基于机器学习量化气象和排放对 2014-2023 年杭州城乡臭氧年际变化的影响

季丹 [1,7] 信飞 [3,5] 杜荣光 [4] 张磊 [2,6*] 林群 [7,8] 曾欣然 [7,8] 齐冰 [4] 朱梦晶 [7] 王莉莉 [2]

1 浙江省遂昌县气象局，丽水，遂昌 323300
2 中国科学院大气物理研究所，北京 100029
3 福建省灾害天气重点实验室，福州，350008
4 杭州市气象局，杭州，310051
5 中国气象局海峡灾害天气重点开放实验室，福州，350008
6 山东大学环境研究院生态与环境大数据研究中心，青岛 266237
7 浙江临安大气成分本底国家野外科学观测研究站，杭州 311300
8 浙江省气象科学研究所，杭州 310008

摘要 自 2013 年国务院开始执行空气质量改善行动计划以来，我国空气质量得到全面改善，但臭氧（O_3）污染凸显。由于气象和前体物的非线性影响，O_3 演变趋势与排放变化的响应关系在杭州不同区域存在差异，分离气象和排放对 O_3 污染演变的影响，评估减排措施的管控成效，对制定精准的防治政策具有重要意义。本文利用 2014-2023 年暖季（4-10 月）杭州 15 个监测站点的观测数据，综合分析了与 O_3 相关的多个指标的城乡演变规律，并采用基于随机森林算法的去气象方法，剥离 O_3 长期演变趋势中气象和排放的各自贡献，定量评估了 O_3 污染治理效果。结果显示，杭州 MDA8 O_3 和 O_x 年增长率分别为 1.4 和 0.07 μg/m^3/yr，其中城区增幅和浓度值均明显高于乡镇，城乡 O_3 和 O_x 差异持续增大，NO_x 减排未能有效抑制臭氧上升。从 2018 年起气象条件由不利 O_3 生成转为有利，且气象对 O_3 浓度最高的 5 月和 9 月影响显著，整体 O_3 年际上升趋势中 64%由于气象条件导致，36%为管控不利导致。剔除气象影响后，长期管控措施有效降低了城市和乡镇地区的大气氧化能力，遏制了乡镇地区 O_3 浓度的增加，但对城市 O_3 以及局部光化学生成的管控未见成效。上述结果显示在不利气象条件下（重点为 5 月和 9 月）继续加强人为管控是抑制杭州臭氧污染的关键。

关键词 杭州 随机森林 臭氧 管控成效 气象影响

文章编号：Q25048

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2023.22000

Quantifying the Impact of Meteorology and Emission on the Evolution of Ozone in Urban and Rural Hangzhou from 2014 to 2023 Based on Machine Learning

收稿日期 2025-07-16；收修定稿 2025-08-11

作者简介 季丹，女，1989 年出生，本科，主要研究方向为综合观测与数据分析。E-mail：jidan2025@163.com

*通讯作者 张磊，E-mail：zhanglei2024@sdu.edu.cn

资助项目 浙江省气象局重点项目（2023ZD24）、杭州城市气象联合实验室重点项目（SYSZD202501）、福建省灾害天气重点实验室课题（2023KFKT06 ）

Funded by Key Projects of Zhejiang Meteorological Bureau (2023ZD24), Key Projects of Hangzhou Urban Meteorology Joint Laboratory (SYSZD202501), and Projects of Fujian Key Laboratory of Severe Weather (2023KFKT06)

JI Dan[1,7] XIN Fei[3,5] DU Rongguang[4] ZHANG Lei[2,6 *] Lin Qun[7] Zeng XinRan[7,8] QI Bing[4] WANG Lili[2]

1 Suichang County Meteorological Bureau of Zhejiang Province, Lishui,Suichang,323300
2 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029
3 Fujian Key Laboratory of Severe Weather, Fuzhou, 350008, China
4 Zhejiang Institute of Meteorological Sciences, Hangzhou,310008
5 Key Laboratory of Straits Severe Weather China Meteorological Administration, Fuzhou,350008, China
6 Big Data Research Center for Ecology and Environment, Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao, 266237
7 Zhejiang Lin'an, Atmospheric Background, National Observation and Research Station, Hangzhou 311300
8 Hangzhou Meteorological Bureau, Hangzhou, 310051

Abstract Since the State Council began to implement the Air Quality Improvement Action Plan in 2013, the air quality in China has been comprehensively improved. However, ozone (O_3) pollution has become prominent. Due to the nonlinear influences of meteorology and precursors, the response relationship between the evolution trend of O_3 and the change in emissions varies in different regions of Hangzhou. Separating the impacts of meteorology and emissions on the evolution of O_3 pollution and evaluating the management and control effectiveness of emission reduction measures are of great significance for formulating precise prevention and control policies.This paper utilizes the observational data of 15 monitoring stations in Hangzhou during the warm seasons from 2014 to 2023, comprehensively analyzes the urban and rural evolution laws of multiple indicators related to O_3, and adopts the de-meteorological method based on the random forest algorithm to separate the respective contributions of meteorology and emissions in the long-term evolution trend of O_3, so as to quantitatively evaluate the effect of O_3 pollution control.The results show that the annual growth rates of MDA8 O_3 and O_x in Hangzhou as a whole are 1.4 μg/m^3/yr and 0.07 μg/m^3/yr respectively. Among them, the increase range and concentration values in urban areas are significantly higher than those in rural areas. The differences in O_3 and O_x between urban and rural areas in Hangzhou continue to increase, and the reduction of NO_x emissions has failed to effectively suppress the rise of ozone. Since 2018, meteorological conditions have changed from being unfavorable to favorable for ozone generation, which is most significant in May and September, the months with the most serious pollution. In the overall interannual upward trend of O_3, 64% is caused by meteorological conditions, and the rest is due to ineffective management and control. After excluding the influence of meteorology, long-term management and control measures have effectively reduced the atmospheric $O_x$idation capacity in both urban and rural areas and curbed the increase in O_3 concentration in rural areas. However, there has been no effect on the control of O_3 in urban areas and local photochemical generation. The above results indicate that continuing to strengthen anthropogenic control measures under unfavorable meteorological conditions (focusing on May and September) is key to suppressing ozone pollution in Hangzhou.

Key words Hangzhou, Random Forest, Ozone, Effectiveness of Management and Control, Meteorological Influence

1 引言

近地面臭氧（O_3）是大气中非常重要的二次污染物，在阳光照射下，由挥发性有机物（VOCs）和氮氧化物（NO_x）等气态前体物通过光化学反应生成，高浓度的O_3具有强氧化性，对生态系统和人体健康危害显著（Wang et al., 2017）。我国自2013年相继发布《大气污染防治行动计划》（2013-2017）、《打赢蓝天保卫战三年行动计划》（2018-2020）、《空气质量持续改善行动计划》（2020-2025），从国家层面系统治理大气污染。近10年来气态前体物和颗粒物（$PM_{2.5}$，PM_{10}）明显下降（Geng et al., 2024; Liu et al., 2024），但O_3浓度在

全国尤其是中东部地区呈现快速上升和蔓延态势，O_3逐渐代替$PM_{2.5}$成为我国首要污染物（Lu et al., 2020；杨镇江等，2023；中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会，2024），日益严重的臭氧污染成为制约我国空气质量持续改善的关键瓶颈问题。

O_3浓度水平受前体物排放（包括人为源和自然源）、光化学转化及气象条件的共同影响，具体机制较为复杂。同一城市城区、郊区和乡村的臭氧浓度水平和形成机制也会存在一定差异，城区主要受交通和居民排放的人为源影响，而郊区和乡村主要受植被排放的挥发性有机化合物影响（Wang et al., 2017; Wang et al., 2023），一般而言乡村O_3高于城市。近年来，随着$PM_{2.5}$浓度的显著降低、太阳辐射的增强以及前体物的大量排放导致城区臭氧污染加剧（Li et al., 2019），而郊区和乡村等地人为排放较少，臭氧的增长速度也相对较低，Li et al.（2022）和Zhang et al.（2023）研究指出北京近年来O_3城乡差异减小。

O_3与前体物和气象要素之间存在复杂的非线性响应关系，因此观测数据的演变趋势不能反应管控措施对O_3的影响，需要剥离气象和排放影响后进行臭氧减排成效评估，从而更科学的制定精准的防治策略。常用的方法主要为大气化学传输模型和统计方法（Wise and Comrie, 2005；Grange et al., 2018；许艳玲等, 2019；Shi et al., 2021），但空气质量模式受限于排放清单更新慢、化学机制不完善等影响，传统统计模型，如Kolmogorov–Zurbenko（KZ）滤波（赵域圻等，2020）、多元线性回归模型（MLR）（Li et al., 2020）、广义加性模型（GAMs）（Camalier et al., 2007），虽然可以量化气象和排放对O_3长期变化的贡献，但由于拟合性能较差，不能很好地反映臭氧与各驱动因子之间的非线性响应。机器学习在处理复杂非线性问题方面表现良好，且灵活性和计算效率都较高，在目前小时级别监测数据大量产生的背景下，已有较多研究利用机器学习（如随机森林）和观测数据剥离气象和排放对污染演变的驱动贡献，进而评估长期或短期管控措施的有效性（熊亚军等, 2019; 付文星等, 2023; Zhang et al., 2023; 龚安保等, 2024; 邬双双等, 2024; Zhang et al., 2024）。

此外，多数研究使用O_3日均值、MDA8 O_3（日8小时平均最大值）以及日小时最大值（O_3_max）等指标来评估O_3对气候变化和人类健康的影响。白天日增量（O_3_inc，反映了光化学过程的局部生成）（Zhang et al., 2023 and 2024）、日最小值（O_3_min，代表了夜间局部沉积和化学耗竭过程后的背景值）（Tang et al., 2009）、总氧化剂（O_x=O_3+NO_2，O_x表征大气氧化能力，由于NO_x和O_3在白天快速相互转化，O_x较好的表征O_3光化学生成）（Li et al., 2022）也是展示O_3变化的重要指标。因此，对上述多类型指标进行综合分析，才能更好的解析臭氧演变规律。

杭州作为国内人口密集的超大典型城市之一，也是我国举办重大国际活动的重要城市。经济繁荣也带来环境污染问题，近年来虽陆续执行了一系列大气污染防控措施，然而O_3污染日益突出。因此，本研究基于2014-2023年暖季（4-10月）覆盖杭州城乡区域的15个监测站点数据，使用基于机器学习的去气象影响方法，分析O_3污染城乡演变规律，量化O_3污染演变中气象和排放的各自驱动贡献，评估O_3污染管控成效。以上研究将有助于全面深入了解杭州O_3污染的时空演变特征，为O_3污染精准防治和空气质量计划制定提供科学支撑。

2 数据与方法

2.1 研究区域概况

杭州（北纬 29°11′-30°34′，东经 118°20′-120°37′）是浙江省的省会城市，包括 10 个市辖

区、2 个县，总面积为 16850 平方千米，常住人口为 1237.6 万人。杭州属于亚热带季风气候，四季分明，冬温夏热，雨量充沛，地处长江三角洲南沿和钱塘江流域，地形复杂，西部属丘陵区，东部属平原地区和市区所在地。

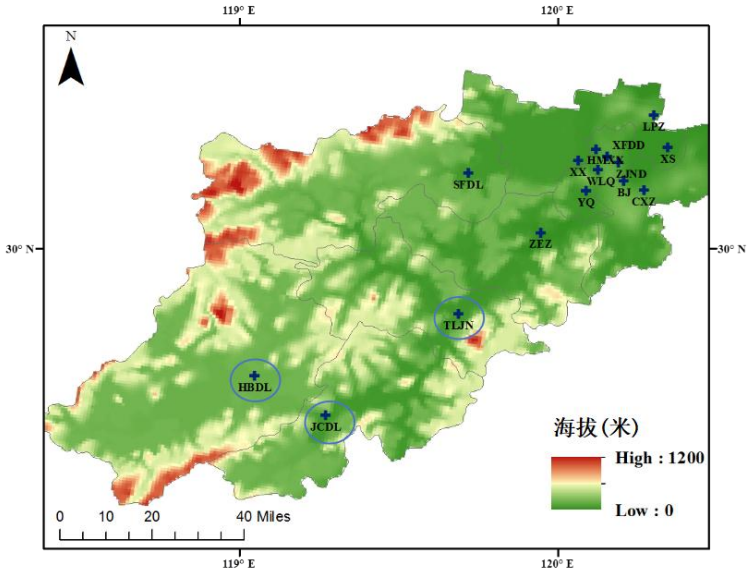

图 1 杭州市 15 个监测站点的空间分布图。 12 个城区站点为 HMXX（和睦小学）、ZJND（浙江农大）、WLQ（卧龙桥）、XS（下沙）、YQ（云栖）、CXZ（城厢镇）、XX（西溪）、BJ（滨江）、XFDD（消防大队）、LPZ（临平镇）、SFDL（市府大楼）、ZEZ（镇二中），3 个乡镇站点为 TLJN（桐庐江南）、HBDL（淳安环保大楼）、JCDL（建德监测大楼）

Fig.1 Spatial distribution of 15 monitoring sites in Hangzhou. The 12 urban sites include HMXX (Hemu Primary School), ZJND (Zhejiang Agriculture and Forestry University), WLQ (Wolong Bridge), XS (Xiasha), YQ (Yunqi), CXZ (Chengxiang Town), XX (Xixi), BJ (Binjiang), XFDD (Fire Brigade), LPZ (Linping Town), SFDL (City Government Building), ZEZ (Zhen'er Middle School), and the 3 rural sites include TLJN (Tonglu Jiangnan), HBDL (Chun'an Environmental Protection Building), JCDL (Jiande Monitoring Building).

2.2 观测站点和数据

本研究使用杭州 15 个站点的空气质量监测数据（图 1），按照地理位置划分为 2 类，12 个城区站点和 3 个乡镇站点。因 O_3 高值集中在温度高的月份，选择 2014-2023 年杭州暖季（4-10 月）O_3、NO_2 和 $PM_{2.5}$ 小时监测结果，数据来源于中国环境监测总站空气质量实时发布系统（https://air.cnemc.cn:18007/）和浙江省环境空气质量指数发布平台（https://aqi.zjemc.org.cn/#/）。根据《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），2018 年 9 月后测量状态由标准状态（273K，1013hPa）变为实况状态（298K，1013hPa），本文数据全部转化为实况状态。根据《环境空气质量评价技术规程》（HJ 663-2013）要求由小时值计算得到 MDA8 O_3 和 NO_2、$PM_{2.5}$ 日均值。为全面评估杭州臭氧的年际变化趋势，本文选用多个指标来综合探究杭州整个区域以及城区、乡镇不同类型站点的臭氧及 O_x 的长期演变特征，指标包括：MDA8 O_3、O_3 日均值（O_3_mean）、O_3 白天日增量（O_3_inc）、O_3 日最小值（O_3_min）、总氧化剂 O_x（O_3+NO_2）日均值、O_x 白天日增量（O_x_inc）、O_x 日最小值（O_x_min）。

气象数据为 2014-2023 年与空气质量监测站点临近的自动气象站小时观测值，包括 2 米

的温度（Tem，℃）和相对湿度（RH，%）、降水量（rain，mm）、10m 的风向（WD，°）和风速（WS，m/s）、气压（Pre，hPa），数据来自杭州市气象局。边界层高度（Blh，m）和紫外辐射（Uvb，J/m^2）选用欧洲中期天气预报中心发布的 ERA5 再分析资料，分辨率为小时和 0.1°。

2.3 基于随机森林的去气象影响方法

去气象影响方法旨在从污染物监测数据中分离气象和排放源各自变化的影响，其中排放源变化引起的污染物浓度，即为去气象浓度值（用 de-weathered 或 dew 表示），反映管控措施对污染降低的有效性，而观测值与去气象浓度值的差值则代表气象条件对污染影响，差值为正说明气象加重污染，反之说明气象有利污染降低。

本文选择随机森林（RF）算法进行 O_3 和 O_x 与气象和时间变量的拟合，该模型具有可解释性，可以更直观地显示每个输入因子的重要性（图 4）。输入数据包括时间变量（Unix 时间、月份、周数、星期、天数、小时）和气象要素（风速、风向、温度、相对湿度、气压、降水量、边界层高度、紫外辐射）。对每个站点的上述数据集随机选择 70%构建模型，剩余 30%用于验证评估，模型性能评价用决定系数（R）和均方根误差（RMSE）。RF 模型最终选用参数如下：300 棵树的森林，n_tree=300；每个节点上可能拆分的变量数，mtry=3；终端节点的最小大小 min_node_size=3，评估显示该算法模拟性能都较高，O_3 的 R 为 0.89~0.93，RMSE 为 16.4~22.2 μg/m^3，O_x 的 R 为 0.91~0.93，RMSE 为 15.3~20.0 μg/m^3。每个小时去气象浓度的计算方法为，保持时间变量不变，对气象数据进行重采样，即某一天某一特定小时的气象变量通过从四周（即选定日期前 2 周和后 2 周）内不同年份特定小时的气象数据（2014-2023 年）中随机选择产生，选择重采样 1000 次，基于上述构建的随机森林模型分别进行计算，将获得的 1000 个预测值求平均值，此结果表示该特定小时的去除气象影响的浓度值。

3 结果与讨论

3.1 臭氧及前体物的长期演变趋势

图 2 和表 1 分别展示了 2014-2023 年暖季杭州市整体及不同类型站点的 O_3 及相关指标年际变化情况。杭州市 MDA8 O_3 和 O_3_mean 上升显著，年增幅分别为 1.4 和 1.1 μg/m^3/yr（$p<0.05$），高值年份在 2022、2019、2018、2023 年，表明近年来杭州地区 O_3 污染未得到有效缓解，始终在高位震荡。此外，2016 年之后管控使 $PM_{2.5}$ 迅速降低，导致紫外辐射增加以及 H_2O_2 非均相反应竞争的减少（Li et al, 2019），一定程度上有利于 O_3 生成。MDA8 O_3 和 O_3_mean 在城市区域增速明显高于乡镇地区，但浓度值有所不同，MDA8 O_3 始终城区高于乡镇，但 2014-2015 年乡镇 O_3_mean 浓度略高于城区，2016 年之后城区远高于乡镇。本研究中的 O_3 增加趋势与近年来对杭州的其他研究结果相一致（Qian et al., 2022; Qiu et al., 2023）。杭州 NO_2 减排效果显著，且城区优于乡镇。O_3 和 NO_2 的年际变化呈显著的负相关，其中城区站点 O_3 的年增长率和 NO_2 的年下降率均最高，而乡镇站点的均最低，说明氮氧化物的减少与臭氧浓度增加密切相关，该现象在杭州城市地区更明显。杭州 O_x_mean 成波动变化，增幅较小，为 0.07 μg/m^3/yr（$p>0.05$），乡镇略降，表明近年来城市 O_3 过快增加尽管

NO_2 下降较多但该区域大气氧化能力仍较强，并且城市 NO_2 排放量大，导致城市 O_x_mean 浓度始终高于乡镇。

图 3 显示了 2014-2023 年杭州暖季城区和乡镇 O_3、NO_2 和 O_x 日变化情况。 O_3 为午后高值得单峰形态，受城区传输影响乡镇峰值时间晚于城市。近 10 年 O_3_inc 和 O_3_min 浓度增速分别 0.8 μg/m^3/yr 和 0.4 μg/m^3/yr（p>0.05），O_3_min 浓度增加主要由于 NO_x 排放减少使得夜晚 NO 滴定消耗 O_3 减少，尤其城区近三年城区 O_3_min 升高到与乡镇相当，与城区 NO_x 迅速下降密切相关（比如疫情导致的交通排放减少），而 O_3_inc 增加说明尽管 NO_2 减排显著，但白天臭氧光化学反应仍在加强，可能与 VOCs 管控不利有关。杭州 O_x 的日变化形态与 O_3 一致，O_x_inc 年增长率为 0.9 μg/m^3/yr（p>0.05），说明目前杭州管控措施未有效抑制当地白天的光化学生成，但 O_x_min 与 O_3_min 上升不同，近 10 年来略有下降，主要因为 NO_x 的大量减少，总体而言，城区的 O_x_inc 和 O_x_min 浓度始终高于乡镇地区，说明城区大气氧化性较高，促进 O_3 光化学生成。

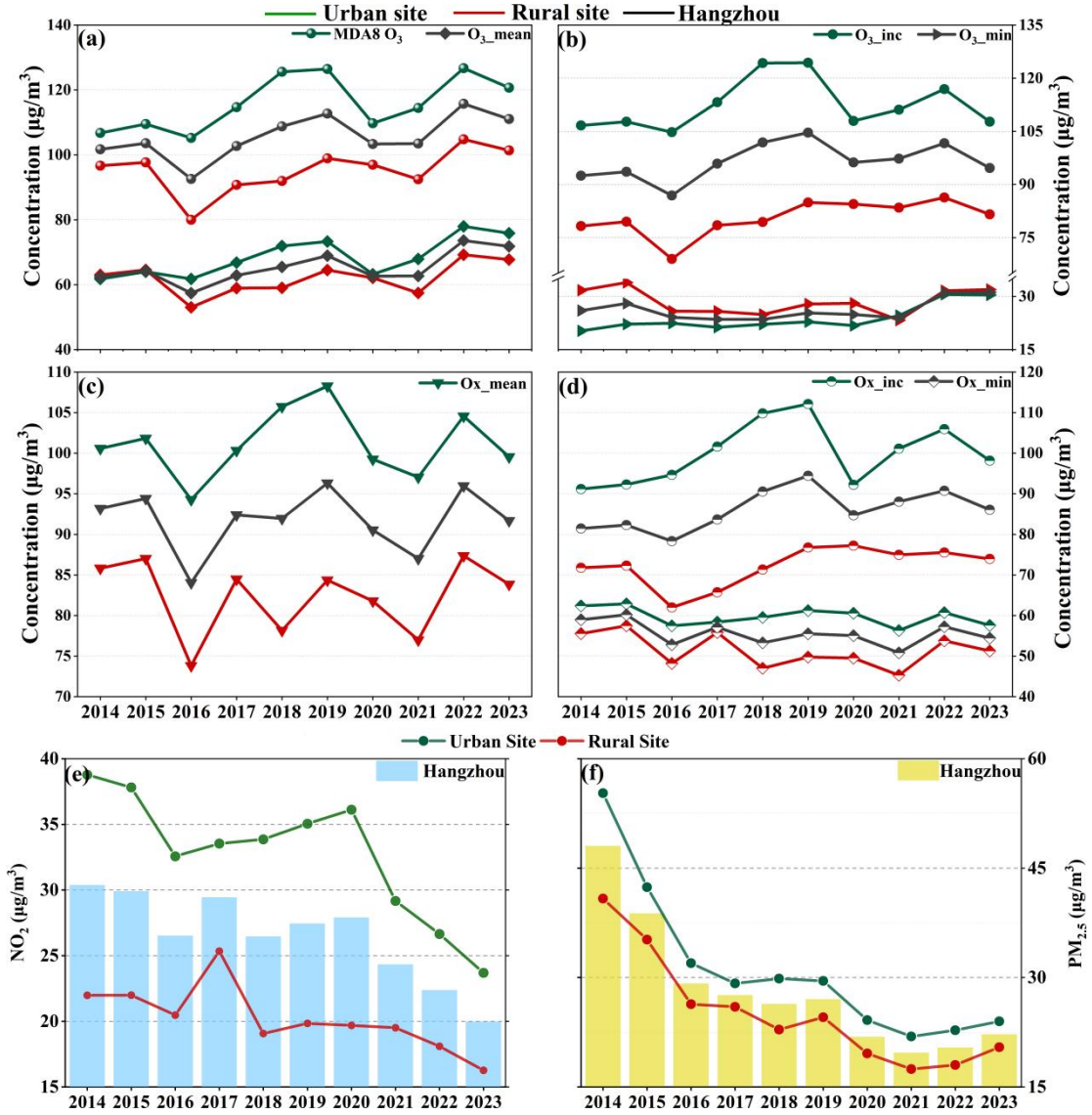

图2 2014-2023年暖季杭州市整体及2种类站点 O_3 和 O_x 的年际变化。（a）MDA8 O_3 和 O_3_mean，（b）O_3_inc 和 O_3_min，（c）O_x_mean，（d）O_x_inc 和 O_x_min，（e）NO_2，（f）$PM_{2.5}$

Fig.2 Interannual variations of O_3 and O_x at all sites and two categories of sites in Hangzhou during the warm season from 2014 to 2023. (a) MDA8 O_3 and O_3_mean, (b) O_3_inc and O_3_min, (c) O_x_mean, (d) O_x_inc and O_x_min, (e) NO_2, and (g) $PM_{2.5}$

表 1 2014-2023 年暖季杭州市整体和 2 种类站点的观测和去气象影响后的 O_3 和 O_x 的年际变化趋势统计表（浓度单位：μg/m³/yr）

Table 1 Trends of observed and de-weathered O_3 and O_x for the whole city and 2 types of stations in Hangzhou during the warm season from 2014 to 2023 (concentration unit: μg/m³/yr)

	城区	乡镇	杭州整体		城区	乡镇	杭州整体
MDA8 O_3	1.68	1.09	1.39	O_x_mean	0.14	-0.01	0.07
O_3_mean	1.49*	0.68	1.08*	O_x_mean_dew	-0.32*	-0.47	-0.40
O_3_mean_dew	0.76*	0.02	0.39*	O_x_inc	1.00	0.89	0.95
O_3_inc	0.55	1.05*	0.80	O_x_inc_dew	0.60*	0.83*	0.72*
O_3_inc_dew	0.13	0.90*	0.52	O_x_min	-0.34	-0.57	-0.46
O_3_min	0.99*	-0.10	0.44	O_x_min_dew	-0.58*	-0.86*	-0.72
O_3_min_dew	0.65*	-0.47	0.09				

注：*表示变化趋势通过 95%的显著检验

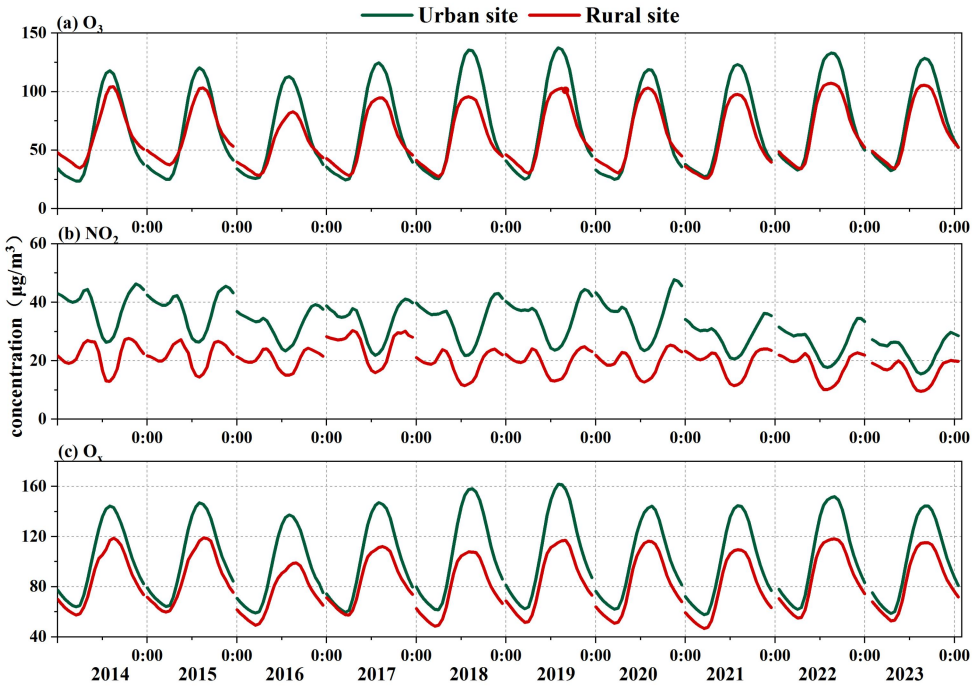

图 3 2014-2023 年暖季杭州市城区和乡镇站点 O_3（a）、NO_2（b）和 O_x（c）的日变化特征

Fig.3 Diurnal variations of O_3 (a), NO_2 (b), and O_x (c) at urban and rural sites in Hangzhou during the warm season from 2014 to 2023

3.2 臭氧和 O_x 的城郊差异变化趋势

为了探讨杭州城市与乡镇 O_3 和 O_x 浓度的差异（△U-R），表 2 统计了 2014-2023 年暖季杭州 O_3 及相关多个指标城郊差异的年际变化。结果显示 MDA8 O_3 的△U-R 呈波动上升的趋势（0.59 μg/m³/yr），而 O_3_mean 的△U-R 逐渐从 2015 年之前的负值转为 2015 年以后的正值，也呈波动上升的趋势（0.63 μg/m³/yr），但上升均不显著，并在 2018 年城郊差异最大。

城区人为排放大，尤其 $PM_{2.5}$ 显著减少造成太阳辐射增强，进一步促进 O_3 光化学生成，导致 MDA8_O_3 城区增幅更快，而由于 2016-2020 年乡镇 O_3_min 降低，导致城区 O_3_mean 高于乡镇。O_3_inc 的△U-R 呈不显著的下降趋势，下降速率为 0.51 μg/m^3/yr。O_3_min 的△U-R 呈显著的缩小趋势，这主要是由于城市地区 NO_x 的减排削弱了 NO 对臭氧的滴定作用，减少了 O_3 的损失，使城市 O_3_min 呈上升趋势，但浓度略小于乡镇 O_3_min。在 2014-2023 年暖季期间，O_x_mean 的△U-R 呈不显著的上升趋势，在 2018 年和 2019 年△U-R 最大，分别为 28 μg/m^3 和 24 μg/m^3，其他年份的差异值在 14~20 μg/m^3 之间，说明城市地区的大气氧化能力始终高于乡镇地区。O_x_inc 和 O_x_min 的△U-R 增长率分别为 0.1 和 0.2μg/m^3/yr，O_x_inc 和 O_x_min 的△U-R 浓度分别在 15~39 μg/m^3 和 3~13 μg/m^3 之间，差值同样在 2018 最大。由于 2018 年乡镇地区 NO_2 排放量的大量减少，造成 O_3 浓度的降低，而城市地区几乎保持不变，该年 O_3 和 O_x 的城郊差异最大。因此，尽管杭州市整体的 NO_2 浓度下降，但是由于 O_3 浓度的增加，城市和乡镇区域之间的大气氧化能力存在较大差异，且两者之间的差异呈震荡上升趋势。上述结果与北京臭氧城乡差异呈减小趋势有较大差异（Cheng et al.,2018; Cheng et al.,2019; Zhang et al., 2023），显示不同城市对 O_3 管控效果的差异，也说明 O_3 作为二次污染物其治理较为复杂。

表 2 2014-2023 年暖季杭州市城市与乡镇站点 O_3、O_x 差异统计结果（单位：μg/m^3）
Table 2 Statistical result of differences of O_3 and O_x between urban with rural sites in Hangzhou during the warm season from 2014 to 2023 (unit: μg/m^3)

Year	MDA8 O_3 △U-R	O_3_mean △U-R	O_3_inc △U-R	O_3_min △U-R	O_x_mean △U-R	O_x_inc △U-R	O_x_min △U-Rural
2014	10.1	-1.2	28.4	-11.4	14.8	19.4	6.9
2015	11.8	-0.6	28.2	-11.8	14.8	20.0	5.4
2016	25.2	8.7	35.8	-3.4	20.5	32.7	9.3
2017	23.9	7.9	34.7	-4.5	15.9	35.9	2.6
2018	33.6	12.9	44.8	-2.8	27.6	38.5	12.5
2019	27.5	8.8	39.5	-5.0	23.9	35.3	11.5
2020	12.8	1.1	23.5	-6.3	17.5	15.0	11.1
2021	21.9	10.5	27.6	1.4	20.1	26.2	11.1
2022	21.9	8.7	30.6	-1.0	17.2	30.4	6.9
2023	19.3	8.1	26.2	-1.6	15.7	24.2	6.3
Slope	0.59	0.63	-0.51	-1.01*	0.15	0.11	0.23

注：△U-R 为 Urban（城市）与 Rural（乡镇）站点浓度差值，*表示变化趋势通过 95%的显著检验。

3.3 量化气象和排放源对杭州臭氧长期变化的贡献

3.3.1 气象波动对臭氧和 O_x 的影响

图 4 显示了杭州各气象因子对 O_3 和 O_x 变化的特征重要性。随机森林模型除了气象要素对污染物浓度变化演变贡献，时间要素的变化贡献在一定程度上反映了人为排放的影响，所以 O_3 和 O_x 浓度变化可以分为气象影响和人为排放影响两部分，对整个研究期间 O_3 和 O_x 逐小时变化的贡献为分别为 66%和 60%，其余为人为排放贡献。气象变量对 O_3 的重要性明显

高于各气象因子的重要程度排序依次为：RH（19%~25%）、Uvb（8%~14%）、BLH（9%~11%）、Tem（8%~10%）、WD（3%~4%）、Pre（3%~4%）、WS（2%~3%）、Rain（0.7%~0.9%），而对 O_x 的影响排序为：RH（20%~26%）、UV（7%~13%）、Tem（8%~10%）、BLH（6%~8%）、Pre（3%~5%）、WD（3%~4%）、WS（1%~3%）、Rain（0.6%~1%），两者略有不同。总体而言 RH 和 Uvb 是影响杭州 O_3 和 O_x 变化的主要气象因子。但是气象要素对 O_3 和 O_x 的年际变化影响又略有不同，Uvb 与 O_3 和 O_x 年均值的相关系数 R 最高，分别为 0.63 和 0.58，其次为 RH 的 R 分别为-0.49 和-0.45，与 Tem 的 R 分别为为 0.35 和 0.49，与 Blh 最低，分别为 0.23 和 0.15。所以杭州 O_3 和大气氧化性的增强与 Uvb 和 Tem 升高以及 RH 下降密切相关。

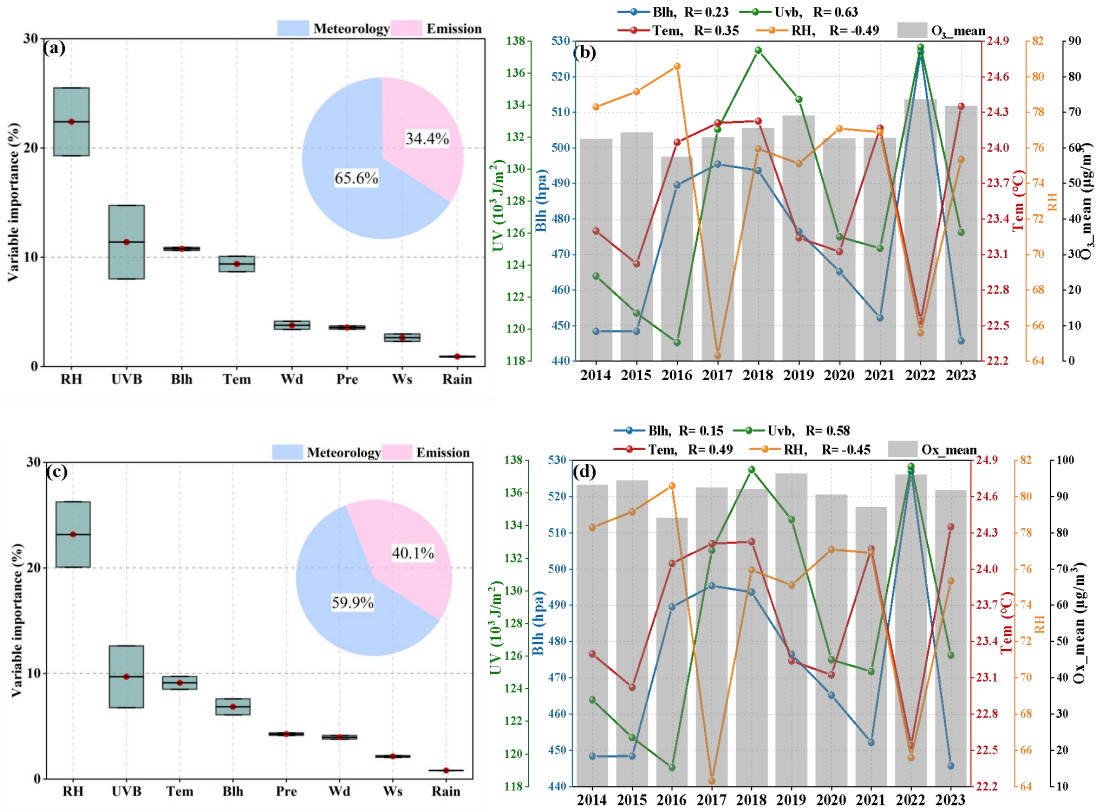

图 4 影响杭州市 O_3 和 O_x 演变的各气象变量的重要性（a）和（c）；2014-2023 年杭州暖季关键气象因子年际变化（b）和（d）。饼状图表示排放和气象要素的重要性百分比。R 表示各气象因子与 O_3 和 O_x 的 Pearson 相关系数

Fig.4 The importance of each meteorological variable affecting O_3 and O_x evolution in Hangzhou (a) and (c); Interannual variation of key meteorological factors during the warm season from 2014 to 2023 in Hangzhou (b) and (d). The pie chart represents the percentage of importance of the emission. R represents the Pearson correlation coefficient between each meteorological factor and O_3 and O_x

杭州观测和去气象 O_3 和 O_x 浓度、气象对 O_3 和 O_x 影响的长期变化趋势如图 5 和图 6 所示。气象对 O_3 和 O_x 浓度影响的年际和月际变化趋势基本一致。2018、2019 年、2022 年和 2023 年的气象条件加重杭州 O_3 和 O_x 浓度增加，其他年份的气象条件则减缓生成。月份而言，污染最严重的 2019 年 5 月和 9 月、2022 年 9 月，但去气象的 O_3 和 O_x 浓度浓度差异不大，说明气象条件对臭氧生成贡献较大，这与较强的紫外辐射和较低的相对湿度促进 O_3 生成密切相关，而 2020 年 6 月和 7 月 O_3 和 O_x 浓度最低，亦是去气象的 O_3 和 Ox 浓度与相邻

年份相当，造成观测浓度低的主要原因是，这期间辐射和温度较低、湿度较高、降水较多，不利于 O_3 光化学生成。分不同类型站点来看，除 2018 和 2020 年外，其他年份的气象条件对杭州不同类型站点的 O_3 的影响趋势一致，在量级上略有差异。总体而言，气象条件是造成 O_3 和 O_x 出现极高和极低值波动的主要因素，从 2018 年起气象条件由不利臭氧生成逐渐转为有利臭氧生成，不利气象条件加重当前 O_3 管控的难度。

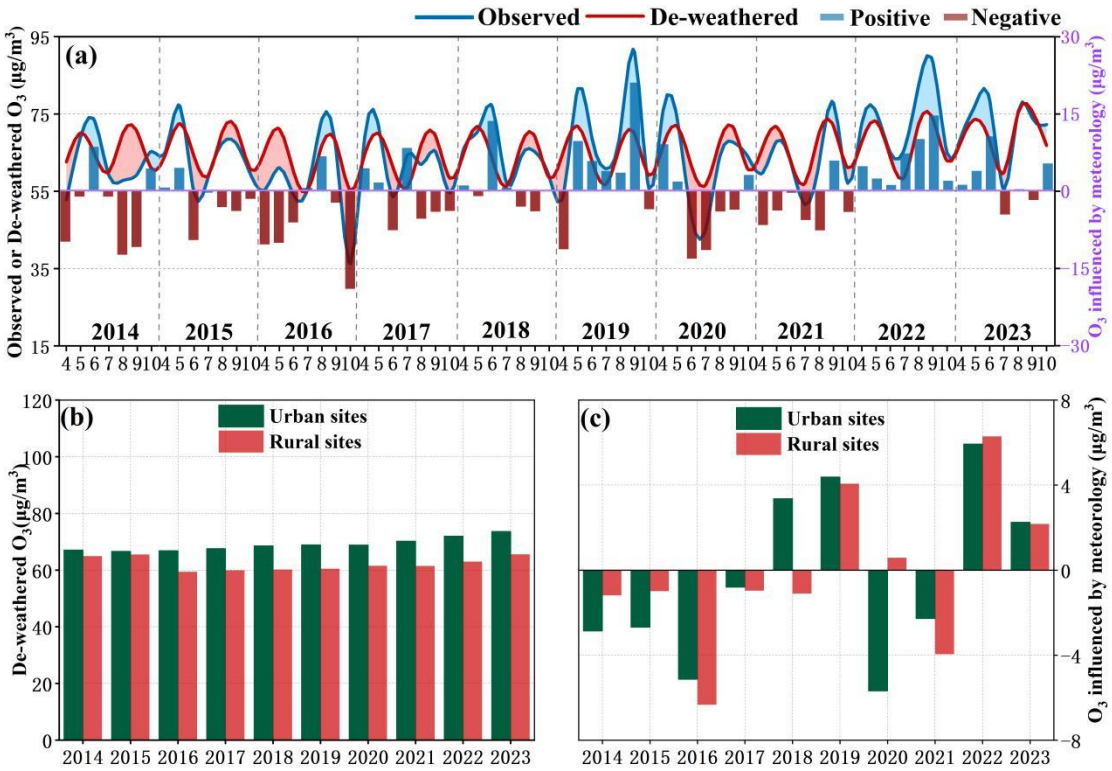

图 5 杭州市臭氧的月平均观测值和去气象浓度值的长期趋势（a 中左 y 轴）。蓝条和红条分别表示气象条件加重和减缓臭氧生成（a 中右 y 轴）；2014-2023 年暖季两类站点排放（b）和气象（c）导致的相关臭氧浓度的年际变化

Fig.5 The long-term trends of monthly averaged observed and de-weathered O_3 (left y axis in a) in Hangzhou. The blue bar and the red bar represent the intensification and alleviation of meteorological conditions affecting ozone generation, respectively (right y axis in a). Annual averaged contributions of emission (b) and meteorology (c) related concentrations for O_3 at two categories of sites during the warm season from 2014 to 2023, respectively.

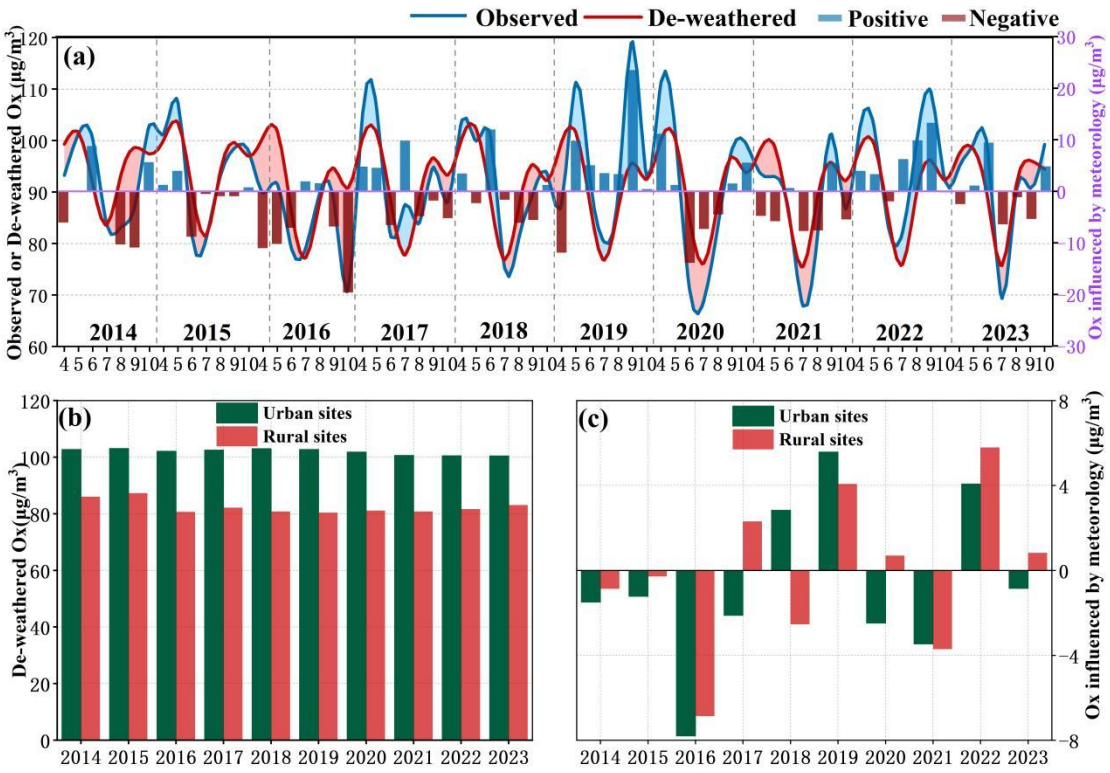

图 6 与图 5 一样，为 O_x

Fig.6 As with Figure 5, for O_x

3.3.2 排放源引起的臭氧和 O_x 的变化趋势

剔除气象影响后，杭州排放变化引起的 O_3 浓度（O_3_mean_dew）由 2014 年的 62 μg/m^3 上升至 2023 年的 72 μg/m^3，年增长率为 0.39 μg/m^3/yr（$p<0.05$）（表 1）。相比观测增幅 1.08 μg/m^3/yr，去气象 O_3 的增速较低，杭州整体 O_3 上升趋势中的 36%是由于污染管控不利导致，64%由气象条件贡献。Yao et al.,（2024）利用逐步多元线性回归方法也指出杭州湾 2015-2022 年 4-9 月臭氧上升趋势中气象贡献为 54%，说明杭州 O_3 恶化更多是气象因素导致，加重了人为管控的难度。如表 1 和图 5 所示，O_3 的去气象浓度增幅城区远高于乡镇，乡镇仅为统计不显著的 0.02 μg/m^3/yr，说明杭州管控措施有效遏制了乡镇臭氧浓度增加。O_3_inc_dew 和 O_3_min_dew 也呈显著上升趋势，但城市 O_3_inc_dew 较观测值的增幅显著下降，说明气象对 O_3 光化学生成影响较大。

如表 1 所示，杭州 O_x_mean_dew、O_x_inc_dew 和 O_x_min_dew 的年际变化趋势分别为-0.4、0.72 和-0.72 μg/m^3/yr（$p<0.05$），剔除气象影响后，O_x 的某些指标的变化趋势的显著性增强。结合图 6 可以看到，其中由于 NO_2_min_dew 显著下降，城区的 O_x_mean_dew 呈显著下降趋势，下降率为-0.32 μg/m^3/yr（$p<0.05$）；同时城区和乡镇的 O_x_min_dew 也呈显著的下降趋势，下降率为 0.58 和 0.86 μg/m^3/yr；而城市和乡镇站点的 O_x_inc_dew 呈显著的上升趋势，说明杭州当地的光化学生成还没有得到有效控制。

总体而言，杭州的长期管控措施有效降低了城市和乡镇地区的大气氧化能力，但对臭氧以及局部光化学生成的管控还没起成效。因此未来应加强对不利气象条件的预警，并采取更加严格的减排措施，尤其是污染较重的 5 月和 9 月，将有助于减缓杭州的臭氧污染现象。

4 结论

本文基于 2014-2023 年 4-10 月杭州 15 个监测站点的观测数据，分析了超大城市杭州城乡不同区域臭氧的长期演变特征，采用基于随机森林算法的去气象影响方法评估了气象对 O_3 影响，以及管控措施的有效性。主要结论如下：

（1）杭州市整体的 MDA8 O_3 和 O_3_mean 年增长率分别为 1.4 和 1.1 μg/m^3/yr，NO_2 下降速率为 1.0μg/m^3/yr，杭州 O_x_mean 的增长率为仅 0.07μg/m^3/yr，但年际之间波动较大。城区 O_3 和 O_x 的年增长率和 NO_2 的年下降率均最高，而乡镇站点的均最低。杭州城区与乡镇之间的 O_3 和 O_x 差异持续增大。

（2）杭州 O_3 年际上升中受气象条件的影响程度（64%）明显高于受排放源的影响（36%），且气象条件是造成 O_3 和 O_x 年际振幅波动的主要因素，主导气象因素为相对湿度和紫外辐射；2018 年以后气象条件由不利臭氧生成转为有利臭氧生成，在 5 月和 9 月等高臭氧污染月份气象影响最为显著，加剧了 O_3 管控难度。

（3）剔除气象影响后，杭州的长期管控措施有效降低了城市和乡镇地区的大气氧化能力，遏制了乡镇地区 O_3 浓度的增加，但对城市 O_3 以及局部光化学生成的管控未见成效。未来加强对不利气象条件的预警并采取更加严格的减排措施，尤其是污染较重的 5 月和 9 月，将有助于减缓杭州的臭氧污染现象。

参考文献 （References）

Camalier L, CO_x W, Dolwick P. 2007. The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends [J]. Atmos Environ, 41(33): 7127-7137. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.04.061.

Cheng N, Chen Z, Sun F, et al. Ground ozone concentrations over Beijing from 2004 to 2015: Variation patterns, indicative precursors and effects of emission-reduction[J]. Environ Pollut, 2018, 237: 262-274.https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.051.

Cheng N, Li R, Xu C, et al. Ground ozone variations at an urban and a rural station in Beijing from 2006 to 2017: Trend, meteorological influences and formation regimes[J]. J Clean Prod, 2019, 235: 11-20.https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.204.

付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 等. 基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响 [J]. 环境科学, 2023, 44(11): 5879-5888. Fu Wenxing, Huang Lin, Ding Jiahao, et al. Elucidating the impacts of meteorology and emission changes on concentrations of major air pollutants in major cities in the Yangtze River Delta region using a machine learning de-weather method [J]. Environmental Science (in Chinese), 2023, 44(11): 5879-5888. doi:10.13227/j.hjkx.202301119.

Geng G N, Liu Y X, Liu Y, et al. 2024. Efficacy of China's clean air actions to tackle $PM_{2.5}$ pollution between 2013 and 2020 [J]. Nature Geosci, 17(10). doi:10.1038/s41561-024-01540-z.

龚安保, 解欢, 于阳春, 等. 2024. 基于随机森林算法的山东省区域臭氧污染事件中气象条件和排放贡献影响研究 [J]. 环境科学研究, 37(03): 493-501. Gong Anbao, Xie Huan, Yu Yangchun, et al. Random forest-based analysis of meteorological condition and emission contribution to regional ozone pollution incidents in Shandong province [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 2024, 37(3): 493-501. doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2024.01.05.

Grange S K, Carslaw D C, Lewis A C, et al. 2018. Random forest meteorological normalisation models for Swiss PM_{10} trend analysis [J]. Atmos Chem Phys, 18(9): 6223-6239. doi: 10.5194/acp-18-6223-2018.

Li K, Jacob D J, Liao H, et al. 2019. Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 116(2): 422-427. doi:

10.1073/pnas.1812168116.

Li K, Jacob D J, Shen L, et al. 2020. Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019: anthropogenic and meteorological influences [J]. Atmos Chem Phys, 20(19): 11423-11433. doi:10.5194/acp-20-11423-2020.

Li C, Zhu Q, Jin X, et al. 2022. Elucidating contributions of anthropogenic volatile organic compounds and particulate matter to ozone trends over China [J]. Environ Sci Technol, 56(18): 12906-12916. doi:10.1021/acs.est.2c03315.

Li X, Zhang F, Ren J, et al. 2022. Rapid narrowing of the urban-suburban gap in air pollutant concentrations in Beijing from 2014 to 2019 [J]. Environ Pollut, 304:119146. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119146.

Liu B, Wang L, Zhang L, et al. 2024. Evaluating urban and nonurban $PM_{2.5}$ variability under clean air actions in China during 2010–2022 based on a new high-quality dataset [J]. Int J Digit Earth, 17(1): 2310734. doi:10.1080/17538947.2024.2310734.

Lu X, Zhang L, Wang X L, et al. 2020. Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since 2013 [J]. Environ Sci Tech Let, 7(4): 240-247. doi: 10.1021/acs.estlett.0c00171.

Qian J, Liao H, Yang Y, et al. 2022. Meteorological influences on daily variation and trend of summertime surface ozone over years of 2015-2020: Quantification for cities in the Yangtze River Delta [J]. Sci Total Environ, 834:155107. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.155107.

Qiu S, Du R, Tang G, et al. 2023. Characteristics of Surface Ozone and Nitrogen $O_x$ides over a Typical City in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmosphere, 14(3): 487. doi: 10.3390/atmos14030487.

Shi Z B, Song C B, Liu B W, et al. 2021. Abrupt but smaller than expected changes in surface air quality attributable to COVID-19 lockdowns [J]. Sci Adv, 7(3). Doi:ARTN eabd669610.1126/sciadv.abd6696.

Wang T, Xue L, Brimblecombe P, et al. 2017. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. Sci Total Environ, 575: 1582-1596. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.081.

Wise E K, Comrie A C. 2005. Extending the Kolmogorov-Zurbenko filter: application to ozone, particulate matter, and meteorological trends [J]. J Air Waste Manag Assoc, 55(8): 1208-1216. doi: 10.1080/10473289.2005.10464718.

邬双双, 陈梓超, 薛鑫, 等. 2024. 基于 KZ 滤波分析气象对珠三角臭氧趋势的影响 [J]. 中国环境科学, 44(04): 1905-1911. Wu Shuangshuang, Chen Xinchao, Xue Xin, et al. Analysis of meteorological effects on the trend of ozone in the Pearl River Delta using the KZ filtering method [J]. China Environmental Sciense (in Chinese), 2024,44(4):1905-1911. doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231113.001.

熊亚军, 徐敬, 孙兆彬, 等. 基于数据挖掘算法和数值模拟技术的大气污染减排效果评估 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(1): 116-125. Xiong Yajun，Xu Jing，Sun Zhaobin，et al. 2019. Air pollution reduction effect evaluation based on data mining algorithm and numerical simulation technology [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese)，39(1): 116-125. doi:10.13671/j.hjkxxb.2018.0271.

许艳玲, 薛文博, 雷宇. 2019.气象和排放变化对 $PM_{2.5}$ 污染的定量影响 [J]. 中国环境科学, 39(11): 4546-4551. Xu Yanling, Xue Wenbo, Lei Yu. Impact of meteorological conditions and emission change on $PM_{2.5}$ pollution in China [J]. China Environmental Sciense (in Chinese), 39(11): 4546-4551. doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0529.

杨镇江, 李柯, 廖宏, 等. 2025. 2022 年夏季历史极端高温下我国近地表臭氧污染及气象成因分析 [J]. 大气科学, 49(1): 1−12. Yang Zhenjiang, Li Ke, Liao Hong, et al. 2025. Analysis of surface ozone pollution and its meteorological causes in China during the record summertime extreme heat of 2022 [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 49(1): 1−12. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2302.22211.

Zhang L, Wang L, Liu B, et al. 2023. Contrasting effects of clean air actions on surface ozone concentrations in different regions over Beijing from May to September 2013-2020 [J]. Sci Total Environ, 903:166182. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166182.

Zhang L, Wang L, Wang R, et al. 2024. Exploring formation mechanism and source attribution of ozone during the 2019 Wuhan Military World Games: Implications for ozone control strategies [J]. J Environ Sci, 136:400-411. doi:10.1016/j.jes.2022.12.009.

赵域圻, 杨婷, 王自发, 等. 2020. 基于 KZ 滤波的京津冀 2013～2018 年大气污染治理效果分析 [J]. 气候与环境研究, 25(5): 499-509. Zhao Yuqi, Yang Ting, Wang Zifa, et al. 2020. Effectiveness of air pollution control efforts in Beijing-Tianjin-Hebei region during 2013-2018 based on the Kolmogorov-Zurbenko filter [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 25 (5): 499−509. doi:10.3878/j.issn.10069585.2020.19094.

中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会.2024.中国大气臭氧污染防治蓝皮书（2023年）[M].北京:科学出版社,164pp. Ozone Pollution Control Professional Committee of the Chinese Society for Environmental Sciences. 2024. Blue Book on China's Atmospheric Ozone Pollution Prevention and Control (2023) [M]. Beijing: Science Press, 164pp.