

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

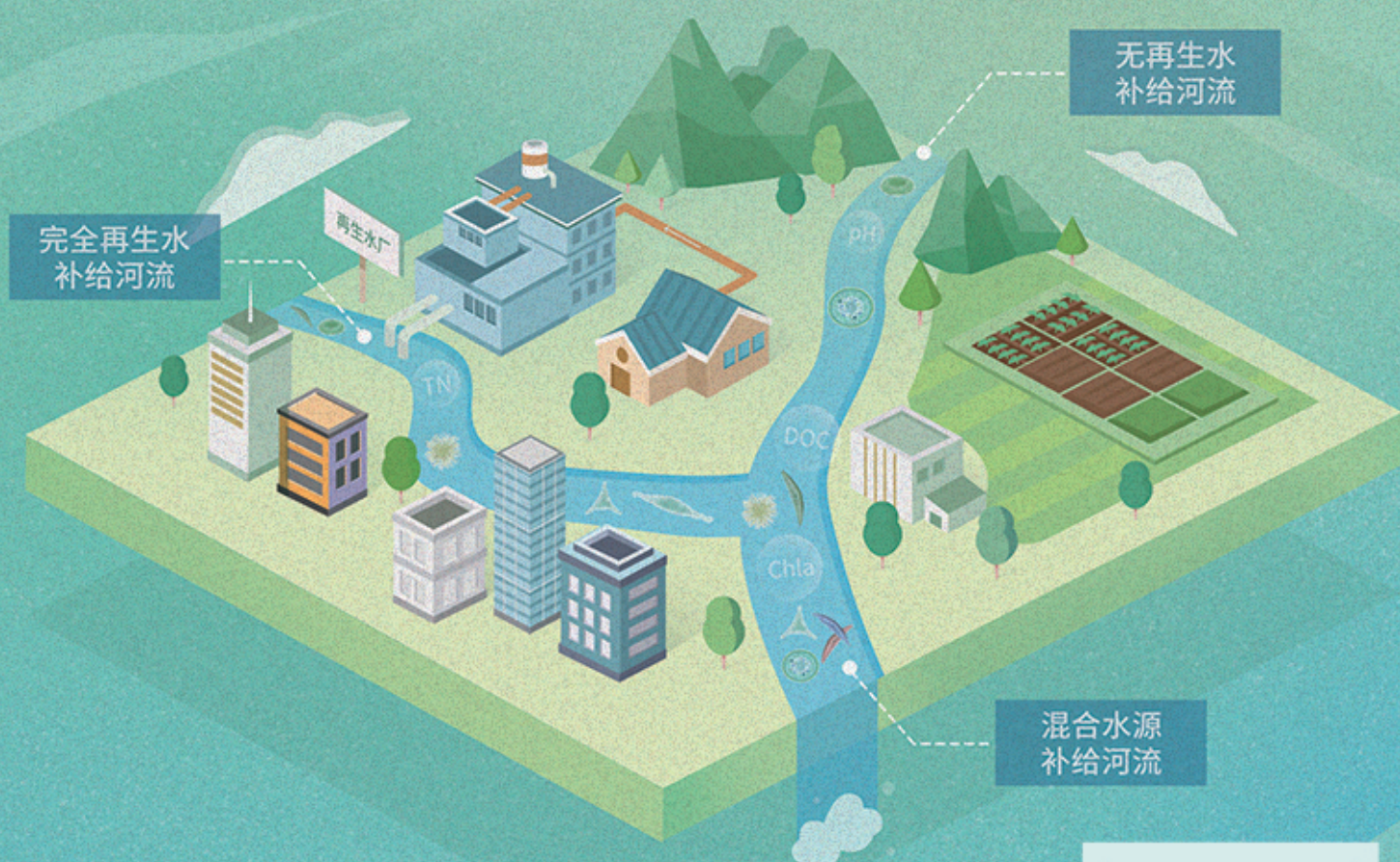
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩群 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜璨, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

2015 ~ 2021 年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势

赵伟¹, 王硕¹, 庞晓蝶¹, 高博¹, 卢清¹, 刘明¹, 陈来国¹, 范绍佳²

(1. 生态环境部华南环境科学研究所广东省水与大气污染防治重点实验室, 广州 510535; 2. 中山大学大气科学学院, 广州 510275)

摘要: 基于 2015 ~ 2021 年环境监测数据和气象再分析资料, 利用 Mann-Kendall 检验法和 Sen 斜率法等统计手段揭示了陕西关中城市群臭氧(O_3)浓度时空变化特征和年际变化趋势, 并从气象、排放源和区域传输等方面分析了趋势形成的原因。结果表明: ①2015 ~ 2021 年, 关中城市群 O_3 浓度评价值(MDA8 第 90 百分位数)最高的城市是咸阳市, 浓度评价值多年平均值为 $162 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, O_3 浓度平均值(MDA8 年均值)和 O_3 浓度背景值(MDA8 第 5 百分位数)最高的城市是铜川市。②关中城市群 O_3 浓度表现为单峰型日变化特征, 并呈现夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季的年变化特征。夏季咸阳 O_3 浓度平均值最高, 其他季节铜川 O_3 浓度平均值最高。③2015 ~ 2021 年, 陕西关中城市群 O_3 浓度背景值呈现出上升趋势, 区域浓度背景值平均上升速率为 $2.20 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$, 但是 O_3 浓度评价值并未表现出有统计显著性的变化趋势。此外, 关中城市群 O_3 浓度变化趋势与季节密切相关, 其中冬季 O_3 浓度上升趋势显著, 其他季节大部分城市 O_3 浓度无明显变化趋势。④关中城市群及周边地区挥发性有机物(VOCs)减排幅度普遍小于氮氧化物(NO_x)的不合理减排结构、滴定效应减弱以及区域传输等因素共同作用, 导致关中城市群冬季 O_3 浓度升高。

关键词: 臭氧(O_3); 关中城市群; 趋势变化; 气象条件; 挥发性有机物(VOCs)/氮氧化物(NO_x)减排比例

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)12-5399-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202205276

Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021

ZHAO Wei¹, WANG Shuo¹, PANG Xiao-die¹, GAO Bo¹, LU Qing¹, LIU Ming¹, CHEN Lai-guo¹, FAN Shao-jia²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Water and Air Pollution Control, 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 air monitoring data from 2015 to 2021, the study reveals the spatial and temporal variation characteristics of ozone (O_3) in the Guanzhong urban agglomeration in Shaanxi Province using the Mann-Kendall test and the Sen slope method, and analyzes the reasons for the variation trends. From 2015 to 2021, the highest O_3 evaluation concentration (the 90th percentile of MDA8) in the Guanzhong urban agglomeration occurs in Xianyang city in the central part of the urban agglomeration with a concentration as high as $162 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, but the multi-year average MDA8 and O_3 background concentration (the 5th percentile of MDA8) occur in Tongchuan city in the northern part of the urban agglomeration. O_3 concentrations in the Guanzhong urban agglomeration show a unimodal daily variation, showing an annual variation of summer > spring > autumn > winter. Quarterly averages of MDA8 is highest in Xianyang in summer and in Tongchuan in other seasons. From 2015 to 2021, the background O_3 concentration of Guanzhong urban agglomeration in Shaanxi has a significant increasing trend, and the regional average background concentration growth rate is $2.20 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$, but the evaluated concentration does not show a significant change trend. The interannual trends of O_3 concentrations are closely related to the seasons. Among them, the increasing trend of O_3 concentration in winter is significant, while the increasing trend of O_3 concentration in most cities in other seasons is not significant. The combination of unreasonable emission reduction structures for volatile organic compounds (VOCs), which are generally smaller than those for nitrogen oxides (NO_x) in the Guanzhong urban agglomeration and surrounding areas, weakened titration effects, and regional transport lead to higher winter O_3 concentrations in the Guanzhong urban agglomeration.

Key words: ozone (O_3); Guanzhong urban agglomeration; trend change; meteorological conditions; volatile organic compounds (VOCs)/nitrogen oxides (NO_x) emission reduction ratio

2013 年以来,随着《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》的出台,全国 337 个地级及以上城市的二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、可吸入颗粒物(PM_{10})和细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)等污染物浓度普遍呈现下降的态势,但是臭氧(O_3)浓度却表现出相反的上升趋势,特别是在京津冀、长三角、珠三角和成渝等城市群及其周边地区, O_3 已成为造成当地空气质量超标的关键污染物^[1-8]。研究表明,2013 ~ 2019 年,中国夏季 O_3 日最大 8 h 浓度平均值(MDA8)的年增长速率为 $1.9 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ($P < 0.01$),华北平原为 $3.3 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ($P <$

0.01)^[9]; 2006 ~ 2015 年期间上海日最大 O_3 浓度同样呈上升趋势,年上升速率为 $0.8 \sim 1.3 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ ^[10]; 2006 ~ 2019 年珠三角平均 O_3 浓度上升趋势显著 ($P < 0.05$),平均上升速率为 $0.80 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$ ^[11]。欧美等国 O_3 治理历程表明,与其他大气污染物相比, O_3 污染问题更加复杂,其治理

收稿日期: 2022-05-24; 修订日期: 2022-08-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213902); 国家自然科学基金项目(41807309, 41773127); 细颗粒物与臭氧污染协同防控“一市一策”驻点跟踪研究项目(DQGG202142)

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

难度更大、周期更长^[12~17]。

陕西关中城市群位于陕西省中部,包括西安、宝鸡、咸阳、渭南、铜川和杨凌五市一区,属于汾渭平原陕西部分。监测数据表明,关中城市群是我国大气 O₃ 污染比较严重的地区之一^[4~8],关中城市群的 O₃ 污染问题吸引了许多学者的关注。其中,刘松等^[18]研究了 2013~2016 年西安市 O₃ 时空变化特性与影响因素,发现西安市高浓度 O₃ 主要出现在高温、低湿度且实时风向为东南风或南风的天气背景下;Yan 等^[19]研究了关中地区夏季 O₃ 与天气型之间的关系,发现关中地区夏季严重的 O₃ 污染往往与东南方向的高压天气型有关;胡琳等^[20]发现当温度高于 30℃、相对湿度低于 60% 时,西安容易出现高浓度 O₃ 现象;梁佳艺等^[21]研究了天气形势对 2014~2018 年关中地区各季节空气质量的影响,发现夏季“北部低压型”和“过渡型”对 MDA8 减小的影响幅度最大。除了气象条件对关中地区 O₃ 影响方面的研究,还有许多研究重点关注了排放和大气化学方面的影响。比如,贝耐芳等^[22]对 2015 年关中地区一次 O₃ 污染事件开展了数值模拟研究,发现交通源是当地 O₃ 重要的来源,而工业源仅在 O₃ 峰值生成时期贡献明显。同时发现,在 O₃ 生成峰值期,当氮氧化物(NO_x)减少 50% 时,城市中心 O₃ 浓度略上升,其他地区 O₃ 浓度均在下降;当挥发性有机物(VOCs)减少 50% 时,城市群内 O₃ 浓度均在下降;Li 等^[23]研究了天然源和人为源排放对关中地区 O₃ 污染的影响,认为自然源和人为源的协同贡献对 O₃ 污染有较大的贡献;Bei 等^[24]通过数值模拟研究发现,2014~2018 年的减排策略使得关中地区的 MDA8 平均

上升了 19.2%,约占观察到的 MDA8 上升趋势的 54%,MDA8 上升趋势的其余部分则归因于不利天气条件的年际变化;关茜妍等^[25]基于观测模型(OBM)研究了 2019 年夏季西安市一次 O₃ 污染过程的光化学特征,并分析了 3 个观测站点的 O₃ 敏感性,发现西安浐灞站点处于过渡区,中国科学院地球环境研究所站点处于 VOCs 控制区,秦岭站点处于 NO_x 控制区。以上研究为关中城市群 O₃ 污染防治工作提供了部分依据。

为进一步摸清近年来关中城市群 O₃ 变化趋势特征及成因,指导当地 O₃ 污染防治工作,本文基于 2015~2021 年环境监测数据,利用多种统计方法,定量诊断了关中城市群 O₃ 浓度的年际变化趋势及其时空分布特征,同时结合气象和源排放资料,分析了关中城市群 O₃ 趋势变化产生的原因,以期对关中城市群 O₃ 污染防治工作提供更多支持。

1 材料与方法

1.1 地面监测数据

本研究收集了 2015~2021 年西安、咸阳、宝鸡、铜川和渭南等陕西关中城市群 5 个城市 30 个国控站点逐日、逐时的 O₃ 和 NO₂ 监测数据(数据统一转换为参比状态)。2015~2021 年,关中各市国控站点小时数据多年平均获取率在 93.87%~98.85%,日数据的多年平均获取率在 91.27%~99.77%。国控站环境空气监测数据由中国环境监测总站直接管理,中国环境监测总站通过全过程质量控制,保证监测数据可靠有效。监测数据来源于中国环境监测总站(<https://air.cnemc.cn:18007/>),图 1 为监测站

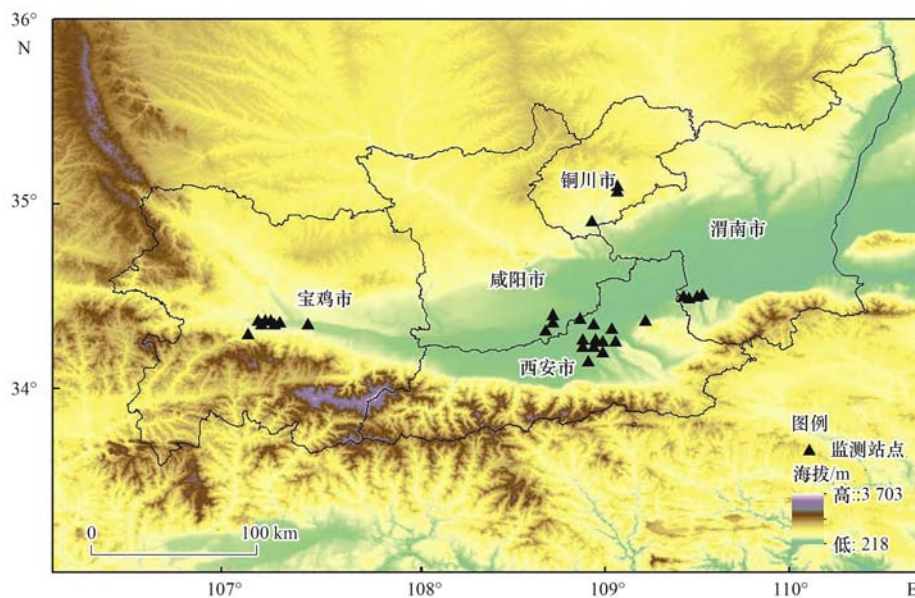


图 1 关中城市群环境监测站分布示意

Fig. 1 Distribution of air quality monitoring stations

空间分布.

1.2 气象再分析数据

本研究收集了 2015 ~ 2021 年关中城市群 (34° ~ 35°N, 107° ~ 110°E) 范围内的欧洲中期天气预报中心 (ECMWF) 第五代大气再分析资料 (ERA5)^[26], 选取了气温、相对湿度、边界层高度、紫外辐射量、总云量、降水量和 10 m 风速 (含 U-10 和 V-10) 等要素的逐日逐时数据. ERA5 再分析数据格点空间分辨率为 31 km, 数据源于哥白尼气候变化服务中心数据库 (<https://cds.climate.copernicus.eu>).

1.3 统计分析方法

本研究选取在环境、气象等领域广泛使用的 Mann-Kendall 检验、Theil-Sen 斜率等统计方法, 定量诊断关中城市群 2015 ~ 2021 年 O₃ 年际变化速率, 具体计算过程由统计学软件 R 完成.

1.3.1 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 O₃ 年际变化是处于自然波动中还是存在确定的变化趋势^[27~29]. 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 $X_i = x_1, x_2, \dots, x_n$, 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:

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

式中, n 为序列中数据个数, 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_i 中存在有向上或向下的趋势; 否则接受序列 X_i 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.

1.3.2 Theil-Sen 斜率估算法

Theil-Sen 斜率估算法^[30]用以估算污染物浓度年际变化的速率. 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 斜率估算法取时间序列在任两点斜率中的中位数为真实斜率, 故不受极端值所影响. 时间序列斜率 β 的公式如下:

$$\beta = \text{median} \left(\frac{x_j - x_k}{j - k} \right),$$

$$j = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, (j-1) \quad (5)$$

式中, x_j 和 x_k 为时间序列中和时间点 ($j > k$) 所对应的数据.

2 结果与分析

目前我国评价城市 O₃ 污染水平采用的是 MDA8 第 90 百分位数指标. 本研究除选取该指标外, 还选用了 MDA8 年均值和 MDA8 第 5 百分位指标, 这两个指标可以代表城市 O₃ 浓度的平均水平和背景水平^[31,32]. 通过分析 O₃ 浓度评价 (即 MDA8 第 90 百分位数, 下同)、O₃ 浓度平均值 (即 MDA8 年均值, 下同) 和 O₃ 浓度背景值 (即 MDA8 第 5 百分位数, 下同) 等 3 个指标的情况, 可以较全面地揭示陕西关中城市群的 O₃ 污染状况.

2.1 关中城市群 O₃ 污染基本状况

关中城市群 O₃ 浓度水平如图 2 所示. 从浓度评价价值来看, 关中城市群各国控站 2015 ~ 2021 年 O₃ 浓度评价价值多年平均值为 135 ~ 164 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 区域平均值为 151 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 其中, 咸阳 O₃ 浓度评价价值最高, 多年平均值为 162 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其次是西安、渭南和铜川, 宝鸡最低 (138 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 从浓度平均值来看, 关中城市群各国控站 2015 ~ 2021 年 MDA8 多年平均值在 74 ~ 101 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 区域平均值为 85 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 其中, 铜川 MDA8 多年平均值最高 (95 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 其次是渭南、咸阳和西安, 宝鸡最低 (82 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 从浓度背景值来看, 各国控站 2015 ~ 2021 年 O₃ 背景值多年平均值为 12 ~ 38 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 区域平均值为 22 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 其中, 铜川 O₃ 背景值最高 (37 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 其次是宝鸡、渭南和咸阳, 西安最低 (19 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 总的来说, 2015 ~ 2021 年, 关中地区 O₃ 浓度评价价值最高的城市是咸阳市, MDA8 平均值和 O₃ 背景值最高的城市是铜川市.

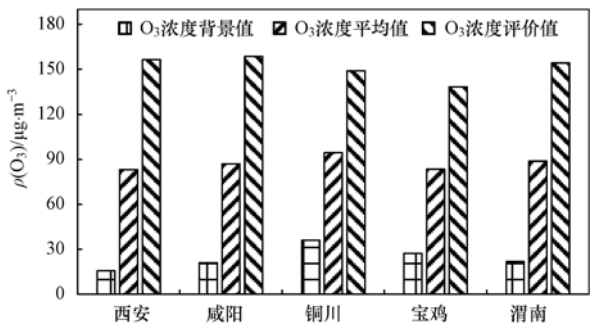


图2 2015~2021年关中城市群O₃浓度

Fig. 2 O₃ concentration in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021

2.2 日变化特征

关中城市群各城市监测站点 O₃ 小时浓度日变化特征比较一致,均表现为午后浓度高、夜间浓度低的单峰型日变化特征.受太阳辐射和气温影响,O₃ 最大小时浓度出现在 16:00 左右.部分站点(宝鸡庙沟村、铜川新区管委会)夜间 O₃ 浓度较高,表明这些站点夜间可能受到区域传输影响(图 3).

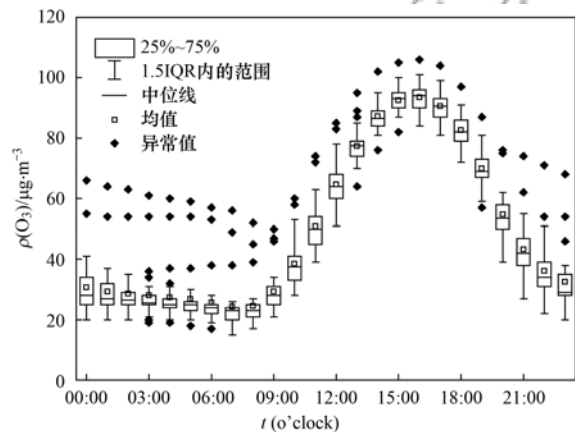


图3 2015~2021年关中城市群O₃浓度日变化

Fig. 3 Daily change in O₃ concentration in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021

2.3 年变化特征

关中各市 O₃ 浓度年变化特征比较一致(图 4),均呈现夏季>春季>秋季>冬季的特点.春季关中城市群 MDA8 区域平均值为 93 μg·m⁻³,其中,铜川浓度最高,西安最低.夏季太阳辐射强烈、气温升高,O₃ 浓度明显升高,MDA8 夏季平均值为 128 μg·m⁻³,其中,咸阳浓度最高,宝鸡最低.秋季太阳辐射减弱,气温下降,区域 O₃ 浓度明显下降,MDA8 秋季平均值为 65 μg·m⁻³,其中,铜川浓度最高,西安最低.冬季太阳辐射最弱,气温最低,冬季 MDA8 区域平均值降至 51 μg·m⁻³,其中,铜川浓度最高,西安最低.

2.4 O₃ 浓度年际变化趋势

利用 Mann-Kendall 检验和 Theil-Sen 斜率法对

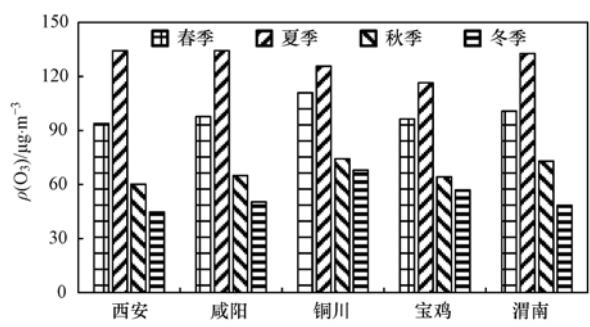


图4 2015~2021年关中城市群MDA8季平均

Fig. 4 Quarterly averages of MDA8 in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021

关中城市群 O₃ 浓度年际变化趋势进行诊断,结果如表 1 所示. 2015~2021 年,关中城市群 O₃ 浓度评价区域平均值无明显趋势($P \geq 0.05$,下同),各城市 O₃ 浓度评价区域平均值同样无明显趋势;区域 MDA8 年均值平均上升趋势不显著,但是分城市来看,宝鸡和渭南两市的 MDA8 年均值呈现显著的上升趋势($P < 0.05$,下同),年上升速率分别为 $1.00 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$ 和 $1.50 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$;区域 O₃ 浓度背景值的平均上升趋势显著,上升速率为 $2.20 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$,分城市来看,宝鸡、咸阳和西安三市的 O₃ 浓度背景值增长显著,上升速率 [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$] 在 1.50 (西安市)~3.50 (宝鸡市)之间.以上结果表明,在本研究采用的 3 个 O₃ 指标中,2015~2021 年关中城市群只有 O₃ 浓度背景值这一指标表现出具有统计显著性的增长趋势,其他两个指标的趋势并不显著.

表1 2015~2021年关中城市群O₃浓度年际变化速率¹⁾/μg·(m³·a)⁻¹

Table 1 Interannual trends of O ₃ concentration in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021/ $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$			
城市	O ₃ 浓度评价值	MDA8 年均值	O ₃ 浓度背景值
宝鸡	0.00 *	1.00 **	3.50 **
咸阳	1.00 *	1.75 *	1.80 **
西安	2.50 *	2.00 *	1.50 **
铜川	0.33 *	0.00 *	1.67 *
渭南	2.67 *	1.50 **	2.00 *
区域平均值	1.00 *	1.00 *	2.20 **

1) * 表示 $P \geq 0.05$, ** 表示 $P < 0.05$

关中城市群 O₃ 浓度(以 MDA8 季均值为例)年际变化趋势存在明显的季节差异(表 2).从区域平均值来看,关中城市群冬季 O₃ 浓度上升趋势显著,上升速率为 $2.75 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$,其他季节上升趋势不显著.从各城市来看,春季 5 个城市 O₃ 浓度上升趋势均不显著;夏季渭南 O₃ 浓度上升趋势显著,上升速率为 $1.00 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$;秋季宝鸡、西安 O₃ 浓度上升趋势显著,上升速率均为 $2.00 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{a})^{-1}$;冬季宝鸡、咸阳、西安和渭南 O₃ 浓

度上升趋势显著, 上升速率 $[\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}]$ 在 2.50 (宝鸡市) ~ 3.50 (渭南市) 之间. 总的来说, 关中城市群冬季大部分城市 O_3 浓度上升趋势显著, 夏季和秋季大部分城市上升趋势均不显著, 春季所有城市 O_3 浓度上升趋势均不显著. 由于冬季 O_3 浓度最低, 接近于浓度背景值, 因此冬季 O_3 浓度的变化趋势与 O_3 浓度背景值的变化趋势比较类似, 均呈现显著的上升趋势.

表 2 2015 ~ 2021 年关中城市群 MDA8 季均浓度年际变化趋势¹⁾ $[\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}]$

Table 2 Trends of quarterly average MDA8 in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021 $[\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}]$

城市	春季	夏季	秋季	冬季
宝鸡	2.80 *	0.20 *	2.00 **	2.50 **
咸阳	4.33 *	0.80 *	3.00 *	2.50 **
西安	2.50 *	1.80 *	2.00 **	3.17 **
铜川	-1.25 *	2.00 *	2.00 *	1.25 *
渭南	2.50 *	1.00 **	1.75 *	3.50 **
区域平均值	2.33 *	0.40 *	2.00 *	2.75 **

1) * 表示 $P \geq 0.05$, ** 表示 $P < 0.05$

2015 ~ 2021 年, 关中城市群各国控站点 O_3 浓度变化趋势情况如表 3 所示. 其中, 春季关中城市群所有国控站点 O_3 浓度均无明显趋势; 夏季只有 1 个站点 O_3 浓度下降趋势显著, 出现在宝鸡; 秋季 O_3 浓度增长趋势显著的站点有 11 个, 分布在西安 (6 个) 和宝鸡 (5 个); 冬季 O_3 浓度增长趋势显著的站点最多, 达到 13 个, 分布在西安 (5 个)、宝鸡 (3 个)、渭南 (3 个) 和咸阳市 (2 个).

表 3 2015 ~ 2021 年关中城市群 O_3 浓度不同变化趋势的国控站点数量

Table 3 Number of stations with different trends of O_3 concentration in the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021

变化趋势类型	春季	夏季	秋季	冬季
上升趋势	0	0	11	13
下降趋势	0	1	0	0
无明显趋势	30	29	19	17

3 讨论

2015 年以来, 关中城市群 O_3 污染趋势的形成和冬季 O_3 浓度升高的原因, 由于 O_3 浓度变化主要与气象因素、前体物排放和区域输送有关, 以下从这 3 个方面予以讨论.

3.1 气象因素

有研究指出, 晴天少雨、较强的太阳辐射、较低的相对湿度、较高的气温等气象特征有利于 O_3 污染形成^[33,34]. 关中城市群冬季 MDA8 与主要气象要素之间的 Spearman 相关系数计算结果表明 (表 4), 关中城市群 MDA8 与气温、边界层高度、紫外辐射和

U-10 呈正相关性, 其中与紫外辐射量、边界层高度和气温之间存在较强的正相关性, 即随着紫外辐射增强、边界层高度抬升和气温升高, MDA8 随之上升; 其中紫外辐射增强和气温升高均有利于光化学生成反应, 加快 O_3 生成速度, 边界层高度抬升主要是将高空高浓度 O_3 扩散至地面, 同样有利于地面 O_3 浓度上升^[35]. 另一方面, 关中城市群 MDA8 与相对湿度、总云量和降水量呈负相关性, 其中与相对湿度的负相关性较强, 即随着相对湿度的上升, MDA8 随之降低. 影响关中地区主要的气象条件与国内其他城市比较类似^[34~37], 但是关中地区 O_3 浓度与 U-10 之间的正相关性较为特殊, 这与关中城市群特殊的簸箕形地形有关, 当地区盛行较弱的东风时, 上风向汾渭平原等地输送的 O_3 及其前体物污染气团在关中地区累积, 容易造成地区 O_3 污染.

根据以上分析, 紫外辐射量、边界层高度、气温和相对湿度是影响关中城市群 O_3 浓度的主要因素, 然而 2015 ~ 2021 年仅有边界层高度存在降低趋势 ($P < 0.05$), 其他气象要素并没有显示出有统计显著性的变化趋势 ($P \geq 0.05$). 由于边界层高度与 MDA8 之间呈正相关性, 因此, 2015 ~ 2021 年随着关中地区边界层高度的降低, 会促进 MDA8 的减少. 然而, 冬季关中城市群 O_3 浓度却呈现上升趋势. 以上分析表明, 气象因素不是 2015 ~ 2021 年关中城市群冬季 O_3 浓度上升的主导因素, 关中城市群冬季 O_3 浓度上升另有原因. 这个结果与珠三角、京津冀等地的研究一致^[11,38].

表 4 2015 ~ 2021 年冬季关中城市群主要气象要素与 MDA8 的 Spearman 相关系数及其变化速率¹⁾

Table 4 Spearman's correlation between meteorological factors and MDA8 and its change rate from 2015 to 2021

气象参数	与 MDA8 相关系数	年际变化速率
气温/ $\text{K}\cdot\text{a}^{-1}$	0.41 **	-0.03 *
边界层高度/ $\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$	0.52 **	-11.37 **
相对湿度/ $\%\cdot\text{a}^{-1}$	-0.38 **	0.11 *
紫外辐射量/ $\text{J}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$	0.64 **	-1 253.30 *
总云量/ a^{-1}	-0.25 **	0.01 *
降水量/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$	-0.09 **	0.00 *
U-10/ $\text{m}\cdot(\text{s}\cdot\text{a})^{-1}$	0.13 **	-0.01 *
V-10/ $\text{m}\cdot(\text{s}\cdot\text{a})^{-1}$	0.06 *	0.04 *

1) * 表示 $P \geq 0.05$, ** 表示 $P < 0.05$; 相关系数无单位

3.2 前体物排放与区域输送影响

VOCs 和 NO_x 作为 O_3 的前体物, 两者的排放量和排放结构变化均会影响 O_3 生成及其浓度^[39]. 张鸿宇等^[40]研究发现, 关中城市群及周边汾渭平原其他城市, 甚至京津冀及其周边地区均属于 VOCs 控制区. 在这些地区, O_3 生成速率与 VOCs 浓度成正

比,与 NO_x 浓度成反比^[33].从周边城市大气氧化性指标 O_x ($\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) 浓度来看,2015~2021 年该区域冬季 O_x 与 O_3 类似,大部分城市 O_x 有所升高,虽然趋势并不显著,这个现象说明可能存在光化学生成增加现象(表 5).

表 5 2015~2021 年冬季关中城市群及周边主要城市 MDA8、 NO_2 和 O_x 浓度变化趋势¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$

Table 5 Trends of winter MDA8, NO_2 , and O_x concentrations in and around the Guanzhong urban agglomeration from 2015 to 2021/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$

地区	城市	平均上升速率		
		MDA8	NO_2	O_x
关中城市群	宝鸡	2.50 **	-1.20 *	0.20 *
	咸阳	2.50 **	-1.67 *	1.00 *
	西安	3.17 **	-0.80 *	1.20 *
	铜川	1.25 **	-1.20 *	-1.00 *
	渭南	3.50 **	-1.80 *	1.00 *
汾渭平原其他城市	晋中	4.67 **	1.00 *	3.55 *
	运城	5.33 **	-2.50 *	3.11 *
	吕梁	4.00 **	0.17 *	3.48 *
	临汾	3.33 **	0.80 *	5.86 *
	洛阳	3.40 **	-2.33 *	-0.19 *
	三门峡	2.50 **	-1.50 **	1.43 *
京津冀及周边地区部分城市	北京	2.00 **	-4.25 **	-1.18 *
	天津	3.33 **	-1.75 **	1.67 *
	石家庄	3.50 **	-3.00 *	0.19 *
	太原	5.50 **	2.00 *	7.02 *

1) * 表示 $P\geq 0.05$, ** 表示 $P<0.05$

清华大学中国多尺度排放清单模型(MEIC)研究的结果表明^[41~43],2015~2020 年关中城市群所在的陕西省、周边的山西省和河南省的 VOCs 和 NO_x 排放量均呈现下降趋势(图 5).2020 年陕西、山西和河南三省冬季 NO_x 排放量相比 2015 年同期减少了 30%,VOCs 排放量减少了 25%.2020 年受疫情严重影响,排放量下降幅度较大.若不考虑疫情影响,2015~2017 年三省 NO_x 和 VOCs 分别削减了 7% 和 1%.总的来说,近些年关中城市群及周边地区 VOCs 的减排幅度要小于 NO_x 的减排幅度.京津冀、长三角和珠三角等国内其他地区的研究成果表明^[44~47], NO_x 相对 VOCs 更大的减排幅度,促进了近年来我国京津冀、长三角和珠三角等东部城市 O_3 的上升趋势.此外,2020 年疫情管控期间中国东部地区也存在类似 O_3 浓度上升现象^[48].由于关中城市群及周边区域属于 VOCs 敏感区,为了控制 O_3 浓度应相对 VOCs 更多地削减 NO_x 排放.但源清单结果显示,近年来区域 NO_x 排放削减幅度更大,VOCs 减排幅度较小.这种 VOCs 和 NO_x 减排结构不合理情况可能是关中城市群及周边区域冬季 O_3 浓度上升的重要原因.

另一方面,冬季天气寒冷,光化学反应弱, O_3 滴

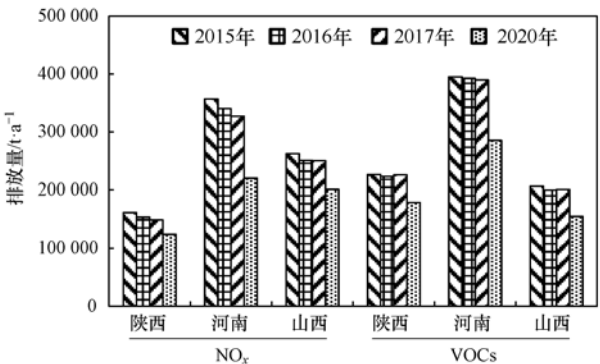


图 5 2015~2020 年的冬季陕西、山西和河南的 VOCs 和 NO_x 排放量变化

Fig. 5 Changes in VOCs and NO_x emissions in Shaanxi, Shanxi, and Henan during the winter from 2015 to 2021

定效应较明显^[49,50].2015~2021 年,关中城市群及周边大部分城市冬季 NO_2 浓度有所下降(表 5),这可能与冬季京津冀及周边地区、汾渭平原等区域 NO_x 排放量减少有关.受此影响,城市一氧化氮(NO)滴定效应也会有所减弱,这可能是城市站点 O_3 升高的另一个原因.此外,由于地形和气象原因,关中城市群空气质量受汾渭平原其他城市、京津冀及周边区域影响较大.监测数据表明,2015~2021 年,汾渭平原其他城市、京津冀及周边区域主要城市冬季 O_3 浓度同样存在显著升高现象(表 5).因此,区域 O_3 浓度升高及其传输影响是造成关中城市群 O_3 升高的另一个因素.

综上所述,前体物减排结构不合理、滴定效应减弱以及区域传输影响等三方面因素共同导致了关中城市群冬季 O_3 浓度升高的结果.

4 结论

(1)2015~2021 年,关中地区 O_3 浓度评价价值最高的城市为关中城市群中部的咸阳市,浓度评价价值多年均值高达 $162\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,但是 MDA8 平均值和 O_3 浓度背景值最高的城市是城市群北部的铜川市.

(2)关中城市群 O_3 浓度表现为单峰型日变化特征,小时浓度峰值出现在 16:00 左右,部分站点夜间受区域输送影响,夜间浓度有所升高.关中城市群 MDA8 季均值呈现夏季>春季>秋季>冬季的年变化特征,夏季咸阳 MDA8 季均值最高,其他季节铜川 MDA8 季均值最高.

(3)2015~2021 年,关中城市群 O_3 浓度背景值呈上升趋势,区域浓度背景值平均上升速率为 $2.20\ \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{a})^{-1}$,但是浓度评价价值并没有表现出有统计显著性的趋势.关中城市群 O_3 浓度年际变化趋势与季节密切相关,冬季 O_3 浓度上升趋势显著,其他季节大部分城市 O_3 浓度无明显变化趋势.

(4) 2015~2021 年, 关中城市群冬季 O_3 浓度升高现象主要与区域减排结构不合理、滴定效应减弱及区域传输有关。近年来, 汾渭平原、京津冀及周边地区冬季 NO_x 减排幅度高于 VOCs 减排幅度, 区域滴定效应减弱, 导致关中城市群及周边区域冬季 O_3 浓度升高。

总的来说, 目前关中城市群 O_3 浓度仍处于高位, 需要与汾渭平原其他城市、京津冀及周边区域密切配合, 加强区域联防联控, 做好 VOCs 与 NO_x 的协同控制, 特别要加大 VOCs 减排力度, 提高 O_3 污染防治的科学性和有效性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Xu X B. Recent advances in studies of ozone pollution and impacts in China: a short review[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2021, **19**, doi: 10.1016/j.coesh.2020.100225.
- [3] Deng C X, Tian S, Li Z W, *et al.* Spatiotemporal characteristics of $PM_{2.5}$ and ozone concentrations in Chinese urban clusters[J]. *Chemosphere*, 2022, **295**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133813.
- [4] 生态环境部. 2017 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgh/201805/P020180531534645032372.pdf>, 2022-05-08.
- [5] 生态环境部. 2018 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgh/201905/P020190619587632630618.pdf>, 2022-05-08.
- [6] 生态环境部. 2019 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgh/202006/P020200602509464172096.pdf>, 2022-05-08.
- [7] 生态环境部. 2020 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgh/202105/P020210526572756184785.pdf>, 2022-05-08.
- [8] 生态环境部. 2021 年中国生态环境状况公报[EB/OL]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgh/202205/P020220608338202870777.pdf>, 2022-06-25.
- [9] Li K, Jacob D J, Shen L, *et al.* Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019: anthropogenic and meteorological influences[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(19): 11423-11433.
- [10] 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.
- [11] 赵伟, 高博, 卢清, 等. 2006~2019 年珠三角地区臭氧污染趋势[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 97-105.
Zhao W, Gao B, Lu Q, *et al.* Ozone pollution trend in the Pearl River Delta region during 2006-2019[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 97-105.
- [12] Cooper O R, Gao R S, Tarasick D, *et al.* Long-term ozone trends at rural ozone monitoring sites across the United States, 1990-2010[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D22), doi: 10.1029/2012JD018261.
- [13] Logan J A, Staehelin J, Megretskaia I A, *et al.* Changes in ozone over Europe: analysis of ozone measurements from sondes, regular aircraft (MOZAIC) and alpine surface sites[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117**(D9), doi: 10.1029/2011JD016952.
- [14] Parrish D D, Law K S, Staehelin J, *et al.* Long-term changes in lower tropospheric baseline ozone concentrations at northern mid-latitudes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(23): 11485-11504.
- [15] Cristofanelli P, Scheel H E, Steinbacher M, *et al.* Long-term surface ozone variability at Mt. Cimone WMO/GAW global station (2165 m a. s. l., Italy)[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **101**: 23-33.
- [16] Simon H, Reff A, Wells B, *et al.* Ozone trends across the United States over a period of decreasing NO_x and VOC emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(1): 186-195.
- [17] 鲍捷萌, 曹娟, 高锐, 等. 欧洲环境空气臭氧污染防治历程、经验及对我国的启示[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(4): 890-901.
Bao J M, Cao J, Gao R, *et al.* Process and experience of ozone pollution prevention and control in Europe and enlightenment to China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(4): 890-901.
- [18] 刘松, 程燕, 李博伟, 等. 2013—2016 年西安市臭氧时空变化特性与影响因素[J]. *地球环境学报*, 2017, **8**(6): 541-551.
Liu S, Cheng Y, Li B W, *et al.* Characteristics of temporal and spatial variations of ozone and its influencing factor over Xi'an during 2013—2016[J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, **8**(6): 541-551.
- [19] Yan Y, Wang X S, Qu K, *et al.* Impacts of synoptic circulations on summertime ozone pollution in Guanzhong Basin, northwestern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **262**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118660.
- [20] 胡琳, 程路, 王琦, 等. 西安近地面臭氧浓度特征及关键气象因子分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2021, **35**(6): 102-109.
Hu L, Cheng L, Wang Q, *et al.* Analysis of ozone concentration characteristics and key meteorological factors in Xi'an[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2021, **35**(6): 102-109.
- [21] 梁佳艺, 刘浪, 贝耐芳. 天气形势对 2014—2018 年关中地区各季节空气质量的影响[J]. *地球环境学报*, 2022, **13**(1): 61-72.
Liang J Y, Liu L, Bei N F. Influence of synoptic situations on the air quality of different seasons in the Guanzhong basin from 2014 to 2018[J]. *Journal of Earth Environment*, 2022, **13**(1): 61-72.
- [22] 贝耐芳, 冯添, 吴佳睿, 等. 西安地区夏季臭氧的模拟研究[J]. *地球环境学报*, 2017, **8**(6): 552-567.
Bei N F, Feng T, Wu J R, *et al.* Simulations of summertime ozone in Xi'an and surrounding areas[J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, **8**(6): 552-567.
- [23] Li N, He Q Y, Greenberg J, *et al.* Impacts of biogenic and anthropogenic emissions on summertime ozone formation in the Guanzhong Basin, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7489-7507.
- [24] Bei N F, Liang J Y, Li X, *et al.* Worsening summertime ozone pollution in the Guanzhong Basin, China from 2014 to 2018: impacts of synoptic conditions and anthropogenic emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **274**, doi: 10.1016/j.

- atmosenv. 2022. 118974.
- [25] 关茜妍, 陆克定, 张宁宁, 等. 西安市大气臭氧污染光学化学特征与敏感性分析[J]. 科学通报, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- Guan X Y, Lu K D, Zhang N N, *et al.* Analysis of the photochemical characteristics and sensitivity of ozone pollution in Xi'an[J]. Chinese Science Bulletin, 2021, **66**(35): 4561-4573.
- [26] Hersbach H, Bell B, Berrisford P, *et al.* The ERA5 global reanalysis[J]. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 2020, **146**(730): 1999-2049.
- [27] Hipel K W, McLeod A I. Time series modelling of water resources and environmental systems[M]. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [28] 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.
- [29] 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.
- 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.
- [30] 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.
- [31] Yan Q Y, Wang Y H, Cheng Y, *et al.* Summertime clean-background ozone concentrations derived from ozone precursor relationships are lower than previous estimates in the southeast United States[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(19): 12852-12861.
- [32] Wilson R C, Fleming Z L, Monks P S, *et al.* Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996-2005[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(1): 437-454.
- [33] 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, 1992.
- [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] 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.
- [36] 王玫, 郑有飞, 柳艳菊, 等. 京津冀臭氧变化特征及与气象要素的关系[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(7): 2689-2698.
- Wang M, Zheng Y F, Liu Y J, *et al.* Characteristics of ozone and its relationship with meteorological factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(7): 2689-2698.
- [37] 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.
- [38] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 106-114.
- Yu Y J, Meng X Y, Wang Z, *et al.* Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, during 2013-2018[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 106-114.
- [39] 中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会. 中国大气臭氧污染防治蓝皮书[R]. 北京: 中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会, 2020.
- [40] 张鸿宇, 王媛, 卢亚灵, 等. 我国臭氧污染控制分区及其控制类型识别[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(9): 4051-4059.
- Zhang H Y, Wang Y, Lu Y L, *et al.* Identification of ozone pollution control zones and types in China[J]. China Environmental Science, 2021, **41**(9): 4051-4059.
- [41] Li M, Liu H, Geng G N, *et al.* Anthropogenic emission inventories in China: a review[J]. National Science Review, 2017, **4**(6): 834-866.
- [42] 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.
- [43] Zheng B, Zhang Q, Geng G N, *et al.* Changes in China's anthropogenic emissions and air quality during the COVID-19 pandemic in 2020[J]. Earth System Science Data, 2021, **13**(6): 2895-2907.
- [44] Li K, Jacob D J, Liao H, *et al.* Ozone pollution in the North China Plain spreading into the late-winter haze season[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, **118**(10), doi: 10.1073/pnas.2015797118.
- [45] Wang N, Lyu X P, Deng X J, *et al.* Aggravating O₃ pollution due to NO_x emission control in eastern China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **677**: 732-744.
- [46] Huang D, Li Q L, Wang X X, *et al.* Characteristics and trends of ambient ozone and nitrogen oxides at urban, suburban, and rural sites from 2011 to 2017 in Shenzhen, China[J]. Sustainability, 2018, **10**(12), doi: 10.3390/su10124530.
- [47] Li X B, Yuan B, Parrish D D, *et al.* Long-term trend of ozone in southern China reveals future mitigation strategy for air pollution[J]. Atmospheric Environment, 2022, **269**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118869.
- [48] Huang X, Ding A J, Gao J, *et al.* Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China[J]. National Science Review, 2021, **8**(2), doi: 10.1093/nsr/nwaa137.
- [49] Wang W N, van der A R, Ding J Y, *et al.* Spatial and temporal changes of the ozone sensitivity in China based on satellite and ground-based observations[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, **21**(9): 7253-7269.
- [50] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(12): 1821-1845.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)