major Air Pollutants in Major Cities in the Yangtze River Delta Region Using a Machine Learning De-weather Method	FU Wen-xing, HUANG Lin, DING Jia-hao, <i>et al.</i> (5879)
Impact of Emission Reduction in Different Sectors on Air Quality and Atmospheric Temperature in Eastern China	LONG Zi-yu, ZHU Jia, LI Ke, <i>et al.</i> (5889)
Analysis of Spatio-temporal Characteristics of Air Quality, Meteorological Impact, and Emission Reduction Effect During the Winter Olympics in Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Areas	HOU Lu, ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, <i>et al.</i> (5899)
Emission Trends and Reduction Potential of VOCs from Printing Industry in China	LIANG Xiao-ming, WU Peng-zhen, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (5915)
Analysis of VOCs Emission Characteristics and Emission Reduction Potential of Typical Industries in Jinan, China	WU Wen-lu, SHAN Chun-yan, ZHAO Jing-lin, <i>et al.</i> (5924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lishui Area of Nanjing	RUAN Zhao-yuan, YAN Ou, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (5933)
Spatio-temporal Change in City-level Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Sector in China During the Last Decade and Its Potential Mitigation	ZHANG Ting-xue, GAO Shu-dan, TENG Xiao, <i>et al.</i> (5946)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Air Pollution and Health Risks in Key Cities of China	TU Pei-yue, YANG Huan, CHEN Lan-zhou, <i>et al.</i> (5954)
Spatial and Temporal Variations in PM ₁ Concentration and its Correlation with AOD in China from 2014 to 2017	YUAN Li-mei, MA Fang-fang, BIAN Ze, <i>et al.</i> (5964)
Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group	MA Jie-li, LUO Da-tong, LIU Xin, <i>et al.</i> (5975)
Characteristics and Cause of PM _{2.5} During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China	MA Ying-ge, YANG Lu, DI Rui-miao, <i>et al.</i> (5986)
Characterization and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Lanzhou	MA Ke-jing, SUN Li-juan (5997)
Characteristics of Atmospheric Dust Fall Pollution and Its Chemical Composition and Mass Reconstruction in Mentougou District of Beijing	WANG Zhi-yao, YAO Qi, LÜ Fu, <i>et al.</i> (6007)
Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City	HAN Shu-yan, ZHANG Xin, XIE Rong-fu, <i>et al.</i> (6015)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water in Kuaize River Basin at the Upper Pearl River	TAO Lan-chu, CUN De-xin, TU Chun-lin, <i>et al.</i> (6025)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water and Groundwater in Huainan Coal Mine Area	LIU Hai, KANG Bo, GUAN Zheng-ting, <i>et al.</i> (6038)
Hydrochemical Characteristics and Pollution Source Identification of Groundwater in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	JIANG Feng, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (6050)
Identification of Nitrate Source and Transformation Process in Shallow Groundwater Around Dianchi Lake	CHEN Qing-fei, CHEN An-qiang, CUI Rong-yang, <i>et al.</i> (6062)
Analysis of Influencing Factors on the Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mine Watershed	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (6071)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in Karst Basin Around a Lead-Zinc Mine	LIAO Hong-wei, JIANG Zhong-cheng, ZHOU Hong, <i>et al.</i> (6085)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Heavy Metals in Main Rivers Sediments and Ecological Risk Assessment in Kaifeng City	DING Ya-peng, LU Xi-hao, WANG Xiao-jing, <i>et al.</i> (6095)
Evaluation and Prediction of Environmental Capacities of Heavy Metals in the Surface Sediments of Lakes in Huoqiu County	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (6106)
Metabarcoding Profiling of Phytoplankton Communities Associated with Algal Blooms and Determining Related Drivers in Baiyangdian Lake ...	CHEN Ting, DU Xun, CHEN Yi-yong, <i>et al.</i> (6116)
Driving Factors Analyze of Phytoplankton Community by Comparison of Population and Functional Groups and Water Quality Evaluation in Dongting Lake	YAN Guang-han, YIN Xue-yan, WANG Xing, <i>et al.</i> (6125)
Distribution Characteristics and Environmental Driving Factors of Cyanobacteria Community in Impounded Lakes and Reservoirs in Shandong on the East Route of South-to-North Water Diversion Project	WEI Jie-lin, CUI Yu-jing, LI Yi-zhen, <i>et al.</i> (6137)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical Active Compounds in Guangdong Province	LUO Jia-hao, WANG Yu-kai, YUAN Ke, <i>et al.</i> (6149)
Characteristics of Microplastic-derived Dissolved Organic Matter(MPDOM) and the Complexation Between MPDOM and Sulfadiazine/Cu ²⁺	WANG Xiao, YAN Cai-xia, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (6159)
Photodegradation of Plastic Blends in Seawater and Its Risk to the Marine Environment	ZHANG Hong-yu, GAO Jia-wei, CHEN Si-bao, <i>et al.</i> (6172)
Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water	HAN Jie, HUANG Xin, YANG Kun-lun, <i>et al.</i> (6181)
Estimation and Critical Source Area Identification of Non-point Source Pollution Based on Improved Export Coefficient Models; A Case Study of the Upper Beiyun River Basin	LI Hua-lin, ZHANG Shou-hong, YU Pei-dan, <i>et al.</i> (6194)
Characteristics of Bacterial Community Structure in the Sediment of Rural Black and Odorous Water Bodies	REN Hong-wei, TIAN Yan-fang, LU Jin-xia, <i>et al.</i> (6205)
Impacts of Human Activities on the Net Primary Productivity of Vegetation in Chengde's Transitional Region from Plateau to Plain in the Context of Climate Change	SHAN Zhen-dong, LIU Dun, LUO Han, <i>et al.</i> (6215)
Meta-analysis on the Effects of Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Content in Terrestrial Ecosystems	YANG Ling-fang, KONG Dong-yan, DIAO Jing-wen, <i>et al.</i> (6226)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Nitrogen Component and Active Nitrogen in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	CAO Yang, SHEN Yu-yi, CHEN Yun-shuang, <i>et al.</i> (6235)
Response of Organic Carbon Mineralization to Nitrogen Addition in Micro-aerobic and Anaerobic Layers of Paddy Soil	MAO Wan-qiong, XIA Yin-hang, MA Chong, <i>et al.</i> (6248)
Effects of Conservation Tillage on Herbicide Residues in Maize Field Soil	LIU Yuan, WANG Zu-cheng, LIU Mei-hua, <i>et al.</i> (6257)
Research Progress on Toxicity of Microplastics in Soil to Terrestrial Plants and Their Degradation Mechanism	LIU Wei, LI Yu-xin, RONG Sa-shuang, <i>et al.</i> (6267)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Soil in Danjiangkou Reservoir Area of South-to-North Water Diversion Project	WANG Feng, GONG Wei, LIU Zhe, <i>et al.</i> (6279)
Accumulation Characteristics, Sources, and Health Risks of Soil Lead of Urban Parks in Beijing	AN Jiang-mei-duo, ZHANG Rui-qing, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (6287)
Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile	YANG Ai-ping, WANG Xiao-yan, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (6297)
Ecological Risk Assessment and Migration and Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soil-crop System from Typical Pyrite Mining Area	CHENG Xiao-meng, ZHAO Chen, WU Chao, <i>et al.</i> (6309)
Interaction and Transport Characteristics of Lead and Cadmium in Different Soil-wheat Systems	KOU Meng, FAN Yu, SU Meng-xian, <i>et al.</i> (6319)
Distribution and Transport of Cadmium and Arsenic in Different Aboveground Parts of Wheat After Flowering	WANG Qiu-shi, HUA Gui-li, LI Xiang-yu, <i>et al.</i> (6328)
Effects of Vegetation Types and Seasonal Dynamics on the Diversity and Function of Soil Bacterial Communities in the Upper Reaches of the Heihe River	WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang, <i>et al.</i> (6339)
Ecological Responses of Soil Bacterial Communities to Heavy Metal Contamination Surrounding a Typical Coal-based Industrial Region	ZHENG Dan-feng, LIU Di, SU Chao, <i>et al.</i> (6354)
Effects of Aeration Methods on Microbial Diversity and Community Structure in Rice Rhizosphere	XIAO De-shun, XU Chun-mei, WANG Dan-ying, <i>et al.</i> (6362)
Response of Nitrification Potential and Ammonia Oxidation Microbial Community in Purple Soils to the Application of Biochar Combined with Chemical Fertilizer and Manure	LI Yue, WANG Zi-fang, JIA Li-juan, <i>et al.</i> (6377)
Effect of Continuous Cropping on the Physicochemical Properties, Microbial Activity, and Community Characteristics of the Rhizosphere Soil of <i>Codonopsis pilosula</i>	YANG Yang, LI Hai-liang, MA Kai-li, <i>et al.</i> (6387)
Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil	LUO Shan, HU Jin-sheng, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (6399)
Relationship Between Carbon Emissions and Economic Development of Industrial Parks Based on Decoupling Index	CHEN Si-yu, LIU Jing-ru, SUN Guang-ming (6412)
Characteristics of Municipal Solid Waste in Some Urban Agglomeration in the Past Five Years	WANG Xiao-bo, LIU An-qi, ZHONG Hui-qiong, <i>et al.</i> (6421)