

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2021年1月

第42卷 第1期

Vol.42 No.1



目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)

基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)

中原城市群典型城市秋冬季大气 PM_{2.5} 污染特征及溯源 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)

沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)

保定地区 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 高璟璇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐逸, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)

柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)

天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)

2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李浩, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)

2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)

大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)

叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 张冰, 张芊芊, 应光国 (127)

松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)

河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)

无锡-常州地下水水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)

清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹滢 (184)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化 陈昭宇, 李思悦 (195)

不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)

基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)

分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)

丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)

太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)

石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王盛燕, 王子芳 (251)

前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)

填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)

FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)

硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)

某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)

不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)

天然富硒土地划定的富硒阈值 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)

融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴俊杰, 刘楚藩 (343)

南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)

闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)

干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)

三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宇, 周航, 廖柏寒 (378)

风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)

不同施肥措施对水稻土壤微生物抗性的影响 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)

氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)

黄土陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)

生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)

植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 张瑞海, 宋振, 付卫东, 鄂玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)

黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)

等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)

秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)

生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)

氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)

微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)

无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)

基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

2006 ~ 2019 年珠三角地区臭氧污染趋势

赵伟¹, 高博¹, 卢清¹, 钟志强¹, 梁小明¹, 刘明¹, 马社霞¹, 孙家仁¹, 陈来国¹, 范绍佳²

(1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护城市生态环境模拟与保护重点实验室, 广州 510535; 2. 中山大学大气科学学院, 广州 510275)

摘要: 研究基于 2006 ~ 2019 年粤港澳珠江三角洲区域空气监测网络数据, 利用 Mann-Kendall 检验法和 Sen 斜率法等统计方法计算了珠三角不同区域臭氧年际变化情况, 并分析了变化的原因。结果表明: ① 2006 ~ 2019 年珠三角平均臭氧浓度上升趋势显著 ($P < 0.05$), 平均增长速率为 $0.80 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 。2016 年之后, 臭氧平均增长速率为 $2.08 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$, 臭氧浓度增速加快。② 珠三角臭氧浓度变化趋势有明显的空间差异和季节差异。中部地区臭氧年均浓度增加趋势显著, 外围区域臭氧增加趋势不显著; 臭氧增加趋势主要集中在夏季, 其他季节变化趋势不显著。③ 珠三角臭氧变化趋势是由前体物和气象条件共同造成的, 特别与 NO_x 的浓度变化密切相关。2006 ~ 2019 年珠三角中部区域 NO_2 浓度明显下降, 滴定效应减弱导致臭氧浓度增加; 边缘地区 NO_2 浓度变化较小, 臭氧浓度未发生明显的改变。④ 随着前体物浓度的变化, 珠三角臭氧生成敏感区的特征正在发生改变, VOCs 控制区面积不断减少, 协同控制区和 NO_x 控制区面积逐渐增加, 区域臭氧污染防治需要加强对前体物的协同控制。

关键词: 臭氧污染; 珠三角; 趋势变化; 臭氧生成敏感性; 气象条件

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0097-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005249

Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019

ZHAO Wei¹, GAO Bo¹, LU Qing¹, ZHONG Zhi-qiang¹, LIANG Xiao-ming¹, LIU Ming¹, MA She-xia¹, SUN Jia-ren¹, CHEN Lai-guo¹, FAN Shao-jia²

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ecological Environment Simulation and Protection, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 2. School of Atmospheric Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on the monitoring data of the Guangdong-Hong Kong-Macao Pearl River Delta Regional (PRD) Air Quality Monitoring Network from 2006 to 2019, the ozone trend in RRD was analyzed using the Mann-Kendall test method, Sen's slope method, and the Pettitt change point test. The results show that: ① the average ozone concentration in the PRD has increased significantly from 2006 to 2019 ($P < 0.05$), with an average growth rate of $0.80 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$. After 2016, the rate of ozone increase has accelerated. ② The average annual ozone concentration in the central PRD increased significantly, while in the peripheral areas of the PRD, this is not obvious. Ozone increases significantly in summer but not in other seasons. ③ From 2006 to 2019, the concentration of NO_2 in the central PRD decreased remarkably, so the titration effect weakened and resulted in an increase in the ozone concentration. The concentration of NO_2 in the marginal areas of the PRD has little change, so the ozone concentration in these areas has little change. ④ With the changes of VOCs and NO_2 concentrations, the chemical sensitivity of O_3 production in the PRD is changing. The VOC-limited regimes are continuously decreasing, and the mixed NO_x -VOC-limited regimes and NO_x -limited regimes are increasing. In order to deal with regional ozone pollution, the cooperative control of VOCs and NO_x needs to strengthen.

Key words: ozone pollution; Pearl River Delta (PRD); trend; ozone production sensitivity; weather conditions

近年来, 中国许多城市臭氧污染加剧, 臭氧已成为影响城市空气质量最主要的大气污染物之一。监测数据显示, 2019 年全国 337 个地级及以上城市臭氧浓度同比上升 6.5%, 以臭氧为首要污染物的超标天数占总超标天数的 41.8%^[1]。相关研究同样揭示了中国臭氧污染加剧的现象, 例如 2003 ~ 2015 年华北地区上甸子站臭氧浓度年增加速度为 $(1.13 \pm 0.01) \cdot 10^{-9} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[2]; 1994 ~ 2013 年瓦里关监测站地面臭氧浓度也呈现出明显的上升趋势, 白天和夜间的臭氧年增长速度分别为 $(0.24 \pm 0.16) \cdot 10^{-9} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $(0.28 \pm 0.17) \cdot 10^{-9} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[3]; 2006 ~ 2015 年上海臭氧浓度明显上升, 臭氧浓度增加速率 ($\times 10^{-9} \cdot \text{a}^{-1}$) 在 0.808 (市区) ~ 1.374 (郊区) 之间^[4]。除地面监测提

供的证据外, OMI 卫星数据同样证明了中国地区臭氧增加的趋势^[5]。

一般认为, 臭氧污染的变化趋势受到前体物排放、气象条件和化学反应等三方面因素的共同作用^[6-9]。比如 Xu 等^[4]的研究认为, 2006 ~ 2015 年上海臭氧增加可能与 NO_x 排放的削减有关; Souri 等^[10]的研究发现, 2000 ~ 2014 年夏季休斯顿地区的风场发生了较明显的变化, 认为气象因素促进了当地臭氧污染的改善; Fu 等^[11]的研究通过

收稿日期: 2020-05-24; 修订日期: 2020-07-04

基金项目: 国家重点研发计划项目大气专项 (2018YFC0213902, 2017YFC0212606); 国家自然科学基金项目 (41807309, 41773127); 广州市科技计划项目 (201904010265)

作者简介: 赵伟 (1984 ~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为空气污染气象学, E-mail: zhaowei@scies.org

GEOS-Chem 模拟研究发现, 1988 ~ 2011 年间美国东南部地区秋季地面臭氧浓度增加主要是区域增暖及其带来的 BVOCs 排放增多所造成的; Barnes 等^[12]借助于 GFDL 气候模式模拟研究, 认为 21 世纪全球臭氧浓度的变化趋势主要由排放变化和气象条件变化共同驱动的, 排放和气象因素两者的影响量级相当。

珠江三角洲(珠三角)作为我国最发达的三大城市群之一, 近年来随着大气污染防治工作的推进, 区域空气质量明显改善, SO₂、NO₂ 及 PM_{2.5} 等污染物浓度持续降低。然而与此同时, 珠三角臭氧浓度的区域平均值从 2006 年的 48 μg·m⁻³ 上升至 2019 年的 60 μg·m⁻³, 臭氧污染问题凸显。本文基于 2006 ~ 2019 年粤港澳珠江三角洲区域空气监控网络的监测数据, 利用多种统计方法, 定量诊断了珠三角臭氧浓度的年际变化趋势及其时空分布特征, 同时结合

其他相关资料(气象数据和 OMI 数据等), 分析了珠三角臭氧污染趋势变化产生的可能原因, 以期为珠三角臭氧污染防治工作提供支持。

1 材料与方法

1.1 地面监测数据

粤港珠江三角洲区域空气监控网络始建于 2005 年, 最初包括 SO₂、NO₂、PM₁₀ 和 O₃ 等 4 个监测因子, 2014 年 9 月该网络更名为粤港澳珠江三角洲区域空气监控网络, 监测范围扩展至粤港澳三地, 监测子站从 16 个增加至 23 个, 并增加 CO 和 PM_{2.5} 两个监测因子。本研究采用监测网络最初 16 个监测子站 2006 ~ 2019 年的逐月平均浓度数据。监测子站的基本信息见表 1, 监测子站的空间分布见图 1。监测数据来源于广东省生态环境厅网站每年发布的监测网络年度监测结果报告。

表 1 环境监测子站基本信息

Table 1 Basic condition of air quality stations

序号	监测站点	缩写	所在城市	地区类别	采样高度/m	相对高度/m	数据完整性
1	麓湖	LH	广州	城区	30	9	完整
2	南沙科大	NSKD	广州	混合区	54	28	缺 2012 年 1 月至 2014 年 9 月数据
3	天湖	TH	广州	郊区	251	13	完整
4	通心岭	TXL	深圳	城区	38	12	完整
5	金桔咀	JJJ	佛山	文教区	27	17	完整
6	惠景城	HJC	佛山	市区	24	14	完整
7	唐家	TJ	珠海	混合区	13	13	完整
8	东湖	DH	江门	城区	17.5	5	完整
9	城中	CHZ	肇庆	市区	38	16	完整
10	下埔	XP	惠州	市区	49	20	完整
11	金果湾	JGW	惠州	居民区	77	8	完整
12	紫马岭	ZML	中山	混合区	45	7	缺 2011 年 9 月数据
13	南城元岭	NCYL	东莞	混合区	33	18	缺 2016 年 1 ~ 7 月数据
14	塔门	TM	香港	郊区	26	11	缺 2015 年 12 月至 2016 年 1 月数据
15	荃湾	TW	香港	市区	21	17	完整
16	东涌	TC	香港	市区	34.5	27.5	完整

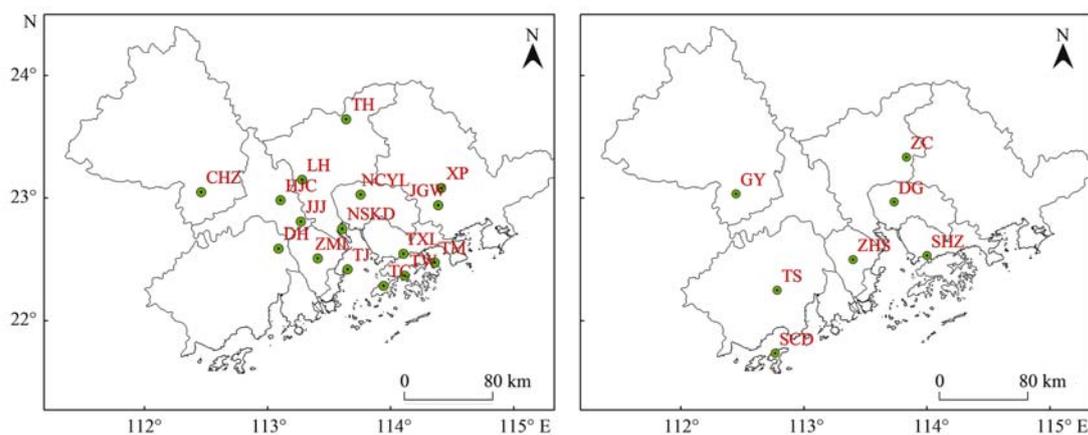


图 1 环境监测子站和气象站示意

Fig. 1 Distribution of air quality monitoring stations and weather stations

1.2 OMI 卫星数据

本研究收集了 2006 ~ 2019 年 OMI 产品中的

HCHO 和 NO₂ 对流层柱浓度月均数据, 资料来自欧空局 TEMIS 网站 (<http://www.temis.nl/index>).

php). HCHO 月均产品空间分辨率为 $0.25^\circ \times 0.25^\circ$, 产品不确定性约为 25%; NO_2 的空间分辨率为 $0.125^\circ \times 0.125^\circ$, 产品不确定性约为 15%^[13~15].

1.3 气象观测数据

本研究收集了 2006~2019 年深圳、东莞、中山、高要、增城、上川岛和台山等 7 个气象台站的逐日气象资料. 其中东莞、深圳、中山这 3 个气象站位于珠三角中部区域, 其他 4 个气象站位于珠三角外围区域. 气象台站基本情况见表 2, 空间分布见图 1. 气象数据来源于中国气象数据网 (<http://data.cma.cn/>).

表 2 气象站基本情况

序号	气象站	缩写	所在城市	气象参数
1	东莞站	DG	东莞	气温、风向、风速、日照、相对湿度和降雨量
2	深圳站	SZ	深圳	
3	中山站	ZHS	中山	
4	高要站	GY	肇庆	
5	增城站	ZC	广州	
6	台山站	TS	江门	
7	上川岛站	SCD	江门	

1.4 统计分析方法

为定量计算珠三角地区臭氧年际变化趋势、变化速率和趋势突变年份, 本研究选取在气象、环境、生态等研究领域广泛使用的 Mann-Kendall 检验、Theil-Sen 斜率和 Pettitt 突变检测等 3 种统计方法. 3 种统计方法的数学计算公式如下.

1.4.1 Mann-Kendall 趋势检验法

Mann-Kendall 趋势检验法是一种非参数统计方法, 能有效区分臭氧年际变化是处于自然波动中还是存在确定的变化趋势^[16~18]. 对于非正态分布的数据, Mann-Kendall 检验具有更加突出的适用性. 设一平稳序列为 $X_t = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, Mann-Kendall 检验统计量 S 的计算公式如下:

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_j - x_i) \quad (1)$$

式中, n 为数据序列长度, $\text{sgn}(x_j - x_i)$ 为符号函数, 其计算公式如下:

$$\text{sgn}(x_j - x_i) = \begin{cases} +1 & (x_j - x_i > 0), \\ 0 & (x_j - x_i = 0), \\ -1 & (x_j - x_i < 0). \end{cases} \quad (2)$$

根据样本数量的不同, 显著性检验有所不同, 当 $n > 10$ 时, 计算标准正态分布统计量 Z_S , 其计算公式如下:

$$Z_S = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & (S > 0), \\ 0 & (S = 0), \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & (S < 0). \end{cases} \quad (3)$$

其中 $\text{Var}(S)$ 计算公式如下:

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5)}{18} - \frac{\sum_{i=1}^m t_i(t_i-1)(2t_i+5)}{18} \quad (4)$$

式中, n 是序列中数据个数, m 为序列中结(重复出现的数据组)的个数, t 为结的宽度(即第 i 组重复数组中的重复个数). 采用双侧检验, 在 α 显著水平下, 如果 $|Z| > Z_{(1-\alpha/2)}$, 拒绝无趋势的假设, 即认为在显著水平 α 下, 序列 X_t 中存在有向上或向下的趋势; 否则接受序列 X_t 无趋势的假设. $Z_{(1-\alpha/2)}$ 是概率超过 $\alpha/2$ 时标准正态分布的值.

1.4.2 Theil-Sen 斜率估算法

本研究利用 Theil-Sen 斜率估算法^[19] 估算区域臭氧浓度年际变化的速率, 该方法的优点是不易受极端值所影响. 由于时间序列中存在极端值, 一般的线性回归方法受极端值的影响容易产生高估或低估的斜率, 而 Theil-Sen 斜率计算取时间序列在任两点斜率中之中位数为真实斜率, 故不受极端值所影响. 计算时间序列斜率的公式如下:

$$\beta = \text{median} \left(\frac{x_j - x_k}{j - k} \right) \quad (j = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, j-1). \quad (5)$$

式中, β 为时间序列中量资料点间的斜率; x_j 和 x_k 为时间序列 j 中 k 与时间点 ($j > k$) 所对应的数据.

1.4.3 Pettitt 突变点检验法

本研究采用 Pettitt 检验法^[20] 评估臭氧污染变化趋势突变的年份, 具体计算公式如下:

$$\text{Sign}(X_i - X_j) = \begin{cases} +1 & X_i - X_j > 0, \\ 0 & X_i - X_j = 0, \\ -1 & X_i - X_j < 0. \end{cases}$$

$$U_{t,n} = \sum_{i=1}^t \sum_{j=i+1}^n \text{Sign}(X_i - X_j) \quad (6)$$

$$K = \max_{1 \leq t \leq n} |U_{t,n}| \quad (1 \leq t < n)$$

其中, $U_{t,n} = 2W_t - t(n+1)$ 和 $W_t = \sum_{j=1}^t R_j$ ($j = 1, \dots, t$), 如果观测值是连续值, P 值计算如下:

$$P = 1 - \exp \left(\frac{-6K_n^2}{n^2 + n^3} \right) \quad (7)$$

以上统计过程的计算均应用 R 软件完成, 具体操作方法见 R 软件 trend 程序包说明文件^[21]. 需要说明的是, 部分站点(南沙科大和南城元岭站)在若干年份的监测数据缺失较多, 本研究在统计计算时将该站当年数据剔除, 其他站点的缺失数据较少, 对于这些缺失数据则采用插值法补全.

2 结果与分析

2.1 珠三角臭氧污染基本状况

珠三角臭氧污染存在明显的时空变化特征(图2和图3)。2006~2019年珠三角区域各站点臭氧日平均浓度的多年平均值在 $37 \sim 82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,区域平均值为 $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。从空间分布来看,臭氧浓度呈现出东部高、西部次之和中部最低的分佈特征(图2)。

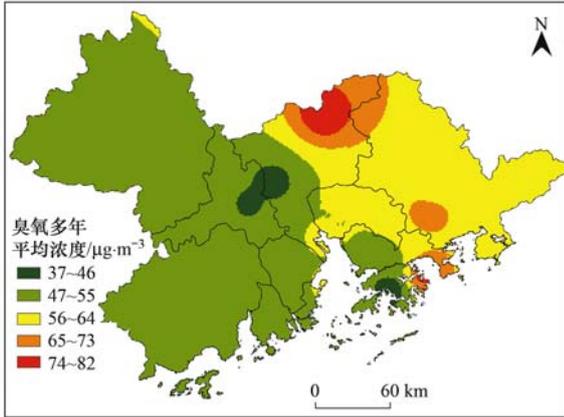


图2 2006~2019年珠三角臭氧平均浓度分布

Fig. 2 Spatiotemporal distribution map of O₃ concentration in the PRD during 2006-2019

从季节变化来看(图3),珠三角臭氧浓度呈现秋季高,春季次之,夏、冬季低的特点。春季珠三角区域臭氧平均浓度为 $53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;之后受雨季影响,夏季臭氧浓度降低,区域臭氧平均浓度为 $48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;雨季结束之后,太阳辐射依然强烈,秋季气象条件有利于臭氧的光化学反应,区域臭氧平均浓度明显升高,达到 $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;冬季太阳辐射减弱,气温降低,区域臭氧平均浓度降至 $48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比秋季明显降低。

2.2 珠三角臭氧污染年际变化趋势

将珠三角各监测子站的臭氧在2017~2019年期间的平均浓度减去2006~2008年期间的平均浓

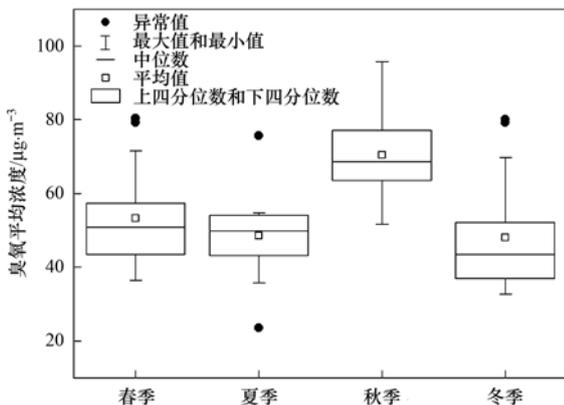


图3 2006~2019年珠三角臭氧浓度年变化

Fig. 3 Seasonal mean concentration of O₃ in the PRD during 2006-2019

度,如图4所示通过反距离加权插值(Inverse

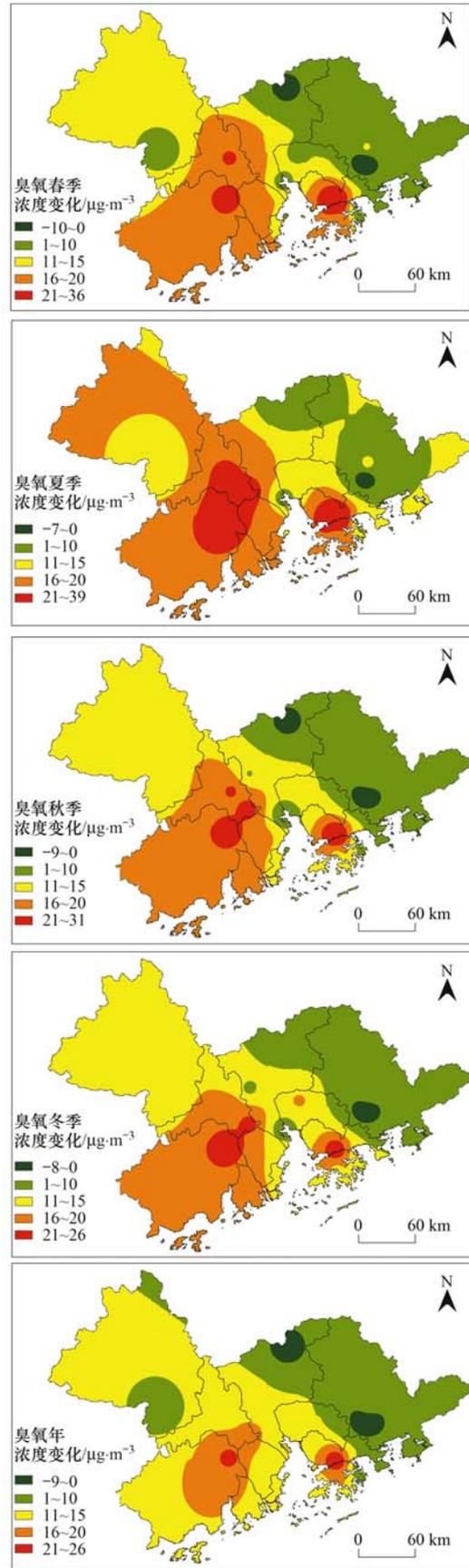


图4 珠三角臭氧季平均和年浓度变化空间分布

Fig. 4 Spatiotemporal distribution maps of the change in O₃ concentrations on seasonal and annual scales in the PRD

Distance Weight, IDW), 得到 2006 ~ 2019 年珠三角臭氧浓度变化的空间分布, 借此对珠三角臭氧变化进行初步定性分析。

从图 4 可见, 2006 ~ 2019 年珠三角臭氧浓度变化明显, 且不同区域浓度变化存在较大差异。首先, 从年平均浓度来看, 珠三角东部区域的臭氧浓度有小幅降低, 中部和西南部臭氧浓度明显升高, 西北部臭氧浓度变化较小。其次, 从季节变化来看, 春季珠三角东部臭氧浓度有所减少, 中南部(包括广州、佛山、深圳和香港等地)臭氧浓度明显增加, 肇庆和广州南沙区臭氧浓度有所降低; 夏季珠三角各站臭氧浓度均有所增加, 中南部区域臭氧增加最明显; 秋季情况和春季类似, 东部区域臭氧浓度降低, 中部和西南部区域臭氧浓度明显增加; 冬季大部分区域臭氧浓度增加, 仅广州北部区域臭氧浓度降低。

利用 Mann-Kendall 检验、Theil-Sen 斜率和 Pettitt 突变检测对珠三角臭氧浓度变化进行诊断, 统计结果显示(图 5), 2006 ~ 2019 年区域平均臭氧浓度上升趋势显著($P < 0.05$), 臭氧平均增长速率为 $0.80 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 。2016 年珠三角臭氧浓度变

化趋势发生突变。2016 年之前, 区域臭氧平均增长速率为 $0.31 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$; 2016 年之后, 臭氧平均增长速率为 $2.08 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$, 臭氧增速加快。

从统计显著性来看, 在监测网络 16 个监测子站中, 有 9 个子站臭氧年均浓度变化趋势显著, 其余 7 个子站臭氧浓度变化趋势不显著。变化趋势显著的 9 个站点中, 有 8 个站点臭氧浓度呈增加趋势, 年均浓度增加速率在 $0.67 \sim 2.09 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 之间; 1 个站点臭氧浓度呈现显著下降趋势, 下降速率为 $-0.85 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 。

从空间分布来看(图 6), 珠三角外围站点(唐家站→城中站→天湖站→下埔站→塔门站)的臭氧浓度变化趋势不显著, 在东部的惠州金果湾站臭氧甚至出现显著降低的趋势。珠三角臭氧浓度显著增加的站点集中在珠三角中部区域, 包括广州、佛山、江门一带和深圳、香港市区一带。从季节变化来看(表 3), 珠三角臭氧变化趋势存在明显的季节差异: 夏季臭氧变化趋势显著的站点最多, 6 月和 8 月各有 7 个站点臭氧浓度显著增加, 7 月有 5 个站点显著增加; 夏季以外的其他月份仅有 1 ~ 2 个站点的臭氧变化趋势显著。

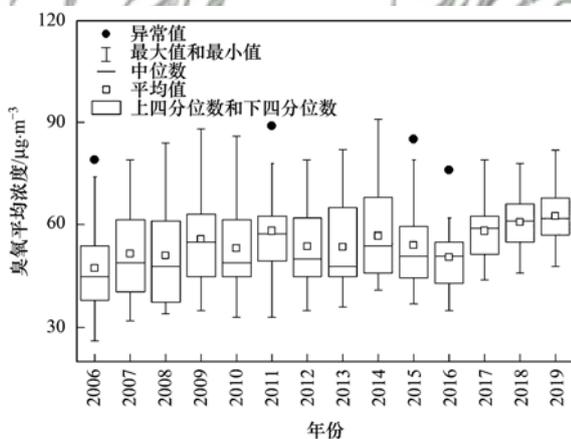


图 5 2006 ~ 2019 年珠三角 O_3 年浓度变化趋势

Fig. 5 Change of O_3 annual mean concentration in the PRD from 2006 to 2019

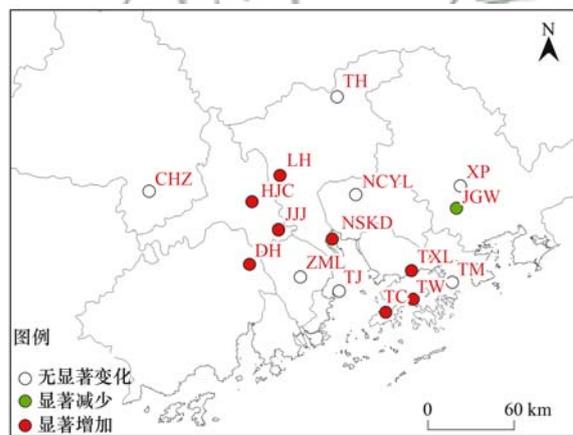


图 6 监测站点臭氧变化趋势显著性的空间分布

Fig. 6 Spatiotemporal distribution maps of the significance level of the O_3 change trend

表 3 2006 ~ 2019 年 Mann-Kendall 分析珠三角臭氧平均浓度存在显著性变化的站点个数 ($P < 0.05$)

Table 3 Number of stations with significant changes in O_3 pollution during 2006-2019 ($P < 0.05$)

变化类型	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	年均
显著增加	1	2	2	2	1	7	5	7	2	2	1	0	8
显著减少	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
无显著变化	15	14	14	14	15	9	11	9	14	14	15	15	7

3 讨论

2006 年以来, 珠三角臭氧污染趋势形成的原因为何? 为何升高区域集中在中部区域, 而珠三角外围未发生显著变化? 以下从臭氧前体物和气象条件

等两方面予以讨论和分析。

3.1 臭氧前体物因素

臭氧浓度与 VOCs、 NO_x 等前体物之间的关系复杂, 在 VOCs 生成敏感区, 臭氧浓度会随着 VOCs 增加而增加, 随着 NO_x 增加而降低; 在 NO_x 控制

区,臭氧浓度随着 NO_x 增加而增加,随着 VOCs 增加而降低^[22].

为解释珠三角臭氧污染年际变化趋势,首先需要对臭氧生成敏感区进行分析,研究珠三角臭氧生成敏感区的变化情况.本研究采用 HCHO 与 NO_2 对流层柱浓度的比值(FNR)研究 2006~2019 年珠三角臭氧生成敏感区^[23~26],根据 Duncan 等^[23]提出的敏感区判定标准,将 $\text{FNR} < 1$ 的区域判定为 VOCs 敏感区,将 $\text{FNR} > 2$ 的区域判定为 NO_x 敏感区,将介于二者之间的区域判定为协同控制区. 2006~2019 年珠三角 FNR 分布情况显示(图 7),珠三角中部区域为 VOCs 控制区,其他区域为协同控制区或 NO_x 控制区. 这个结果与其他研究基本一致^[27~29].

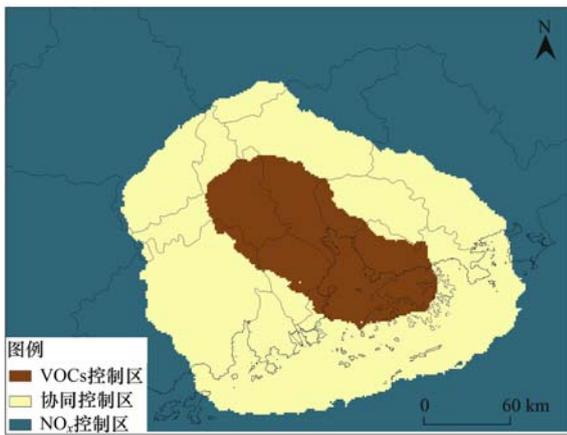


图 7 2006~2019 年臭氧控制区分布

Fig. 7 Sensitivity of O_3 production in the PRD from 2006 to 2019

图 8 是 2006~2019 年珠三角 NO_2 浓度变化的空间分布图,同样是将 NO_2 在 2017~2019 年期间的平均浓度减去 2006~2008 年期间的平均浓度后再进行 IDW 插值获得. 从中可知,珠三角大部分区域的 NO_2 浓度有所下降,特别中部区域 NO_2 浓度降低明显,在外围区域 NO_2 浓度下降幅度较小,甚至东部区域 NO_2 浓度有少量地增加. 由于珠三角中部区域为 VOCs 控制区,所以区域 NO_2 浓度降低会造成臭氧浓度的增加. 珠三角外围区域是协同控制区或 NO_x 控制区, NO_2 浓度下降幅度较小,使得臭氧的变化趋势不显著,珠三角东部区域 NO_2 浓度增加,使得臭氧浓度呈现降低趋势.

考虑到目前珠三角地区 VOCs 长期监测站点很少,本文主要利用 OMI 产品中的 HCHO 对流层柱浓度数据来说明珠三角的 VOCs 趋势. HCHO 是许多 VOCs 的短期氧化产物,因此其长期变化趋势能够反映出反应性 VOCs 的变化趋势. 图 9 显示了 2006~2019 年珠三角 HCHO 月平均对流层垂直柱浓度变化情况,从中可见,2006~2019 年珠三角 HCHO 对流层垂直柱浓度轻微下降,平均下降速率为

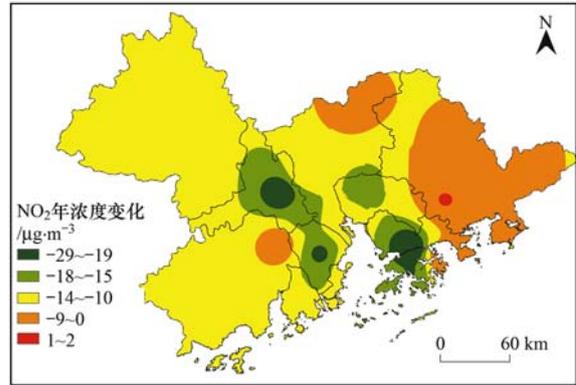


图 8 珠三角 NO_2 年浓度变化空间分布

Fig. 8 Spatiotemporal distribution maps of the change in the annual NO_2 concentration in the PRD

$-0.06 \times 10^{15} \text{ molec} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ($P < 0.05$). 其次,其他研究指出^[30],香港东涌站 TVOC 浓度在 2005~2015 年期间有轻微下降趋势,但是在统计上不显著 ($-0.03 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$, $P > 0.05$),这部分验证了 OMI 数据得到的结果.

从排放源角度看,中国多尺度排放清单(MEIC)表明^[31],中国和广东省的 VOCs 排放量在 2008~2014 年间增加,2014 年之后开始减少. 考虑到近年来广东省积极推进 VOCs 污染防治工作,特别是在 2016 年之后,广东省组织开展了全省范围的 VOCs 排放重点企业综合整治工作,在这些减排工作的推动下,2016 年之后广东省和珠三角地区的 VOCs 排放量会进一步下降. 此外,香港地区源清单表明^[32],2006~2017 年香港的 VOCs 排放量下降了 40%,减少了 1.68 万 t.

总的来说,由于 2006~2019 年珠三角 VOCs 浓度未出现明显的上升趋势,可以推断 2006 年以来珠三角中部区域臭氧浓度的增加趋势并非由 VOCs 所引起.

值得注意的是,2006 年以来珠三角区域 FNR

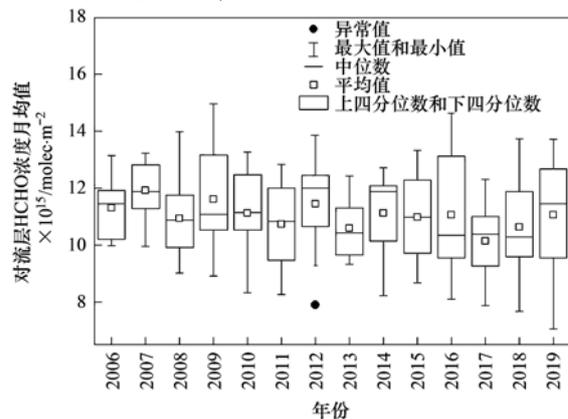


图 9 2006~2019 年珠三角对流层 HCHO 柱浓度变化趋势

Fig. 9 Change of HCHO vertical column density in the PRD from 2006 to 2019

平均值不断增加(图 10), VOCs 控制区的面积逐步减少, 这些区域大部分转为协同控制区或 NO_x 控制区. 当珠三角地区全部转为协同控制区或 NO_x 控制区后, 随着 NO_2 浓度的进一步下降, 珠三角中部区域的臭氧浓度将会改变目前的上升态势, 从而呈现出下降趋势.

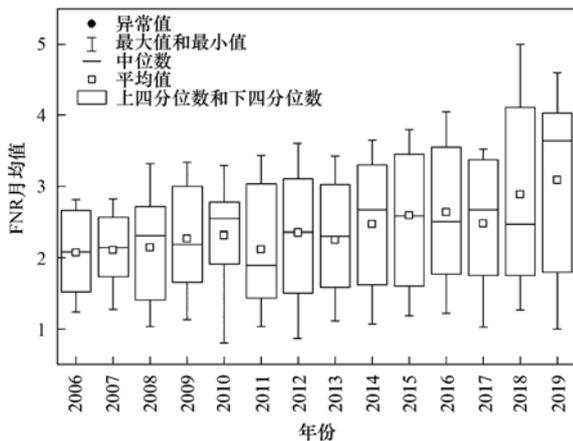


图 10 2006~2019 年珠三角 FNR 变化趋势

Fig. 10 Change in FNR in the PRD from 2006 to 2019

3.2 气象因素

局地臭氧浓度不仅受到前体物的影响, 同时与气象条件密切相关. 珠三角及其他地区的研究指出, 晴天少雨、较强的太阳辐射、较低的相对湿度、较小的风速以及较高的气温等气象特征有利于臭氧污染形成, 反之则会降低区域臭氧浓度^[33~35].

表 4 是 2006~2019 年珠三角地区主要气象因子与臭氧浓度间的相关性及气象因子的变化趋势. 相关性的结果显示, 珠三角中部区域日均降水量、日均地面风速与臭氧浓度之间呈负相关性 ($P < 0.05$), 其他气象因素与臭氧浓度之间的相关性不显著; 外围区域各气象因子与臭氧浓度之间的相关性均不显著. 从气象因素的年变化趋势来看, 2006~2019 年珠三角中部区域日均降水量的趋势变化不显著, 但是地面平均风速呈现减弱趋势 ($P < 0.05$). 综合相关性和气象因素变化趋势的分析, 风速减弱可能是造成中部区域臭氧浓度升高的原因之一.

以上分析说明, 气象条件变化可能是珠三角臭

表 4 2006~2019 年珠三角主要气象要素与臭氧间的相关系数及其变化速率

Table 4 Correlation between meteorological factors and O_3 and its change rate from 2006 to 2019 in the PRD

区域	参数	变化速率		与臭氧相关系数	
		变化速率数值	P 值	Spearman 相关系数	P 值
中部区域	日均相对湿度	$0.52\% \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	0.37	> 0.05
	日均日照时数	$0.00 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	0.41	> 0.05
	日均气温	$0.07 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	0.40	> 0.05
	日均降水量	$-0.04 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	-0.61	< 0.05
	日均地面风速	$-0.04 \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{a})^{-1}$	< 0.05	-0.57	< 0.05
外围区域	日均相对湿度	$0.47\% \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	-0.13	> 0.05
	日均日照时数	$0.01 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	0.48	> 0.05
	日均气温	$0.06 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	0.12	> 0.05
	日均降水量	$-0.04 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	-0.39	> 0.05
	日均地面风速	$-0.01 \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{a})^{-1}$	> 0.05	-0.23	> 0.05
珠三角平均	日均相对湿度	$0.50\% \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	0.24	> 0.05
	日均日照时数	$0.00 \text{ h} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	0.46	> 0.05
	日均气温	$0.07 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{a}^{-1}$	< 0.05	0.31	> 0.05
	日均降水量	$-0.04 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$	> 0.05	-0.60	< 0.05
	日均地面风速	$-0.02 \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{a})^{-1}$	< 0.05	-0.55	< 0.05

氧浓度升高的另一个因素. 但需要注意的是, 气象条件与臭氧浓度之间的关系比较复杂, 仅通过分析气象要素与臭氧之间的相关性尚无法全面地揭示气象条件与臭氧之间的关系, 今后拟利用数值模型开展这方面的深入研究.

4 结论

(1) 珠三角臭氧浓度总体呈现出东部高、西部次之、中部低的空间分布特征和秋季高、春季次之、夏冬季低的时间分布特征. 2006~2019 年珠三角臭氧区域平均浓度呈上升趋势 ($P < 0.05$), 臭氧平均

增长速率为 $0.80 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$. 2016 年之前, 臭氧平均增长速率为 $0.31 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$; 2016 年之后, 臭氧平均增长速率为 $2.08 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$.

(2) 珠三角臭氧年际变化趋势呈现明显的空间和季节差异: 中部区域的臭氧浓度增加趋势显著, 外围区域臭氧增加趋势不显著, 东部金果湾子站臭氧浓度甚至出现下降趋势; 珠三角臭氧增加趋势集中在夏季, 其他季节的趋势变化并不显著.

(3) 珠三角中部区域为 VOCs 控制区, 外围区域为协同控制区或 NO_x 控制区. 2006~2019 年珠三角中部区域 NO_2 浓度明显下降, 滴定效应减弱导致

这些区域臭氧增加趋势显著;外围区域 NO_2 浓度变化较小,臭氧增加趋势不显著.此外,珠三角地区气象条件的变化对区域臭氧浓度的升高也有一定的贡献.

(4)近年来珠三角地区的 FNR 平均值不断增加,VOCs 控制区的面积持续缩小, NO_x 控制区和协同控制区的面积不断增大,珠三角地区臭氧浓度与前体物之间的关系正在发生改变.因此珠三角需要根据臭氧生成敏感性的变化情况,及时调整减排策略,加强 VOCs 与 NO_x 的协同控制,从而提高臭氧污染防治的精准性.

参考文献:

- [1] 中国生态环境保护部. 2019 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/>, 2020-06-02.
- [2] 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.
- [3] Xu W Y, Lin W L, Xu X B, *et al.* Long-term trends of surface ozone and its influencing factors at the Mt Waliguan GAW station, China-Part 1: overall trends and characteristics [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(10): 6191-6205.
- [4] Xu J M, Tie X X, Gao W, *et al.* Measurement and model analyses of the ozone variation during 2006 to 2015 and its response to emission change in megacity Shanghai, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(14): 9017-9035.
- [5] Shen L, Jacob D J, Liu X, *et al.* An evaluation of the ability of the ozone monitoring instrument (OMI) to observe boundary layer ozone pollution across China; application to 2005-2017 ozone trends[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(9): 6551-6560.
- [6] NRC (National Research Council). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution[R]. Washington: National Academy Press, 1991.
- [7] Jacob D J, Winner D A. Effect of climate change on air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(1): 51-63.
- [8] The Royal Society. Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications [R]. London: Royal Society Policy Document, 2008.
- [9] Yang L F, Luo H H, Yuan Z B, *et al.* Quantitative impacts of meteorology and precursor emission changes on the long-term trend of ambient ozone over the Pearl River Delta, China, and implications for ozone control strategy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(20): 12901-12916.
- [10] Souri A H, Choi Y, Li X S, *et al.* A 15-year climatology of wind pattern impacts on surface ozone in Houston, Texas [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **174-175**: 124-134.
- [11] Fu T M, Zheng Y Q, Paulot F, *et al.* Positive but variable sensitivity of August surface ozone to large-scale warming in the southeast United States[J]. *Nature Climate Change*, 2015, **5**(5): 454-458.
- [12] Barnes E A, Fiore A M, Horowitz L W. Detection of trends in surface ozone in the presence of climate variability[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(10): 6112-6129.
- [13] Boersma K F, Eskes H J, Dirksen R J, *et al.* An improved tropospheric NO_2 column retrieval algorithm for the Ozone Monitoring Instrument [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, **4**: 1905-1928.
- [14] Celarier E A, Brinkma E J, Gleason J F, *et al.* Validation of ozone monitoring instrument nitrogen dioxide columns [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, **113**(D15), doi: 10.1029/2007JD008908.
- [15] Baek K H, Kim J H, Park R J, *et al.* Validation of OMI HCHO data and its analysis over Asia [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 93-105.
- [16] Hipel K W, McLeod A I. Time series modelling of water resources and environmental systems[M]. New York: Elsevier Science, 1994.
- [17] Libiseller C, Grimvall A. Performance of partial Mann-Kendall tests for trend detection in the presence of covariates [J]. *Environmetrics*, 2002, **13**(1): 71-84.
- [18] 刘亚龙, 王庆, 毕景芝, 等. 基于 Mann-Kendall 方法的胶东半岛海岸带归一化植被指数趋势分析[J]. *海洋学报*, 2010, **32**(3): 79-87.
- [19] Liu Y L, Wang Q, Bi J Z, *et al.* The analysis of NDVI trends in the coastal zone based on Mann-Kendall test: a case in the Jiaodong Peninsula [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2010, **32**(3): 79-87.
- [19] Sen P K. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau [J]. *Journal of the American Statistical Association*, 1968, **63**(324): 1379-1389.
- [20] Pettitt A N. A non-parametric approach to the change-point problem[J]. *Journal of the Royal Statistical Society Series C: Applied Statistics*, 1979, **28**(2): 126-135.
- [21] Thorsten P. Package 'trend' [EB/OL]. <https://cran.r-project.org/web/packages/trend/trend.pdf>, 2020-09-17.
- [22] 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.
- [23] Duncan B N, Yoshida Y, Olson J R, *et al.* Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(18): 2213-2223.
- [24] 陈良富, 王雅鹏, 张欣欣, 等. 面向区域二次污染风险控制的臭氧及其前体物卫星遥感监测[J]. *环境监控与预警*, 2019, **11**(5): 13-21.
- [24] Chen L F, Wang Y P, Zhang X X, *et al.* Satellite remote sensing monitoring of ozone and its precursors for regional secondary pollution risk control [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2019, **11**(5): 13-21.
- [25] Witte J C, Duncan B N, Douglass A R, *et al.* The unique OMI HCHO/ NO_2 feature during the 2008 Beijing Olympics: implications for ozone production sensitivity [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(18): 3103-3111.
- [26] 武卫玲, 薛文博, 雷宇, 等. 基于 OMI 数据的京津冀及周边地区 O_3 生成敏感性[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(4): 1201-1208.
- [26] Wu W L, Xue W B, Lei Y, *et al.* Sensitivity analysis of ozone in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) and its surrounding area using OMI satellite remote sensing[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(4): 1201-1208.
- [27] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [28] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production

- [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 512-518.
- [29] 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.
- [30] Wang Y, Wang H, Guo H, *et al.* Long-term O₃-precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(18): 10919-10935.
- [31] 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.
- [32] 环境保护署. 香港空气污染物排放清单 [EB/OL]. https://www.epd.gov.hk/epd/tc_chi/environmentinhk/air/data/emission_inve.html, 2020-07-06.
- [33] 刘建, 吴兑, 范绍佳, 等. 前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 813-820.
- Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 813-820.
- [34] 赵伟, 高博, 刘明, 等. 气象因素对香港地区臭氧污染的影响 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 55-66.
- Zhao W, Gao B, Liu M, *et al.* Impact of meteorological factors on the ozone pollution in Hong Kong [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 55-66.
- [35] 梁碧玲, 张丽, 赖鑫, 等. 深圳市臭氧污染特征及其与气象条件的关系 [J]. *气象与环境学报*, 2017, **33**(1): 66-71.
- Liang B L, Zhang L, Lai X, *et al.* Analysis of the characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological conditions in Shenzhen [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2017, **33**(1): 66-71.



CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i> (1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i> (19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i> (30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i> (55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i> (65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i> (75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i> (88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i> (97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i> (106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i> (114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo (127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i> (136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i> (147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i> (159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i> (166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i> (175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i> (184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i> (204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao (211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i> (242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i> (263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i> (274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i> (283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i> (315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i> (323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i> (333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i> (343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i> (353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i> (386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i> (394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i> (403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i> (411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i> (422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i> (433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i> (443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i> (450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i> (459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i> (467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i> (477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i> (485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i> (492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i> (501)