罗 乐,董张森,徐起翔,等.河南省区域背景 O_3 浓度特征与驱动因素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3573-3581.
Luo L, Dong Z S, Xu Q X, et al. Characteristics and drivers of regional background ozone concentrations in Henan Province [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3573-3581.

河南省区域背景 O_3 浓度特征与驱动因素

罗 乐[1,2],董张森[2,3],徐起翔[2,3],王 克[2,3],苏方成[2,3*],张瑞芹[2,3] (1.郑州大学化学学院,河南 郑州 450001；2.郑州大学环境科学研究院,河南 郑州 450001；3.郑州大学生态与环境学院,河南 郑州 450001)

摘要：基于 CMAQ 模型计算的 FNR 指标评估了河南省臭氧(O_3)生成敏感性区域,并利用该指标对河南省进行敏感性区域划分.结合 2015~2022 年河南省国控站监测数据.采用 Temp 法、Night 法,5th 法以及 CMAQ-Night 法,评估了各分区冷暖季 O_3 区域背景浓度及其演变趋势.结果表明:豫北和豫东以 VOCs 限制为主,豫西和豫南以 NO_x 限制为主,同时豫北和豫东大部分地区的边界层比对流层更偏向 VOCs 限制,且呈现 VOCs 限制向过渡区转变,过渡区向 NO_x 限制转变的趋势.Temp 法、Night 法和 5_{th} 法在暖季估算结果为 96.0,103.2,88.4μg/m^3,占 O_3-8h 的 64.9%、69.7%和 59.9%;冷季估算结果分别为 56.0,73.6,40μg/m^3,Temp 法和 5_{th} 法占 O_3-8h 的 88.4%和 63.2%,Night 法估算值高于 O_3-8h,冷季 NO 滴定效应影响明显,冷季 O_3 浓度逐年上升可能是 NO_x 排放下降造成 NO 滴定效应的减弱.CMAQ-Night 法显示 6 月背景 O_3 在全省范围内的变化为 73.1~151.4μg/m^3,占 O_3-8h 的 60(豫北)~98%(豫西),平均值为 103.3μg/m^3(占比 71.6%),豫北 VOCs 限制区的 O_3 污染由背景浓度与本地生成双重驱动,而豫西山地丘陵地区以背景贡献为主.全省 2015~2017 年 O_3 的上升主要由本地生成驱动(占比 57%),2017~2020 年下降则主要归因于背景 O_3 的减少(占比 58%),需要更加有效的限制措施降低人为排放的影响.

关键词：臭氧(O_3)；WRF-CMAQ；背景浓度；前体物敏感性
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3573-09

Characteristics and drivers of regional background ozone concentrations in Henan Province. LUO Le[1,2], DONG Zhang-sen[2,3], XU Qi-xiang[2,3], WANG Ke[2,3], SU Fang-cheng[2,3*], ZHANG Rui-qin[2,3] (1.College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China；2.Research Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China；3.School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3573~3581

Abstract：In this study, ozone (O_3) formation sensitivity in Henan Province was assessed using the FNR indicator derived from the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model outputs, which was used to classify the province into distinct sensitivity zones. Observation data from national monitoring sites in Henan Province (2015~2022) were integrated with the Temperature method (Temp), Nighttime method (Night), 5_{th} percentile method, and CMAQ-Night method to evaluate regional background O_3 concentrations during both warm and cold seasons and their evolution trends across different zones. The results indicate that northern and eastern Henan are primarily VOC-limited, while the western and southern parts are predominantly NO_x-limited. In northern and eastern Henan, the planetary boundary layer exhibits stronger VOC-limitation than the troposphere. The results demonstrate a regime transition, where VOC-limited zones gradually shift to transition zones, and these transition zones evolve into NO_x-limited regimes. Background O_3 concentrations estimated by the Temp, Night, and 5_{th} percentile methods were 96.0,103.2 and 88.4μg/m^3, respectively, accounting for 64.9 69.7 and 59.9% of O_3-8h during the warm season. In the cold season, the corresponding estimates were 56.0, 73.6, and 40.0μg/m^3, with the Temp and 5th percentile methods contributing 88.4 and 63.2% of O_3-8h, respectively. The result from the Night method exceeded O_3-8h, likely due to the significant influence of NO titration effects during the cold season. The annual increase in cold-season O_3 concentrations was attributed to the weakening of NO titration effects, driven by substantial reductions in NO_x emissions. The CMAQ-Night method revealed that, in June, background O_3 concentrations ranged from 73.1 to 151.4μg/m^3 across Henan Province, accounting for 60% (in northern Henan) to 98% (in western Henan) of O_3-8h, with an average value of 103.3μg/m^3 (71.6%). In VOC-limited zones of northern Henan, O_3 pollution was jointly driven by background contributions and local generation, while in the mountainous and hilly regions of western Henan, background contributions dominated. From 2015 to 2017, the increase in O_3 concentrations across the province was primarily driven by local generation (57%), whereas the decline from 2017 to 2020 was mainly attributed to reductions in background O_3 concentrations (58%). These findings highlight significant potential for further reducing locally generated O_3 through targeted emission control measures.

Key words：ozone (O_3)；WRF-CMAQ；background concentration；precursor sensitivity

收稿日期：2024-11-21
基金项目：中原城市群重污染精准溯源与多污染物协同治理(2024YFC3713700);郑州市 $PM_{2.5}$ 与 O_3 协同限制监测项目(20220347A)

* 责任作者, 副研究员, sufangcheng@zzu.edu.cn

近地面 O_3 主要由挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)与羟基自由基(OH)和过氧羟基自由基(HO_2)发生光化学反应产生,高浓度的近地面 O_3 会对人体健康、生态系统及气候变化造成显著影响[1].近年我国持续的空气质量改善措施下,一次污染物浓度降低,O_3 污染逐渐凸显[2],2022 年中国以 O_3 为首要污染物的超标率(47.9%)首次超过细颗粒物 $PM_{2.5}$ (36.9%),成为影响我国空气质量的首要污染物[3].

O_3 的生成过程与其前体物(VOCs 和 NO_x)之间存在非线性响应机制,因此判断 O_3 生成是受 VOCs 限制还是 NO_x 限制对于污染控制政策的制定具有重要意义.甲醛(HCHO)是 VOCs 氧化的产物,能衡量 VOCs 的反应活性,利用 OMI 卫星数据或空气质量模型获取的 HCHO 与 NO_2 的比值(FNR),能提供大范围、长时间尺度的数据,常用于识别 O_3 生成的限制机制[4].O_3 浓度可被视为区域背景 O_3 与本地生成的 O_3(O_3−LC)浓度之和[5],O_3 来源复杂,不仅包括人为源,还涉及天然源,且与天然源相关的背景 O_3 贡献显著,并在不同区域表现出明显差异[6].厘清 O_3 的背景浓度能确定控制人为排放的最大效果,对 O_3 污染治理至关重要[7].区域背景 O_3 浓度主要包括自然来源的光化学生成、平流层−对流层交换和远距离输送等[8].有研究通过在空气质量模式中关闭目标区域的 O_3 前体物排放来模拟背景浓度[9],但由于 O_3 生成的非线性特征及模型输入与参数化方案对模拟结果有较大影响,因此研究结果具有不确定性[10].也有一些研究通过基于观测数据的统计方法估算背景值[11-13],但因不同方法估算原理的差异可能导致系统性的偏差,因此在不同前体物限制区内基于多种方法估算背景 O_3 浓度,对于降低不确定性有重要意义,有助于制定合理的 O_3 管控策略.

河南省地处中国中部,人口众多、工业和农业活动频繁,NO_x 和 VOCs 排放强度高,同时西北部山脉易堆积污染物且受京津冀和长三角传输影响,O_3 污染问题严峻[14-15].2015~2019 年,郑州夏季 O_3 日均 8h 最大浓度(O_3−8h)从 138μg/m^3 上升至 168μg/m^3, 2020~2021 年稍有缓解,但 2022 年反弹至 158μg/m^3.省内 O_3 污染呈现北高南低特征,北部以 VOCs 限制为主,南部以 NO_x 限制为主,是全国的区域性代表,探究这一区域有重要意义[16].本研究基于 CMAQ 模型计算的 FNR 值,基于 O_3 生成敏感性对河南省进行分区,采用多种方法估算不同分区背景 O_3 浓度及其演变趋势,分析 O_3 变化的驱动因素,以期为河南省 O_3 污染防治提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 数据来源

研究区域为河南省 18 个地级市,研究时段为 2015~2022 年,所使用的污染物观测数据来自河南省国控监测站点(https://sthjt.henan.gov.cn/),剔除每个站点的无效值和负值后对每个城市求平均,代表城市的污染情况,气象数据来自美国国家气候数据中心(https://www.ncei.noaa.gov/),驱动 WRF 模式的气象再分析数据为美国气象环境预报中心(NCEP)的 FNL(Final Operational Global Analysis)数据[17],人为排放清单使用清华大学的中国多尺度排放源清单模型(MEIC)[18],天然源排放基于 MEGAN2.1 模型[19].将河南省的暖季(5~8 月)定义为 O_3 污染时期,冷季(11~2 月)定义为 O_3 清洁时期.

1.2 研究方法

1.2.1 WRF−CMAQ 模型配置 采用 WRF(版本 4.1.3)和 CMAQ(版本 5.3.1)进行模拟,模拟范围采用 3 层嵌套,水平分辨率分别为 36,12,4km,其中第 3 层网格(160×160 个格点)覆盖整个河南省.模拟时间段为 2015~2020 年的 O_3 典型污染月份(6 月),WRF 生成的气象文件和排放文件均与模拟年份保持一致,每次模拟均提前 5d 启动,模拟期间的初始条件和边界条件逐步由外层嵌套的模拟结果提供,避免初始场直接影响最内层区域的模拟结果[20].关于模型的具体配置以及使用的物理化学机制详见文献[21].

1.2.2 模型验证方法 选取了平均偏差(MB)、平均分数偏差(MFB)、平均分数误差(MFE)、皮尔逊相关系数 r 对 CMAQ 模型输出的 O_3 和 NO_2 进行评估,当 MFB 在−30%~30%之间、MFE 小于 50%时认为模拟结果在理想范围内[22].

1.2.3 O_3 生成敏感性判断 使用基于 WRF−CMAQ 模型计算的 FNR 值判断 O_3 生成敏感性,FNR 计算公式如下:

$$\mathrm{FNR}=\frac{c(\mathrm{HCHO})}{c(\mathrm{NO_2})} \tag{1}$$

式中:c(HCHO)和 c(NO_2)分别为网格内模拟的 HCHO 浓度和 NO_2 浓度.Ducan 等[4]最早在美国结合模型模拟和 OMI 卫星反演数据得出 FNR 阈值:FNR

< 1 时,O_3 生成受 VOCs 限制,FNR > 2 时,O_3 生成受 NO_x 限制,1 < FNR < 2 时则为过渡限制.但这种阈值划分不一定适合我国.本研究参考 Liu 等[23]通过中国 3 个地区的外场观测和模式结果确定的 FNR 阈值: FNR < 0.55 时,O_3 生成受 VOCs 限制,FNR > 1 时,O_3 生成受 NO_x 限制,0.55 < FNR < 1 时则为过渡限制.之前关于 FNR 判断 O_3 生成敏感性的研究多依赖 OMI 卫星数据的对流层柱(TC)数据[24-25].由于大部分气体组分集中在边界层(PBL)内,使用对流层柱数据可能导致边界层内 O_3 生成机制的误判[26].参考 Schroeder 等[27]的研究,引入 β 量化 FNR_{PBL} 和 FNR_{TC} 的时空差异,以揭示不同区域的 O_3 生成机制的差异.β 公式如下:

$$\beta=\frac{FNR_{PBL}}{FNR_{TC}} \tag{2}$$

当 β<1 时:边界层比对流层更偏向 VOC 限制型;β=1 时,边界层与对流层的 O_3 生成机制基本一致;β< 1 时,边界层比对流层更偏向 NO_x 限制型.CMAQ 模拟的垂直层划分为 18 层,覆盖从地表到对流层顶,根据 WRF 输出的边界层高度,选取 CMAQ 的前 10 层代表边界层,所有 18 层代表整个对流层.

1.2.4　O_3 区域背景值　通过 4 种方法估算河南省 O_3 区域背景值:(1)Temp 法,根据日最大 1hO_3 浓度(O_3−Max)与日最大地表温度的关系,确定 O_3−Max 在较低温度范围内的稳定区间,进而将该区间内的 O_3 浓度作为背景值,此方法排除了高温引起的光化学反应干扰,确保结果主要反映背景,但短期内 O_3 随气象条件变化很大[2],Temp 法难以确认背景 O_3 的变化趋势.(2)5_{th} 法,选取第 5 百分位的 O_3 浓度作为区域背景值,剔除极端低值和人为影响,为其他方法提供对比参考.(3)夜间总 O_3 法(Night 法),基于夜间 O_3−Total 浓度估算背景 O_3.O_3−Total 的定义为:

$$[O_3-Total]=[O_3]+[NO_2]-\alpha\cdot[NO_x] \tag{3}$$

式中:$[O_3]$、$[NO_2]$和$[NO_x]=[NO_2]+[NO]$分别是同一监测点的大气中 O_3、NO_2 和 NO_x 的浓度.参数 α 表示一次 NO_x 排放源中 NO_2 所占的比例,基于之前的研究设定为 0.1[28].夜间光化学反应弱,O_3 浓度通常较低且相对稳定,因此夜间 O_3 浓度可以作为背景 O_3 水平的一个参考,但 NO 滴定效应($NO+O_3=NO_2$)消耗 O_3,导致背景 O_3 浓度的估算偏低,清晨 NO 排放较大,因此计算 21:00~03:00 的 O_3−Total 平均值作为背景值以尽量减少 NO 滴定效应影响.通过 O_3−8h 减去区域背景(O_3−Total)得到本地光化学反应的贡献(O_3−LC),研究 2015~2022 年河南省区域背景 O_3 值的变化趋势.(4)CMAQ−Night 法,使用 CMAQ 数据,基于 Night 法,计算 6 月 4km 分辨率下的区域背景 O_3 浓度,揭示河南省区域背景 O_3 浓度的时空分布及变化趋势.

2　结果与讨论

2.1　模型验证

表 1　模式评估统计

Table 1　Model evaluation statistics

项目	年份	MB(μg/m^3)	MFB(%)	MFE(%)	r
O_3	2015	−6.74	−2.56	10.90	0.86
	2016	−7.25	−2.54	7.49	0.75
	2017	−9.92	−3.28	10.32	0.86
	2018	−11.14	−4.83	9.62	0.88
	2019	−8.45	−4.25	9.40	0.72
	2020	−9.52	−3.23	8.56	0.84
NO_2	2015	−3.91	−7.15	13.64	0.86
	2016	−5.52	−9.74	17.40	0.83
	2017	−3.34	−5.78	11.81	0.85
	2018	−3.52	−6.17	18.44	0.71
	2019	−0.74	1.19	13.38	0.73
	2020	−0.29	−0.39	16.07	0.75

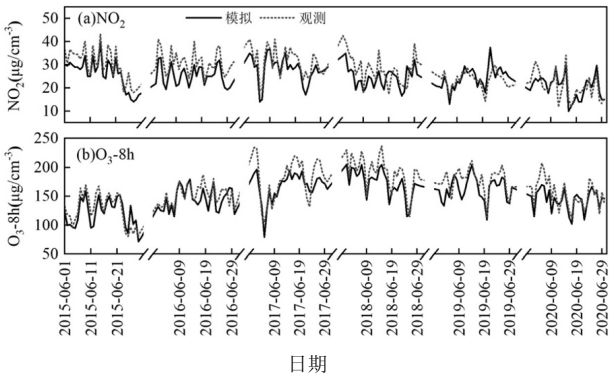


图 1　2015~2020 年污染物浓度模拟值与监测日均值对比

Fig.1　Comparison of daily average simulated and monitored pollutant concentrations (2015~2020)

对 2015~2020 年每年 6 月的 NO_2 日均值和 O_3−8h 进行评估,对每个城市的多个站点进行平均,对模拟值也进行平均以进行评估操作,结果如表 1 所示.NO_2 和 O_3−8h 的 MB 均为负值,表明在模拟过程中模型低估了这两种污染物的浓度,但整体结果在可接受范围内.模型的 MFB 和 MFE 均符合目标标准(±30%和±50)[29].每一年的相关系数 r 均大于 0.7,

图 1 也表明模型能够有效捕获大部分峰值,因此模型能准确地模拟出河南省 2015~2020 年 O_3 和 NO_2 的浓度变化趋势,可以用于后续的研究.

2.2 前体物限制区演变特征

河南省 O_3 生成敏感性呈现豫北和豫东以 VOCs 限制为主,豫西和豫南以 NO_x 限制为主的特征,同时豫北和豫东大部分地区的边界层比对流层更偏向 VOCs 限制.如图 2 所示,豫北和豫东大部分地区的 β 低于 0.85,部分区域在对流层表现为过渡限制或 NO_x 限制,但在边界层却表现为 VOCs 限制或过渡限制,并未出现 β>1 的地区,即没有边界层比对流层偏向 NO_x 限制的情况.在 O_3 污染较为严重的豫北和豫东地区(如郑州、新乡、焦作),仅依赖对流层的 FNR 进行敏感性分析可能低估了 VOCs 对 O_3 生成的作用.

从 O_3 生成地理特征来看,豫北以 VOCs 限制为主(FNR_{PBL} 和 FNR_{TC} 小于 0.55),豫西市区和豫东以过渡限制为主(FNR_{PBL} 和 FNR_{TC} 为 0.55~1),豫西伏牛山脉和豫南地区则以 NO_x 限制为主(FNR_{PBL} 和 FNR_{TC} 大于 0.55).豫北地区工业化和城市化程度较高,NO_x 排放量大,为典型的 VOCs 限制区,豫西伏牛山脉和豫南地区因为自然植被覆盖率较高,天然源 VOCs 排放贡献显著,同时人为 NO_x 排放较低,导致 O_3 生成对 NO_x 更为敏感.从演变趋势来看,2015~2020 年期间,豫北和豫东正在从 VOCs 限制向过渡限制转变,豫西和豫南从过渡限制向 NO_x 限制转变,这是因为近年来由于大气污染治理措施(尤其是 NO_x 减排)的驱动,FNR 呈现增加的趋势.因为研究时段不同,本研究结果较晏等[30]基于河南省 2015~2019 年 OMI 卫星数据结果更偏向 VOCs 限制,但与 Su 等[31]2019 年夏季的分析结果相似.

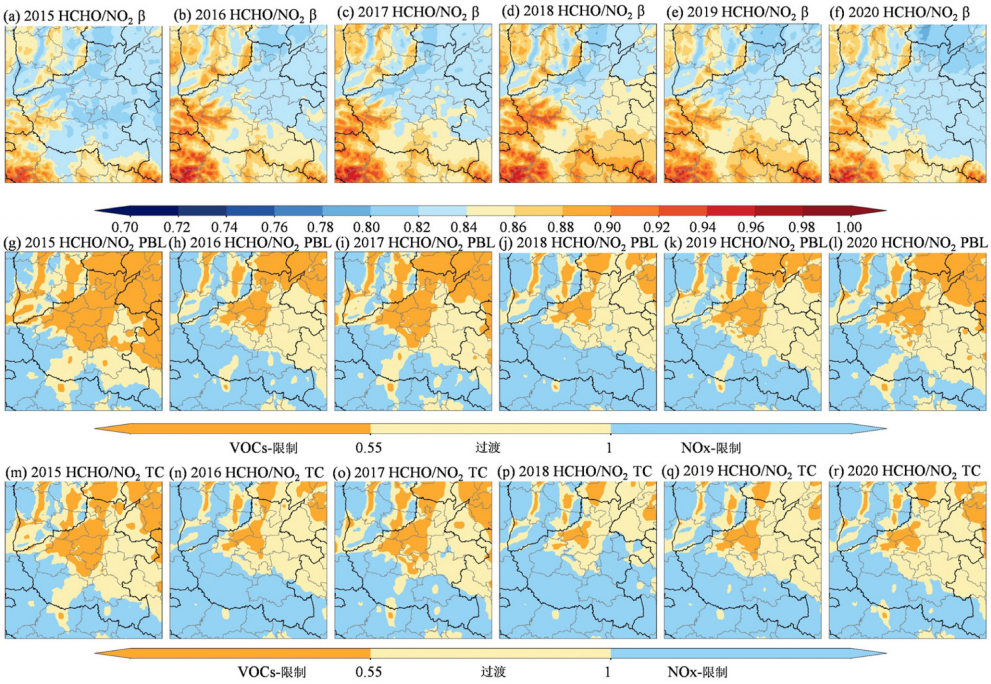


图 2 2015~2020 年河南省 6 月 β 值及 O_3 敏感性分布对比

Fig.2 Comparison of β values and O_3 sensitivity in Henan Province of June from 2015 to 2020

2.3 不同前体物限制区 O_3 特征

2.3.1 4 种方法区域背景 O_3 浓度特征及差异 基于前文敏感性分析结果,将河南省划分为豫北的 VOCs 限制区(包括省会郑州、焦作、洛阳、济源、新乡、鹤壁、安阳和濮阳),豫西和豫东的过渡区(三门峡、平顶山、许昌、漯河、周口、开封和商丘)以及豫南的 NO_x 限制区(南阳、驻马店、信阳),并分析不同限制区 O_3 污染特性及其区域差异.

如图 3 所示,在暖季,4 种方法估算结果接近,Temp 法估算 3 种区域的背景 O_3 浓度为(96.0±20.0)μg/m^3;Night 法估算的结果较高,依次为 VOCs 限制区(107.6±15.6)μg/m^3、过渡区(94.6±8.6)μg/m^3 和 NO_x 限制区(94.0±9.2)μg/m^3,平均值为 103.2μg/m^3;5th 法估算的结果稍低,依次为 VOCs 限制区(91.6±12.2)μg/m^3、过渡区(89.4±9.6)μg/m^3 和 NO_x 限制区

(84.0±9.0)μg/m^3,平均值为 88.4μg/m^3.2015 年~2022 年暖季全省 O_3−8h 平均值为 148μg/m^3,3 种方法估算的背景 O_3 浓度占 O_3−8h 比值分别为 64.9%、69.7%和 59.9%.Night−CMAQ 法估算了 2015~2020 年 O_3 重污染月份 6 月的背景浓度,结果依次为 VOCs 限制区(109.2±7.0)μg/m^3、过渡区(102.6±4.2)μg/m^3 和 NO_x 限制区(95.2±7.4)μg/m^3,平均值为 104.0μg/m^3,占 O_3−8h(170.4μg/m^3)的 61%.

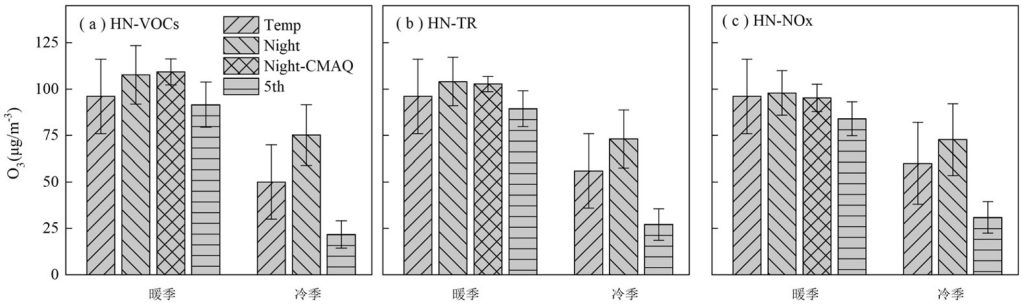


图 3　河南省 2015~2022 年不同 O_3 敏感性限制区冷暖季背景 O_3 浓度对比

Fig.3　Comparison of background O_3 concentrations in warm and cold seasons in different O_3 sensitivity regions of Henan Province from 2015 to 2022

在冷季,由于较低的温度和较高的 NO_x 排放,不同方法估算的背景 O_3 浓度存在差异.Night 法的结果最高,依次为 VOCs 限制区(73.7±16.0)μg/m^3、过渡区(71.6±15.3)μg/m^3 和 NO_x 限制区(71.2±18.9)μg/m^3,平均为 72.2μg/m^3;Temp 法结果为 VOCs 限制区(50.0±20.0)μg/m^3、过渡区(56.0±22.0)μg/m^3 和 NO_x 限制区(60.0±20.0)μg/m^3,平均为 56.0;5_{th} 法结果为 VOCs 限制区(21.7±7.4)μg/m^3、过渡区(27.1± 8.5)μg/m^3 和 NO_x 限制区(30.9±8.4)μg/m^3,平均为 26.6,Temp 法和 5_{th} 法分别占 O_3−8h(63.4)的 88.4%和 42.0%.值得注意的是,Night 法估算的背景 O_3 浓度超过了 O_3−8h(14%),可能由于在光化学反应较弱的冷季,NO 滴定效应显著且 O_3 生成速率降低,河南本地的排放对 O_3 浓度的削减作用大于生成贡献.

2.3.2　Temp 法分区峰值浓度与温度特征　3 种前体物限制区的 O_3−Max 在较低温度范围相对稳定,但在较高温度下,增长速率呈现明显差异.如图 4 所示,在暖季,3 种限制区 O_3−Max 在 15~20℃内较为稳定,此时光化学反应强度较低,O_3 浓度主要受背景浓度影响(96±20)μg/m^3.当温度升高至 20~30℃,光化学反应加强,O_3 浓度随温度线性增加[12],增长速率依次为:VOCs 限制区(HN−VOC) 11.46μg/(m^3·℃)、过渡区(HN−TR) 8.96μg/(m^3·℃)和 NO_x 限制区(HN-NO_x) μg/(m^3·℃).在 30℃~40℃的高温区间,O_3-Max 增长差异进一步加大,增长速率为:VOCs 限制区 10.25μg/(m^3·℃)、过渡区 8.78μg/(m^3·℃)和 NO_x 限制区 1.92μg/(m^3·℃),VOCs 限制区的 O_3-Max 达 160~250μg/m^3,显著高于其他区域,光化学反应更强,VOCs 限制区 O_3 浓度的快速上升可能与城市前体物排放密切相关,同时受到区域传输和不利气象条件的叠加影响[2],冷季光化学反应速率慢,NO_x 限制区 NO_x 排放相对 VOCs 限制区和过渡区较低,NO 滴定效应弱,导致背景 O_3 最高.3 种区域的 O_3−Max 在−4~5℃区间趋于平稳,对应的背景 O_3 浓度分别为 VOCs 限制区(50±20)μg/m^3、过渡区(56±20)μg/m^3 和 NO_x 限制区(60±22)μg/m^3.总体来看,暖季的高温显著促进了 O_3 生成,而冷季则受限于光化学反应速率低和 NO 滴定效应的影响.

2.3.3　Night 法分区背景 O_3 浓度演变特征　河南省 2015~2022 年 O_3−8h、O_3−Total 和 O_3−LC 呈先上升后下降,2022 年反弹的趋势,VOCs 限制区 O_3 污染未得到有效控制,冷季 O_3 浓度的上升可能与 NO_x 排放下降导致的 NO 滴定效应减弱有关.如图 5 所示,O_3 污染一般在 6 月达到污染高峰,其中 2018 年 6 月 VOCs 限制区 O_3−8h 高达 200μg/m^3.VOCs 限制区在 2015~2018 年间 O_3−8h 增幅最大(42.4μg/m^3),但 2019~2021 年下降最小(19.6μg/m^3);而过渡区和 NO_x 限制区分别于 2017 年和 2019 年达到峰值(增幅为 31.6 和 25.0μg/m^3),并在 2021 年恢复或低于 2015 年水平.背景 O_3(O_3−Total)在上升阶段增幅以 VOCs 限制区最高(24.8μg/m^3),在下降阶段却以 NO_x 限制区最大(20.3μg/m^3).本地生成(O_3−LC)同样在上升阶段

增以 VOCs 限制区最高(18.0μg/m^3),下降阶段降幅以 NO_x 限制区最大(11.6μg/m^3).研究表明近年来污染管控措施使我国 O_3 污染有所缓解,在农村地区更为有效[32].自 2013 年“大气十条”实施以来,我国 NO_x 排放显著减少,但在一些城市 VOCs 的排放未得到有效限制,甚至有所增加,从而导致 VOCs 限制的城市区域 O_3 浓度增加[33].在冷季,背景 O_3 大于 O_3−8h,O_3−LC 对背景 O_3 表现为削减作用.这可能是因为冷季 NO_x 排放较大,NO 滴定效应显著,2015 年 O_3-LC 对背景 O_3 的削减约达 40μg/m^3,过渡区和 NO_x 限制区也呈类似现象,但因为 NO 滴定效应相对较弱,削减幅度较小.随着 NO_x 排放下降,O_3−8h 呈现逐年升高趋势,特别是 VOCs 限制区(增长 22μg/m^3),冷季 O_3−8h 的上升也可能是因为 NO_x 排放下降导致.

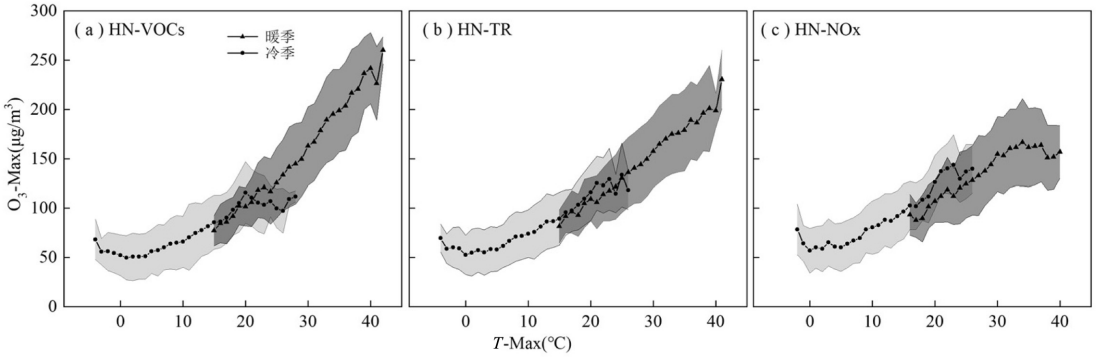


图 4 2015~2022 年河南省不同敏感性限制区冷暖季 O_3−Max 与 T−Max 关系特征

Fig.4 Characteristics of the relationship between O_3−max and T−max in warm and cold seasons across different O_3 precursor sensitivity regions of Henan Province from 2015 to 2022

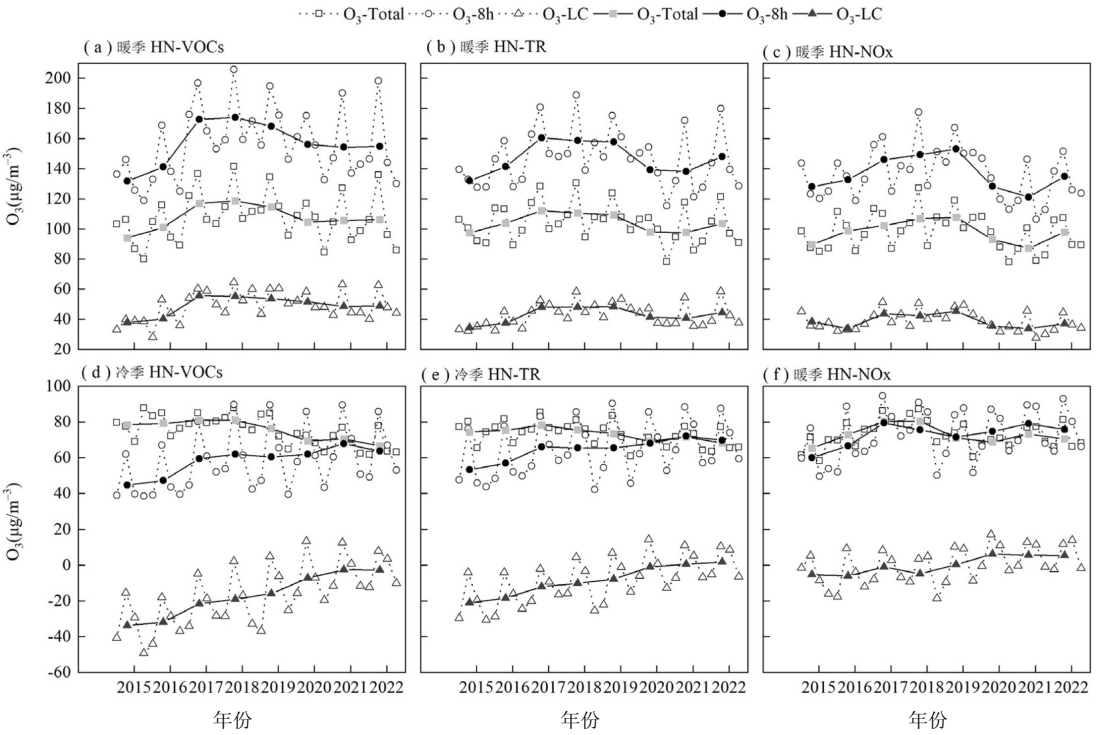


图 5 2015~2022 年河南省不同敏感性限制区冷暖季 O_3 浓度及本地排放贡献变化趋势

Fig.5 Trends of O_3 concentrations and local emission contributions in different sensitivity control areas of Henan Province during cold and warm seasons from 2015 to 2022

2.3.4 基于 CMAQ 模型的背景 O_3 浓度及演变特征 从地理位置来看,豫北的 O_3 污染受到背景 O_3 和本地生成双重驱动,豫西和豫南主要以背景 O_3 为主.如图 6 所示,全省 O_3−8h 浓度为 105.2~183.6μg/m^3,平均 144.2μg/m^3.高值区集中于豫北,低值区域则主要位于豫西山区和豫南.背景 O_3 在

73.1~151.4μg/m^3 之间,占对应 O_3-8h 比值为 60%~98%,平均值为 103.3μg/m^3(占比 71.6%),高值集中在豫西伏牛山脉和豫北太行山脉,受天然源 VOCs(如异戊二烯和单萜类物质)排放影响显著,对区域背景 O_3 浓度贡献较大[34].本地生成在 2.1~67.1μg/m^3 之间,占 O_3-8h 比值为 2%~40%,平均值为 40.9μg/m^3(占比 28.4%),高值区主要集中在豫北城市交通和工业排放密集区域.

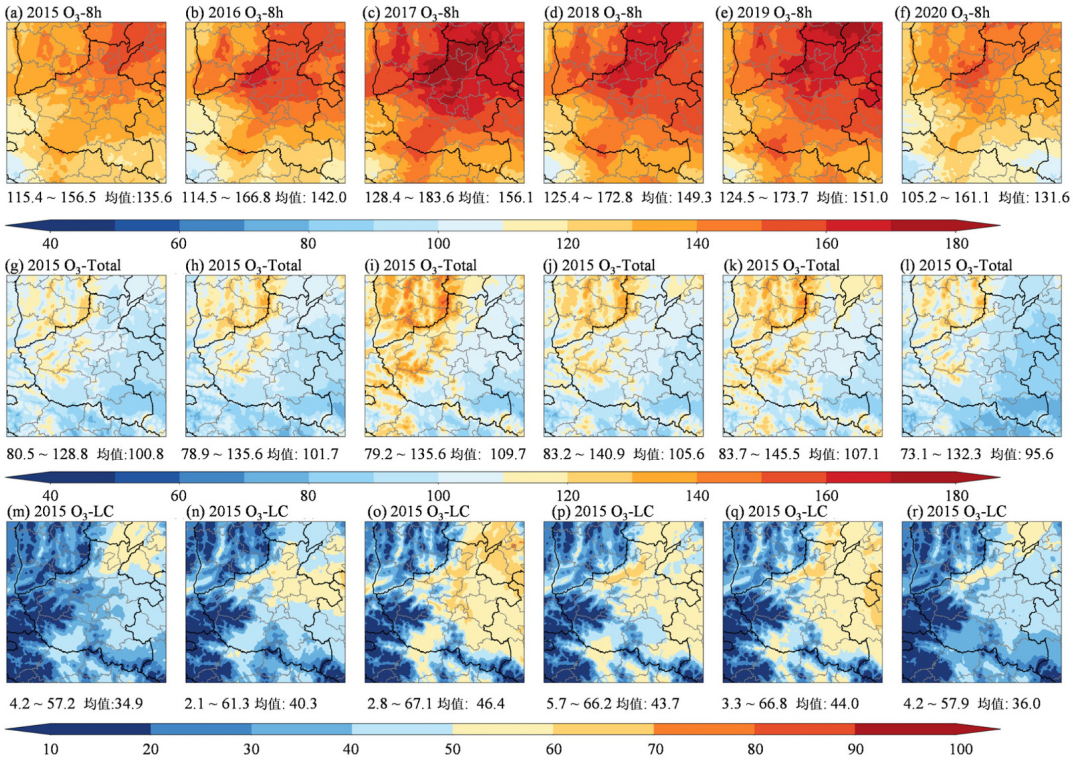


图 6　2015~2020 年河南省 O_3 浓度(μg/m^3)及本地排放贡献趋势

Fig.6　Trends of O_3 concentrations and local emission contributions in Henan Province from 2015 to 2020

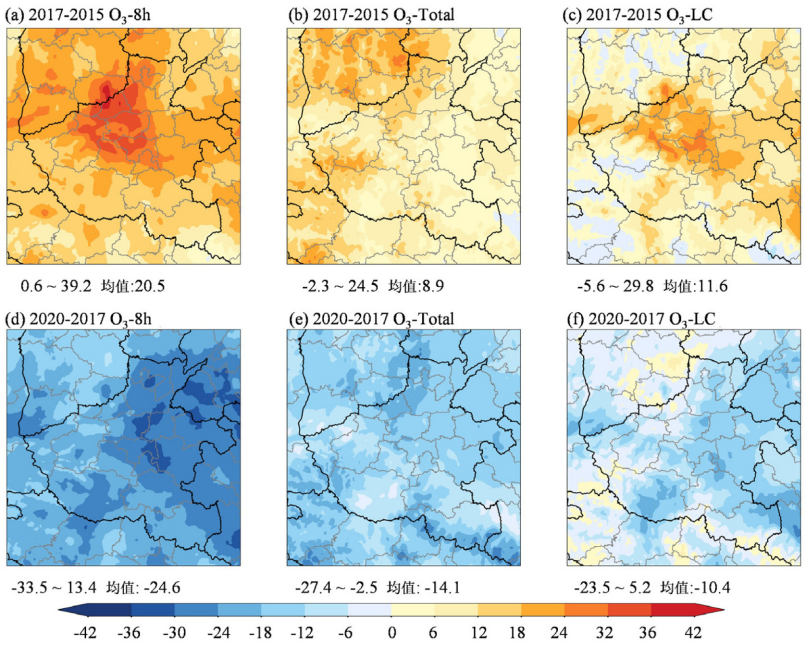


图 7　典型年(2015~2017 年与 2017~2020 年)河南省 O_3 浓度(μg/m^3)及演变驱动特征

Fig.7　Characteristics of O_3 Concentrations and Evolution Drivers in Henan Province during Typical Years (2015~2017 and 2017~2020)

从年际变化来看,在 O_3 污染最严重的 6 月,河南省 O_3-8h 浓度在 2015~2017 年快速上升,2018~2019 年维持高位震荡,2020 年有所回落.2017 年 O_3 污染尤为突出,这可能与不利的气象条件有关,研究表明中国 2017 年 O_3 的增加主要是由于高温低湿的天气条件促进了 O_3 天然源排放的贡献[6].

2.4 典型年份 O_3 浓度演变的驱动因素

选取 2015、2017 和 2020 年来分析 O_3 浓度变化的驱动因素,总体来说,全省 2015~2017 年 O_3 的上升主要由本地生成驱动,2017~2020 年下降则主要归因于背景 O_3 的减少.如图 7 所示,在 2015~2017 年,全省 O_3-8h 浓度上升了 20.5μg/m^3,主要集中在 VOCs 限制区,最高增长达到近 40μg/m^3,背景浓度(O_3-Total)增加了 8.9μg/m^3,贡献了 43%,增长的地区主要集中在豫西伏牛山脉和豫北太行山脉天然源排放较大区域;本地生成(O_3-LC)增加了 11.6μg/m^3,贡献了 57%的增幅,高值区主要集中在工业和交通污染源密集的豫北 VOCs 限制地区,最高增幅达 29.8μg/m^3. 2017~2020 年,O_3-8h 减少了 24.6μg/m^3. O_3-Total 下降了 14.1μg/m^3,占总下降量的 58%,而 O_3-LC 则减少了 10.4μg/m^3,占 42%,全省 O_3 污染下降主要由背景浓度驱动.背景浓度的下降主要集中在豫西和豫北山区,而本地生成下降的区域主要分布在豫南地区,豫北地区并未有效下降.

3 结论

3.1 FNR 分析表明,豫北和豫东地区 O_3 生成更偏向于 VOCs 限制,豫西山区和豫南地区受 NO_x 限制.豫北和豫东从 VOCs 限制向过渡区转变,豫西和豫南从过渡区向 NO_x 限制转变.

3.2 在暖季,Temp 法、Night 法和 5_{th} 法估算背景 O_3 值为 96.0,103.2,88.4μg/m^3,占 O_3-8h 的 64.9%、69.7%和 59.9%.Night-CMAQ 显示背景值为 77.4~148.4μg/m^3,占 O_3-8h 的 60%~98%.冷季中,3 种方法估算的 O_3 背景值分别为 56.0、73.6 和 40μg/m^3,Temp 法和 5_{th} 法占 O_3-8h 的 88.4%和 63.2%.暖季各方法估算结果较为一致,冷季因为 NO 滴定效应影响较大,各方法因估算原理不同,结果存在差异.

3.3 河南省 O_3-8h、O_3 背景值和本地生成均在 2015~2022 年先升后降,2022 年反弹,冷季 O_3 浓度逐年上升可能与 NO_x 排放下降导致的 NO 滴定效应减弱有关.VOCs 限制区的 O_3 污染受到背景 O_3 和本地生成的双重驱动,山地丘陵区域主要受背景 O_3 驱动.2015~2017 年 O_3 的上升主要由本地生成(占比 57%)造成,而 2017~2020 年下降则主要归因于背景 O_3 的减少(占比 58%).

参考文献:

[1] Wang T, Xue L, Brimblecombe P. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. Science of The Total Environment, 2017,575:1582-1596.

[2] Li K, Jacob D J, Shen L. 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.

[3] 中华人民共和国生态环境部.2022 年中国生态环境状况公报 [R]. 北京:中华人民共和国生态环境部, 2023.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Bulletin on China's Ecological Environment in 2022 [R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2023.

[4] 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.

[5] Berlin S R, Langford A O, Estes M, et al. Magnitude, decadal changes, and impact of regional background ozone transported into the Greater Houston, Texas, Area [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(24):13985-13992.

[6] Lu X, Zhang L, Chen Y, et al. Exploring 2016~2017 surface ozone pollution over China: source contributions and meteorological influences [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(12):8339-8361.

[7] 姚 青,马志强,郝天依,等.京津冀区域臭氧时空分布特征及其背景浓度估算 [J]. 中国环境科学, 2021,41(11):4999-5008.
Yao Q, Ma Z Q, Hao T Y, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and background concentration estimation of ozone in Beijing-Tianjin-Hebei region. [J]. China Environmental Science, 2021,41(11):4999-5008.

[8] Yan Q, Wang Y, 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.

[9] Sun Z X, Tan J N, Wang F T, et al. Regional background ozone estimation for China through data fusion of observation and simulation [J]. Science of the Total Environment, 2024,912.

[10] Thomas A, Huff A, Hu X, et al. Quantifying uncertainties of ground-Level ozone within WRF-Chem simulations in the Mid-Atlantic Region of the United States as a response to variability [J]. Journal of Advances in Modeling Earth Systems, 2019,11(4):1100-1116.

[11] Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(21):3431-3442.

[12] Steiner A, Davis A, Sillman S, et al. Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010,107(46):19685−19690.

[13] Chen W, Guenther A B, Shao M, et al. Assessment of background ozone concentrations in China and implications for using region−specific volatile organic compounds emission abatement to mitigate air pollution [J]. Environmental Pollution, 2022,305:119254.

[14] 王旭东,尹沙沙,杨　健,等.郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析 [J]. 环境科学, 2021,42(2):604−615.
Wang X D, Yin S S, Yang J, et al. Characteristics, meteorological influences, and transport source of ozone pollution in Zhengzhou City [J]. Environmental Science, 2021,42(2):604−615.

[15] Yu S J, Su F C, Yin S S, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds, source apportionment, and the ozone−NO−VOC sensitivities in a heavily polluted megacity of central China: effect of sporting events and emission reductions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021,21(19):15239−15257.

[16] Wang W N, Ronald V, 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.

[17] Kalnay E, Kanamitsu M, Kistler R, et al. The NCEP/NCAR 40−year reanalysis project [J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 1996,77(3):437−471.

[18] Li M, Zhang Q, Kurokawa J−I, et al. MIX: a mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS−Asia and HTAP [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(2):935−963.

[19] Guenther A, Jiang X, Heald C, et al. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions [J]. Geoscientific Model Development, 2012,5(6):1471−1492.

[20] Zeren Y, Zhou B, Zheng Y, et al. Does ozone pollution share the same formation mechanisms in the bay areas of China? [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(20):14326−14337.

[21] Su F, Xu Q, Wang K, et al. On the effectiveness of short−term intensive emission controls on ozone and particulate matter in a heavily polluted megacity in central China [J]. Atmospheric Environment, 2021,246:118111.

[22] 李　晨,张芝娟,陈　曦,等.基于 WRF-CMAQ 的晋城市 $PM_{2.5}$ 与 O_3 复合污染协同限制 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6569−6577.
Li C, Juan Z Z, CHEN X, et al. Coordinated control of $PM_{2.5}$ and O_3 compound pollution in Jincheng City based on the WRF−CMAQ model [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6569−6577.

[23] Liu J W, Li X, Tan Z F, et al. Assessing the Ratios of Formaldehyde and Glyoxal to NO as Indicators of O_3−NO_x−VOCs Sensitivity [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(16):10935−10945.

[24] 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.
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 data [J]. China Environmental Science, 2018, 38(4):1201−1208.

[25] 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.

[26] Souri A H, Kumar R, Chong H, et al. Decoupling in the vertical shape of HCHO during a sea breeze event: The effect on trace gas satellite retrievals and column−to−surface translation [J]. Atmospheric Environment, 2023,309:119929.

[27] Schroeder J R, Crawford J H, Fried A, et al. New insights into the column CH_2O/NO_2 ratio as an indicator of near−surface ozone sensitivity [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017, 122(16):8885−8907.

[28] Itano Y, Bandow H, Takenaka N, et al. Impact of NOx reduction on long−term ozone trends in an urban atmosphere [J]. Science of The Total Environment, 2007,379(1):46−55.

[29] Boylan J W, Russell A G. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three−dimensional air quality models [J]. Atmospheric Environment, 2006,40(26):4946−4959.

[30] 晏洋洋,尹沙沙,何　秦,等.河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化 [J]. 环境科学, 2022,43(6):2947−2956.
Yan Y Y, Yin S S, He Q, et al. Trend changes in ozone pollution and sensitivity analysis of ozone in Henan Province [J]. Environmental Science, 2022,43(6):2947−2956.

[31] Su F C, Xu Q X, Yin S S, et al. Contributions of local emissions and regional background to summertime ozone in central China [J]. Journal of Environmental Management, 2023,338.

[32] Wang Y, Zhao Y, Liu Y, et al. Sustained emission reductions have restrained the ozone pollution over China [J]. Nature Geoscience, 2023,16(11):967−974.

[33] Liu Y, Wang T. Worsening urban ozone pollution in China from 2013 to 2017−Part 2: The effects of emission changes and implications for multi−pollutant control [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(11):6323−6337.

[34] Wu K, Yang X Y, Chen D, 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.

致谢：感谢河南省生态环境监测中心提供的污染物监测数据与国家超级计算郑州中心提供的计算资源.

作者简介：罗　乐(2001−),男,贵州黔西南人,郑州大学硕士研究生,主要从事大气环境污染防治研究.发表论文 1 篇.luole010728@163.com.