

我国大气 O₃ 污染成因及影响因素综述

张涵¹, 姜华^{2*}, 高健³, 李红³

1. 中国环境科学研究院粤港澳大湾区环境创新研究中心, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

3. 中国环境科学研究院大气环境研究所, 北京 100012

摘要: 近年来我国 O₃ 污染现象频发, 制约着我国环境空气质量优良天数比例的提高, 弄清 O₃ 污染成因及影响因素对科学防治 O₃ 污染具有重要意义. 本文在整理分析大量已有研究基础上, 梳理关于对流层 O₃ 污染形成机理方面的认识, 将 O₃ 污染成因按影响程度大小分为主要内在原因、关键外在因子和重要影响因素, 其中, 前体物排放处于高位及高反应活性前体物的化学转化是 O₃ 污染形成的主要内在原因, 环境因子及气候条件是关键外在因子, 三维立体传输 (平流层输入、垂直混合及水平传输) 是重要影响因素. 未来我国需要从以下几个方面继续深入研究: ① 加强 PM_{2.5} 与 O₃ 复合污染成因机理和协同控制机制的科学研究; ② 深化 O₃ 污染成因与来源的科学研究及应对措施研究; ③ 科学优化大气 O₃ 评价指标; ④ 持续推进 O₃ 污染防控措施实施.

关键词: 对流层 O₃; O₃ 污染成因; 前体物排放; 影响因素

中图分类号: X515 文章编号: 1001-6929(2022)12-2657-09

文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.09.01

Review on Causes and Influencing Factors of O₃ Pollution in China

ZHANG Han¹, JIANG Hua^{2*}, GAO Jian³, LI Hong³

1. Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Environmental Innovation Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Institute of Atmospheric Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: In recent years, ground-level ozone (O₃) pollution occurred frequently in China, which restricts the increase in the proportion of days with excellent ambient air quality in China. It is of great significance to clarify the causes and influencing factors of O₃ pollution for the scientific prevention and control of O₃ pollution. Based on the collation and analysis of a large number of existing studies, this paper sorts out the understanding of the formation mechanisms of tropospheric O₃ pollution, and divides the causes of O₃ pollution into main internal causes, key external factors and important influencing factors according to the degree of influence. Among them, the high emission of precursors and the chemical conversion of highly reactive precursors are the main internal causes of O₃ pollution, environmental factors and climatic conditions are the key external factors, and three-dimensional transport (stratospheric intrusion, vertical mixing and horizontal transport) is an important influencing factor. In the future, China needs to: (1) Strengthen the scientific research on the formation mechanisms and collaborative control mechanism of the complex pollution of PM_{2.5} and O₃. (2) Deepen the scientific research on the causes, sources and countermeasures of O₃ pollution. (3) Scientifically optimize the atmospheric O₃ evaluation index. (4) Continue to promote the implementation of O₃ pollution prevention measures.

Keywords: tropospheric O₃; origin of O₃ pollution; precursor discharge; influencing factor

臭氧 (O₃) 是天然大气的重要微量组分. 平流层 O₃ 主要由分子氧 (O₂) 在高空太阳辐射作用下分离原子氧, 随后原子氧与 O₂ 结合形成, 其可减少到达地球表面的有害紫外线辐射. 对流层 O₃ 主要由氮氧化物

收稿日期: 2022-05-31 修订日期: 2022-08-10

作者简介: 张涵(1998-), 男, 四川成都人, 851747344@qq.com.

* 责任作者, 姜华(1973-), 男, 山东肥城人, 研究员, 硕士, 博导, 主要从事大气环境研究, jianghua@craes.org.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.42075182); 大气重污染成因与治理攻关项目 (No.DQGG2021101)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.42075182); National Research Program for Key Issues in Air Pollution Control, China (No.DQGG2021101)

(NO_x) 和挥发性有机物 (VOCs) 在太阳辐射下经过复杂的光化学反应生成^[1], 对流层 O₃ 可降低植物产量和植物固碳能力^[2-3], 并损害人体健康, 如皮肤、生殖健康及中枢神经系统等, 甚至引发肺和心血管疾病导致死亡^[4].

2015—2021年, 我国 337 个地级及以上城市 O₃ 浓度呈波动上升趋势^[5], 2019 年全国 O₃ 日最大 8 h 第 90 百分位 (O₃-8 h-90) 浓度的平均值 (148 μg/m³) 为近 7 年最高, 较 2015 年上升 20%^[6]. 2015 年北京市及周边地区、山东省中西部、长三角地区、成都平原局地 O₃ 年评价值 (全年日评价值的第 90 百分位数) 超 160 μg/m³, 10 余个城市超 180 μg/m³ (如北京市为 203 μg/m³); 而 2019 年京津冀及周边地区、汾渭平原、珠三角地区、大部分长江中游地区 O₃ 年评价值超 160 μg/m³, 50 余个城市超 180 μg/m³ (如扬州市、南京市、临汾市、无锡市分别为 187、188、189、190 μg/m³^[7]), O₃ 逐渐成为制约大气环境质量提高的重要指标, 因此 O₃ 污染是目前我国亟需攻克的大气污染问题之一.

鉴于此, 该研究在梳理现有文献及数据的基础上, 总结对流层 O₃ 的形成过程、环境及气候因素影响以及三维传输规律, 简述对流层 O₃ 污染的形成机理, 论述 O₃ 前体物的时空特征及反应活性, 分析环境因子及气候条件对 O₃ 污染的影响, 从平流层输入、垂直混合以及水平传输等 3 个方面解释了三维立体传输是 O₃ 污染的重要影响因素, 以及对未来我国大气 O₃ 污染研究及管控提出展望, 以期为我国后续大气 O₃ 污染提供研究思路与治理依据.

1 对流层 O₃ 形成机理

目前对流层 O₃ 的化学形成机理基本明确, 即在光照条件下, 通过 RO_x 循环以及 NO_x 循环的化学转化形成 (见图 1).

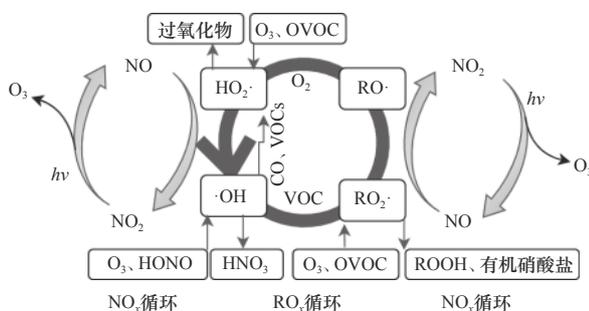


图 1 对流层 O₃ 的化学形成机制示意^[8]

Fig.1 Schematic diagram of chemical formation mechanism of tropospheric O₃^[8]

NO_x 与 VOCs 是对流层 O₃ 形成的主要前体物, 仅 NO_x 循环不会导致近地面 O₃ 污染发生^[9], 但 RO_x

循环内的 VOCs 与氧化剂·OH 反应生成 VOCs 中间体 (RO₂·和 HO₂·), 引发链反应的增长: RO₂·或 HO₂·与 NO 反应生成 NO₂, NO₂ 光解生成基态原子氧 O(³P), 基态原子氧与 O₂ 反应生成 O₃, 整个过程中没有消耗 O₃ 即完成 NO 向 NO₂ 的转化, 使二次产物 O₃ 净增^[10]. 杨雪等^[11] 模拟分析山东省临沂市城区 O₃ 化学过程发现, HO₂+NO 与 RO₂+NO 对 O₃ 生成的贡献率分别为 49.0%~51.1% 和 37.3%~40.2%. 如果 RO_x 循环和 NO_x 循环没有打破, 可使 O₃ 持续增长, 二者循环可通过 RO_x 和 (或)NO_x 的交叉反应终止. 在高浓度 NO_x 条件下, 终止过程主要是 NO₂ 与·OH 或 RO₂·反应生成硝酸或有机硝酸盐; 在低浓度 NO_x 条件下, 主要的终止过程是 HO₂·的自反应或 HO₂·与 RO₂·的交叉反应生成过氧化氢 (H₂O₂) 或有机过氧化物.

O₃-NO_x-VOCs 之间存在非线性响应关系, 单独控制某一前体物可能对控制 O₃ 污染成效甚微, 甚至导致 O₃ 污染恶化^[12]. O₃-NO_x-VOCs 之间的非线性关系可用经验动力学模拟方法 (EKMA) 曲线反映^[13-14], 即 O₃-NO-VOCs 的响应关系可分为 NO_x 敏感区、VOCs 敏感区以及 NO_x-VOCs 敏感区. NO_x 敏感区位于 NO_x/VOCs (二者体积分数比, 下同) 较低的区域, 此时控制 VOCs 对控制 O₃ 污染成效不大, 而控制 NO_x 则可能取得相对较好的成效; VOCs 敏感区位于 NO_x/VOCs 较高的区域, 此时控制 VOCs 可能取得相对较好的成效; 在 NO_x 敏感区与 VOCs 敏感区之间存在过渡区, 过渡区则属于 NO_x-VOCs 敏感区, 此时控制 NO_x 或 VOCs 均可能取得较好的成效^[13]. 敏感区并非完全长期稳定, 在较短时间内也可能发生变化, 如叶绿萌等^[15] 研究发现, 珠三角地区在一天内即可从 VOCs 敏感区转为 NO_x 敏感区.

识别前体物敏感区对于控制 O₃ 污染具有重要意义, 张鸿宇等^[16] 基于卫星遥感指示剂法识别了我国重点区域的前体物敏感区, 为我国 O₃ 污染分区管控及管制措施提供重要参考.

2 O₃ 污染形成主要内因

对流层 O₃ 的形成与前体物 VOCs 和 NO_x 密切相关, 前体物排放处于高位及其化学转化是 O₃ 污染形成的主要内因.

2.1 前体物排放处于高位

2015—2020 年我国 337 个地级及以上城市 O₃-8h-90 浓度平均值分别为 123、126、137、139、148 和 138 μg/m³^[6]. VOCs 和 NO_x 是对流 O₃ 污染形成的主要物质基础, O₃ 污染的发生概率和污染程度随前体物排放量的升高而增大. 通过查阅已有数据以及相关文献,

分析我国 VOCs 人为源、VOCs 自然源以及 NO_x 排放的时空特征,其中我国 VOCs 人为源、VOCs 自然源及 NO_x 的排放总量均在 2 100×10⁴ t 以上,是我国 O₃ 污染突出的主要内因。

2.1.1 VOCs 人为源排放的时空特征

VOCs 排放包括人为源和自然源^[17],其中人为源主要包括交通运输、工业排放、燃料燃烧等人为排放^[18-19]。我国 VOCs 人为源排放量较大,在时空分布上表现出污染排放稳定、重点区域突出的特征。

在时间上,自 2010 年以来,我国 VOCs 人为源排放总量及构成变幅较小。由我国多尺度排放清单模型 (MEIC) 团队提供的数据 (<http://meicmodel.org>) 可知,2010—2020 年我国 VOCs 人为源排放总量为 2 400×10⁴~2 800×10⁴ t/a^[20],近年来呈逐步下降趋势,但仍处于高位,2020 年我国 VOCs 人为源排放总量为美国 (1 200×10⁴ t) 的 2 倍^[21]。VOCs 人为源排放量随季节变化较小,月排放量保持在 220×10⁴ t 左右。

在空间上,重点区域 (京津冀鲁豫、长三角地区、珠三角地区、成渝地区、汾渭平原)VOCs 人为源排放量占我国排放总量的 62%,呈京津冀鲁豫 (632×10⁴ t)>长三角地区 (537×10⁴ t)>珠三角地区 (206×10⁴ t)>成渝地区 (195×10⁴ t)>汾渭平原 (136×10⁴ t) 的特征。我国 VOCs 人为源排放量最大的地区为山东省,约占我国总排放量的 10%,其次为广东省、江苏省、浙江省、河北省、河南省、四川省、辽宁省、湖北省和安徽省,累计占比近 50%。

2.1.2 VOCs 自然源排放的时空特征

VOCs 自然源排放包括森林火灾、火山喷发等非生物排放,以及植被、农作物呼吸、土壤微生物呼吸等生物排放^[22],在时空分布上呈季节变化明显、低纬地区集中的特征。

在时间上,我国 2017 年 VOCs 自然源排放总量约 2 354×10⁴ t^[23],夏季排放突出,冬季排放较少。研究^[23-26]表明,VOCs 自然源排放量基本表现为夏季>春季>秋季>冬季,4—9 月的排放总量远大于其余月份排放总和。如 Wu 等^[23]模拟分析我国 VOCs 排放变化,发现 4—9 月 VOCs 自然源生物排放总量占全年 VOCs 自然源生物排放总量的 70% 以上,其原因可能与春夏两季气温高、辐射强、森林生长旺盛,秋冬季气温低、辐射弱、植物死亡、降雪导致叶面积指数下降等有关^[23,25]。

在空间上,我国 VOCs 自然源排放空间分布与森林分布相似。研究^[23-27]表明,我国 VOCs 自然源排放呈现出明显的空间分异,即南方排放量大、北方排放

量小。如 Wu 等^[23]研究发现,我国南部地区 VOCs 自然源生物排放高于北方地区,其原因可能与南方温度高,植被比北方生长旺盛有关。在夏季东北部分地区天然源 VOCs 排放量可与长江中下游相当,主要由于该地区有较高的森林覆盖率以及异戊二烯排放量高的桉树林^[23]。异戊二烯化学活性高,积极参与大气光化学氧化过程,是 VOCs 自然源中形成 O₃ 的重要物质^[28]。

总体来说,我国 VOCs 自然源排放和人为源排放总量相当,二者时空分布差异大,人为源排放主要分布在经济发达区域,且随季节变化较小;而天然源排放主要分布在低纬度地区,主要集中在 4—9 月。因此,夏季管控 VOCs 人为源排放对总 VOCs 下降的贡献可能有限,需根据区域地理位置及季节性变化科学控制 VOCs 排放。

2.1.3 NO_x 排放的时空特征

NO_x 是 O₃ 污染形成的关键前体物之一^[10],对流层 NO_x 主要为人为源排放,包括交通运输、工业生产等人为活动^[29],在时空分布上表现出总量逐年下降、以重点区域为主的特征。

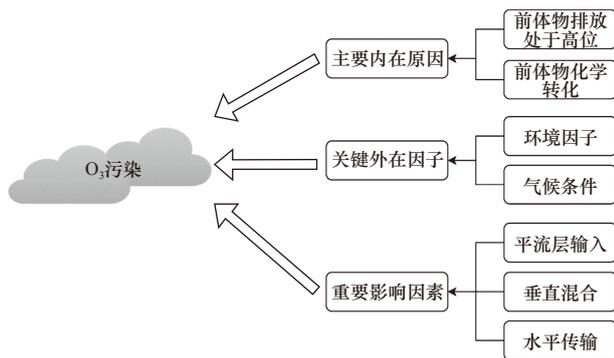
在时间上,自我国 2013 年发布《大气污染防治行动计划》^[30]以来,我国 NO_x 排放总量从 2012 年的 2 920×10⁴ t 逐渐降至 2020 年的 2 190×10⁴ t^[20],但排放量仍处于高位,2020 年我国 NO_x 排放量是美国 (800×10⁴ t) 的 2.7 倍^[21]。NO_x 排放量随季节变化较小,每月排放量保持在 180×10⁴ t 左右^[31]。

在空间上,NO_x 排放主要集中在山东省、内蒙古自治区、山西省、河南省、江苏省、浙江省、辽宁省等地区,重点区域 NO_x 排放量占我国排放总量的 59%,排放量呈京津冀鲁豫 (536×10⁴ t)>长三角地区 (349×10⁴ t)>汾渭平原 (142×10⁴ t)>成渝地区 (113×10⁴ t)>珠三角地区 (111×10⁴ t) 的特征。NO_x 排放与人为源 VOCs 排放具有相似的空间分布特征,主要集中在东部沿海、华东以及华北平原地区。

近年来,我国人为源 VOCs 及 NO_x 排放量均呈下降趋势,但 O₃ 浓度呈波动上升趋势,推测其原因除前体物排放处于高位外,还可能与高反应活性前体物的化学转化、环境因子和气候条件以及三维立体传输有关 (见图 2)。

2.2 高反应活性前体物的化学转化

高反应活性前体物的化学转化是 O₃ 污染形成的另一内因,不同种类的 VOCs 对 O₃ 形成的贡献有较大差异^[19],因此须重点关注高 O₃ 生成贡献的 VOCs 物种,研究 VOCs 物种的 O₃ 生成潜势 (OFP),可通过

图2 O₃污染成因分析Fig.2 Cause analysis of O₃ pollution

最大增量反应性 (MIR)、最大 O₃ 增量反应性 (MOIR)、同等效益增量反应性 (EBIR) 等变量来计算 OFP^[32]。

VOCs 中具有 O₃ 生成潜势的种类主要可分为烷烃、烯烃、芳烃、含氧挥发性有机物 (OVOCs) 以及乙炔^[33]。研究^[34-37]表明, VOCs 以烷烃为主, 烯烃和芳烃占比较少, 但烯烃与芳烃的 OFP 远大于烷烃, 因此二者生成 O₃ 的反应活性水平较高。Li 等^[38]研究发现, 烷烃、烯烃及芳烃分别占长三角地区 VOCs 浓度的 67.9%、8.7% 和 21.4%, 但烯烃和芳烃对 O₃ 形成的贡献率分别为 33.1%~45.6% 和 27.2%~45.2%。研究^[39]发现, 烷烃占北京市 VOCs 浓度的 54.1%~64.7%, 但烷烃、烯烃及芳烃对 OFP 的贡献率分别为 25.5%、34.6% 和 39.2%, 表明烯烃与芳烃浓度占比虽然较少, 但更易生成 O₃。OVOCs 虽有较高的 MIR, 但因其排放量较小, 其 OFP 也相应较小, 当 OVOCs 具有较高的排放量时, 其产生的 OFP 也较大^[40]。因此在 VOCs 敏感区中通过控制高 OFP 或高反应活性 VOCs 的排放对减缓 O₃ 污染可能更有效, 如控制机动车运输、燃煤燃烧、液化石油气使用、溶剂使用等管制措施^[36]。

3 O₃ 污染的关键外在因子

环境因子和气候条件是 O₃ 污染形成的关键外在因子。当前体物排放量较大时, 若环境因子和气候条件有利于 O₃ 及其前体物扩散, 则 O₃ 污染较轻; 反之, 即使当地前体物排放量较低, 仍可能由于环境或气候条件因素不利于 O₃ 及其前体物扩散导致严重的 O₃ 污染发生。

3.1 环境因子对 O₃ 浓度的影响

研究^[41-43]表明: 环境因子对近地面 O₃ 浓度影响较大, 包括降雨量、气温、相对湿度、日照持续时间、地表气压和风速等因子; 同时, 太阳辐射也是 O₃ 形成的重要环境因子之一, 日照持续时间、太阳辐射与温度之间互相关联, 日照持续时间越长, 积累的太阳辐射能量越大, 使大气温度持续上升。研究^[44-45]发现, 在

气温高、太阳辐射较强、光化学氧化能力强的夏季, O₃ 浓度明显高于冬季, 这可能是由于在较高的太阳辐射条件下, 大气中的 HONO、NO₂ 等物质光解, 直接或间接地增加了大气中的·OH, 使大气光化学氧化能力增加, 加快了 NO_x 循环与 VOCs 循环的反应进程, 促进了 O₃ 污染的发生。另外, 相对湿度也是 O₃ 形成的重要环境因子之一, 黄俊等^[46]研究发现, 广州市 O₃ 浓度与相对湿度呈显著负相关, 其原因可能是在高相对湿度条件下, 形成水珠凝聚为云的可能性较大, 使到达地表的紫外辐射减少, 光化学反应减弱, 抑制 O₃ 污染发生。

由于环境因子存在区域性差异与季节性差异, 因此不同区域、不同季节的环境因子对 O₃ 浓度变化的影响不同。Liu 等^[47]量化了我国城市人为前体物排放与环境因子对 O₃ 浓度的影响, 结果表明, 我国城市 O₃ 浓度在春季主要受环境因子影响 (日照持续时间、相对湿度、气温对 O₃ 浓度的贡献率分别为 26%、18%、15%), 在夏季受环境因子和人为前体物排放影响 (相对湿度、降雨量、NO_x 浓度、VOCs 浓度、CO 浓度对 O₃ 浓度的贡献率分别为 29%、21%、19%、13%、12%), 秋季则主要受环境因子影响 (气温对 O₃ 浓度的贡献率为 40%), 冬季主要受环境因子和人为前体物排放影响 (气温、CO 浓度对 O₃ 浓度的贡献率分别为 15%、12%)。何超等^[48]研究表明, 不同区域的环境因子与 O₃ 浓度相关性差异较大, 影响 O₃ 浓度的主导环境因子也不同。此外, 除 NO_x 及 VOCs 外, 环境中其他污染物 (如 PM_{2.5}) 对 O₃ 污染也有一定影响, 如杨云芸等^[49]研究发现, 长株潭城市群 O₃ 浓度与 PM_{2.5} 浓度基本呈负相关, 这可能与 PM_{2.5} 影响其前体物浓度、环境因子等有关^[9]。

总体而言, 气温升高、相对湿度低、日照持续时间均促进了 O₃ 污染形成, 如侯梦琪等^[50]等利用统计学方法表明, 成都市 O₃ 浓度与太阳辐射、温度均呈正相关, 与相对湿度呈负相关。但在其他环境因子占主导影响条件下, 可能会得到相反的结果, 如何超等^[48]发现在广西壮族自治区、云南省和江西省等地区 O₃ 浓度与气温呈负相关, 其原因可能与这些地区的长期降雨冲刷使 O₃ 浓度降低有关。这也表明地区 O₃ 浓度并非由单一环境因子决定, 各环境因子之间具有一定影响, 因此未来需要考虑到多个环境因子的协同作用以及区域与季节性的差异, 在不同区域、不同季节建立多环境要素的 O₃ 污染综合性环境特征指数。

3.2 气候条件对 O₃ 污染的影响

从长时间尺度的气候影响来看, 气候变化通过影

响大气环境因子(如气温、辐射、降水等)进而影响近地面 O₃ 浓度变化. Fu 等^[51] 研究表明,气候变化导致我国中东部重点区域夏季 O₃ 增加了 1~16 μg/m³,而气候变化导致我国西部地区 O₃ 浓度总体降低.

大气环流是影响 O₃ 浓度的重要气候条件. 大气环流通过影响区域环境因子从而影响 O₃ 浓度,如史文彬等^[52] 研究发现,东北高压型及高压底部型环流通过影响环境因子,从而促进 O₃ 生成. 大气环流对区域 O₃ 的影响具有两面性,既利于污染扩散也易引发污染,地表 O₃ 污染可以通过气旋内部的暖流输送带抬升至对流层,并随风迅速扩散或与地球对流层 O₃ 背景混合等方式进行扩散^[53],也可以通过海陆风环流诱发高 O₃ 浓度等方式导致污染发生^[54].

热带气旋对我国东南沿海珠三角地区 O₃ 及其前体物的作用分为直接作用及间接作用. 直接作用即台风外围大尺度下沉气流驱动 O₃ 下沉至对流层低层,从而改变对流层 O₃ 的分布特征^[55-57];另外,对流层低层 O₃ 通过台风环流的平流作用向台风环流辐合区汇聚,随后被台风上冲流输送至平流层底附近,并随着台风顶辐散气流向外扩散,而热带气旋引起的平流层 O₃ 输入主要影响对流层中高层,但在西太平洋和印度洋的部分热带气旋能够影响对流层低层^[57-60]. 间接作用即热带气旋的补偿下沉气流在其外围压缩对流层大气,当台风离岸约 500~1 000 km,在沿海近地面附近形成较大范围的下沉高压气团,形成大气边界层内风速小且稳定、相对湿度较低、温度及太阳辐射较高等利于 O₃ 生成、不利于 O₃ 扩散的气象条件,进而导致高浓度 O₃ 事件^[61-62].

上海市夏季 O₃ 污染受副热带高压气流影响较大,副高控制环流伴随辐射强、温度高以及风速低的气象条件,利于 O₃ 的光化学反应以及积聚;副高西北侧环流则伴随西向风输送 O₃ 及其前体物,这两种副热带高压气流对上海市的 O₃ 污染形成影响较大. 常炉予等^[63] 研究大气环流对上海市 O₃ 污染的影响,发现夏季副高气流强弱是影响上海市 O₃ 浓度的重要环流因子,对地面 O₃ 浓度具有重要贡献.

4 O₃ 污染的重要影响因素

三维立体传输(平流层输入、垂直混合及水平传输)是 O₃ 形成的重要因素,污染物在传输过程中发生形成 O₃ 的相关化学反应. 一般情况下,三维立体传输不是地表 O₃ 污染的主要原因,但对 O₃ 污染形成具有一定影响.

4.1 平流层输入

O₃ 可以通过平流层(10~50 km)输送至对流层从

而影响对流层 O₃ 浓度^[64]. 平流层与对流层存在物质交换(Stratosphere-Troposphere Exchange, STE)的过程,对流层顶折叠、波浪破碎、低压截停等过程使 STE 成为平流层 O₃ 向对流层输入的主要机制^[65-66]. 总体上平流层输入主要影响对流层上部,对近地层 O₃ 浓度影响较小^[53]. Wild^[67] 研究发现,STE 每年可能产生 552~762 Tg 的 O₃,而光化学产生的 O₃ 每年为 3 448~5 110 Tg. 但高海拔地区比平原地区更易受 STE 影响,Škerlak 等^[68] 研究表明,STE 过程对平原地区近地面 O₃ 的平均贡献率仅为 2%,对青藏高原近地面 O₃ 的平均贡献率约 5%. 然而部分研究表明,平流层输入对地面 O₃ 浓度影响较大,Wang 等^[65] 利用地面测量、ERA5 再分析(第五代 ECMWF 大气再分析)数据和化学-气候模型模拟表明,我国东部 2018 年 4 月发生的 O₃ 污染事件中,约 15% 的对流层 O₃ 浓度来自平流层输入. Ding 等^[69] 研究表明,由于急流过程使平流层 O₃ 输入是青藏高原夏季 O₃ 污染发生的主要原因.

总体而言,对流层下部,特别是大气边界层内 O₃ 的光化学生成是导致 O₃ 污染的主因;平流层 O₃ 输入是对流层 O₃ 污染的来源之一,但目前量化评估其贡献的研究较少,且存在较大争议,特别是大范围 O₃ 污染过程中平流层输入的贡献以及有利于垂直传输的天气形势特征等有待进一步研究.

4.2 垂直混合

大气边界层内(1~2 km 处)的高空空气污染物可以通过垂直混合对地表空气污染产生重大影响^[70],该过程对地面 O₃ 浓度的贡献率为 19%~47%^[71],同时垂直混合也会影响近地表臭氧层的高度^[72]. Tang 等^[73] 发现,O₃ 垂直混合交换存在明显的昼夜差异,夜间由于地面辐射形成稳定的边界层,靠近地面的稳定边界层内有大量的 NO_x 排放导致近地面 O₃ 被消耗,使 O₃ 浓度较低,但在上层的残留层内由于层结之间交换缓慢,O₃ 浓度一直处于高位. 早间,随着边界层高度升高,残留层内存储的 O₃ 向边界层对流,导致第二天 O₃ 浓度升高,这一现象极易导致持续多天的 O₃ 污染;午后,边界层与残留层混合均匀形成混合层,但由于 NO_x 寿命短,且大多在近地面排放的特点,O₃ 浓度呈现出随高度上升而下降的趋势,从而导致 NO_x 成为上层 O₃ 生成的限制要素,O₃ 及其前体物的垂直交换强度决定了午后近地面 O₃ 浓度. 如 Zhao 等^[74] 研究发现,华北平原夏秋季夜间 O₃ 浓度呈上层高、下层低的特征,午间 O₃ 在边界层内呈均一状态,清晨大气残留层内的 O₃ 浓度经常超过 200 μg/m³,其浓度

与前一天最大 O_3 浓度呈正相关,且随着日出后边界层高度的快速增长,夜间残留层中的 O_3 被传输至边界层形成混合层,对第二天午间近地面 O_3 浓度贡献率最高为 $27\% \pm 7\%$ 。

4.3 水平传输

区域水平传输对城市 O_3 浓度有重要贡献。水平传输与风向密切相关, O_3 高值区通常出现在污染源区的下风向区域,同时水平传输相对于平流层输入、垂直混合对区域 O_3 浓度的影响较大。贾海鹰等^[75] 研究表明,京津冀及周边地区的水平传输对北京市 O_3 浓度的贡献率在 45%~80% 之间,污染时段河北省水平传输对北京市 O_3 浓度影响最大,贡献率可达 25%。

另外,Seinfeld 等^[76] 研究发现, O_3 的寿命 (7~14 d) 较长,远高于 NO_x 与 VOCs,因此 O_3 相较于 NO_x 与 VOCs 可输送至更远地区。杨显玉等^[77] 结合天气形势、地面观测资料 and WRF-CMAQ 模型 (中尺度气象预报-社区多尺度空气质量模型) 研究发现,成都市 2017 年 7 月 8—15 日 O_3 污染发生的主要原因是四川盆地东部城市群的 O_3 及其前体物的水平运输。王佳颖等^[78] 研究表明,北京市 2017 年 7 月 15 日—8 月 10 日的日均 O_3 浓度有 16%~37% 来自我国河北省、内蒙古自治区以及蒙古国的水平传输。

5 展望

目前我国对对流层 O_3 污染形成机理基本明晰,从单一 O_3 污染研究转变为 $PM_{2.5}$ 及 O_3 复合污染研究,并在构建监测预警预报-减排法规标准-关键控制技术为一体的 O_3 防治体系上取得初步进展^[79],但在未来的研究中可以在以下几个方面继续深入。

a) 加强 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染成因机理和协同控制机制的科学研究。目前,国内在 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染的基础研究较为不足,主要涉及 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染的成因机理研究、污染演变研究、影响因素量化的研究,需尽快结合多要素、多尺度、多维度数据,厘清 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染的成因机理,探索适合我国国情的 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染扩散模型,定性定量地确定环境因子对 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染的影响,积极开展跨区域的 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染研究;同时为保证科研数据的有效性,应加快并完善 VOCs、 NO_x 等前体物以及大气 O_3 的监测网络体系。

b) 深化 O_3 污染成因与来源的科学研究及应对措施研究。从长时间、大范围尺度研究我国区域 O_3 污染成因与来源,结合国内已有科学进展,从敏感区识别、来源解析、影响因素、机理分析、人体健康、生态影响、防治措施等多方面进行系统性研究,以进行

后续精细化污染防控。国家大气污染防治攻关联合中心可在重点区域根据地方气象、环境、季节、政策等因素制定“一市一策”防治措施,为地方政府提供科技帮扶和人才指导,辅导地方政府制定并实施不同 O_3 污染级别下的应急方案与管制措施,实现精细化防控。

c) 科学优化大气 O_3 评价指标。根据已有 O_3 研究成果,定期审核 O_3 评价指标的合理性及科学性,并结合我国气象因素、环境条件等多源数据,制定适合我国国情的评价指标与考核办法。

d) 持续推进 O_3 污染防治措施实施。尽快出台不同行业的 VOCs 排放标准、治理技术指南,颁布 NO_x 和 VOCs 的管控要求,各地方根据当地 O_3 污染时空特征制定常态化防控方案,对 O_3 污染进行分区分时管控,并建立 VOCs 排放清单,对排放高 O_3 生成潜势 VOCs 的企业进行重点管制。

参考文献 (References):

- [1] LU H X, LYU X P, CHENG H R, et al. Overview on the spatial-temporal characteristics of the ozone formation regime in China [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2019, 21(6): 916-929.
- [2] FENG Z Z, HU E Z, WANG X K, et al. Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 42-48.
- [3] MATYSSEK R, le THIEC D, LÖW M, et al. Interactions between drought and O_3 stress in forest trees [J]. *Plant Biology*, 2006, 8(1): 11-17.
- [4] FUKS K B, WOODBY B, VALACCHI G. Skin damage by tropospheric ozone [J]. *Der Hautarzt*, 2019, 70(3): 163-168.
- [5] 姜华, 高健, 李红, 等. 我国大气污染协同防控理论框架初探 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 601-610.
JIANG H, GAO J, LI H, et al. Preliminary research on theoretical framework of cooperative control of air pollution in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 601-610.
- [6] 生态环境部. 全国空气质量状况 [EB/OL]. 北京: 生态环境部, (2021-01-15) [2022-06-06]. https://www.mee.gov.cn/hjzl/dqhj/qgkqzlk/index_1.shtml.
- [7] 王杰. 中国空气质量在线监测分析平台 [EB/OL]. 杭州: 真气网, (2022-06-06) [2022-06-06]. <https://www.aqistudy.cn>.
- [8] 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.
- [9] 张涵, 姜华, 高健, 等. $PM_{2.5}$ 与臭氧污染形成机制及协同防控思路 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 611-620.
ZHANG H, JIANG H, GAO J, et al. Formation mechanism and management strategy of cooperative control of $PM_{2.5}$ and O_3 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 611-620.
- [10] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_2 [J].

- Atmospheric Environment,2000,34(12/13/14):2063-2101.
- [11] 杨雪,安馨悦,刘玉启,等.山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析[J].*环境科学*,2022,43(2):696-706.
YANG X,AN X Y,LIU Y Q,et al.Pollution characteristic and control factor analysis of atmospheric ozone during summer typical periods in Linyi,Shandong[J].*Environmental Science*,2022,43(2):696-706.
- [12] LI C L,LIU Y F,CHENG B F,et al.A comprehensive investigation on volatile organic compounds (VOCs) in 2018 in Beijing,China: characteristics,sources and behaviours in response to O₃ formation [J].*Science of the Total Environment*,2022,806:150247.
- [13] LIU C Q,SHI K.A review on methodology in O₃-NO_x-VOC sensitivity study[J].*Environmental Pollution*,2021,291:118249.
- [14] CHEN X,SITU S P,ZHANG Q,et al.The synergetic control of NO₂ and O₃ concentrations in a manufacturing city of southern China[J].*Atmospheric Environment*,2019,201:402-416.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] HUI L R,LIU X G,TAN Q W,et al.VOC characteristics,sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China[J].*Science of the Total Environment*,2019,650:2624-2639.
- [18] LI B W,HO S S H,LI X H,et al.A comprehensive review on anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emission estimates in China:comparison and outlook[J].*Environment International*,2021,156:106710.
- [19] SHA Q E,ZHU M N,HUANG H W,et al.A newly integrated dataset of volatile organic compounds (VOCs) source profiles and implications for the future development of VOCs profiles in China [J].*Science of the Total Environment*,2021,793:148348.
- [20] LI M,ZHANG Q,ZHENG B,et al.Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990-2017:drivers,speciation and ozone formation potential[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2019,19(13):8897-8913.
- [21] US EPA.Our nation's air:status and trends through 2020[EB/OL]. Washington DC:Environmental Protection Agency,(2021-10-29) [2022-06-05].<https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2021/#home>.
- [22] KANSAL A.Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere:a review[J].*Journal of Hazardous Materials*,2009,166(1):17-26.
- [23] WU K,YANG X Y,CHEN D A,et al.Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China[J].*Atmospheric Research*,2020,231:104656.
- [24] FU Y,LIAO H.Simulation of the interannual variations of biogenic emissions of volatile organic compounds in China:impacts on tropospheric ozone and secondary organic aerosol[J].*Atmospheric Environment*,2012,59:170-185.
- [25] LI M,HUANG X,LI J,et al.Estimation of biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from the terrestrial ecosystem in China using real-time remote sensing data[J].*Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*,2012,12(3):6551-6592.
- [26] LI L Y,CHEN Y,XIE S D.Spatio-temporal variation of biogenic volatile organic compounds emissions in China[J].*Environmental Pollution*,2013,182:157-168.
- [27] 王楚迪,节龙飞,李苗苗,等.我国夏季不同类型植被BVOCs排放观测与模拟研究[J].*环境科学研究*,2022,35(6):1341-1350.
WANG C D,JIE L F,LI M M,et al.Observation and simulation of BVOCs emission from different vegetation types in summer in China[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(6):1341-1350.
- [28] BENJAMIN M T,WINER A M.Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs[J].*Atmospheric Environment*,1998,32(1):53-68.
- [29] 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.
- [30] 国务院办公厅.大气污染防治行动计划[EB/OL].北京:中华人民共和国中央人民政府,(2013-09-12)[2022-06-07].http://www.gov.cn/zwggk/2013-09/12/content_2486773.htm.
- [31] 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.
- [32] CARTER W P L.Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J].*Atmospheric Environment*,2010,44(40):5324-5335.
- [33] DENG Y Y,LI J,LI Y Q,et al.Characteristics of volatile organic compounds,NO₂,and effects on ozone formation at a site with high ozone level in Chengdu[J].*Journal of Environmental Sciences*,2019,75:334-345.
- [34] LI J,LI L,QIN M,et al.Observation-based modeling of O₃-precursor relationships in Nanjing,China[J].*Journal of Environmental Science and Engineering Technology*,2020,8(1):10-92.
- [35] 赵敏,申恒青,陈天舒,等.黄河三角洲典型城市夏季臭氧污染特征与敏感性分析[J].*环境科学研究*,2022,35(6):1351-1361.
ZHAO M,SHEN H Q,CHEN T S,et al.Characteristics and sensitivity analysis of ozone in the representative city of the Yellow River Delta in summer[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(6):1351-1361.
- [36] LYU X P,CHEN N,GUO H,et al.Ambient volatile organic

- compounds and their effect on ozone production in Wuhan, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 200-209.
- [37] 张明棣, 云龙, 李成柳, 等. 基于观测模型量化VOCs对深圳市城区臭氧生成的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(11): 2599-2608.
ZHANG M L, YUN L, LI C L, et al. Quantifying impacts of VOCs on ozone formation in urban area of Shenzhen based on observation-based model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(11): 2599-2608.
- [38] LI Q Q, SU G J, LI C Q, et al. An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137536.
- [39] LI L, XIE F J, LI J Y, et al. Diagnostic analysis of regional ozone pollution in Yangtze River Delta, China: a case study in summer 2020 [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 151511.
- [40] TAN Q W, ZHOU L, LIU H F, et al. Observation-based summer O₃ control effect evaluation: a case study in Chengdu, a megacity in Sichuan Basin, China [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(12): 1278.
- [41] 栗泽苑, 杨雷峰, 华道柱, 等. 2013—2018年中国近地面臭氧浓度空间分布特征及其与气象因子的关系[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2094-2104.
LI Z Y, YANG L F, HUA D Z, et al. Spatial pattern of surface ozone and its relationship with meteorological variables in China during 2013-2018 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(9): 2094-2104.
- [42] 张晓, 张艳品, 钫伟妙. 石家庄市主城区臭氧污染特征及气象成因分析[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(2): 245-253.
ZHANG X, ZHANG Y P, QIAN W M. Characteristics of ozone pollution and its meteorological factors in Shijiazhuang urban area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(2): 245-253.
- [43] TANG G, WANG Y L, LI X, et al. Spatial-temporal variations in surface ozone in northern China as observed during 2009-2010 and possible implications for future air quality control strategies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(5): 2757-2776.
- [44] JIA M W, ZHAO T L, CHENG X H, et al. Inverse relations of PM_{2.5} and O₃ in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(12): 59.
- [45] BARZEGHAR V, SARBAKHSH P, HASSANVAND M S, et al. Long-term trend of ambient air PM₁₀, PM_{2.5}, and O₃ and their health effects in Tabriz City, Iran, during 2006-2017 [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2020, 54: 101988.
- [46] 黄俊, 廖碧婷, 吴兑, 等. 广州近地面臭氧浓度特征及气象影响分析[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(1): 23-31.
HUANG J, LIAO B T, WU D, et al. Guangzhou ground level ozone concentration characteristics and associated meteorological factors [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(1): 23-31.
- [47] LIU P F, SONG H Q, WANG T H, et al. Effects of meteorological conditions and anthropogenic precursors on ground-level ozone concentrations in Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114366.
- [48] 何超, 慕航, 杨璐, 等. 中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素[J]. *环境科学*, 2021, 42(9): 4168-4179.
HE C, MU H, YANG L, et al. Spatial variation of surface ozone concentration during the warm season and its meteorological driving factors in China [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4168-4179.
- [49] 杨云芸, 胡燕, 肖童觉, 等. 湖南省长株潭城市群臭氧分布特征研究及分析[J]. *灾害学*, 2021, 36(2): 97-103.
YANG Y Y, HU Y, XIAO T J, et al. Distribution characteristics of ozone in Chang-Zhu-Tan urban agglomeration of Hunan Province [J]. *Journal of Catastrophology*, 2021, 36(2): 97-103.
- [50] 侯梦琪, 王文勇, 明镇洋, 等. 成都市气象因子对臭氧污染的影响分析[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(增刊2): 41-49.
HOU M Q, WANG W Y, MING Z Y, et al. Analysis on the impact of meteorological factors on ozone pollution in Chengdu [J]. *Environmental Science & Technology (China)*, 2021, 44(Suppl 2): 41-49.
- [51] FU Y, TAI A P K. Impact of climate and land cover changes on tropospheric ozone air quality and public health in East Asia between 1980 and 2010 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(17): 10093-10106.
- [52] 史文彬, 屈坤, 严宇, 等. 成都市夏季臭氧污染的环流分型与来源分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2022, 58(3): 565-574.
SHI W B, QU K, YAN Y, et al. Circulation classification and source analysis of summer ozone pollution in Chengdu [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2022, 58(3): 565-574.
- [53] KNOWLAND K E, DOHERTY R M, HODGES K I, et al. The influence of mid-latitude cyclones on European background surface ozone [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(20): 12421-12447.
- [54] YIN Y Q, SHAN W P, JI X, et al. Analysis of the surface ozone during summer and autumn at a coastal site in East China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 85(1): 10-14.
- [55] de BELLEVUE J L, BARAY J L, BALDY S, et al. Simulations of stratospheric to tropospheric transport during the tropical cyclone Marlene event [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(31): 6510-6526.
- [56] DAS S S. A new perspective on MST radar observations of stratospheric intrusions into-troposphere associated with tropical cyclone [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(15): L15821.
- [57] JIANG Z, MIYAZAKI K, WORDEN J R, et al. Impacts of anthropogenic and natural sources on free tropospheric ozone over the Middle East [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2015, 15(24): 35523-35545.
- [58] ROMPS D M, KUANG Z M. Overshooting convection in tropical cyclones [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(9): L09804.
- [59] ZHAN R F, WANG Y Q. Contribution of tropical cyclones to stratosphere-troposphere exchange over the northwest Pacific: estimation based on AIRS satellite retrievals and ERA-Interim data [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D12): D12112.

- [60] DAS S S,RATNAM M V,UMA K N,et al.Influence of tropical cyclones on tropospheric ozone:possible implications[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2016,16(8):4837-4847.
- [61] HUNG C H,LO K C.Relationships between ambient ozone concentration changes in southwestern Taiwan and invasion tracks of tropical typhoons[J]. *Advances in Meteorology*,2015,2015:1-17.
- [62] SHU L,XIE M,WANG T J,et al.Integrated studies of a regional ozone pollution synthetically affected by subtropical high and typhoon system in the Yangtze River Delta Region,China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2016,16(24):15801-15819.
- [63] 常炉予,许建明,瞿元昊,等.上海市臭氧污染的大气环流客观分型研究[J]. *环境科学学报*,2019,39(1):169-179.
CHANG L Y,XU J M,QU Y H,et al.Study on objective synoptic classification on ozone pollution in Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2019,39(1):169-179.
- [64] ZHANG J K,TIAN W S,XIE F,et al.Stratospheric ozone loss over the Eurasian continent induced by the polar vortex shift[J]. *Nature Communications*,2018,9(1):206.
- [65] WANG Y P,WANG H Y,WANG W K.A stratospheric intrusion-influenced ozone pollution episode associated with an intense horizontal-trough event[J]. *Atmosphere*,2020,11(2):164.
- [66] STOHL A.Stratosphere-troposphere exchange:a review,and what we have learned from STACCATO[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*,2003,108(D12):8516.
- [67] WILD O.Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2007,7(10):2643-2660.
- [68] ŠKERLAK B,SPRENGER M,WERNLI H.A global climatology of stratosphere-troposphere exchange using the ERA-Interim data set from 1979 to 2011[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(2):913-937.
- [69] DING A J,WANG T.Influence of stratosphere-to-troposphere exchange on the seasonal cycle of surface ozone at Mount Waliguan in western China[J]. *Geophysical Research Letters*,2006, 33(3):L03803.
- [70] ZHANG J,RAO S T.The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations[J]. *Journal of Applied Meteorology*,1999,38(12):1674-1691.
- [71] LI L,CHEN C H,HUANG C,et al.Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta,China using the Community Multi-scale Air Quality modeling system[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2012,12(22):10971-10987.
- [72] LIN C Q,LEUNG K K M,YU A L C,et al.Effects of synoptic patterns on the vertical structure of ozone in Hong Kong using lidar measurement[J]. *Atmospheric Environment*,2021,257: 118490.
- [73] TANG G Q,LIU Y T,HUANG X,et al.Aggravated ozone pollution in the strong free convection boundary layer[J]. *Science of the Total Environment*,2021,788:147740.
- [74] ZHAO W,TANG G Q,YU H,et al.Evolution of boundary layer ozone in Shijiazhuang,a suburban site on the North China Plain[J]. *Journal of Environmental Sciences*,2019,83:152-160.
- [75] 贾海鹰,尹婷,瞿霞,等.2015年北京及周边地区臭氧浓度特征及来源模拟[J]. *中国环境科学*,2017,37(4):1231-1238.
JIA H Y,YIN T,QU X,et al.Characteristics and source simulation of ozone in Beijing and its surrounding areas in 2015[J]. *China Environmental Science*,2017,37(4):1231-1238.
- [76] SEINFELD J H,BRETHERTON C,CARSLAW K S,et al. Improving our fundamental understanding of the role of aerosol-cloud interactions in the climate system[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016,113(21):5781-5790.
- [77] 杨显玉,易家俊,吕雅琼,等.成都市及周边地区严重臭氧污染过程成因分析[J]. *中国环境科学*,2020,40(5):2000-2009.
YANG X Y,YI J J,LU Y Q,et al.Characteristics and formation mechanism of a severe O₃ episode in Chengdu and surrounding areas[J]. *China Environmental Science*,2020,40(5):2000-2009.
- [78] 王佳颖,曾乐薇,张维昊,等.北京市夏季臭氧特征及臭氧污染日成因分析[J]. *地球化学*,2019,48(3):293-302.
WANG J Y,ZENG L W,ZHANG W H,et al.Characteristics and causes of summer ozone pollution in Beijing City[J]. *Geochimica*, 2019,48(3):293-302.
- [79] 张远航.中国大气臭氧污染防治蓝皮书(2020)年[M/OL].北京: 科学出版社,(2021-04-04)[2022-06-07].<https://img74.hbzhan.com/4/20201016/637384586133551705645.pdf>.

(责任编辑: 刘 方)