



环境科学研究  
*Research of Environmental Sciences*  
ISSN 1001-6929, CN 11-1827/X

## 《环境科学研究》网络首发论文

题目: 黄河三角洲代表性城市夏季臭氧污染特征与敏感性分析  
作者: 赵敏, 申恒青, 陈天舒, 李吉东, 孙忠泉, 纪元元, 薛丽坤, 李红, 王文兴, 尚凡一  
DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.02.25  
收稿日期: 2021-11-12  
网络首发日期: 2022-03-01  
引用格式: 赵敏, 申恒青, 陈天舒, 李吉东, 孙忠泉, 纪元元, 薛丽坤, 李红, 王文兴, 尚凡一. 黄河三角洲代表性城市夏季臭氧污染特征与敏感性分析[J/OL]. 环境科学研究. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2022.02.25>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 黄河三角洲代表性城市夏季臭氧污染特征与敏感性分析

赵敏<sup>1</sup>, 申恒青<sup>1</sup>, 陈天舒<sup>1</sup>, 李吉东<sup>2</sup>, 孙忠泉<sup>2</sup>, 纪元元<sup>3</sup>, 薛丽坤<sup>1\*</sup>, 李红<sup>3\*</sup>, 王文兴<sup>1,3</sup>, 尚凡一<sup>4</sup>

- 1.山东大学环境研究院, 山东 青岛 266237
- 2.东营市生态环境监控中心, 山东 东营 257000
- 3.中国环境科学研究院, 北京 100012
- 4.东营市生态环境局, 山东 东营 257091

**摘要:** 为探究黄河三角洲代表性城市东营市夏季环境空气臭氧(O<sub>3</sub>)污染成因, 利用2021年6月东营市大气超级站监测数据与基于观测的化学盒子模型(OBM), 较为全面地分析了O<sub>3</sub>污染特征与O<sub>3</sub>生成敏感性机制, 并开展了前体物减排效果评估. 结果表明: ①2021年6月东营市O<sub>3</sub>污染较严重, O<sub>3</sub>污染天(日最大8h平均O<sub>3</sub>浓度值(MDA8-O<sub>3</sub>)≥160 μg/m<sup>3</sup>)占比达50.0%, MDA8-O<sub>3</sub>、挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)浓度平均值较非污染天分别升高70.0%、10.4%和7.6%. ②O<sub>3</sub>污染天呈高温、低湿的特点, O<sub>3</sub>浓度与温度的相关性在污染天显著增强. ③基于本土化的O<sub>3</sub>生成潜势计算表明, 与非污染天相比, 污染天异戊二烯、乙烯和甲苯对O<sub>3</sub>生成潜势的贡献分别增加114.3%、68.6%和38.2%. ④污染天O<sub>3</sub>本地净生成速率明显升高. O<sub>3</sub>生成处于VOCs-NO<sub>x</sub>协同控制区, 减少VOCs和NO<sub>x</sub>排放均可有效降低O<sub>3</sub>生成. 研究显示, 现阶段东营市应实施VOCs/NO<sub>x</sub>协同减排比例大于或等于1:1的减排策略, 污染天(尤其是夜间)应加大NO<sub>x</sub>及VOCs减排力度, 减轻污染天温度升高及植物源排放增加等不可控因素对O<sub>3</sub>污染的影响.

**关键词:** 环境空气臭氧; 臭氧生成潜势; 敏感性分析; 化学盒子模型(OBM); 黄河三角洲

图分类号: X51 文章编号: 1001-6929(2022)02-00-00  
文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.02.25

## Characteristics and Sensitivity Analysis of Ozone in the Representative City of the Yellow River Delta in Summer

ZHAO Min<sup>1</sup>, SHEN Hengqing<sup>1</sup>, CHEN Tianshu<sup>1</sup>, LI Jidong<sup>2</sup>, SUN Zhongquan<sup>2</sup>, JI Yuanyuan<sup>3</sup>, XUE Likun<sup>1\*</sup>, LI Hong<sup>3\*</sup>, WANG Wenxing<sup>1,3</sup>, SHANG Fanyi<sup>4</sup>

- 1.Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China
- 2.Dongying Ecological and Environmental Monitoring Center, Dongying 257000, China
- 3.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

收稿日期: 2021-11-12 修订日期: 2022-02-12

作者简介: 赵敏(1997-), 女, 山东日照人, mzhao361@163.com.

\*责任作者: ①薛丽坤(1983-), 男, 山东东营人, 教授, 博士, 主要从事大气环境化学研究, xuelikun@sdu.edu.cn; ②李红(1969-), 女, 湖北洪湖人, 研究员, 博士, 主要从事大气环境化学研究, lihong@craes.org.cn

基金项目: 东营市细颗粒物和臭氧协同防控示范研究(No.DQGG202121); 山东省自然科学基金(No.ZR2019JQ09); 中国博士后科学基金(No.2021M691921)

Supported by Dongying Synergistic Control Program of Fine particulate matter and Ozone(No.DQGG202121); Natural Science Foundation of Shandong Province(No.ZR2019JQ09); China Postdoctoral Science Foundation(No.2021M691921)

4.Dongying Ecological and Environmental Bureau, Dongying 257091, China

**Abstract:** To understand the formation of ambient ozone( $O_3$ ) pollution in summer Dongying, the representative city of the Yellow River Delta region,a comprehensive analysis of  $O_3$  pollution characteristics,  $O_3$  formation mechanisms and the emission reduction effects of  $O_3$  precursors was conducted based on measurements made at the Dongying station in June 2021 and an observation based chemical box model.The results showed that: (1) The  $O_3$  polluted days(defined as the daily maximum 8-h average concentration of  $O_3$ (MDA8- $O_3$ )  $\geq 160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) was up to 50.0% in June 2021.During the  $O_3$  polluted days,the average concentrations of MDA8- $O_3$ , volatile organic compounds(VOCs), and nitrogen oxides( $\text{NO}_x$ ) were 70.0%, 10.4%, and 7.6% higher compared with the clean days,respectively. (2) Higher temperatures with a stronger correlation with  $O_3$  and lower relative humidity were captured during  $O_3$  polluted days. (3) Based on the native maximum incremental reactivity values, the contributions of isoprene, ethene, and toluene to  $O_3$  formation increased by 114.3%, 68.6%, and 38.2% during the polluted days, respectively. (4) During the  $O_3$  polluted days, net  $O_3$  production rates increased significantly, and  $O_3$  formation was sensitive to both VOCs and  $\text{NO}_x$ .This study reveals the severe  $O_3$  pollution in Dongying in June 2021 and demonstrates that the synergistic emission reduction ratio of VOCs and  $\text{NO}_x$  should be over or equal to 1:1.During the  $O_3$  polluted days(especially at night), emission reduction efforts of  $\text{NO}_x$  and VOCs should be strengthened to reduce the deterioration of  $O_3$  caused by uncontrollable factors such as temperature and biological sources.

**Keywords:** ambient ozone; ozone formation potential; sensitivity analysis; Chemical Box Model (OBM); Yellow River Delta

自《大气污染防治行动计划》颁布以来,我国城市地区环境空气质量明显改善,二氧化硫( $\text{SO}_2$ )、二氧化氮( $\text{NO}_2$ )、细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )和可吸入颗粒物( $\text{PM}_{10}$ )等污染物的大气浓度均有显著降低<sup>[1-3]</sup>.与此同时,我国城市地区环境空气臭氧( $O_3$ )污染问题凸显, $O_3$ 污染问题已成为我国继灰霾污染后又一亟待解决的大气环境问题<sup>[4-9]</sup>.

$O_3$ 来源于氮氧化物( $\text{NO}_x$ )与挥发性有机物(VOCs)等前体物在高温、强光辐射下的光化学反应二次生成<sup>[10]</sup>,其与前体物之间呈现复杂的非线性关系<sup>[11]</sup>.区域 $O_3$ 生成控制机制复杂多变,在高 $\text{NO}_x$ 区域, $O_3$ 生成对VOCs浓度更敏感,处在VOCs控制区,此时减少VOCs浓度能有效降低 $O_3$ 浓度,而降低 $\text{NO}_x$ 浓度则会导致 $O_3$ 浓度增加;在高VOCs区域, $O_3$ 生成对 $\text{NO}_x$ 浓度更为敏感,处在 $\text{NO}_x$ 控制区,此时减少 $\text{NO}_x$ 浓度可显著降低 $O_3$ 浓度<sup>[12]</sup>.基于观测的化学盒子模型(Observation Based Model, OBM)是诊断 $O_3$ 生成机制的重要手段之一,被广泛应用于探究区域 $O_3$ 生成及与前体物VOCs和 $\text{NO}_x$ 之间的关系.Tan等<sup>[13]</sup>利用OBM模型模拟发现,华北平原农村地区 $O_3$ 生成处在 $\text{NO}_x$ 控制区.Shao等<sup>[14]</sup>基于OBM模型确定的相对增量反应活性值发现,珠江三角洲地区城区地面 $O_3$ 的生成一般受到VOCs浓度的限制.目前, $O_3$ 生成潜势(OFP)被广泛应用于量化VOCs对 $O_3$ 生成的贡献.Carter<sup>[15]</sup>基于美国实际排放情景(高 $\text{NO}_x$ 浓度,即VOCs控制区)开发的增量反应性(MIR)值已成为应用最广的量化OFP的标准.实际上,在不同排放情景或低 $\text{NO}_x$ 浓度条件下,使用该MIR值量化OFP是受限的.Zhang等<sup>[16]</sup>根据我国最新的排放清单对MIR值进行本土化更新,在本地特征排放情景下能更好的反映VOCs对 $O_3$ 生成的贡献水平.除此之外, $O_3$ - $\text{NO}_x$ -VOCs关系也

受到区域排放源特征及气象条件等影响,呈现明显的区域差异性.Liu 等<sup>[17-18]</sup>研究发现,在北京  $\text{NO}_x$  及颗粒物的减少是  $\text{O}_3$  升高的主要原因,而在上海,  $\text{NO}_x$  排放的减少及 VOCs 排放的增加是  $\text{O}_3$  升高的主要原因;同时,气象条件可以通过直接作用(较高温度下增加反应速率)和间接作用(较高温度下增加生物源排放)影响  $\text{O}_3$  水平.

东营市位于山东省东北部黄河入海口三角洲地区,该市全境位于黄河三角洲内,占黄河三角洲的绝大部分面积,是黄河三角洲的代表性城市和典型的油气资源型城市.油气相关产业活动能够排放大量的  $\text{NO}_x$  和 VOCs 等环境空气污染物<sup>[19]</sup>.近年来,东营市机动车拥有量快速增长,根据《东营统计年鉴 2021》,2020 年东营市民用汽车拥有量达  $79.5 \times 10^4$  辆,相比 2010 年增长 106%,机动车尾气排放也已经成为东营市空气污染物排放的重要来源.近年来,东营市  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{SO}_2$  浓度均呈下降趋势<sup>[20]</sup>,但  $\text{O}_3$  浓度却不断升高,2019 年  $\text{O}_3$  浓度较 2015 年上升 15.8%<sup>[21]</sup>.2019 年东营市以  $\text{O}_3$  为首要污染物的超标天数占全年超标天数的 56.1%,成为影响东营市环境空气质量的最主要因素<sup>[22]</sup>.目前,针对东营市  $\text{O}_3$  污染成因开展的研究较少,对东营市  $\text{O}_3$  生成机制缺乏科学认识.深入理解东营市  $\text{O}_3$  的生成机制及其前体物的污染特征是科学防控  $\text{O}_3$  污染的重要前提.

该研究基于 2021 年 6 月东营市大气超级站环境空气质量及气象参数监测数据,分析了东营市夏季  $\text{O}_3$  及其前体物在污染天和非污染天的污染特征及气象因子的影响;基于不同种类 VOCs 的 OFP,识别了对  $\text{O}_3$  生成有显著贡献的关键 VOCs 物种;利用 OBM 模拟探究了东营市  $\text{O}_3$  生成敏感性机制,评估了东营市前体物减排对  $\text{O}_3$  生成的影响,以期对  $\text{O}_3$  前体物精准减排及  $\text{O}_3$  污染防控提供科学的理论支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测站点与观测时间

该研究中使用的数据来自东营市大气超级站(118.59°E、37.45°N).该站点位于东营市生态环境局东营区分局.站点周围以居民住宅区及商业办公区为主,周围交通发达,无明显工业污染源,属于典型的城区站点,能较好地反映东营市城区环境空气污染状况.观测时间为 2021 年 6 月 1—30 日,能较好地反映东营市城区夏季环境空气污染特征.

### 1.2 观测项目

观测项目包括常规六参数( $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{PM}_{2.5}$ )、美国环境保护局(US EPA)光化学评估监测网(photochemical assessment monitoring stations,PAMs)规定的 57 种 VOCs 以及气象参数(温度、相对湿度、大气压、风向及风速).数据时间分辨率均为 1 h.2021 年 6 月 9—14 日及 6 月 17—18 日由于 VOCs 测量仪器进行停机检修数据存在缺失.数据的质保和质控(quality assurance and quality control,QA/QC)按照《环境空气质量自动检测技术规范》(HJT 193—2005)执行.

### 1.3 数据处理方法

#### 1.3.1 O<sub>3</sub>生成潜势

OF<sub>P</sub> 定义为大气环境中某个 VOCs 物种的浓度值与最大增量反应活性值(maximum incremental reactivity, MIR)的乘积, 计算公式:

$$OF_{P_i} = MIR_i \times [VOCs]_i \quad (1)$$

式中: OF<sub>P<sub>i</sub></sub>表示 VOCs 物种 *i* 可生成的最大 O<sub>3</sub> 浓度, μg/m<sup>3</sup>; [VOCs]<sub>*i*</sub> 表示 VOCs 物种 *i* 的大气环境浓度, μg/m<sup>3</sup>; MIR<sub>*i*</sub> 为 VOCs 物种 *i* 的最大增量反应活性值. 该文同时使用了 Carter<sup>[15]</sup> 基于美国排放情景计算的 MIR 系数及 Zhang 等<sup>[16]</sup> 基于中国本土化排放情景计算的 MIR 系数并进行了对比.

#### 1.3.2 OBM 化学盒子模型

利用 OBM-AOCP(observation based model for investigating atmospheric oxidative capacity and photochemistry) 化学盒子模型模拟了东营市 O<sub>3</sub> 净生成速率及 O<sub>3</sub> 生成的敏感性机制. 该模型使用 RACM(Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, v2.0) 机理(描述了 50 多个模式归纳物种的 363 个化学反应), 已被广泛应用于大气化学观测与模拟的研究<sup>[23-25]</sup>.

使用 IOA(index of agreement) 值定量评价了该模型的模拟性能. IOA 值已被广泛用作模型预测误差程度的标准化度量<sup>[26-27]</sup>, 范围在 0~1 之间. IOA 值为 1, 表示模型结果与实际观测值完全匹配; IOA 值为 0, 表示模型结果与实际观测值完全不匹配. IOA 的计算公式:

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|P_i - \bar{O}| + |O_i - \bar{O}|)^2} \quad (2)$$

式中: O<sub>*i*</sub> 表示实际观测的 O<sub>3</sub> 浓度; P<sub>*i*</sub> 表示模型模拟的 O<sub>3</sub> 浓度;  $\bar{O}$  为观测 O<sub>3</sub> 浓度的平均值. 该研究 O<sub>3</sub> 浓度的 IOA 计算值为 0.82, 认为该模型模拟可以与实际观测情况相吻合, 可用于进一步分析.

相对增量反应活性值(relative incremental reactivity, RIR) 定义为 O<sub>3</sub> 净生成速率(或生成量)变化的百分比同特定物种浓度(排放)变化百分比的比率<sup>[28]</sup>, 用于评估特定前体物减排对 O<sub>3</sub> 净生成速率(浓度)的影响. 该研究基于各前体物类别 NO<sub>x</sub>、人为源 VOCs(AVOCs)和植物源 VOCs(BVOCs)分别减排 20% 的情景假设运行敏感性试验, RIR 计算公式:

$$RIR(X) = \frac{\frac{P_{net-O_3}(X) - P_{net-O_3}(X - \Delta S(X))}{P_{net-O_3}(X)}}{\frac{\Delta S(X)}{S(X)}} \quad (3)$$

式中: P<sub>net-O<sub>3</sub></sub>(X) 和 P<sub>net-O<sub>3</sub></sub>(X - ΔS(X)) 分别为目标前体物未减排和减排后的 O<sub>3</sub> 净生成速率; S(X) 为未减排的目标前体物的浓度; ΔS(X) 为减排的目标前体物的浓度. RIR 为正值时, 表示削减该目标前体物排放可有效降低 O<sub>3</sub> 生成, 正值越大, O<sub>3</sub> 生成对该目标前体物越敏感; RIR 为负值时则相反.

EKMA(empirical kinetics modeling approach) 曲线被广泛应用于量化 O<sub>3</sub> 和前体物减排的非线性响应关

系<sup>[29-31]</sup>.该研究对前体物(AVOCs 与 NO<sub>x</sub>)设置不同的减排比例获得减排情景矩阵,运行矩阵中各减排情景获得对应的 O<sub>3</sub> 最大生成浓度,以不同减排情景下 AVOCs、NO<sub>x</sub>的减排比例及 O<sub>3</sub> 最大生成浓度绘制 O<sub>3</sub> 生成等浓度曲线.各等浓度线转折点的连接线为脊线.在脊线左侧,固定 NO<sub>x</sub> 浓度不变,降低 VOCs 可显著降低 O<sub>3</sub>,即 O<sub>3</sub> 生成处于 VOCs 控制区;在脊线右侧,当 NO<sub>x</sub> 浓度固定时,VOCs 浓度改变对 O<sub>3</sub> 影响不大,但是当固定 VOCs 浓度不变时,NO<sub>x</sub> 浓度减少会导致 O<sub>3</sub> 减少,即 O<sub>3</sub> 生成处于 VOCs 控制区;在脊线附近,减少 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 均可有效减少 O<sub>3</sub>,O<sub>3</sub> 生成处于 VOCs-NO<sub>x</sub> 协同控制区<sup>[32-33]</sup>.

模型使用 O<sub>3</sub>、CO、SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、VOCs 及气象参数(温度、相对湿度和大气压)的实际观测数据作为输入进行实时约束.敏感性试验模拟每日 00:00 开始,24:00 结束,每日正式模拟前模型预运行 3 d(使未观测物种达到稳定状态),得到每日 O<sub>3</sub> 净生成速率的时间序列.情景减排试验使用 2021 年 6 月污染天的观测平均值对模型进行约束,不输入 O<sub>3</sub> 观测数据对模型进行约束,只给定初始 O<sub>3</sub> 浓度.模型模拟从 06:00 开始,预运行 3 d,获得不同减排情景下的 O<sub>3</sub> 最大生成浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub> 及前体物污染特征

#### 2.1.1 总体污染状况

根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中规定的日最大 8 h 平均 O<sub>3</sub> 浓度值(MDA8-O<sub>3</sub>)二级标准限值,将东营市 2021 年 6 月 MDA8-O<sub>3</sub> 浓度大于等于 160 μg/m<sup>3</sup> 的日期定义为污染天,其余日期为非污染天.东营市 6 月污染天数占比达 50.0%(15 d),其中,轻度污染天 9 d,6 月 26—30 日出现连续轻度污染,中度污染天 4 d,重度污染天 2 d.污染天 MDA8-O<sub>3</sub> 平均值和最大值分别为 215 和 297 μg/m<sup>3</sup>,非污染天 MDA8-O<sub>3</sub> 平均值和最大值分别为 127 和 159 μg/m<sup>3</sup>,污染天较非污染天升高了 70.0%(见表 1).整体而言,东营市 2021 年 6 月 O<sub>3</sub> 浓度超标情况较为严重.

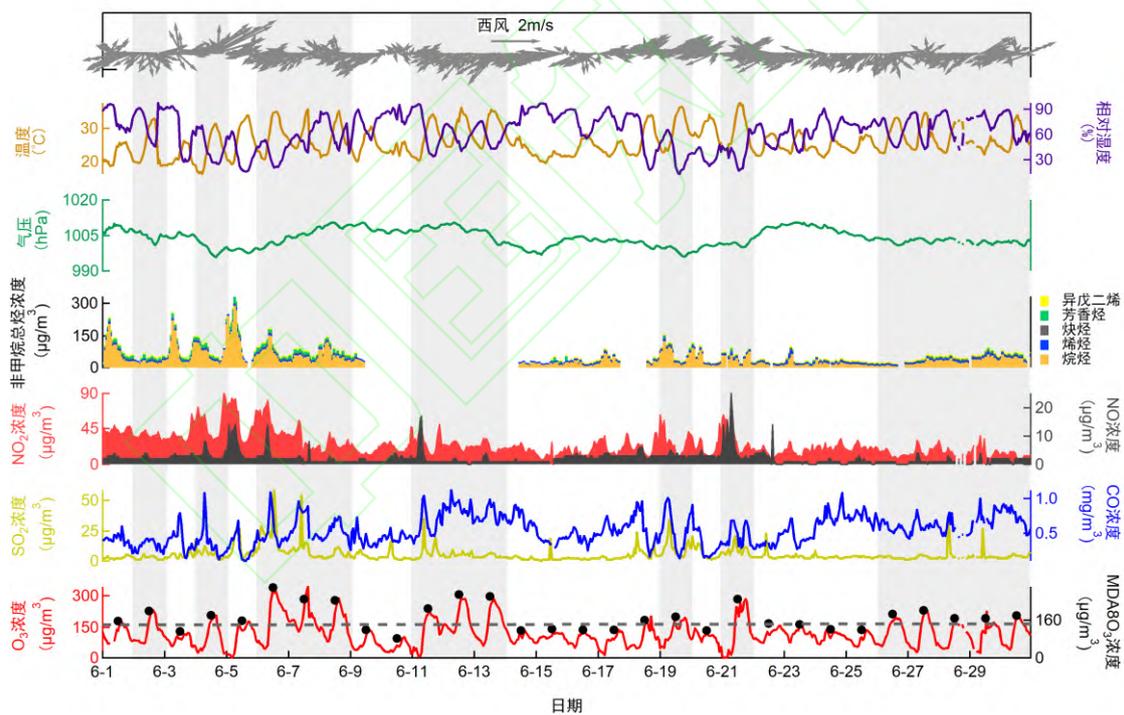
表 1 2021 年 6 月东营市污染天及非污染天 MDA8-O<sub>3</sub> 浓度

Table 1 Maximum daily averaged 8 h O<sub>3</sub> values during the polluted days and the clean days on June 2021 in Dongying

污染天		非污染天	
日期	MDA8-O <sub>3</sub> 浓度/(μg/m <sup>3</sup> )	日期	MDA8-O <sub>3</sub> 浓度/(μg/m <sup>3</sup> )
6 月 2 日	199	6 月 1 日	156
6 月 4 日	180	6 月 3 日	111
6 月 6 日	297	6 月 5 日	157
6 月 7 日	249	6 月 9 日	119
6 月 8 日	244	6 月 10 日	83
6 月 11 日	209	6 月 14 日	116
6 月 12 日	267	6 月 15 日	123
6 月 13 日	260	6 月 16 日	118
6 月 19 日	173	6 月 17 日	119
6 月 21 日	248	6 月 18 日	159
6 月 26 日	186	6 月 20 日	116

6月27日	201	6月22日	145
6月28日	168	6月23日	142
6月29日	167	6月24日	122
6月30日	180	6月25日	119

东营市 2021 年 6 月环境空气污染物及气象参数的时间序列如图 1 所示. 监测期间  $O_3$  小时浓度平均值为  $(121 \pm 61) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 高于北京市<sup>[34]</sup>、上海市<sup>[35]</sup>、成都市<sup>[36]</sup>等城市地区夏季同期  $O_3$  浓度. $NO$  及  $NO_2$  浓度平均值分别为  $(2 \pm 2)$  和  $(25 \pm 15) \mu\text{g}/\text{m}^3$ . $VOCs$  浓度平均值为  $(59.6 \pm 43.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其中, 烷烃浓度平均值为  $(43.2 \pm 37.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占比为 72.4%; 芳香烃浓度平均值为  $(10.2 \pm 5.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占比为 17.1%; 烯烃浓度平均值为  $(4.2 \pm 2.6) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占比为 7.0%; 异戊二烯浓度平均值为  $(1.2 \pm 1.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占比为 2.1%; 炔烃浓度平均值为  $(0.8 \pm 0.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占比为 1.4%.监测期间  $CO$  浓度平均值为  $(0.5 \pm 0.2) \text{mg}/\text{m}^3$ ,  $SO_2$  浓度平均值为  $(6 \pm 5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ .监测期间气象参数变化较大, 污染天气因素整体呈现高温 (平均值为  $(27.3 \pm 4.7)^\circ\text{C}$ ) 和低湿 (平均值为  $(59.0 \pm 19.7)\%$ ) 的特点, 以晴朗天为主; 而非污染天气温 (平均值为  $(24.7 \pm 3.4)^\circ\text{C}$ ) 较低, 相对湿度 (平均值为  $(66.8 \pm 20.8)\%$ ) 较高, 部分天为阴雨天.监测期间整体风力较小 (平均值为  $(1.0 \pm 0.4) \text{m}/\text{s}$ ), 风向以东北风和西南风为主.



注: 污染天以灰色阴影表示.

图 1 2021 年 6 月东营市环境空气污染物及气象参数时间序列

Fig.1 Time series of air pollutants and meteorological parameters on June 2021 in Dongying

### 2.1.2 $O_3$ 及相关参数的日变化情况

东营市污染天及非污染天  $O_3$  及其前体物浓度的日变化情况如图 2 所示. 由图 2 可见:  $O_3$  浓度日变化呈单峰分布, 07:00 开始  $O_3$  浓度逐渐升高, 于 15:00 达到峰值, 之后随太阳辐射的减弱  $O_3$  浓度逐渐降低;

NO<sub>2</sub> 浓度与 O<sub>3</sub> 浓度呈相反的日变化趋势，夜间 NO<sub>2</sub> 浓度较高而白天较低，NO<sub>2</sub> 的光解是对流层 O<sub>3</sub> 的唯一二次来源<sup>[37]</sup>，日间较强的光解导致 NO<sub>2</sub> 浓度降低，夜间则由于一次排放导致了 NO<sub>2</sub> 的累积；NO 浓度在 08:00 存在明显的峰值，与早高峰时段机动车的排放密切相关；VOCs 浓度也呈夜间高、白天低的特点，与 NO<sub>2</sub> 浓度日变化趋势相同，这与夜间光化学损耗较少及污染物的一次排放累积有关。同时，VOCs 尤其是烷烃类物质也存在早高峰浓度峰值，机动车尾气排放可能是东营市夏季 VOCs 的重要来源。

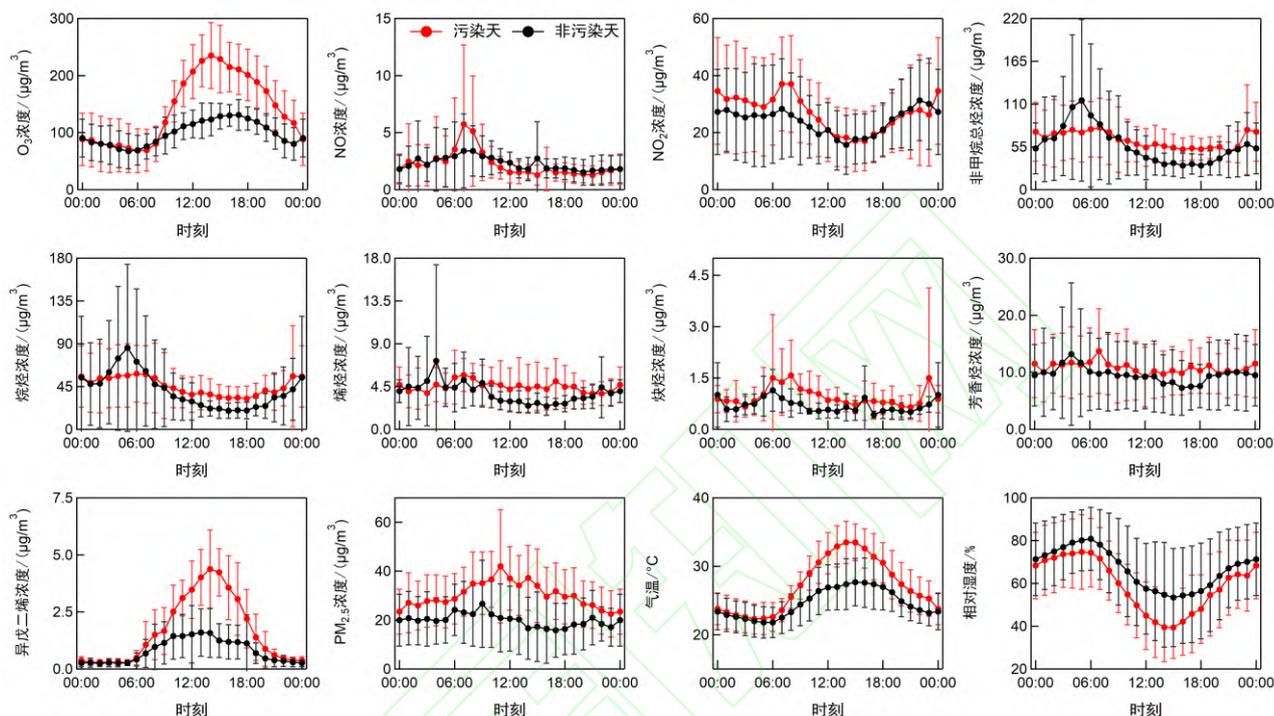


图 2 2021 年 6 月东营市 O<sub>3</sub> 及其主要前体物浓度、PM<sub>2.5</sub> 浓度和气象参数日变化情况

Fig.2 Averaged diurnal variations of O<sub>3</sub> and its precursors, PM<sub>2.5</sub>, and meteorological parameters on June 2021 in Dongying

### 2.1.3 O<sub>3</sub> 与前体物

东营市环境空气污染物浓度水平在污染天显著升高。由表 2 可见，污染天，O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 和 VOCs 浓度平均值分别为(143±73)(30±19)和(63.3±31.4)µg/m<sup>3</sup>，在非污染天分别为(99±34)(28±16)和(56.1±54.2)µg/m<sup>3</sup>，污染天较非污染天浓度分别升高了 44.1%、7.6%和 10.4%。其中 AVOCs，包括烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃在污染天较非污染天分别高 10.0%、18.4%、42.9%和 11.1%；异戊二烯浓度在污染天升高尤为明显，较非污染天高 112.5%，污染天和非污染天浓度平均值分别为(1.7±1.7)和(0.8±0.8)µg/m<sup>3</sup>，这与污染天更高的温度导致植物源排放的增强有关。NO<sub>x</sub> 在污染天的夜间浓度及早高峰浓度较非污染天明显升高，污染天早高峰(07:00)NO<sub>x</sub> 浓度峰值达 46 µg/m<sup>3</sup>，较非污染天高 36.6%。污染天 PM<sub>2.5</sub> 浓度显著上升，较非污染天高 50%，污染天和非污染天浓度平均值分别为(30±13)和(20±12)µg/m<sup>3</sup>。由于污染天前体物浓度更高、大气氧化性更强，可能导致了更多的 PM<sub>2.5</sub> 二次组分的生成，污染天 O<sub>3</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 呈同步上升趋势<sup>[38-39]</sup>。整体来看，东营市 O<sub>3</sub> 及其前体物在污染天和非污染天浓度变化趋势相同，污染天 VOCs 日间排放明显增强，NO<sub>x</sub> 夜间积累及早高峰排放影响明显。污染天更高浓度的前体物以及高温、低湿等更有利的气象条件在一定程度上导致

了更高浓度的 O<sub>3</sub> 生成，加剧了 O<sub>3</sub> 污染的恶化。

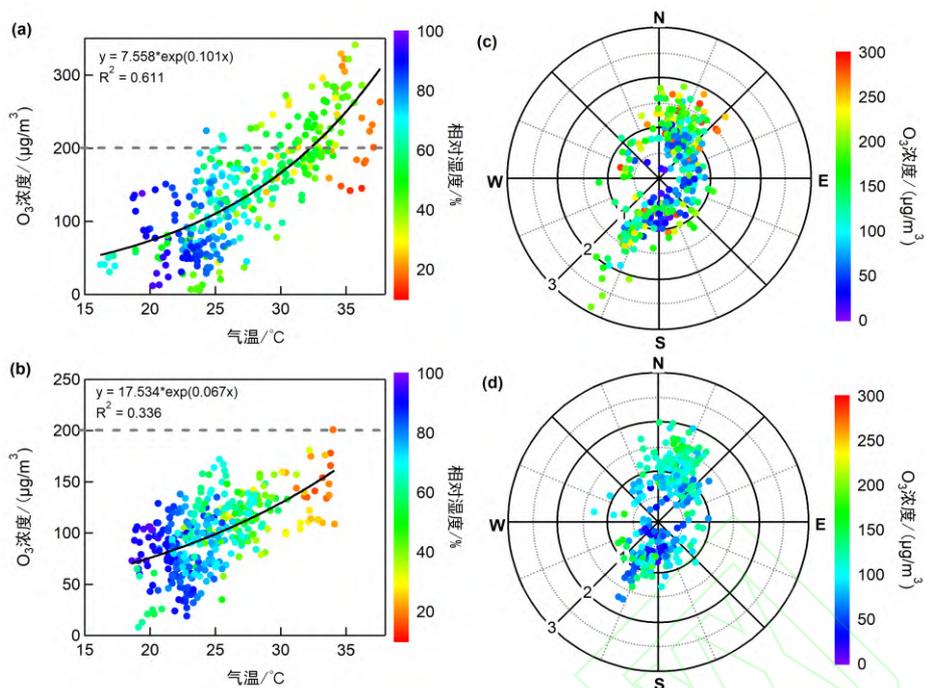
表 2 2021 年 6 月东营市污染天及非污染天环境空气污染物和气象参数平均值及变化范围

Table 2 Average values and variation ranges of air pollutants and meteorological parameters during the polluted days and the clean days on June 2021 in Dongying

物种	污染天		非污染天	
	平均值±标准差	范围	平均值±标准差	范围
O <sub>3</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	143±73	6~341	99±34	8~201
NO/(μg/m <sup>3</sup> )	2±3	0~25	2±2	0~14
NO <sub>2</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	27±16	0~89	24±14	0~83
NO <sub>x</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	30±19	3~101	28±16	0~104
CO/(mg/m <sup>3</sup> )	0.6±0.2	0.1~1.1	0.5±0.2	0.1~1.1
SO <sub>2</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	8±7	2~58	5±4	1~27
PM <sub>2.5</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	30±13	6~114	20±12	1~69
PM <sub>10</sub> /(μg/m <sup>3</sup> )	70±27	22~176	46±20	8~112
烷烃/(μg/m <sup>3</sup> )	45.3±27.1	10.1~204.6	41.2±44.8	10.4~288.6
烯烃/(μg/m <sup>3</sup> )	4.5±2.0	1.5~13.0	3.8±3.0	1.3~37.4
炔烃/(μg/m <sup>3</sup> )	1.0±0.8	0.3~8.9	0.7±0.4	0.3~3.2
芳香烃/(μg/m <sup>3</sup> )	10.8±5.0	3.1~24.3	9.6±6.6	3.2~46.8
异戊二烯/(μg/m <sup>3</sup> )	1.7±1.7	0.1~6.9	0.8±0.8	0.1~4.8
非甲烷总烃/(μg/m <sup>3</sup> )	63.7±31.4	17.1~229.2	59.1±54.2	16.6~330.3
气温/°C	27.3±4.7	16.2~37.6	24.7±3.4	18.6~34.1
相对湿度/%	59.0±19.7	13.0~97.3	66.8±20.8	15.9~96.8
气压/hPa	1003.6±3.4	995.8~1010.5	1004.3±3.7	996.8~1010.4
风速/(m/s)	1.0±0.4	0.2~2.9	1.0±0.4	0.2~2.0
风向/(°)	—	0.9~358.9	—	3.8~353.1

#### 2.1.4 O<sub>3</sub> 与气象因子

东营市污染天与非污染天 O<sub>3</sub> 与温度、湿度的拟合散点图及与风向、风速的极坐标散点图如图 3 所示。O<sub>3</sub> 浓度与温度呈正相关，温度一定程度可以反映太阳辐射强度，更高的温度及太阳辐射强度能够导致更高浓度的 O<sub>3</sub> 生成。O<sub>3</sub> 浓度与相对湿度呈负相关，高湿条件下会通过湿清除作用降低 O<sub>3</sub> 浓度，并且较高的相对湿度会消耗氧原子从而抑制 O<sub>3</sub> 的生成<sup>[40]</sup>。对比污染天与非污染天 O<sub>3</sub> 浓度和温度的拟合曲线发现，污染天 O<sub>3</sub> 浓度与温度的相关性更强，O<sub>3</sub> 浓度随温度变化的增长率更高。总体上看，当污染天气温超过 32.4 °C 时，出现 O<sub>3</sub> 浓度超标。风向和风速在污染天及非污染天并未表现出明显的差异，且整体风速(平均值(1.0±0.4)m/s)较小，因此东营市 2021 年 6 月 O<sub>3</sub> 污染过程中长距离的区域传输对本地 O<sub>3</sub> 污染贡献较小。



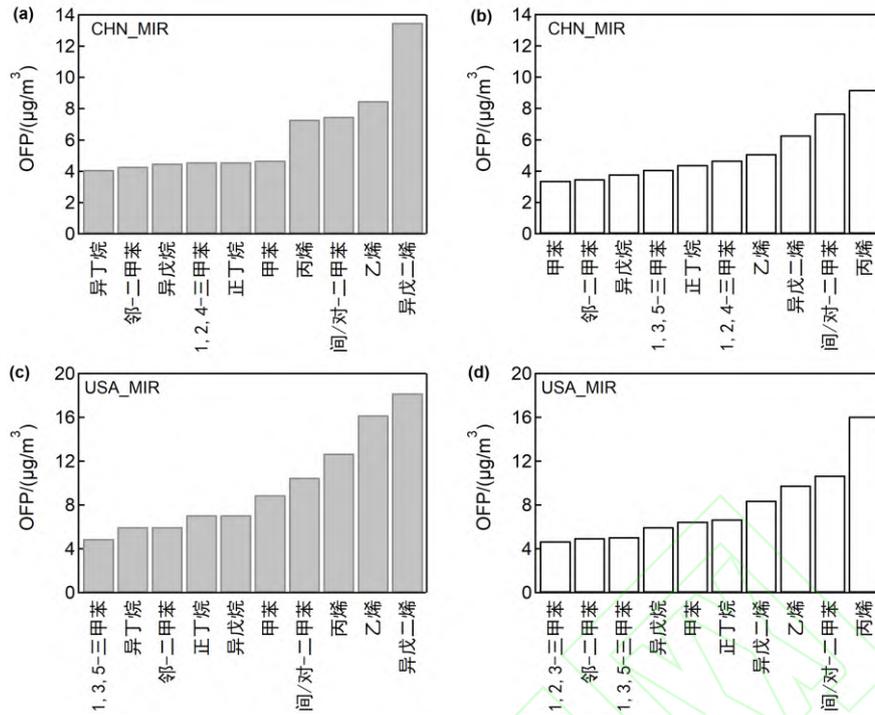
注：a、c 图为污染天，b、d 图为非污染天；c、d 图圈中数值为风速，单位为 m/s。

图3 2021年6月东营O<sub>3</sub>与温度和相对湿度拟合散点图及O<sub>3</sub>与风向风速极坐标散点图

Fig.3 Fitting diagrams of O<sub>3</sub> with temperature and relative humidity and polar area diagrams of O<sub>3</sub> with wind speeds and wind directions on June 2021 in Dongying

## 2.2 O<sub>3</sub>生成潜势

东营市基于本土化 MIR 值及基于美国 MIR 值计算的污染天和非污染天 OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种如图 4 所示。基于本土化 MIR 值计算的 OFP 值显著低于基于美国 MIR 值计算的 OFP 值。根据本土化 MIR 值计算的 OFP 值，污染天和非污染天 VOCs 总 OFP 值分别为 103.8 和 90.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，污染天较非污染天高 14.6%。其中，芳香烃对 O<sub>3</sub> 生成贡献最大，污染天和非污染天的贡献率分别为 37.5%和 41.4%；其次是烯烃，污染天和非污染天的贡献率分别为 27.3%和 29.1%；烷烃在污染天和非污染天的贡献率分别为 22.0%和 22.5%；异戊二烯在污染天和非污染天的分别贡献 13.0%和 6.9%；炔烃在污染天和非污染天的贡献率均为 0.2%。虽然烷烃浓度占比最高，但是化学反应活性较低，因此对 OFP 的贡献较小。相反地，芳香烃和烯烃由于化学反应活性较强，因此对 OFP 的贡献更高。



注：a、c 图为污染天，b、d 图为非污染天；a、b 图基于本土化 MIR 计算，c、d 图基于美国 MIR 计算。

图 4 2021 年 6 月东营市 OFP 前十 VOCs 物种

Fig.4 Top ten VOCs species of OFP on June 2021 in Dongying

由图 4 可见,东营市污染天 OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种分别为异戊二烯( $13.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、乙烯( $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、间/对-二甲苯( $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、丙烯( $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、甲苯( $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、正丁烷( $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、1,2,4-三甲苯( $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、异戊烷( $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、邻-二甲苯( $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和异丁烷( $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),总贡献率为 61.3%。其中, OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种中芳香烃类贡献最大, OFP 值为  $21.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 33.2%; 其次为烯烃类, OFP 值为  $15.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 24.8%; BVOCs 的 OFP 值为  $13.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 21.2%; 最后是烷烃类, OFP 值为  $13.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 20.8%。非污染天 OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种分别为丙烯( $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、间/对-二甲苯( $7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、异戊二烯( $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、乙烯( $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、1,2,4-三甲苯( $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、正丁烷( $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、1,3,5-三甲苯( $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、异戊烷( $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、邻-二甲苯( $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和甲苯( $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),总贡献率为 57.6%。非污染天 OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种中芳香烃类贡献最大, OFP 值为  $23.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 44.8%; 其次是烯烃类, OFP 值为  $14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 27.4%; 烷烃类 OFP 值为  $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 15.7%; 是 BVOCs OFP 值为  $6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 贡献率为 12.1%。与非污染天相比, 污染天 OFP 贡献前 10 位的 VOCs 物种对 OFP 贡献比例升高, 烯烃类和 BVOCs 对 OFP 贡献升高。其中, 异戊二烯、乙烯及甲苯的 OFP 值显著升高, 分别增加了 114.3%、68.6%和 38.2%, 说明东营市污染天植物源排放<sup>[41]</sup>和机动车尾气排放<sup>[42]</sup>对  $\text{O}_3$  生成的贡献明显增强。

### 2.3 $\text{O}_3$ 敏感性分析

使用 OBM 模型模拟了东营市污染天及非污染天的  $\text{O}_3$  生成。研究期间, 东营市日间  $\text{O}_3$  净生成速率平均

值为  $15.5 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 与 2017 年夏季  $\text{O}_3$  生成速率水平相当<sup>[19]</sup>, 高于北京、上海、成都及深圳等地区<sup>[43-45]</sup>. 夜间(18:00—翌日 06:00) $\text{O}_3$  通过  $\text{NO}$  滴定作用<sup>[46]</sup>等途径而损耗, 在污染天及非污染天夜间  $\text{O}_3$  净生成速率分别为  $-4.3 \times 10^{-9}$  和  $-3.8 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 未表现出明显差异. 日间(06:00—18:00) $\text{O}_3$  通过前体物 VOCs 与  $\text{NO}_x$  参与的光化学反应生成.  $\text{O}_3$  净生成速率于 12:00 达到峰值, 在污染天和非污染天  $\text{O}_3$  净生成速率峰值分别为  $26.0 \times 10^{-9}$  和  $22.2 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ . 污染天  $\text{O}_3$  日间平均净生成速率( $17.2 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )较非污染天( $13.0 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ )显著升高(32.3%),  $\text{O}_3$  污染过程中  $\text{O}_3$  局地光化学生成对  $\text{O}_3$  浓度水平的贡献明显增强. 需要指出的是, 该次观测未对 HONO 进行测量, HONO 作为大气自由基的重要来源, 对  $\text{O}_3$  的生成有一定的影响.

基于 OBM 模型, 将  $\text{O}_3$  前体物  $\text{NO}_x$ 、AVOCs 和 BVOCs 分别减排 20% 进行敏感性模拟, 计算了东营市各前体物的 RIR 值. 由图 5 可见, 东营市在污染天和非污染天  $\text{O}_3$  生成控制机制未发生明显转变, 均受到 VOCs 和  $\text{NO}_x$  协同控制. 非污染天  $\text{O}_3$  生成对 AVOCs 更为敏感(RIR=0.41); 污染天  $\text{O}_3$  生成对  $\text{NO}_x$  的敏感性增强(RIR=0.37), 同时对 AVOCs 仍表现出较高的敏感性(RIR=0.34). 因此, 污染天实施  $\text{NO}_x$  及 AVOCs 协同减排有利于  $\text{O}_3$  污染控制. 值得注意的是,  $\text{O}_3$  污染过程中削减 20% 的 BVOCs 浓度时  $\text{O}_3$  生成的降幅(RIR=0.12)高于非污染天相同情景下  $\text{O}_3$  生成的降幅(RIR=0.08), 因此, 不可忽视植物源 VOCs 对污染天  $\text{O}_3$  浓度水平的贡献.

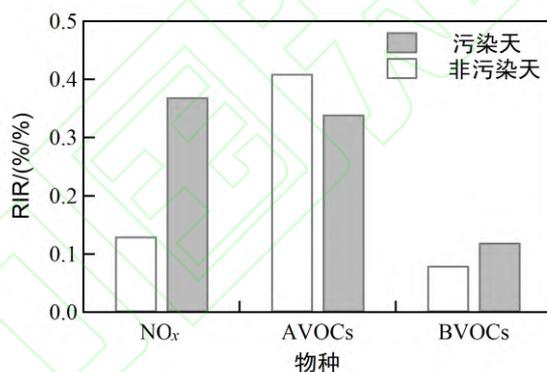


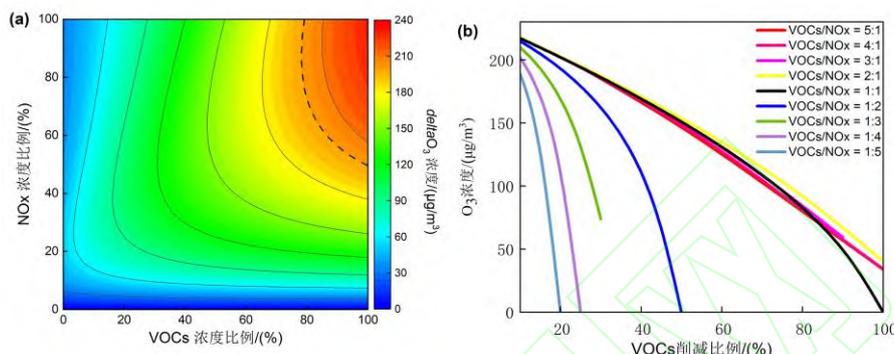
图 5 2021 年 6 月  $\text{O}_3$  前体物  $\text{NO}_x$ 、AVOCs 和 BVOCs 的 RIR 值

Fig.5 RIR values of  $\text{O}_3$  precursors,  $\text{NO}_x$ , AVOCs and BVOCs on June 2021 in Dongying

## 2.4 前体物减排效果评估

为进一步评估前体物减排对东营市  $\text{O}_3$  生成的影响, 基于 6 月污染天平均情景模拟绘制了 EKMA 曲线并量化了不同 VOCs 与  $\text{NO}_x$  减排比例下  $\text{O}_3$  生成的变化. 由图 6(a)可见, 东营市  $\text{O}_3$  污染过程中  $\text{O}_3$  生成处于 VOCs- $\text{NO}_x$  协同控制区, 减排 VOCs 或减排  $\text{NO}_x$  均可有效降低  $\text{O}_3$  生成, 与 RIR 结果相一致. 若要实现污染天  $\text{O}_3$  达标( $\text{O}_3$  1 h 浓度平均值  $< 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), VOCs 浓度需单独削减 23.7% 的或  $\text{NO}_x$  浓度单独削减 50.4%, 或按照 VOCs 与  $\text{NO}_x$  为 1:1 的比例 VOCs 浓度和  $\text{NO}_x$  浓度均同时削减 20.2%. 由图 6(b)可见, 为实现  $\text{O}_3$  达标, 当 VOCs/ $\text{NO}_x$  协同减排比例大于或等于 1:1 时, VOCs 与  $\text{NO}_x$  协同减排所引起的  $\text{O}_3$  生成变化差异较小, 即不同 VOCs/ $\text{NO}_x$  协同减排比例下 VOCs 浓度削减 20% 左右均可实现  $\text{O}_3$  达标. 而当 VOCs/ $\text{NO}_x$  协同减排比例

小于 1:1 时, 尽管实现  $O_3$  达标需要削减的 VOCs 比例更小, 但同时要保证对  $NO_x$  的削减付出更多努力. 例如, 当 VOCs/ $NO_x$  协同减排比例为 1:2 时, 实现  $O_3$  达标, VOCs 浓度需削减 17.3%, 而同时  $NO_x$  浓度需削减 34.6%. 综上, 现阶段为实现东营市  $O_3$  达标, 应实施 VOCs 与  $NO_x$  协同减排比例大于或等于 1:1 的减排策略, 在该减排比例下要加大污染天(尤其是夜间) $NO_x$  与 VOCs 减排力度, 以减轻污染天温度升高及植物源排放增强等不可控因素引起的  $O_3$  恶化.但长期的  $O_3$  防控需要对  $NO_x$  减排付出更大努力, 使  $O_3$  生成敏感机制从 VOCs- $NO_x$  协同控制区转变到  $NO_x$  控制区是实现  $O_3$  长期达标的有效途径.



注: a 图中 VOCs( $NO_x$ )浓度比例指的是不同减排情景下 VOCs( $NO_x$ )浓度与实际排放情景下 VOCs( $NO_x$ )浓度的比值; a 图中虚线表示 GB 3095—2012 二级标准限值( $O_3$  1 h 浓度平均值=200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ); b 图中 VOCs/ $NO_x$  指的是 VOCs 削减比例与  $NO_x$  削减比例的比值.

图 6 2021 年 6 月东营市污染情景下  $O_3$  生成等浓度曲线图及不同 VOCs 与  $NO_x$  减排比例下  $O_3$  浓度变化情况

Fig.6  $O_3$  isopleth diagram based on the polluted scenario and variations of  $O_3$  concentrations under different VOCs/ $NO_x$  reduction ratios on June 2021 in Dongying

### 3 结论

a)2021 年 6 月黄河三角洲代表性城市东营市  $O_3$  污染严重,  $O_3$  超标天数占比 50.0%, 共计 15 d.污染天 MDA8- $O_3$ 、VOCs 和  $NO_x$  较非污染天分别升高了 70.0%、10.4%和 7.6%.污染天  $NO_x$  夜间浓度及早高峰峰值浓度显著升高; 温度升高导致植物源排放的异戊二烯浓度显著升高.

b)污染天气象条件呈现高温、低湿的特点,  $O_3$  与温度相关性显著增强.2021 年 6 月东营市  $O_3$  污染过程中由于更有利的气象条件(高温、低湿)及更高的前体物浓度, 导致  $O_3$  光化学生成作用增强,  $O_3$  净生成速率较非污染天升高了 32.3%.

c)东营市基于本土化 MIR 值计算的 OFP 显著低于基于美国 MIR 值计算的 OFP, 使用美国 MIR 值可能忽略区域排放特征的差异, 造成 OFP 值的高估或者低估.VOCs 对东营市 OFP 的贡献大小依次为芳香烃>烯烃>烷烃>异戊二烯>炔烃.污染天较非污染天异戊二烯、乙烯及甲苯的 OFP 值分别增加了 114.3%、68.6%和 38.2%,  $O_3$  污染天植物源排放及机动车排放对  $O_3$  生成的贡献增强.

d)东营市  $O_3$  生成处于 VOCs- $NO_x$  协同控制区,  $O_3$  污染过程中协同减排 VOCs 与  $NO_x$  是控制  $O_3$  污染的有效途径.现阶段应实施 VOCs/ $NO_x$  协同减排比例大于或等于 1:1 的减排策略, 污染天(尤其是夜间)应加大

NO<sub>x</sub>与 VOCs 减排力度,减轻污染天温度升高及植物源排放增加等不可控因素对 O<sub>3</sub> 污染的影响.同时应持续减排 NO<sub>x</sub>,使 O<sub>3</sub> 生成敏感机制从 VOCs-NO<sub>x</sub> 协同控制区向 NO<sub>x</sub> 控制区转变,以实现 O<sub>3</sub> 长期达标.

**致谢:** 感谢 Wendy S. Goliff, William R Stockwell 和 Charlene V. Lawson 提供的 RACM2 化学机制.

### 参考文献(References):

- [1] 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.
- [2] LV X,HONG JY,ZHANG L,et al.Severe surface ozone pollution in China:a global perspective[J].Environmental Science & Technology Letters,2018,5(8):487-494.
- [3] WANG T,XUE LK,BRIMBLRCOMBE 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.
- [4] ZENG YY,CAO YF,QIAO X,et al.Air pollution reduction in China:recent success but great challenge for the future[J].Science of the Total Environment,2019,663:329-337.
- [5] 柴发合.我国大气污染治理成效得到国际社会广泛赞誉[N].中国环境报,2020-11-13(3).
- [6] 胡京南,宫正宇.如何看待大气污染治理的成效[N].中国环境报,2017-03-06(1).
- [7] LV X,ZHANG L,WANG XL,et al.Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since 2013[J].Environmental Science & Technology Letters,2020,7(4):240-247.
- [8] LI K,JACOB D J,LIAO H,et al.Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J].Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2019,116(2):422-427.
- [9] 胡忠玲.我国臭氧污染逐年加剧[J].生态经济,2020,36(9):5-8.
- [10] ATKINSON R.Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>[J].Atmospheric Environment,2000,34(12-14):2063-2101.
- [11] SILLMAN S.The relation between ozone,NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments[J].Atmospheric Environment,1999,33(12):1821-1845.
- [12] XING J,WANG SX,JANG C,et al.Nonlinear response of ozone to precursor emission changes in China:A modeling study using response surface methodology[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2011,11(10):5027-5044.
- [13] TAN ZF,LU KD,DONG HB,et al.Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivities[J].Science Bulletin,2018,63(16):1067-1076.
- [14] SHAO M,ZHANG YH,ZENG LM,et al.Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO<sub>x</sub> in its production[J].Journal of Environmental Management,2009,90(1):512-518.
- [15] CARTER W P L.Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J].Journal of the Air & Waste

- Management Association,1994,44(7):881-899.
- [16] ZHANG YN,XUE LK,CARTER W P L,et al.Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2021,21(14):11053-11068.
- [17] LIU YM,WANG T.Worsening urban ozone pollution in China from 2013 to 2017-Part 1:The complex and varying roles of meteorology[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2020,20(11):6305-6321.
- [18] LIU YM,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.
- [19] CHEN TS,XUE LK,ZHENG PG,et al.Volatile organic compounds and ozone air pollution in an oil production region in northern China[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2020,20(11):7069-7086.
- [20] 杜肖肖,张立清,梁海霞.东营市空气质量指数和酸雨的变化特征及相关性分析[J].环境工程技术学报,2021,11(1):33-40.
- DU XX,ZHANG LQ,LIANG HX.Variation characteristics and correlation analysis of air quality index and acid rain in Dongying City[J].Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(1):33-40.
- [21] 邓彬,李成凯,季银利.东营市挥发性有机物(VOCs)治理分析[J].中国标准化,2021(8):87-93.
- DENG B,LI CK,JI YL.Analysis on the treatment of volatile organic compounds(VOCs) in Dongying city[J].China Standardization,2021(8):87-93.
- [22] 李吉东,张雪兰,吴诗剑.后藏地区与黄河三角洲典型城市臭氧浓度比较分析[J].中国环境监测,2020,36(4):36-44.
- LI JD,ZHANG XL,WU SJ.Comparative analysis of ozone concentration in typical cities of the Tsang region and the Yellow River Delta[J].Environmental Monitoring in China,2020,36(4):36-44.
- [23] XUE LK,WANG T,GUO H,et al.Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China:results from the Mt.Waliguan Observatory[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2013,13(17):8551-8567.
- [24] XUE LK,WANG T,WANG XF,et al.On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation[J].Environmental Pollution,2014,195:39-47.
- [25] CHEN XR,WANG HC,LU KD.Simulation of organic nitrates in Pearl River Delta in 2006 and the chemical impact on ozone production[J].Science China-Earth Sciences,2018,61(2):228-238.
- [26] SHEN HQ,LIU YH,ZHAO M,et al.Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city(Shantou) in eastern China[J].Science of the Total Environment,2021,764:10.
- [27] ZHANG K,LI L,HUANG L,et al.The impact of volatile organic compounds on ozone formation in the suburban area of Shanghai[J].Atmospheric Environment,2020,232:11.
- [28] MARTIEN P T,HARLEY R A,MILFORD J B,et al.Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in Southern California[J].Environmental Science & Technology,2003,37(8):1598-1608.

- [29] CUI M,AN XQ,XING L,et al.Simulated sensitivity of ozone generation to precursors in Beijing during a high O<sub>3</sub> polluted[J].Advances in Atmospheric Sciences,2021,38(7):1223-1237.
- [30] HUI LR,LIU XG,TAN QW,et al.Characteristics,source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan,Central China[J].Atmospheric Environment,2018,192:55-71.
- [31] 邹宇.广州大气挥发性有机物对 EKMA 曲线特征影响的研究[D].暨南大学,2013.
- [32] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [33] 韩丽,陈军辉,姜涛,等.基于观测模型的成都市臭氧污染敏感性研究[J].环境科学学报,2020,40(11):4092-4104.
- HAN L,CHEN JH,JIANG T,et al.Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation to its precursors in Chengdu with an observation based model[J], Acta Scientiae Circumstantiae,2020,40(11):4092-4104.
- [34] WANG ZS,LI YT,CHEN T,et al.Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period:Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation[J].Atmospheric Research,2015,164:110-117.
- [35] 王倩.2019 年 5 月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源[J].环境科学,2020,41(6):2555-2564.
- WANG Q.Chemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Shanghai during an ozone and particulate pollution episode in May 2019[J].Environmental Science,2020,41(6):2555-2564.
- [36] 杨景朝,赵晓莉,陶勇,等.2016—2019 年夏半年成都市区臭氧污染天气特征分析[J].环境科学研究,2021,34(2):254-262.
- YANG JC,ZHAO XL,TAO Y,et al.Characteristics of ozone weather in Chengdu during summer of 2016-2019[J]. Research of Environmental Sciences, 2021,34(2):254-262.
- [37] CHAMIEDES W,WALKER J C G.Photochemical theory of tropospheric ozone[J].Journal of Geophysical Research,1973,78(36):8751-8760.
- [38] 花丛,江琪,迟茜元,等.我国中东部地区 2015—2020 年夏半年 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 复合污染气象特征分析[J/OL].环境科学研究,2021,doi:10.13198/j.issn.1001-6929.2021.10.17.
- HUA Cong,JIANG Qi,CHI Xiyuan,et al.Meteorological Characteristics of Air Combined Pollution in Central and Eastern China in the Summer Half Years of 2015-2020[J/OL].Research of Environmental Sciences, 2021, doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.10.17
- [39] 邵平,辛金元,安俊琳,等.长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究[J].大气科学,2017,41(3):618-628.
- SHAO P,XIN JY,AN JL,et al.An analysis on the relationship between ground-level ozone and particulate matter in an industrial area in the Yangtze River Delta during summer time[J].Chinese Journal of Atmospheric Sciences,2017,41(3):618-628.
- [40] ZHAO W,FAN SJ,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.
- [41] SHARKEY T D,WIBERLEY A E,DONOHUE A R.Isoprene emission from plants:Why and how[J].Annals of

Botany,2008,101(1):5-18.

- [42] HO KF,LEE SC,HO WK,et al.Vehicular emission of volatile organic compounds(VOCs) from a tunnel study in Hong Kong[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2009,9(19):7491-7504.
- [43] TAN ZF,LU KD,JIANG MQ,et al.Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season:a case study based on box model simulation[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2019,19(6):3493-3513.
- [44] LIU XF,GUO H,ZENG LW,et al.Photochemical ozone pollution in five Chinese megacities in summer 2018[J].Science of the Total Environment,2021,801.
- [45] 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 ML,YUN L,LI CL, 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.
- [46] TALBOT R,MAO HT,SIVE B.Diurnal characteristics of surface level O<sub>3</sub> and other important trace gases in New England[J].Journal of Geophysical Research-Atmospheres,2005,110(D9):16.