

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物(PM _{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾琰杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾克宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe ⁰ /WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代肟在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流CO ₂ 及CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土N ₂ O排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011)	《环境科学》征稿简则 (3084)
信息 (3174, 3185, 3391)	

华北地区典型重工业城市夏季近地面 O_3 污染特征及敏感性

欧盛菊¹, 魏巍^{1*}, 王晓琦¹, 姚森², 周志博³, 关攀博¹, 段文娇¹, 姚诗音¹

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007; 3. 河北先河环保科技股份有限公司, 石家庄 050035)

摘要: 基于邯郸市2018年5~8月近地面 O_3 及其前体物(NO_x 和 VOCs)小时浓度数据, 结合温度、相对湿度和风向风速等气象资料, 分析邯郸市夏季 O_3 污染水平以及气象因子、前体物对其的影响; 采用 VOCs/ NO_x 比值法和基于 Model-3/CMAQ 模式系统的强力关闭法探究 O_3 生成敏感性, 并运用等效丙烯浓度法识别出 VOCs 关键活性组分. 结果表明: ①观测期间, 邯郸市 O_3 日最大 8 h 平均浓度(MDA8 O_3) 在 38.0~238.0 $\mu g \cdot m^{-3}$ 之间, 污染天(MDA8 $O_3 > 160 \mu g \cdot m^{-3}$) 占比高达 44.7%, 说明邯郸市夏季 O_3 污染较严重; ② O_3 与温度呈正相关、与相对湿度呈负相关, 且在污染天相关性更显著; 当温度高于 28℃、相对湿度低于 60% 时, 容易出现高浓度 O_3 现象, 说明高温、低湿有利于 O_3 生成, 也突出了本地光化学应对 O_3 的重要贡献; 污染天中, 风向为西南、东南、东和东北风, 且风速大于 2.25 $m \cdot s^{-1}$ 时, 邯郸市更容易出现高浓度 O_3 , 在风速低于 1.00 $m \cdot s^{-1}$ 时, 也出现高浓度 O_3 现象, 说明本地光化学生成和传输叠加是导致邯郸市高浓度 O_3 的重要原因; ③ O_3 与 NO_x 、VOCs 浓度在污染天反相关关系更显著, 突出了本地光化学应对 O_3 的重要贡献; 基于 Model-3/CMAQ 的模式研究显示, 邯郸市 O_3 生成受 VOCs 控制, 削减 VOCs 对降低 MDA8 O_3 有一定的积极作用, 同时存在单独减排 NO_x 的不利效应, 因此控制 VOCs, 并重点控制烯烃(尤其异戊二烯和反式-2-丁烯)和芳香烃(尤其间/对-二甲苯和甲苯)是降低邯郸市 MDA8 O_3 的有效途径.

关键词: 邯郸市; 臭氧; 气象因子; 前体物; Model-3/CMAQ; 敏感性

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3085-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912114

Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer

OU Sheng-ju¹, WEI Wei^{1*}, WANG Xiao-qi¹, YAO Sen², ZHOU Zhi-bo³, GUAN Pan-bo¹, DUAN Wen-jiao¹, YAO Shi-yin¹

(1. Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 3. Hebei Sailhero Environmental Protection High-tech Co., Ltd., Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: The pollution characteristics of surface ozone and its response to meteorological factors and precursors were studied based on monitoring and Model-3/CMAQ modeling from May to August 2018 in Handan City, China. The monitoring results showed that the maximum daily 8-hour average ozone concentration (MDA8 O_3) ranged from 38.0~238.0 $\mu g \cdot m^{-3}$, and the nonattainment for ozone reached 44.7% during the studied period, indicating the more severe photochemical pollution in summer in Handan City. The ozone concentration was positively correlated with temperature ($R = 0.74$ on nonattainment days and 0.42 on attainment days), but negatively correlated with relative humidity ($R = -0.63$ on nonattainment days and -0.58 on attainment days), demonstrating the role of photochemistry in the surface ozone of Handan City. Moreover, the highest ozone level occurred at wind speeds higher than 2.25 $m \cdot s^{-1}$ or lower than 1.00 $m \cdot s^{-1}$ during ozone nonattainment days, which indicated that regional transport and local accumulation can both cause serious ozone pollution in the city. Regarding the response of ozone to its precursors (VOCs and NO_x), model simulation results based on the brute force method showed the stronger positive sensitivity to VOCs, but a weak negative sensitivity to NO_x . Therefore, reduction of anthropogenic VOCs emissions is the key to improving ozone pollution in Handan City. We used the propylene-equivalent method to identify the importance of alkene and aromatic species for ozone pollution during ozone nonattainment days.

Key words: Handan City; ozone; meteorological factors; precursors; Model-3/CMAQ; sensitivity

近年来,随着城市化、工业化快速发展和机动车保有量迅速增加,我国大气环境呈现出煤烟型污染和光化学污染共存的区域性复合型污染,主要表现为城市和区域大气环境中细颗粒物($PM_{2.5}$)和臭氧(O_3)同时或交替出现污染,在经济发达地区尤为突出,如京津冀、长三角和珠三角^[1,2]. 我国近地面 O_3 污染问题日趋严重, O_3 浓度和超标天数比例均呈上

升趋势^[3], 2014~2018 年空气质量监测数据显示,

收稿日期: 2019-12-17; 修订日期: 2020-01-12

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0501, DQGG0509, DQGG020102); 国家重点研发计划项目(2018YFC0213206); 北京市科技计划项目(Z181100005418017)

作者简介: 欧盛菊(1991~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境规划管理与大气复合污染防治, E-mail: ousju91@163.com

* 通信作者, E-mail: weiwei@bjut.edu.cn

全国 338 个地级及以上城市的 O_3 日最大小时平均第 90 百分位浓度和超标天数分别由 2014 年的 $140.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 6.1% 升高至 2018 年的 $151.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 8.4%; 2018 年,京津冀及周边地区超标天数中,以 O_3 为首要污染物的天数占总超标天数的 46.0%^[4]. 近地面 O_3 作为二次污染物,主要由自然源和人类活动排放的氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)及一氧化碳(CO)等前体物在紫外光照射下,发生复杂的光化学反应生成^[5]. 相关研究表明,光化学反应是近地面 O_3 的主导来源,其贡献是平流层 O_3 输送通量的 7~15 倍^[6]. O_3 是继二氧化碳和甲烷之后的第三大温室气体,对大气的辐射收支有重要影响^[7,8]; 当近地面 O_3 超过一定浓度水平时,对人体健康、农作物产量、生态系统及气候变化造成严重危害^[9~12]. 此外,近地面高浓度 O_3 导致大气氧化性增强,促进二次细颗粒物生成,从而增加重污染天气发生的频率和强度^[13].

相关研究显示, O_3 污染问题十分复杂,高浓度污染事件通常是高强度的前体物排放、化学转化迁移及不利气象因子综合作用的结果^[14,15],其相比 $\text{PM}_{2.5}$ 控制更具挑战性. O_3 与辐射强度、温度、相对湿度及风速等存在较显著的相关性^[16,17],在强辐射、高温和低湿条件下,高浓度 O_3 污染事件更容易发生^[18,19]. O_3 生成与其前体物呈现出高度非线性关系,在光照条件下,大气中 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 反应,生成过氧自由基,其将一氧化氮(NO)氧化为二氧化氮(NO_2); NO_2 进一步光解生成 O_3 和 NO (关键反应为: $\text{RO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2^- > \text{HO}_2 + \text{NO}_2$, $\text{HO}_2 + \text{NO}^- > \text{OH} + \text{NO}_2$; $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{M}$), 大气中 NO_x 浓度较高时, O_3 生成受 VOCs 控制,反之受 NO_x 控制,不当的控制措施可能起反作用,因此,明确 O_3 生成敏感性对制定 O_3 污染控制对策有举足轻重的作用^[20~22]. 典型城市城区如北京^[23]、天津^[24]、珠三角^[25]和廊坊^[26]等均属于 VOCs 控制区. 我国对 O_3 污染特征等研究集中于较发达的大城市,对中小型城市的 O_3 污染研究不足.

河北省邯郸市属于典型重工业城市,位于河北

省南端,太行山东麓,西依太行山脉,东接华北平原,容易受均压场控制;城区集中了多家高能企业,煤耗高达千万吨. 据报道,2016 年邯郸市 VOCs、 NO_x 和 CO 排放量分别高达 20.0、18.3 和 373.5 万 t^[27]. 较高的前体物排放、不利的气象因子以及复杂的地形,导致邯郸市容易发生污染物聚集和累积. 近年来,邯郸市 O_3 问题日益凸显,空气质量监测数据显示,2014~2018 年邯郸市 O_3 超标天数分别为 23、12、34、78 和 93 d,且超标时段集中于 5~8 月; 2014~2018 年的 5~8 月, O_3 日最大 8 h 平均浓度(MDA8 O_3)第 90 百分位浓度分别为 177.0、151.0、176.0、228.5 和 234.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, O_3 浓度和超标天数整体呈上升趋势^[28], O_3 已成为继 $\text{PM}_{2.5}$ 之后影响邯郸市空气质量和社会发展的一个重要问题.

为探究邯郸市 O_3 污染特征,本研究利用 O_3 污染高发时段(5~8 月)的环境监测数据,分析近地面 O_3 浓度水平,探讨气象因子及前体物对 O_3 生成的影响;然后采用 VOCs/ NO_x 比值法和基于 Model-3/CMAQ 耦合模型的强力关闭法探究 O_3 生成敏感性,分析前体物排放变化对 O_3 的影响,以期邯郸市持续改善空气质量和 O_3 污染防控提供科技支撑.

1 材料与方法

1.1 数据收集

邯郸市 O_3 和 NO_2 小时浓度数据来源于邯郸市 4 个环境质量监测国控站点(表 1),观测时间为 2018 年 5~8 月,采用 24 h 连续在线观测模式,采集频率间隔为 1 h,同期气象数据(温度、相对湿度、风向风速)从邯郸市气象局自动采集(表 1).

VOCs 采样点设在矿院,观测时间为 2018 年 5 月 20 日至 6 月 16 日,采用 XHVOC6000 大气挥发性有机物在线分析仪(先河环保公司)——二级脱附的浓缩仪联机气相色谱/质谱仪(GC/MS)进行实时连续监测分析,采样频率为 1 h,检出精度为 10^{-9} ,最低检出限为 0.15×10^{-9} ,获得有效样本 495 个. 环境空气样品通过采样系统捕集后,进入二级浓缩采样系统,采用电子制冷方式,在低温条件下(最低达 -40°C),环境中的碳氢化合物被捕集;然后经聚

表 1 邯郸市监测点位信息

Table 1 Information of monitoring sites in Handan City

站点 ¹⁾	地理位置	功能区类型
环保局	114°30'46.44"E, 36°37'3.47"N	商业/居民混合区
丛台公园	114°29'47.40"E, 36°37'11.32"N	工业区
矿院	114°30'12.60"E, 36°34'39.36"N	居民/文教/交通混合区
东污水处理厂	114°32'33.36"E, 36°36'59.04"N	交通/居民混合区
气象局	114°30'43.78"E, 36°36'2.88"N	交通/居民混合区

1) 站点均属城区评价点,且站点高度 ≈ 20 m

焦管快速加热解析(聚焦管升温速率在 40 ~ 80 °C·s⁻¹之间),使化合物进入分析系统,经气相色谱柱(GC)分离后的化合物由 MS 检测器检测,整个过程均通过计算机控制完成.共检测出 79 种 VOCs 化合物,包括烷烃、烯烃、炔烃(仅乙炔)、卤代烃和芳香烃.为确保测量数据的准确性,定期进行多点校正;为保持系统的稳定性,自动添加替代物内标和样品加标.

1.2 基于空气质量模式的 O₃ 模拟

1.2.1 模式构建

本研究采用 Model-3/CMAQ 模式对邯郸市 2018 年 5 月 20 日至 6 月 16 日的 O₃ 小时浓度进行模拟,模拟区域设置为双层嵌套,中心经纬度为 37°29′8.04″N 和 114°30′E,外层网格(D1)分辨率为 9 km × 9 km,覆盖京津冀大部分区域,内层网格(D2)分辨率为 3 km × 3 km,覆盖整个邯郸市(图 1).其中气象模型采用 WRF3.5.1 版本,初始背景

边界条件采用美国国家环境预报中心(NCEP)发布的 1° × 1° FNL 全球分析资料,时间分辨率为 6 h;地形资料、土地利用数据来自美国 USGS 的全球地形和土地利用数据.本研究采用 CMAQ5.0.1 版本,物理参数方案及化学方案的选择见表 2. D1 排放清单信息见文献[29],D2 排放清单信息见文献[27].

表 2 模式参数设置		
Table 2 Configuration and settings of the modeling system		
参数	D1	D2
网格数	78 × 90	66 × 42
分辨率	9 km	3 km
地图投影	Lambert	Lambert
陆面过程方案	Noah	Noah
积云对流	Kain-Fritsch	Kain-Fritsch
边界层方案	YSU	YSU
长波辐射	RRTM	RRTM
短波辐射	Dudhia	Dudhia
气象化学机制	CB05	CB05
气溶胶化学机制	Aero6	Aero6

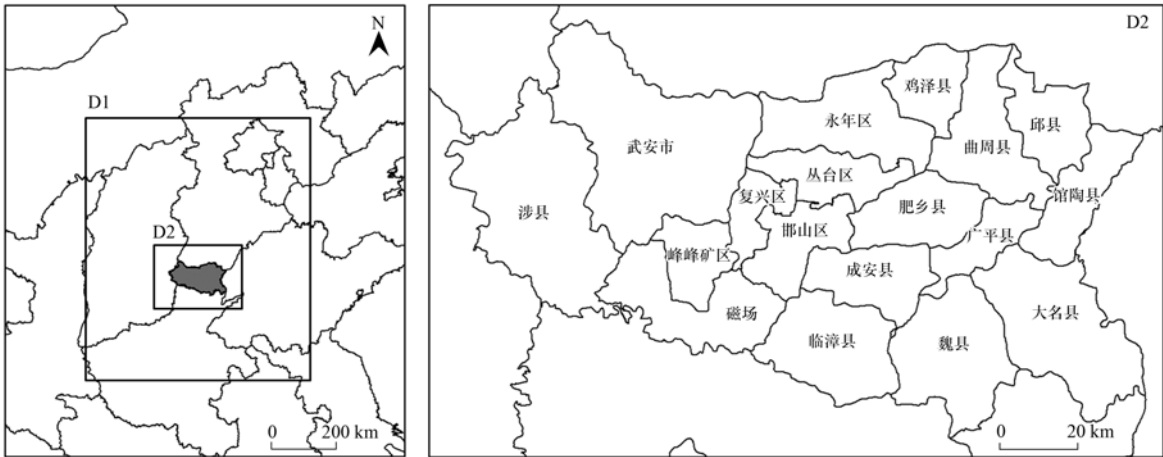


图 1 模式系统的双层嵌套区域

Fig. 1 Double-nested simulation domains of the model

1.2.2 O₃ 模拟效果评估

本研究采用标准化平均偏差(normalized mean bias, NMB)、标准化平均误差(normalized mean error, NME)和相关系数(correlation coefficient, *R*)对邯郸市 3 个监测点(环保局、东污水处理厂及矿院) O₃ 小时浓度模拟结果进行校验,结果显示各监测点 *R* 为 0.72 ~ 0.75, NMB 为 -29.3% ~ -33.1%, NME 为 33.2% ~ 34.8% (图 2),模拟效果满足模式模拟要求,可用于开展后续的敏感性研究^[30].

1.3 敏感性试验

本研究利用 VOCs/NO_x 比值法和强力关闭法对 O₃ 与前体物 VOCs、NO_x 敏感性关系进行评估.强力关闭法是通过设置不同的前体物减排情景,研究 MDA8 O₃ 的响应关系.基于对现实控制效率的考虑,排放情景设置为: NO_x 不变, VOCs 在 10% ~ 50%

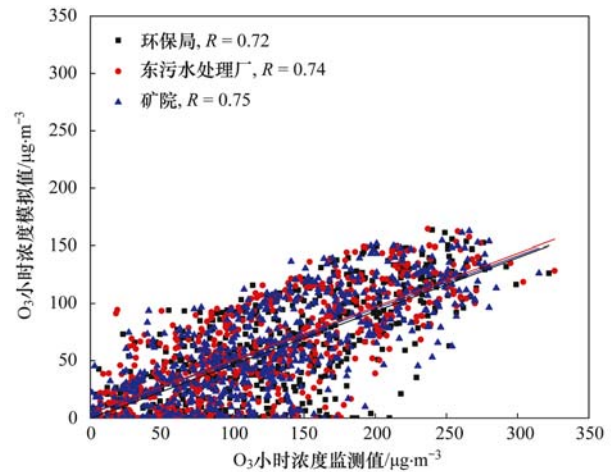


图 2 O₃ 小时浓度模拟值与监测值对比

Fig. 2 Contrast between the simulation and monitoring values of ozone hourly concentration

范围内以 10% 的梯度减排; VOCs 不变, NO_x 在 10%~50% 范围内以 10% 的梯度减排。

2 结果与讨论

2.1 O_3 污染水平

图 3 为观测期间邯郸市 MDA8 O_3 变化趋势。观测期间, MDA8 O_3 在 $38.0 \sim 238.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 均值 $(156.1 \pm 44.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 第 90 百分位浓度 $218.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 有 55 d 的 MDA8 O_3 超过国家二级标准 ($\text{MDA8 } \text{O}_3 = 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 超标率达 44.7%; 总体而言, 该城市 O_3 污染高于北京同期水平 (超标 44 d, 超标率 35.8%, MDA8 O_3 第 90 百分位浓度 $208.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[28]。图 4(a) 显示, O_3 小时浓度存在明显的日变化特征, 呈“单峰型”变化, 且每日峰值存在一定差异, 可能与气象的复杂多变以及前体物排放强度有关; 统计发现, O_3 小时浓度最低值出现在早晨 07:00 左右, 08:00~13:00 为快速增长时段, 增速在 $8.6 \sim 28.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ 之间, 较高浓度分布在 11:00~20:00, 峰值出现在 16:00 左右, 为 $(176.0 \pm 48.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 夜间浓度开始缓慢下降, 00:00~次日 07:00 的 O_3 始终处于低水平, 保持在 $49.3 \sim 94.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间。

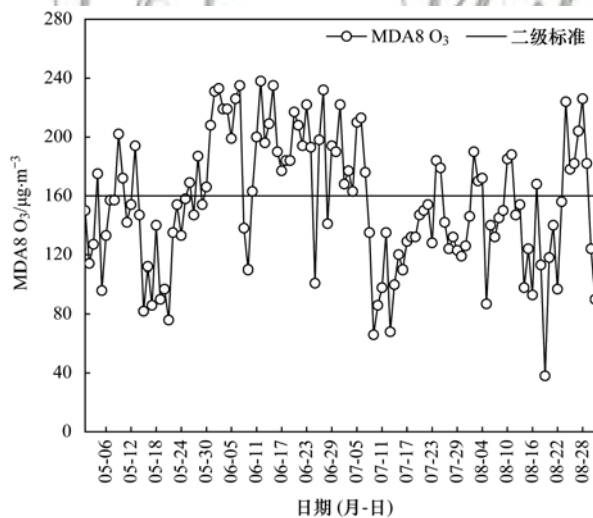


图 3 2018 年 5~8 月邯郸市 MDA8 O_3 变化

Fig. 3 Time series of the MDA8 O_3 in Handan City during the study period

2.2 气象因子对 O_3 的影响

温度是影响 O_3 生成的热力学因素之一。如图 4(b) 所示, 温度曲线符合一般规律, 呈“单峰型”变化, 最低温度出现在 06:00, 07:00~12:00 为温度快速升高阶段, 15:00 左右达到峰值, 为 $(30.5 \pm 4.4)^\circ\text{C}$ 。对比 O_3 -温度 2 条曲线发现 [图 4(a) 和 4(b)], O_3 小时浓度与温度变化趋势高度一致, 反映了本地光化学反应对 O_3 的重要贡献; 但 O_3 变化较

温度滞后 1~2 h, 与徐锐等^[31]的研究结果一致, 这种延迟是因为 O_3 属于累积变量, 不仅受光照强度影响, 还与前体物发生光化学反应需要一定时间有关, 在光照强度下降时, 温度也随之下降, 但 O_3 仍在累积, 因此其峰值存在滞后性^[32]。图 5(a) 为观测期间污染天 ($\text{MDA8 } \text{O}_3 > 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 下同) 和非污染天 ($\text{MDA8 } \text{O}_3 < 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 下同) 温度- O_3 小时浓度散点图, O_3 小时浓度与温度正相关, 且污染天相关性远高于非污染天, 相关系数分别为 0.74 和 0.42; 还发现, 当 O_3 小时浓度高于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 有 88.3% 时刻的温度高于 28°C (在 $28.1 \sim 40.0^\circ\text{C}$ 之间), 进一步表明高温有利于光化学反应发生, 因此, 加强高温时段前体物排放源管控力度, 对降低 O_3 浓度有一定作用。

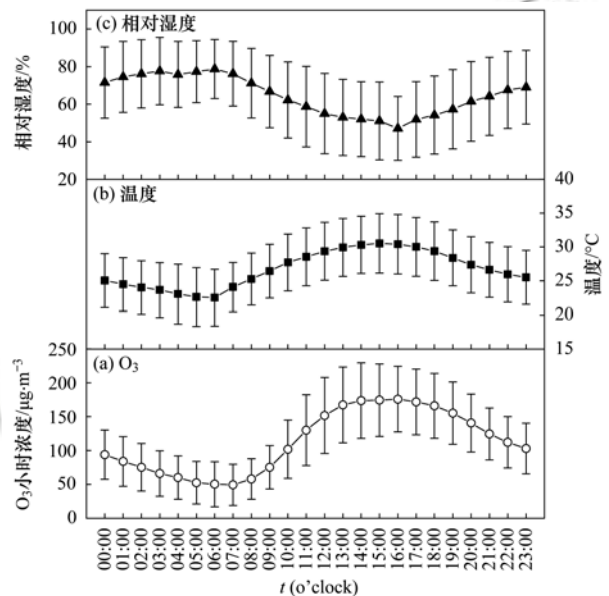


图 4 邯郸市 O_3 小时浓度、温度及相对湿度日变化

Fig. 4 Diurnal variation of the ozone hourly concentration, temperature, and relative humidity in Handan City

相对湿度也是影响 O_3 生成的热力学因素。如图 4(c) 所示, 相对湿度曲线呈“单谷型”, O_3 随相对湿度升高而降低, 日出后相对湿度迅速下降, 16:00 出现最低值 ($47.2\% \pm 17.0\%$); 随后迅速回升, 夜间相对湿度始终保持在 $61.5\% \sim 78.8\%$ 之间。有研究表明, 较高的相对湿度促进 O_3 分解, 且夜间无太阳辐射, 无法发生光化学反应, 因此夜间高湿可能是使 O_3 浓度处于较低水平的原因之一^[31]; 统计发现, 当相对湿度高于 60% 时, O_3 均处于较低水平, 说明较高的相对湿度不利于 O_3 生成, 同时表明 O_3 在相对湿度 60% 左右存在光化学反应强度临界值, 这与安俊琳等^[33]对北京的研究结果一致。主要原因如下: 由于水汽充足, 出现云的可能性较大, 消光效应衰减到达近地面的紫外辐射, 使光化学反应减弱; 高湿

促进 O_3 的干沉降,从而达到清除 O_3 的目的;同时,高湿条件下,水汽中的 $\cdot\text{OH}$ 和 HO_2 等自由基能快速将 O_3 分解为氧气,从而使 O_3 浓度降低^[34]. 图 5(b) 为相对湿度- O_3 小时浓度散点图, O_3 小时浓度与相对湿度呈负相关,且污染天 ($R = -0.63$) 相关性较

非污染天 ($R = -0.58$) 显著;当 O_3 小时浓度高于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,有 97.8% 时刻的相对湿度低于 60%;还发现,污染天中 O_3 对相对湿度的敏感性明显低于温度,可能与温度越高、太阳辐射越强,导致二次光化学反应越强,二次生成的 O_3 浓度越高有关^[35].

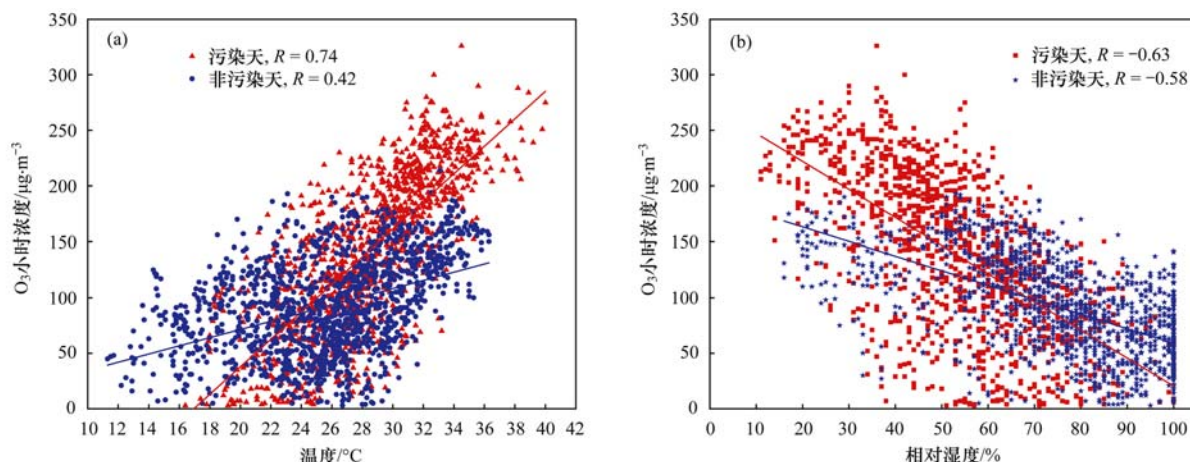


图 5 邯郸市污染天与非污染天温度、相对湿度与 O_3 小时浓度相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis of ozone hourly concentration, temperature, and relative humidity in Handan City

风是影响近地面 O_3 浓度的动力学因子,不仅对 O_3 有扩散稀释作用,在一定程度上还反映大气边界层湍流强度,对 O_3 具有湍流输送作用^[35]. 为进一步探究邯郸市高浓度 O_3 成因,以下选取午后 O_3 小时浓度高值时段 (12:00 ~ 18:00, 该时段光照较强且平均温度高于 28°C) 分析 O_3 与风的关系. 污染天 [图 6(a)], 在西南、东南、东和东北这 4 个方向气流控制下,且风速大于 $2.25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,容易出现大于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高值;还发现,在风速约为 $4.50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,东南风向出现 O_3 小时浓度高于 $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的情况,一方面可能该方向上的气流将 O_3 及其前体物输送到下风向,使下风向 O_3 浓度升高,另一方面较高风速抬高了大气边界层高度,使垂直动量传输增强,对流层顶高浓度向近地面传输,抬升了地面 O_3 浓度^[36];风速小于 $1.00 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,各风向也出现了大于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高值,可能是由本地光化学生成

导致. 非污染天 [图 6(b)], O_3 高浓度 (小时浓度大于 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 多伴随 $4.00 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上偏南风 and 偏北风,最高风速达 $7.20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,此时 O_3 小时浓度为 $175.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 上述分析推测出邯郸市高浓度 O_3 是本地光化学生成和传输叠加导致.

2.3 前体物对 O_3 的影响

大气环境中的 NO_2 主要来源于机动车尾气^[37]和工业排放^[38],同时作为 O_3 前体物,其可经过光化学反应生成 O_3 ,也可由 O_3 分解得到^[39]. 图 7 为邯郸市 2018 年 5 月 20 日至 6 月 16 日 O_3 与前体物日变化情况. O_3 与前体物呈相反变化趋势,污染天反相关关系更明显,夜间 NO 对 O_3 明显的“滴定效应”^[36],导致夜间至次日早晨 O_3 浓度处于低值状态;日出后, O_3 浓度迅速升高,这是由于前夜 NO_2 浓度较高,光解导致上午 O_3 浓度上升较快,而且早

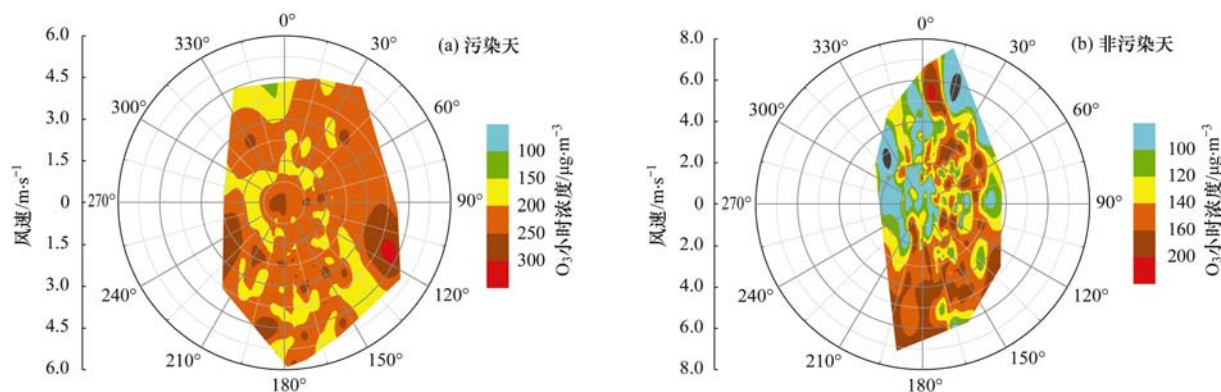


图 6 邯郸市污染天和非污染天午后 O_3 小时浓度风玫瑰图

Fig. 6 Wind dependency map of the ozone hourly concentration in Handan City

高峰机动车 NO 排放对 O_3 的“滴定效应”不明显。

城市大气环境中的 VOCs 主要来自油气挥发、机动车排放、溶剂使用及工业排放等^[40]。观测期间(图 7),夜间 VOCs 质量浓度高于白天,虽然夜间人为源 VOCs 排放减少,但夜间温度低,易出现逆温现象,使污染物不易扩散^[41],且 VOCs 与大气中自由基的反应减弱,造成污染物累积;日出后,随太阳辐射增强以及大气边界层抬升,污染物被稀释,VOCs 通过光化学反应被消耗。各组分中,芳香烃被消耗最快,污染天时,白天浓度最低值仅占夜间浓度最高值的 17.3% 左右,而在非污染天芳香烃消耗速率有所

下降,说明污染天光化学反应强于非污染天;观测期间卤代烃较稳定,在白天和夜间浓度变化相对较小;异戊二烯主要来自植被排放,与光照有关,植物在强光照下更容易排放异戊二烯,在 13:00 达到最大值,且污染天浓度远高于非污染天。对比还发现,随着光化学反应进行,前体物先于 O_3 达到极值点, O_3 峰值比前体物谷值滞后 1~2 h,这与 O_3 发生光化学反应需要一定时间有关;还发现,非污染天极值点均比污染天滞后,这可能是由于污染天时伴随的强辐射、高温、低湿等条件均会加快 O_3 生成,致使前体物的消耗进程也加快。

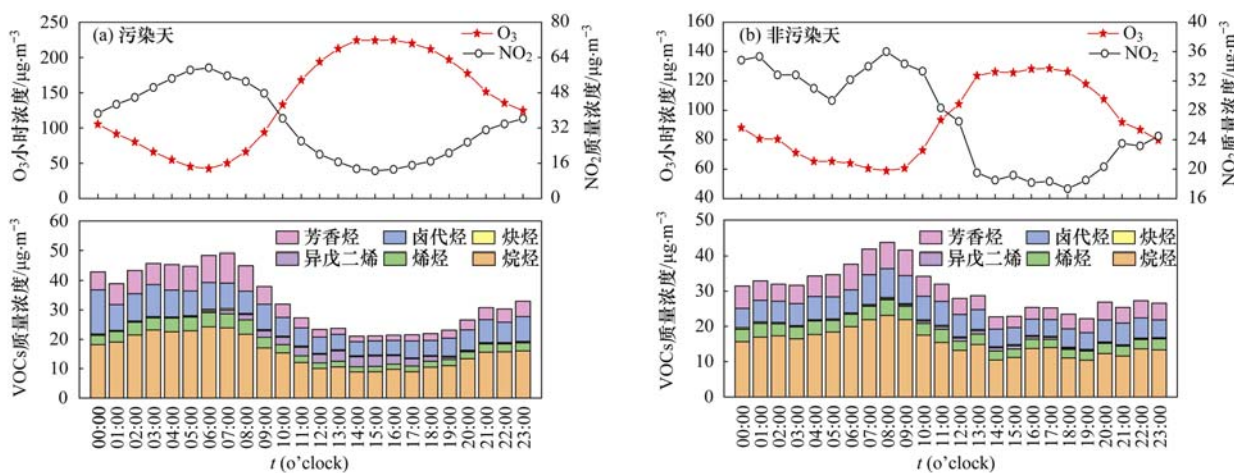


图 7 邯郸市污染天和非污染天 O_3 小时浓度及其前体物质量浓度日变化

Fig. 7 Diurnal variation of the ozone hourly concentration, NO_2 , and VOCs concentrations in Handan City

O_3 前体物发生光化学反应产生的日最大值与前体物 VOCs/ NO_x 初始浓度的比值关系密切^[26]。VOCs 与 NO_x 比值可用来判断 O_3 生成是受 VOCs 控制还是 NO_x 控制,是一种定性分析大气 O_3 生成机制的方法:光化学生成 O_3 反应始于 $\cdot OH$ 与 VOCs 反应,此过程中 NO_x 和 VOCs 争夺 $\cdot OH$,在一个特定的 VOCs/ NO_x 比值下, $\cdot OH$ 与 VOCs 和 NO_x 的反应速率相等,此时产生的 O_3 浓度最高;低于该比值时, $\cdot OH$ 和 NO_x 反应占主导地位, O_3 生成对 VOCs 敏感,反之对 NO_x 敏感^[18]。中纬度地区的相关研究表明,VOCs/ NO_x 比值临界值一般为 5.5^[18] 或 8.0^[26]。本研究中,污染物数据来源于国控站点,而国控站点仅监测 NO_x 中的 NO_2 ,因此 VOCs/ NO_x 中的 NO_x 不包括 NO ,从而使 VOCs/ NO_x 比值较实际值偏高。图 8 对邯郸市观测期间 VOCs 和 NO_x 初始体积分数(06:00)实测结果进行分析,结果显示,观测期间,VOCs/ NO_x 比值在 0.44~1.63 之间,均值为 0.91 ± 0.37 ,小于 5.5,表明邯郸市 $\cdot OH$ 和 NO_x 反应占主导地位, O_3 生成对 VOCs 敏感。

2.4 光化学生成 O_3 的敏感性分析

为探究前体物排放对光化学生成 O_3 的影响,

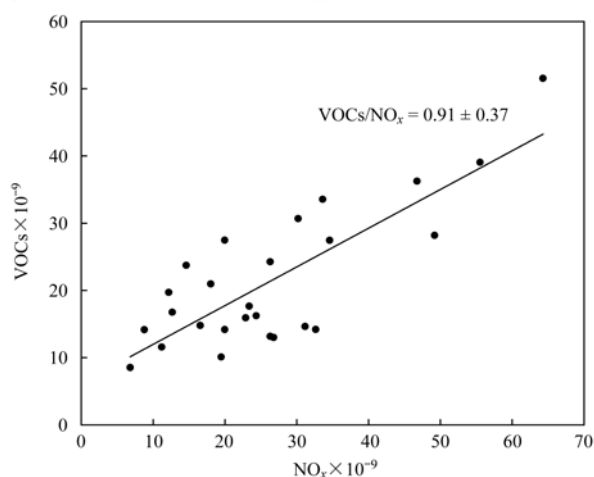


图 8 邯郸市 VOCs 与 NO_x 初始体积分数关系

Fig. 8 Correlation of VOCs and NO_x in Handan City

采用强力关闭法分析了不同减排情景下 MDA8 O_3 的变化。保持 NO_x 排放量不变而削减 VOCs 排放量时,MDA8 O_3 表现为下降趋势,并且降幅随 VOCs 减排程度的增大而增大;观测期间,VOCs 减排 10%、20%、30%、40% 和 50% 时,MDA8 O_3 最高降幅分别为 4.8% ($5.9 \mu g \cdot m^{-3}$)、9.8% ($11.9 \mu g \cdot m^{-3}$)、12.4% ($13.1 \mu g \cdot m^{-3}$)、15.7% (15.7

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 18.5% ($18.1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [图 9(a)]. 保持 VOCs 排放量不变而削减 NO_x 排放量时, MDA8 O_3 整体呈上升趋势, NO_x 减排 10%、20%、30%、40% 和 50% 时, MDA8 O_3 平均涨幅分别为 3.8% ($3.1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、4.4% ($2.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、4.0% ($2.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、2.4% ($1.2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、2.5% ($1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [图 9(b)], 大部分网格点 MDA8 O_3 出现不降反升现象, 表明该地区为“ NO_x 滴定区”, 由于人口活动密集、机动车排放大、工业较发达, 不断排放的 NO 与 O_3 反应转化为 NO_2 , 从而消耗掉 O_3 ,

并且 VOCs/ NO_x 比值较小(图 8), $\cdot\text{OH}$ 和 NO_x 的反应占主导地位, $\cdot\text{OH}$ 不断被消耗, O_3 光化学生成及累积过程也因此受到阻碍; 而 VOCs 能与 NO_x 竞争自由基^[20], 因此削减 VOCs 会增强自由基被 NO_x 反应清除的过程, 可有效降低 MDA8 O_3 , 但单独削减 NO_x 可能会起到相反效果. 上述研究表明, 在一定的排放扰动范围内, 邯郸市削减 VOCs 对降低 MDA8 O_3 有一定的积极作用, 同时存在单独减排 NO_x 的不利效应, 因此控制 VOCs, 可有效降低邯郸市 MDA8 O_3 .

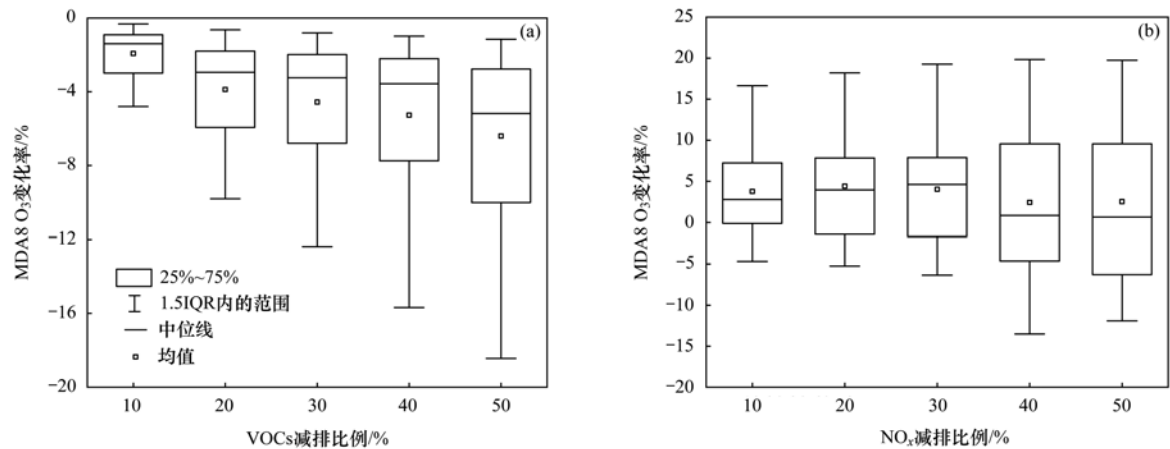


图 9 不同减排情景引起的 MDA8 O₃ 变化
Fig. 9 Changes in MDA8 O₃ for different reductions of VOCs and NO_x in Handan City

VOCs 对 O_3 的生成贡献需综合考虑 VOCs 的实际浓度和光化学反应活性. 为明确 VOCs 重点控制对象, 需进一步识别出对 O_3 生成贡献大的物种. VOCs 的等效丙烯浓度 (propylene-equivalent concentration, PEC) 可合理地体现 VOCs 参与光化学反应的能力^[21]. 等效丙烯浓度的计算公式如下:

$$c_{j,\text{PE}} = c_{j,\text{e}} \times \frac{K_{j,\cdot\text{OH}}}{K_{\text{P},\cdot\text{OH}}}$$

式中, $c_{j,\text{PE}}$ 为 VOCs 组分 j 的等效丙烯浓度, $c_{j,\text{e}}$ 为 VOCs 组分 j 观测浓度, $K_{j,\cdot\text{OH}}$ 和 $K_{\text{P},\cdot\text{OH}}$ 分别为 VOCs 组分 j 和丙烯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数^[20]. 图 10 为观测期间邯郸市 VOCs 的等效丙烯浓度日变化规律. 污染天和非污染天中, 白天 VOCs 的等效丙烯浓度均表现为上午高于下午, 说明随着光化学反应过程的发展, VOCs 逐渐被消耗, 其活性随之降低. 还发现, 异戊二烯在 13:00 达到最大值, 且污染天活性远高于非污

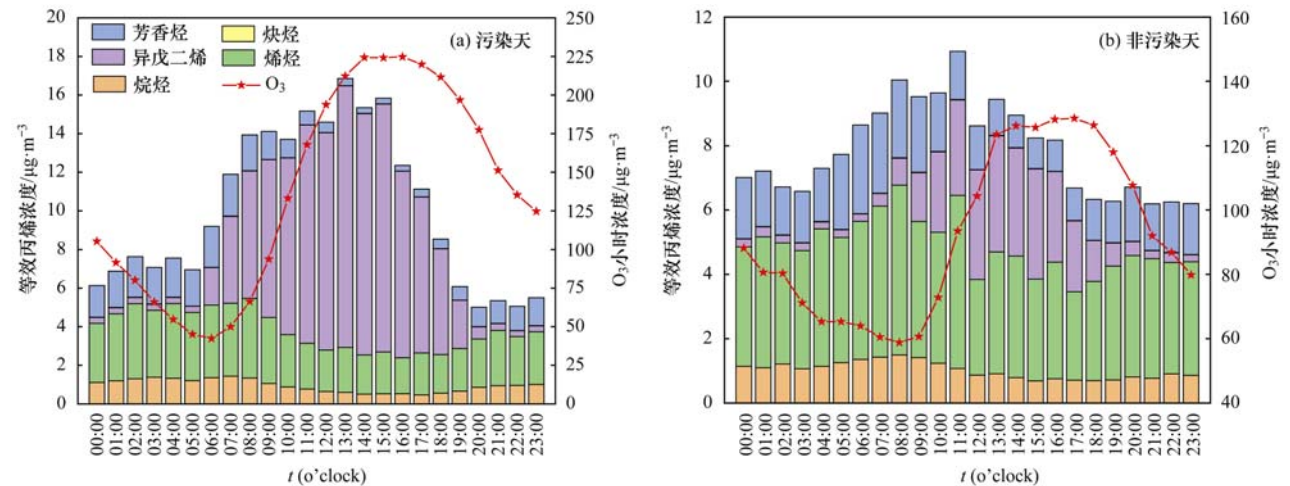


图 10 邯郸市污染天与非污染天 VOCs 等效丙烯浓度日变化
Fig. 10 Diurnal variation of the ozone hourly concentration and PEC in Handan City

染天; 烯烃和芳香烃在污染天的活性低于非污染天. 图 11 为观测期间不同 VOCs 物种对 O_3 生成的贡献率. 邯郸市 VOCs 物种活性大小为异戊二烯/烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃, 与王雨等^[42] 的研究结果相似. 污染天异戊二烯活性为 50.0%, 远高于非污染天的

16.9%; 污染天烯烃和芳香烃活性分别为 28.5% 和 12.0%, 低于非污染天的 49.1% 和 20.9%; 而烷烃与炔烃的活性在污染天和非污染天的差异相对较小. 上述表明, 邯郸市 VOCs 排放中, 重点控制烯烃和芳香烃, 是控制光化学生成 O_3 的有效途径.

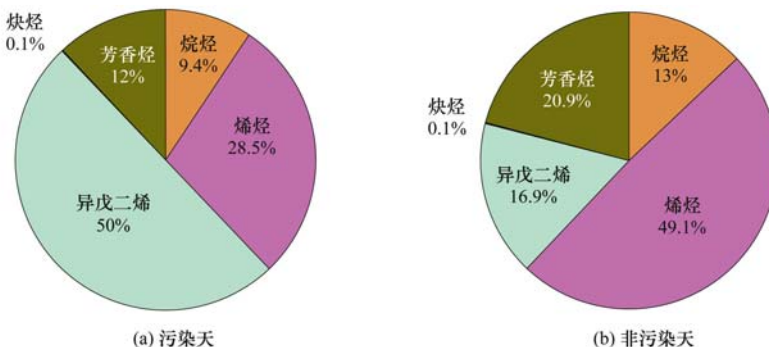


图 11 邯郸市污染天与非污染天 VOCs 的 O_3 生成贡献率

Fig. 11 Contribution rates of ozone formation of VOCs in Handan City

进一步分析污染天和非污染天的活性组分贡献 (图 12) 发现, 污染天中, 活性前 10 位组分对 O_3 生成贡献率之和为 89.3%, 仅异戊二烯对 O_3 生成贡献率就高达 50.0%, 说明异戊二烯对 O_3 生成贡献占主导地位, 此外, 对 O_3 生成贡献较大的组分依次为反式-2-丁烯 (9.3%)、间/对-二甲苯 (5.6%)、反式-2-戊烯 (5.1%)、丙烯 (4.0%)、乙烯 (3.9%)、甲苯 (3.3%)、

顺式-2-戊烯 (3.2%)、顺式-2-丁烯 (2.9%) 和丙烷 (1.8%)。在非污染天, 活性前 10 位组分对 O_3 生成贡献率之和为 84.4%, 其中活性较高的组分为异戊二烯 (16.9%)、反式-2-丁烯 (16.3%)、反式-2-戊烯 (13.3%)、间/对-二甲苯 (11.5%) 和顺式-2-戊烯 (8.1%); 其次为丙烯、甲苯、乙烯、顺式-2-丁烯和丙烷, 对 O_3 生成贡献率在 2.2%~4.6% 之间.

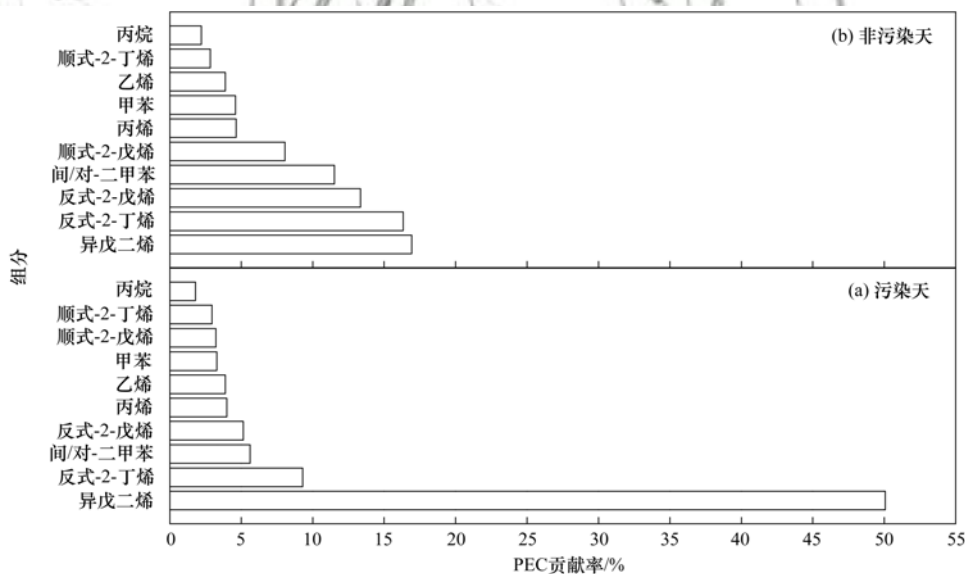


图 12 邯郸市污染天与非污染天等效丙烯浓度前 10 位 VOCs 组分

Fig. 12 PEC of top 10 VOCs species in Handan City

3 结论

(1) 2018 年 5 ~ 8 月, 邯郸市 MDA8 O_3 均值 (156.1 ± 44.1) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超标率 44.7%, O_3 污染高于北京同期水平; O_3 日变化呈“单峰型”, 08:00 ~ 13:00 为快速升高阶段, 增速在 8.6 ~ 28.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ 之间, 11:00 ~ 20:00 为高值时段, 峰值

出现在 16:00 左右, 为 (176.0 ± 48.3) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

(2) 邯郸市 O_3 与温度的变化趋势高度一致, 污染天 ($R = 0.74$) 相关性明显高于非污染天 ($R = 0.42$), 当 O_3 小时浓度高于 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 有超过 88% 时刻的温度高于 28℃, 突出了本地光化学反应对 O_3 的贡献; O_3 与相对湿度呈负相关, 当 O_3 小时浓度高于 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 有 97.8% 时刻的相对湿度

低于 60%, 说明高湿不利于 O₃ 生成, 同时表明 O₃ 在相对湿度 60% 左右存在光化学反应强度临界值。

(3) 污染天, 风向为西南、东南、东和东北风, 且风速大于 2.25 m·s⁻¹ 时, 邯郸市更容易出现高浓度 O₃; 在风速低于 2.25 m·s⁻¹ 时, 各风向也出现高浓度 O₃ 现象。非污染天时, O₃ 高浓度多伴随 4.00 m·s⁻¹ 以上的偏南风 and 偏北风。邯郸市高浓度 O₃ 很大可能是本地光化学生成和传输叠加导致。

(4) O₃ 与 NO_x、VOCs 浓度日变化趋势相反, 在污染天反相关关系更显著; VOCs/NO_x 初始体积分数比值较低 (0.44 ~ 1.63), 说明·OH 和 NO_x 反应占主导地位, O₃ 生成对 VOCs 敏感。

(5) 邯郸市 O₃ 生成由 VOCs 控制, 削减 VOCs 对降低 MDA8 O₃ 有一定的积极作用, 同时存在单独减排 NO_x 的不利效应, 因此控制 VOCs, 并重点控制烯烃 (尤其异戊二烯和反式-2-丁烯) 和芳香烃 (尤其间/对-二甲苯和甲苯) 可有效降低邯郸市 MDA8 O₃。

参考文献:

- [1] Hu J L, Wang Y G, Ying Q, *et al.* Spatial and temporal variability of PM_{2.5} and PM₁₀ over the North China Plain and the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **95**: 598-609.
- [2] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析 [J]. *科学通报*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
Jiang M Q, Lu K D, Su R, *et al.* Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, **63**(12): 1130-1141.
- [3] Han Y, Huang X F, Wang C, *et al.* Characterizing oxygenated volatile organic compounds and their sources in rural atmospheres in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **81**: 148-155.
- [4] 2018 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/201905/P020190619587632630618.pdf>, 2019-11-12.
- [5] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜势的相关性分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 443-451.
Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al.* Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 443-451.
- [6] Young P J, Archibald A T, Bowman K W, *et al.* Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(4): 2063-2090.
- [7] Sitch S, Cox P M, Collins W J, *et al.* Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink [J]. *Nature*, 2007, **448**(7155): 791-794.
- [8] Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(21): 3431-3442.
- [9] Zhang J Y, Chen Q, Wang Q Q, *et al.* The acute health effects of ozone and PM_{2.5} on daily cardiovascular disease mortality: a multi-center time series study in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **174**: 218-223.
- [10] Sicard P, Anav A, De Marco A, *et al.* Projected global ground-level ozone impacts on vegetation under different emission and climate scenarios [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(19): 12177-12196.
- [11] Proietti C, Anav A, De Marco A, *et al.* A multi-sites analysis on the ozone effects on gross primary production of European forests [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **556**: 1-11.
- [12] Lombardozzi D, Levis S, Bonan G, *et al.* The influence of chronic ozone exposure on global carbon and water cycles [J]. *Journal of Climate*, 2015, **28**(1): 292-305.
- [13] Wang P F, Guo H, Hu J L, *et al.* Responses of PM_{2.5} and O₃ concentrations to changes of meteorology and emissions in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 297-306.
- [14] An J L, Zou J N, Wang J X, *et al.* Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(24): 19607-19617.
- [15] Camalier L, Cox W, Dolwick P. The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(33): 7127-7137.
- [16] 温彦平. 太原市近地面臭氧浓度变化规律及其与气象要素的关系 [J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(11): 5545-5554.
Wen Y P. Temporal variations of surface ozone and its relations with meteorological parameters in Taiyuan City [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(11): 5545-5554.
- [17] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O₃ 分析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1634-1644.
Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Analysis of peroxyacetyl nitrate and ozone during a typical photochemical pollution process at the Panyu atmospheric composition station [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1634-1644.
- [18] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [19] 程麟钧, 王帅, 宫正宇, 等. 京津冀区域臭氧污染趋势及时空分布特征 [J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(1): 14-21.
Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, *et al.* Pollution trends of ozone and its characteristics of temporal and spatial distribution in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(1): 14-21.
- [20] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [21] 伏志强, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市夏季大气臭氧生成对前体物的敏感性分析 [J]. *环境化学*, 2019, **38**(3): 531-538.
Fu Z Q, Dai C H, Wang Z W, *et al.* Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation to its precursors in summer of Changsha [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(3): 531-538.
- [22] 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.
- [23] 聂滕, 李璇, 王雪松, 等. 北京市夏季臭氧前体物控制区的分布特征 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2014, **50**(3): 557-564.

- Nie T, Li X, Wang X S, *et al.* Characteristics of the spatial distributions of ozone-precursor sensitivity regimes in summer over Beijing [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, **50**(3): 557-564.
- [24] 张敏, 崔振雷, 韩素芹, 等. NCAR MM 模式对天津市夏季大气臭氧敏感性分析[J]. *气象与环境学报*, 2015, **31**(5): 71-78.
- Zhang M, Cui Z L, Han S Q, *et al.* Sensitivity analysis of summer ozone by NCAR MM in Tianjin [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2015, **31**(5): 71-78.
- [25] 叶绿萌, 樊少芬, 常鸣, 等. 珠三角地区秋季臭氧生成敏感性时空变化模拟研究[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2016, **52**(6): 977-988.
- Ye L M, Fan S F, Chang M, *et al.* Spatial and temporal distribution of ozone sensitive district in Pearl River Delta region during autumn [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2016, **52**(6): 977-988.
- [26] 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 等. 廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4100-4107.
- Li L, Zhao Y M, Wang X G, *et al.* Influence factors and sensitivity of ozone formation in Langfang in the summer [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4100-4107.
- [27] 李亚林, 郭秀锐, 程水源, 等. 邯郸市大气污染源排放清单建立及总量校验[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(1): 1-8.
- Li Y L, Guo X R, Cheng S Y, *et al.* Establishment and verification of air pollution source emission inventory in Handan City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(1): 1-8.
- [28] 2020年02月空气质量指数日历史数据[EB/OL]. <https://www.aqistudy.cn/historydata/daydata.php?city>, 2019-11-12.
- [29] Multi-resolution emission inventory for China[Z/OL]. <http://www.meicmodel.org/>.
- [30] Government U S. Guidance on the use of models and other analyses for demonstrating attainment of air quality goals for ozone, PM_{2.5}, and regional haze[M]. NC: Research Triangle Park, 2013.
- [31] 徐锐, 刘志红, 何沐全, 等. 成都市夏季近地面臭氧污染气象特征[J]. *中国环境监测*, 2018, **34**(5): 36-45.
- Xu K, Liu Z H, He M Q, *et al.* Meteorological characteristics of O₃ pollution near the ground in summer of Chengdu [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, **34**(5): 36-45.
- [32] 姚青, 孙玫玲, 蔡子颖, 等. 2009年天津城区地面O₃和NO_x的季节变化与相关性分析[J]. *环境化学*, 2011, **30**(9): 1650-1656.
- Yao Q, Sun M L, Cai Z Y, *et al.* Seasonal variation and analysis of the relationship between NO, NO₂ and O₃ concentrations in Tianjin in 2009 [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(9): 1650-1656.
- [33] 安俊琳, 王跃思, 孙扬. 气象因素对北京臭氧的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(3): 944-951.
- An J L, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Assessment of ozone variations and meteorological effects in Beijing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, **18**(3): 944-951.
- [34] 张莉, 王冠, 陈震, 等. 唐山O₃浓度时空变化特征及气象影响分析研究[J]. *环境科学与管理*, 2019, **44**(7): 25-30.
- Zhang L, Wang G, Chen Z, *et al.* Temporal and spatial variation characteristics and meteorological impact analysis of O₃ concentration in Tangshan [J]. *Environmental Science and Management*, 2019, **44**(7): 25-30.
- [35] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2041-2051.
- Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, *et al.* Characteristics of ozone over standard and its relationships with meteorological conditions in Beijing City in 2014 [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2041-2051.
- [36] 姚青, 马志强, 林伟立, 等. 天津夏季边界层低层大气中PAN和O₃的输送特征分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 67-75.
- Yao Q, Ma Z Q, Lin W L, *et al.* Transport characteristics of PAN and O₃ in the lower atmosphere of the boundary layer in Tianjin in summer [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 67-75.
- [37] 李欣悦, 张凯山. 成都市气态污染物NO₂、SO₂与大气颗粒物相关性分析[J]. *环境工程*, 2019, **37**(6): 111-116.
- Li X Y, Zhang K S. Analysis on relationships of gaseous pollutants NO₂ and SO₂ with atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(6): 111-116.
- [38] 周子航, 邓也, 谭钦文, 等. 四川省人为源大气污染物排放清单及特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5344-5358.
- Zhou Z H, Deng Y, Tan Q W, *et al.* Emission inventory and characteristics of anthropogenic air pollutant sources in the Sichuan province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5344-5358.
- [39] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(40): 407-420.
- Lu K D, Zhang Y H, Su H, *et al.* Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time [J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2010, **40**(40): 407-420.
- [40] 张翼翔, 尹莎莎, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- [41] 杨晓旻, 施双双, 张晨, 等. 南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 620-629.
- Yang X M, Shi S S, Zhang C, *et al.* Temporal evolution and main influencing factors of black carbon aerosol in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 620-629.
- [42] 王雨, 王丽涛, 杨光, 等. 邯郸市秋季大气挥发性有机物污染特征[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(7): 1134-1142.
- Wang Y, Wang L T, Yang G, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds in autumn in Handan City, China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(7): 1134-1142.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)