

大气氧化能力量化研究

王跃思^{1,2*} 刘子锐¹ 胡波¹ 王润玉^{1,2}

1 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029

2 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 大气氧化能力 (AOC) 通常是指大气通过氧化过程去除大气中微量气体成分的速率总和。在对流层和近地层大气中, AOC 主要表观为对污染气体的清除能力或净化能力, 亦称大气氧化性。AOC 是地球大气自洁净的核心能力, 但一直缺乏对其内涵的深入认知和对其指标的量化描述。本文作者通过承担国家重点研发计划“区域大气氧化能力与空气质量的定量关系及调控原理”研究等项目, 从大气化学基本理论入手, 对 AOC 开展了系列研究, 并在其量化表达方面取得了突破性进展。本文将围绕“大气氧化能力量化研究”这一科学问题, 对这些进展进行简要的描述。首先在深入认知 AOC 内涵的基础上, 分别从大气化学的热力学和动力学基本原理出发, 构建了大气氧化能力表观指数 (AOIe) 和潜势指数 (AOIp), 并通过二者归一化指数日变化闭合研究, 发现了非均相化学过程对 AOC 的贡献不容忽视。随着 PM_{2.5} 污染的加重, 无论夏季还是冬季, AOIe 亦随之增加, 但在冬季 AOIp 则出现了相反的情景, 表现出 AOIp 的变化受气象条件的影响更大。AOC 闭合研究思路用于大气 OH 自由基的储库分子 HONO “未知源”研究, 发现了北京大气 HONO 的重要非均相来源, 阐释了 MCM 机制对冬季 AOC 低估的重要原因。AOIp 用于预测我国大气臭氧污染潜势格局, 发现 AOIp_{O₃} 与 J(NO₂) 直接相关, 全国 J(NO₂) 的年均值为 $4.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 高值区主要分布在四川、贵州、重庆和湖南等地。与其他化学反应氧化性指数对比, AOIe 与 AOIp 组合指数更具准确性、普适性和实用性, 可评价已发生的污染过程 AOC 的变化, 亦可预测城市或区域重污染发生的可能性及其变化和格局。

关键词: 大气氧化能力表观指数 (AOIe); 大气氧化能力潜势指数 (AOIp); 闭合; HONO; 光化辐射

Quantitative study of atmospheric oxidation capacity

Yuesi Wang^{1,2*}, Zirui Liu¹, Bo Hu¹, Runyu Wang^{1,2}

¹ Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029,

收稿日期: 2023-05-31; 网络预出版日期

30 China

31 ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

32

33 Abstract: Atmospheric oxidation capacity (AOC) is usually defined as the sum of the
34 rates at which the atmosphere removes trace gaseous constituents from the
35 atmosphere through oxidative processes. In the troposphere and near-surface
36 atmosphere, AOC is mainly characterized as the removal or purification of pollutant
37 gases, also known as atmospheric oxidizability. AOC is the essential driving force of
38 tropospheric chemistry, but its quantitative representation remains limited.
39 Undertaking research on "Quantitative Relationship between Regional Atmospheric
40 Oxidizing Capacity and Air Quality and the Principles of Regulation" supported by
41 the National Key R&D Program of China and other projects, the authors of this paper
42 have carried out a series of researches on AOC from the basic theories of atmospheric
43 chemistry and made breakthroughs in the quantitative expression of AOC. In this
44 paper, we will give a brief description of these advances focus on the "quantitative
45 study of atmospheric oxidation capacity". Firstly, on the basis of in-depth knowledge
46 of AOC, we constructed the evaluation index of AOC (AOIe) and the potential index
47 of AOC (AOIp) from the thermodynamic and kinetic fundamentals of atmospheric
48 chemistry, respectively, and found that the contribution of heterogeneous chemical
49 processes to the AOC should not be neglected through the study of the daily variation
50 of the normalized AOIe and AOIp. With the increase of PM_{2.5} pollution, AOIe also
51 increased in both summer and winter campaigns, but the opposite scenario was
52 observed for AOIp in winter, showing that the variation of AOIp was more influenced
53 by meteorological conditions. The AOC closure research idea was used to explore the
54 "unknown source" of HONO, the reservoir molecule of atmospheric OH radicals, and
55 found an important heterogeneous source of atmospheric HONO in Beijing, which
56 would explain the underestimation of winter AOC by the MCM mechanism. The
57 AOIp was used to predict the potential pattern of atmospheric ozone pollution in
58 China, and found that the annual mean $J(\text{NO}_2)$ value of AOIp_0₃ is directly correlated
59 with $J(\text{NO}_2)$. O₃ is directly correlated with $J(\text{NO}_2)$, and the annual average value of

60 $J(\text{NO}_2)$ is $4.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in the whole country, with the high value areas mainly
61 distributed in Sichuan, Guizhou, Chongqing and Hunan. The combined AOIe and
62 AOIp indices are more accurate, generalizable and useful when compared with other
63 chemical reaction oxidizability indices, and could evaluate the variations in the AOC
64 during the pollution process, and predict the likelihood of the occurrence of urban or
65 regional heavy pollution, as well as its variations and patterns.

66 Keywords: Evaluation index of AOC (AOIe); Potential index of AOC (AOIp);

67 Budget; HONO; Photochemical radiation

68

69 *通讯作者: wys@mail.iap.ac.cn

70

71 1 前言

72 大气是一个复杂的物理与化学体系，也是一个开放的动态系统，与海洋、陆
73 地和生态圈层之间密切相互作用。各圈层向大气中排放的活性微量气体，往往是
74 通过大气氧化反应被清除脱离大气，清除速率与大气的氧化能力有关，表现为大
75 气氧化性的强弱。大气氧化能力 (Atmospheric Oxidation Capacity -AOC) 的传
76 统定义是大气通过氧化过程去除其中活性微量气体成分的速率总和 (Prinn,
77 2003)。在对流层和近地层大气中，大气氧化能力主要表现为对污染气体的清除
78 能力或净化能力 (Cheng et al., 2007; 林云萍和赵春生, 2009)，亦称大气氧化性。
79 地球大气形成初期是一个还原性体系，如果没有大气氧化过程，大气的化学成分
80 及天气过程就会和我们今天所见显著不同。

81 羟基(OH, hydroxyl radical)自由基是大气中最活跃的氧化剂，尽管其在大气中
82 的浓度非常低，但有很高的化学活性，能与大气中绝大多数痕量组分发生化学反
83 应 (Seinfeld and Pandis, 2016)。参与对流层大气化学过程的主要氧化剂除OH自
84 由基外，还有过氧自由基(HO_2 和 RO_2 , hydroperoxyl and organic peroxy radicals)、
85 硝基自由基(NO_3 , nitrate radical)和卤素自由基等 (Thornton et al., 2010)。经自由
86 基引发形成的 O_3 、HONO、HCHO、 H_2O_2 、 N_2O_5 、 HNO_3 和PAN等分子型次生氧
87 化剂，被称之为自由基的“储库分子”。白天光照情况下，储库分子可光解再次
88 产生OH，使自由基反应链加长；夜间 NO_3 自由基在气相氧化反应中最为重要，

89 而分子型氧化剂 (O_3 、 H_2O_2 、 N_2O_5 和 HNO_3 等) 参与液相和固相非均相化学反应
90 亦十分活跃 (葛茂发等, 2009)。包含在大气液滴和颗粒物中的分子型氧化剂对
91 大气污染物的形成和清除作用也不可小觑, 这类非均相化学过程在高湿度、高污
92 染条件下往往会成为氧化反应的主导, 但以往研究并未将其计入AOC的一部分。
93 本文将对这一问题进行重点探讨。

94 大气氧化能力对大气二次颗粒物和臭氧污染形成具有关键作用, 可以说是两
95 种表象, 一个本质, 然而国内外对其量化研究却十分有限。经历了半个多世纪,
96 美欧等发达国家或地区尚未完全解决大气臭氧污染问题, 亦表现出对 AOC 的认
97 知仍显不足。虽然早有经典文献报道, 可遵循 EKMA 曲线通过调控前体物氮氧
98 化物 (NO_x , nitrogen oxides) 和挥发性有机物 (VOCs, volatile organic compounds)
99 控制臭氧产率 (Kelly and Gunst, 1990), 但由于前体物 (尤其是 VOCs) 的种类
100 和化学活性及其气象环境条件的巨大差异 (Wang et al., 2021), 使得这一方法很
101 难付诸实施, 更无法揭示我国大气氧化能力对二次颗粒物和臭氧污染形成的准确
102 定量作用。国际上关于 AOC 的研究大多集中在氧化剂与人为/自然源 VOCs 光化
103 学产生 O_3 和二次有机气溶胶 (SOA, secondary organic aerosol) 的机制、潜势以
104 及环境效应研究等方面, 研究手段主要是运用烟雾箱结合数值模式, 模拟大气环
105 境下 OH、Cl 和 O_3 等氧化剂与各种 VOCs 相互作用的动力学和热力学过程, 为
106 模式提供参数化方案 (Surratt et al., 2010; Carlton et al., 2010; Zhang et al., 2015;
107 Wang et al., 2020)。研究呈现出三种发展趋势: (1) 由单一均相气相过程向更
108 加复杂的气-固、气-液和液-固等非均相过程转变; (2) 由单一 VOCs 物种研究
109 向多物种、实际大气 VOCs 复合研究转变; (3) 由自然源 VOCs 向人为源或混
110 合源 VOCs 研究转变。以期获得更加接近真实大气情况下各种氧化过程的认识
111 (Laskin et al., 2015)。

112 我国最初对AOC的研究主要集中在光化学污染最重要的标志物- O_3 。20世
113 纪70年代, 北京大学唐孝炎首先发现我国兰州西固地区 O_3 污染严重, 直到80年代,
114 该地区 O_3 浓度还经常超过 $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tang et al., 1989)。90年代开始, 北京相继
115 出现高浓度 O_3 污染, 1997年夏季, 臭氧峰值平均一度达到 $240\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Zhang et al.,
116 1998), 而文献记载最严重一次臭氧污染发生在2005年夏季的北京昌平, 小时均
117 值高达 $615\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Wang et al., 2006)。当城市 O_3 污染引起关注后, 我国近地面

118 O₃污染研究相继在多地展开,但主要集中在污染最为严重的华北、长三角、珠三
119 角和成渝等重点城市群区域(Xue et al., 2021),研究方法主要是外场观测和数
120 值模式相结合,研究区域主要集中在近地面与人群直接接触的环境大气,研究成
121 果主要体现在O₃污染和前体物及气象要素的相互关系(安俊琳等, 2010; Ran et al.,
122 2012; Zheng et al., 2010)。依然十分缺乏臭氧和其他氧化剂的关系及氧化剂对二
123 次颗粒物生成速率的影响研究,且对大气氧化性垂直结构及区域差异影响等方面
124 的研究仍十分匮乏。

125 目前,很多研究以OH浓度来衡量大气氧化性,并在自由基测定技术方面取
126 得一些重要成果(Ren et al., 2001; Shao et al., 2004),总氧化剂O_x(近似等于
127 O₃+NO₂)也常用于反映大气氧化能力的变化。程艳丽等(2008)使用还原性污
128 染物在大气中的准一级化学反应速率常数定量表征大气氧化性,并尝试用于珠三
129 角大气氧化能力数值模拟研究。Hofzumahaus et al. (2009)的研究发现,我国珠
130 三角大气OH存在与传统光化学理论不同的未知再生机制,可极大地提升痕量气
131 体的降解速率,但并未伴随臭氧光化学生成率的增加,而且对细颗粒物的影响尚
132 不明确。大量文献报道,数值模式对我国现阶段重霾污染过程颗粒物浓度的模拟
133 结果普遍低于实测值,对大气氧化能力考虑不足或机制缺失,可能是造成不同程
134 度低估颗粒物中二次成分的生成速率和产率的重要原因。大量的NO_x排放极大地
135 促进了SO₂(S-IV)向硫酸盐(S-VI)的转化,气态NO₂(N-IV)及存在于液滴
136 中的HNO₃(N-V)和颗粒物中NO₃⁻(N-V)等亦可充当S-IV的氧化剂,矿尘和水
137 成为非均相反应的催化剂及反应界面(王跃思等, 2014; He et al., 2014; Wang et
138 al., 2016)。Gao et al. (2016)将这一氧化过程机理SO₂(S-IV)→SO₄²⁻(S-VI)
139 参数化后加入到数值模式研究中,使硫酸盐的产率提高了15倍,并与观测结果高
140 度吻合;在香港的研究也证实上述反应途径对夜间硫酸盐的贡献高63%(Chow et
141 al., 2016)。由于我国改革开放初期经济的迅猛发展,燃煤和燃油污染超量排放,
142 大量还原性和氧化型污染物同时混存于大气中,相互间发生了非常复杂的非线性
143 化学反应。氧化反应与中和反应相互促进,物理吸湿增长与二次化学过程相互耦
144 合反馈,一度表现为重污染频繁突发。我国大气氧化性、氧化能力演变和氧化过
145 程、路径及其污染形成的方式均显著区别于其他国家或地区,需要系统量化研究。

146 长期以来,国外学者大多将研究重点集中在大气氧化剂对自然源 VOCs 的清

147 除作用，而我国尚未完全解决大气氧化对 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等无机污染气体的氧
148 化去除机制问题，对人为源 VOCs 的氧化机理研究也刚刚起步，鲜见大气氧化能
149 力和空气质量水平的相互关系定量研究，对大气氧化能力缺乏具体的定量表达方
150 式，难以提出通过调控大气氧化能力控制大气复合污染的理论依据。为此，本文
151 作者近年来在国家和地方多项科研项目的资助下，开展系列 AOC 与空气质量的
152 定量关系研究，并在 AOC 量化研究方面取得了突破性进展。主要表现在：建立
153 了 AOC 研究方法体系，阐明了 AOC 的内涵，构建一套定量表征指标体系；完善
154 了大气氧化剂收支平衡理论，并将其模块化引入了数值模式，提高了数值模式对
155 AOC 的模拟能力；建立了大气氧化剂水平输送、垂直交换和局地生成过程的诊断
156 方法，揭示出残留层大气存储的氧化剂或污染物，可直接对近地面环境空气质量
157 造成不利影响。结果表明，AOC 与二次污染存在明确的量化关系，基于 AOC 调
158 控大气 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 复合污染具有可行性。本文则重点介绍构大气氧化能力表观指
159 数（AOIe, the evaluation index of AOC）和潜势指数（AOIp, the potential index of
160 AOC）的建立方法和理论基础，并通过二者归一化指数闭合研究，探讨“丢失”
161 的大气氧化过程或通道；AOI 随污染程度不同的变化及其时空分布；AOC 主控者
162 大气 OH 自由基与其典型储库分子 HONO 的收支关系；阐释 $\text{J}(\text{NO}_2)$ 与 AOIp
163 的内在关系，使用 AOIp 预测我国大气臭氧污染潜势格局；与其他化学反应量化
164 指数对比，探讨其准确性、普适性和实用性。

165

166 2 大气氧化能力的内涵和量化指数的建立

167 本文作者从微观动力学和宏观热力学两个方面探讨了 AOC 的内涵，建立了
168 定量表达式，并开展了闭合示范研究，取得了突破性进展（Liu et al., 2021b; Yang
169 et al., 2021）。

170 2.1 表观大气氧化指数（AOIe）的建立

171 化学反应的本质是原子或原子团重新拆分组合，形成新的物质分子；而大气
172 中的氧化反应全称应是“氧化-还原”反应，其内涵是必须存在元素化合价的变化，
173 本质是原子间有电子得失。失电子者被氧化称还原剂，大气中最常见的还原剂为
174 还原性污染物 SO_2 、 NO 、 CO 和异戊二烯等烯烃类有机物；得电子者被还原称氧
175 化剂，大气中最常见的氧化剂污染物为 O_3 ，氧气为大气中量最大的氧化剂但不
176 是污染物，自由基 OH、 HO_2 和 NO_3 等是活性最强的氧化剂，虽然浓度低，但活

177 性极高，作用极大。在认知大气氧化性内涵基础上，作者从化学反应热力学原理
178 出发，推算出一次排放的还原性前体物向氧化性二次污染物转化过程中得失电子
179 的总摩尔数量，用以定量表征大气氧化能力，从宏观角度构建了一个大气氧化能
180 力量化表达式。自定义为“表观大气氧化指数”，缩写为“*AOIe*”。“*AOIe*”这个指数
181 的含义是指这个大气氧化指数（*AOI*）可通过实验（*experiment*）获得，具有一
182 定的经验性（*empirical*）。其计算相对简单，只关心一次排放的污染物氧化降解
183 变成二次污染物过程中得失的电子摩尔数量，通过污染物中心元素化合价的前后
184 变化即可计算获得，而不关心反应速度、转化途径和通道。其表达式和各项具体
185 说明如下：

$$186 \quad AOIe = f_{e1(S-IV \rightarrow S-VI)} + f_{e2(N-II,III,VI \rightarrow N-V)} + f_{e3(O_2 \rightarrow O_3)} + f_{e4(VOC \rightarrow OVOC, SOA)} + \zeta \dots \dots (1)$$

187 *AOIe* 代表参与大气氧化-还原反应（包括均相和非均相）所有化学物种得失
188 电子摩尔量总和，单位可选用“ $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ ”。 $f_{e1(S-IV \rightarrow S-VI)}$ 代表大气中四价硫化合物（主
189 要包括二氧化硫、亚硫酸或亚硫酸盐）转化为六价硫化合物（主要是硫酸或硫酸
190 盐）过程中得失电子的总摩尔量（或当量，下同）； $f_{e2(N-II,III,VI \rightarrow N-V)}$ 代表二价氮（NO）、
191 三价氮（HONO 或亚硝酸盐）、和四价氮（NO₂）转化为五价氮（主要是 N₂O₅，
192 HNO₃ 和硝酸盐）或是之间相互转化得失电子的摩尔量； $f_{e3(O_2 \rightarrow O_3)}$ 代表大气中的氧
193 气（O₂）通过任何途径转化为臭氧（O₃）过程中得失电子的总摩尔量； $f_{e4(VOC \rightarrow OVOC, SOA)}$
194 代表 VOCs 在大气中被氧化生成含氧挥发性有机物（OVOCs）或氧化性二次有
195 机气溶胶（SOA）得失电子的摩尔数当量，有机物中增加 1 摩尔氧（O） 计算
196 为交换 2 摩尔电子。如，甲烷（CH₄）氧化成为甲醛（HCHO）计为 2 摩尔电子转
197 移； ζ 表示大气中其他痕量物种参与大气化学反应得失电子的摩尔量。如重金属、
198 半挥发或难挥发有机物等。

199 对 SOA 生成过程得失电子的表征，假定一次排放的挥发性有机物均为不含
200 氧化合物，而氧化产物 SOA 中含氧量的多少即代表其氧化程度，因此 SOA 生成
201 过程的得失电子量可由下式计算：

$$202 \quad f_{e4(VOC \rightarrow OVOC, SOA)} = [\text{SOA}(O/C)] / [8(1+O/C)] \dots \dots \dots (2)$$

203 其中，O/C 质量比由气溶胶飞行时间质谱仪直接监测获得，而 SOA 主组成
204 质量浓度可由 HR-TOF-MS 监测得到的有机物质谱信息结合 PMF 解析获取。

205 *AOIe* 这一指数的特点是：只关注结果而忽略过程。通过实测的污染物浓度拆
206 分出氧化-还原反应产物质量浓度，计算出反应过程得失电子摩尔数量。易获得，
207 准确度高，能够反应客观事实。容易与数值模式对接，也可用于预测。但计算时，
208 在一/二次污染物的分类上方面存在经验判断，尤其是对有机物的氧化产物判断
209 要依赖气溶胶飞行时间质谱这类高端仪器设备的分类探测数据。

210 2.2 大气氧化潜势指数(*AOIp*)的建立

211 受到国内外学者早期研究工作的启发（程艳丽等，2008；林云萍等，2009），
212 作者从化学反应动力学基本原理出发，定量一次污染物在大气中准一级化学反应
213 氧化去除速率加和来表征大气氧化性，建立了另一个 AOC 评估指标，自定义为
214 大气氧化潜势指数（*AOIp*）。表达式为：

$$215 \quad AOI_p = \sum_{j=1}^m \left\{ [C_j] \times \sum_{i=1}^n k_{ij} [X_i] \right\} + \xi \quad (3)$$

216 其中 *AOIp* 代表各还原性污染物种在大气中通过准一级氧化反应去除速率总
217 和，单位可选用“ppb/h”或者“moleculer cm⁻³ s⁻¹”分子数；*C_j* 表示第 *j* 种还原性污
218 染物（SO₂、NO、CO、CH₄ 和 NMHCs 等）；*X_i* 表示第 *i* 种氧化剂（OH、HO₂、
219 NO₃ 和 O₃ 等）；*k_{ij}* 表示第 *j* 种污染物与第 *i* 种氧化剂反应的准一级化学反应速
220 率常数。目前，大多数学者选择采用 MCM 光化学机制中的速率常数。 ξ 表示未
221 测定的活性还原性污染物消耗氧化剂的去除速率，可通过计算的 OH 反应活性
222 （*K_{OH}*）与实测的 OH 总反应活性的差值来表征。由于观测技术的发展，与国内
223 外早期研究不同，目前 *AOIp* 计算所需大多数物种和浓度，均可通过外场观测实
224 验获取（Yang et al., 2021）。尤其是 OH、HO₂ 和 NO₃ 自由基浓度观测技术，中
225 国学者目前均取得了突破性进展（Lu et al., 2019; Yan et al., 2021）。

226 *AOIp* 这一指数的特点是：计算式中的“*k*”值大多数都可从文献获取，还原性
227 反应物主要物种可通过观测获取。自由基氧化剂观测数据目前并不丰富，但可通
228 过相应经验模型计算获得。因此，*AOIp* 计算难度不大，更容易与数值模式对接，
229 容易扩展应用。但总的来说，*AOIp* 计算的只是一种潜势，一种可能性，并不一
230 定真实发生，这一点与 *AOIe* 截然不同，这也是二者可以进行闭合研究，寻找“丢
231 失”大气氧化过程的理论基础。

232 2.3 大气氧化性指数 *AOIe* 和 *AOIp* 的闭合研究方法

233 本文作者从大气氧化反应的结果 (AOI_e) 和大气氧化的潜势 (AOI_p) 两个
234 方向去描述同一个大气特性-AOC, 试图从分析二者的差异寻找未被发现或是不
235 明确的大气氧化反应通道或是新机制。但两个指数的量纲不同, 为了方便比对研
236 究, 作者利用各自氧化进程的百分比法进行了无量纲归一化处理。以研究 AOC
237 日变化为例, 具体做法为: 计算出当天 AOI_e 或 AOI_p 的小时均值 (也可以是分
238 钟或秒均值), 然后计算出每个小时均值与当日最大值 (或中值或平均值) 的比
239 值作为归一化的数值, 简称为“ N_{AOI_e} ”和“ N_{AOI_p} ”。如果评估或是预测一个污
240 染过程 AOC 的变化形式, 可参照上述处理方法, 先找出过程最大值 (或中值)
241 进行归一化处理。

242 2.4 大气氧化能力指数的实际测算

243 为了研究这一大气化学理论问题, 借助国家重点研发计划“区域大气氧化能
244 力与空气质量的定量关系及调控原理”研究, 于 2017-2020 年, 在中国科学院大
245 气物理研究所铁塔分部实验站和河北香河实验站开展了为期 4 年的观测实验。

246 2.4.1 北京铁塔观测站和河北香河观测站 AOI_e 统计日变化

247 根据公式 (1) 和公式 (2) 以及北京铁塔观测站和河北香河观测站的外场观
248 测数据, 对观测期间的 AOI_e 进行了计算。本文所使用的夏季观测期时间段为 2018
249 年 6 月 1 日至 7 月 15 日, 冬季观测期时间段为 2018 年 12 月 1 日至 2019 年 1
250 月 15 日, 其中计算用到的观测数据包括臭氧、一氧化氮、二氧化氮, 颗粒物化
251 学组分 (硫酸盐、硝酸盐和二次有机气溶胶 (SOA)) 以及颗粒物氧化状态 (O:C
252 比)。其中, SOA 来自气溶胶飞行时间质谱数据结合正交矩阵因子模型解析得
253 到, O:C 来自气溶胶飞行时间质谱数据。

254 表 1 北京和香河站点计算夏季和冬季 AOI_e 所用到的外场观测数据统计

255 Table 1 Summary of the average pollutant concentrations used for calculating the
256 AOI_e values for the summer and winter campaigns at the urban site of Beijing and the
257 suburban site of Xianghe.

参数	北京铁塔观测站		香河观测站	
	夏季	冬季	夏季	冬季
SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4.8±2.5	5.1±5.6	7.9±4.6	11.3±10.2
NO ₃ ⁻ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.9±5.4	6.2±11.2	7.6±6.6	5.7±6.8

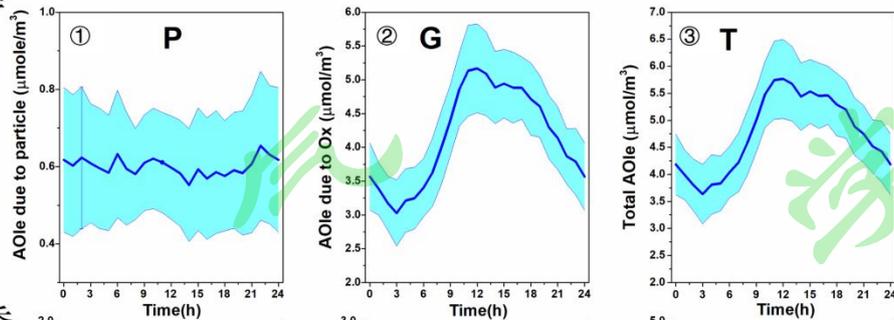
SO ₄ ²⁻ (μg m ⁻³)	4.8±3.3	3.1±6.4	6.0±3.5	4.2±6.1
O:C	0.50±0.04	0.51±0.16	0.50±0.04	0.51±0.16
O ₃ (ppb)	48.9±31.6	9.2±18.2	54.1±35.7	12.4±10.9
NO (ppb)	3.8±4.8	22.5±31.0	2.7±5.0	68.1±85.5
NO ₂ (ppb)	18.9±9.8	19.1±11.2	15.2±7.8	29.1±17.0

258

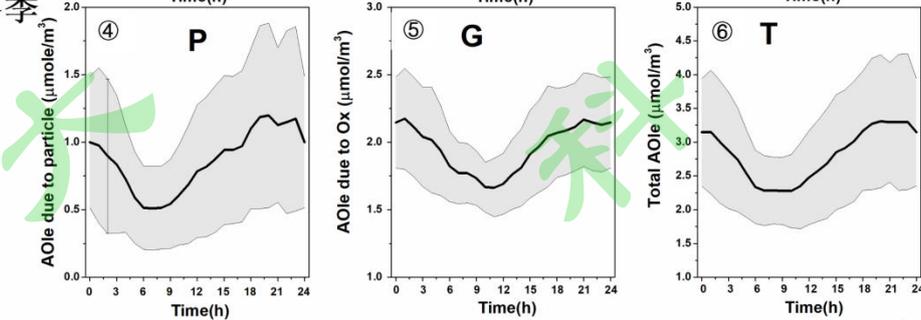
259

260 图 1 是观测期北京城市秋冬季和春夏季大气表观氧化指数统计日变化特征
261 图。

春夏季



秋冬季



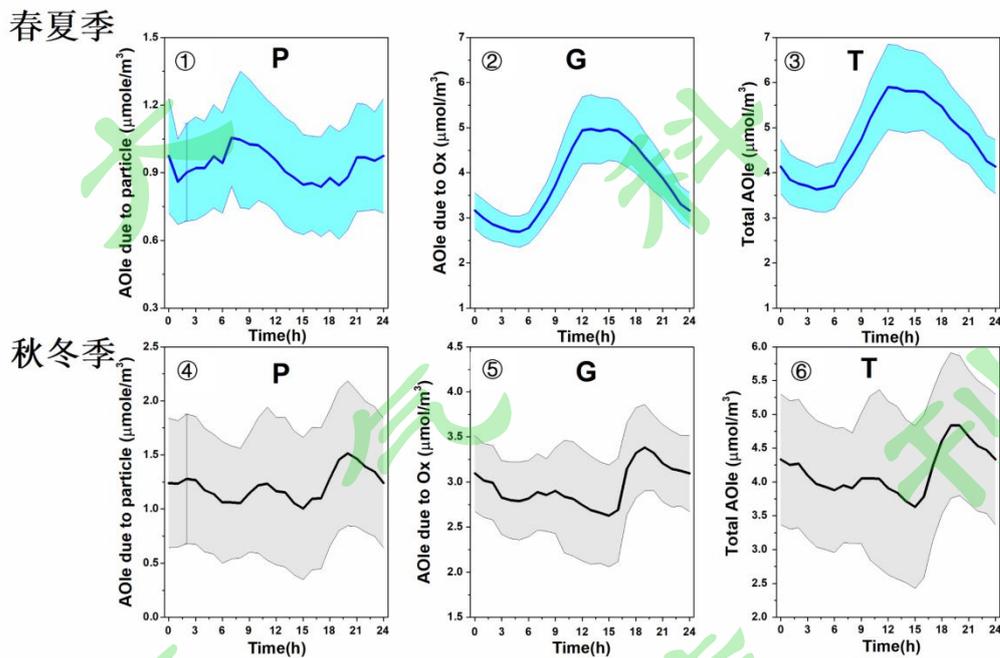
262

263 图 1 北京城市秋冬季和春夏季大气表观氧化指数变化特征。图中“P”代表从颗粒
264 态二次污染物浓度变化计算出的 AOIe, 简写成 AOIe_P; “G”代表二次气态污染
265 物变化计算出 AOIe, 简写成 AOIe_G; “T”代表大气氧化能力总量, 简写成 TAOIe。

266 Fig.1 Diurnal variation of the evaluation index of AOC during the summer and winter
267 campaigns at an urban site of Beijing. The "P" in the figure represents the AOIe
268 calculated from the particle-phase oxidation products, abbreviated as AOIe_P. "G"
269 represents the AOIe calculated from the gas-phase oxidation products, abbreviated as
270 AOIe_G; "T" represents the total atmospheric oxidation capacity, abbreviated as
271 TAOIe.

272

273 由图 1 可知，北京城区 AOC 由两部分组成，通过气相均相氧化-还原反应生
274 成二次污染物计算出的大气氧化指数 $AOIe_G$ 统计日变化（观测期所有日变化过
275 程的平均）形式为午间单峰型（图 1-②、⑤），准确表达出均相大气光化学过程
276 每日中午前后最为剧烈；通过颗粒态非均相氧化-还原反应生成二次污染物计算
277 出的大气氧化指数 $AOIe_P$ 统计日变化形式则为双峰型（图 1-①、④），但夜间
278 的峰值远高于白天。准确表达出非均相大气化学过程往往发生在夜间，而白天的
279 气-粒转化非均相化学过程较弱。从 AOC 日变化总体形式 $TAOIe$ （图 1-③、⑥）
280 分析，北京城市大气 $AOIe$ 总体日变化形式由均相大气光化学主控，但非均相化
281 学过程不可忽视，尤其是秋冬季。较高的辐射强度和气温是驱动白天气相均相光
282 学过程的主动动力，而夜间较高的相对湿度造成的较高的气溶胶含水量加之较低
283 的混合层高度，造成了夜间较为强烈的非均相化学反应。图 1-①、④午间出现的
284 次峰值，准确反应出白天强烈的气相化学反应过程均会伴随着气-粒转化发生，
285 往往是新粒子的生成过程。



286

287 图 2 河北香河秋冬季和春夏季大气表观氧化指数变化特征。图中“P”代表从颗粒
288 态二次污染物浓度变化计算出的 $AOIe$ ，简写成 $AOIe_P$ ；“G”代表二次气态污染
289 物变化计算出 $AOIe$ ，简写成 $AOIe_G$ ；“T”代表大气氧化能力总量，简写成 $TAOIe$ 。

290 Fig.2 Diurnal variation of the evaluation index of AOC during the summer and winter
291 campaigns at a suburban site in Xianghe, Hebei, China. The "P" in the figure
292 represents the AOIe calculated from the particle-phase oxidation products,
293 abbreviated as AOIe_P. "G" represents the AOIe calculated from the gas-phase
294 oxidation products, abbreviated as AOIe_G; "T" represents the total atmospheric
295 oxidation capacity, abbreviated as TAOIe.

296

297 图 2 是河北香河秋冬季和春夏季大气表观氧化指数变化特征。总体变化形式
298 与北京城区相似，尤其是春夏季几乎相差无几，但秋冬季表现出颗粒态非均相过
299 程对 *TAOIe* 的贡献比例更大。但无论是香河郊区还是北京城区，与秋冬季节不同，
300 春夏季 *AOIe_P* 峰值出现在早晨 8:00-10:00，并不完全与交通早高峰时间段吻合。
301 分析发现，这一时段，颗粒物中硝酸盐占比往往上升最快，其中硝酸铵比重最大，
302 并与早间大气中气态浓度峰值相一致。关于北京城市氨气早高峰原因的研究结果
303 为，汽车尾气排放的氨气被水汽吸收，夜间富集于植物叶片表面的露水中，随着
304 早间气温升高，露水蒸发释放气态氨，形成氨气早间高值（Gu et al., 2022）。碱
305 性氨气的早间高值无疑增加了对气态硝酸的中和，引发了颗粒态硝酸铵
306 (NH_4NO_3) 的生成。酸碱中和反应并没有元素化合价的变化或是电子转移，对
307 *AOIe* 没有贡献，但却促发了四价氮 N(IV)- NO_2 向五价氮 N(V)- HNO_3 氧化-还原反
308 应平衡的向右移动。高氧化态产物增加，电子转移数目增多，*AOIe* 值升高。研
309 究揭示了华北大气中过量的氨释放，中和了氧化过程产生的酸性物质，一方面增
310 加了二次颗粒物的产率，另一方面引发的大气氧化性增强，也可能增加了臭氧的
311 产率（研究论文投稿中），造成了以 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧为代表的大气复合污染增加。
312 因此，通过降低氨排放降低大气复合污染，表观上是控制了大气中和反应造成的
313 颗粒态污染增加，实际上对 AOC 具有间接的降低作用，也会同步降低气态臭氧
314 污染的上升。

315 本研究表明，大气中的 O_x (O_3+NO_2 的摩尔浓度) 是北京城区 *AOIe* 的最大
316 贡献者，夏季对 *TAOIe* 最高值 (14:00) 的贡献为 93%，冬季为 84%。换句话说，
317 颗粒态非均相过程对 *TAOIe* 的贡献，夏季为 7%，而冬季高达 16%。在以往的大
318 气氧化能力研究中，非均相大气化学过程往往被忽视，从而在数值模式模拟二次
319 颗粒物产率时，往往会低估，造成对颗粒物污染浓度的预估严重偏低，同时也
320 可能造成对臭氧浓度模拟的过大偏差。

321 2.4.2 北京铁塔观测站和河北香河观测站 *AOIp* 统计日变化

322 根据公式 (3) 以及北京铁塔观测站和河北香河观测站的外场观测数据, 对
 323 观测期间的 *AOIp* 进行了计算。本文所使用的夏季观测期时间段为 2018 年 6 月 1
 324 日至 7 月 15 日, 冬季观测期时间段为 2018 年 12 月 1 日至 2019 年 1 月 15 日,
 325 其中计算用到氧化剂包括臭氧, OH 自由基和 NO₃ 自由基, 其中 OH 自由基和
 326 NO₃ 自由基由经验公式计算得到; 还原性污染物观测数据包括一氧化碳、二氧化
 327 氮、二氧化氮、二氧化硫以及 68 种挥发性有机物, 详细的物种信息及其与主要
 328 氧化剂的反应速率常数见 (Liu et al., 2021b, 表 S1)。表 2 显示了北京和香河站
 329 点夏季和冬季观测期间主要氧化剂和还原性污染物的统计结果。

330 表 2 北京和香河站点计算夏季和冬季 *AOIp* 所用到的外场观测数据统计

331 Table2 Summary of the average concentrations of oxidants and gaseous pollutant
 332 used for calculating the *AOIp* values for the summer and winter campaigns at the
 333 urban site of Beijing and the suburban site of Xianghe.

参数	北京铁塔观测站		香河观测站	
	夏季	冬季	夏季	冬季
O ₃ (×10 ¹² cm ⁻³)	1.3±0.8	0.2±0.2	1.5±1.0	0.3±0.3
OH (×10 ⁶ cm ⁻³)	1.2±1.7	0.5±0.9	1.8±2.4	0.2±0.6
NO ₃ (×10 ⁷ cm ⁻³)	1.3±1.0	0.1±0.2	2.0±1.8	0.2±0.5
NO (ppb)	3.8±4.8	22.5±31.0	2.7±5.0	68.1±85.5
NO ₂ (ppb)	18.9±9.8	19.1±11.2	15.2±7.8	29.1±17.0
CO (ppm)	1.4±0.4	1.1±0.6	1.1±0.5	1.7±1.2
SO ₂ (ppb)	0.8±0.9	4.1±2.7	2.8±1.2	4.2±2.4
Alkanes(ppb)	17.8±6.8	21.0±14.1	13.5±8.6	33.1±36.6
Alkenes(ppb)	3.7±1.1	8.1±6.9	2.8±2.3	11.6±13.5
Aromatics(ppb)	4.9±1.9	4.7±3.5	3.7±4.7	10.2±14.8
OVOCS(ppb)	10.5±3.3	4.2±5.1	3.6±1.2	3.4±4.9
Haloalkanes(ppb)	5.2±2.1	3.2±2.7	4.7±3.7	9.1±15.4

334

335

336 北京和香河夏季和冬季的大气氧化能力潜势日变化均呈现午间单峰型[见
337 Liu et al., 2021b, 图 5], 无论是夏季还是冬季, 其白天总量变化 $TAOIp$ 均由分量
338 $AOIp_{OH}$ 主控, 而夜间则由 $AOIp_{O_3}$ 主控, 但 NO_3 的氧化作用也不可忽视, 尤
339 其是夜间城市上空 (Yan et al., 2021)。北京城区春夏季观测期 OH 、 O_3 和 NO_3
340 自由基表征的大气氧化能力分别为 2.38×10^7 、 3.10×10^6 和 4.89×10^5 molecules cm^{-3}
341 s^{-1} , 分别占总 $AOIp$ 的 76.7%、22.2% 和 1.0%。城区秋冬季观测期 OH 、 O_3 和 NO_3
342 自由基表征的大气氧化能力分别为 0.50×10^7 、 0.22×10^6 和 0.02×10^5 molecules cm^{-3}
343 s^{-1} , 分别占总 $AOIp$ 的 95.9%、4.1% 和 $<0.01\%$ 。北京郊区春夏季观测期 OH 、 O_3
344 和 NO_3 自由基表征的大气氧化能力分别为 2.50×10^7 、 3.74×10^6 和 4.55×10^5
345 molecules $cm^{-3} s^{-1}$, 分别占总 $AOIp$ 的 85.6%、12.8% 和 1.6%。郊区秋冬季观测期
346 OH 、 O_3 和 NO_3 自由基表征的大气氧化能力分别为 0.81×10^7 、 0.19×10^6 和 0.05×10^5
347 molecules $cm^{-3} s^{-1}$, 分别占总 $AOIp$ 的 80.9%、18.9% 和 0.2%。无论是城区还是郊
348 区, 白天 $AOIp$ 的主要贡献者均为 OH , 其次为 O_3 , 其氧化的主要燃料是烯烃
349 ($>95\%$), 而芳香烃贡献了其余部分; 而夜间 $AOIp$ 的主要贡献者均为 O_3 , 由
350 于 $OVOCs$ 浓度较低, NO_3 自由基贡献较小。相比较夏季, 城区 OH 自由基对 AOC
351 的贡献在冬季进一步上升, 而城郊则正好相反, 冬季相比夏季 O_3 表征的大气氧
352 化能力有所上升, 这与氧化剂的主要燃料-挥发性有机物的物种组成在城区和郊
353 区存在较大差异有关。

354 $AOIp$ 还原剂分量贡献最大者为烯烃, 其次为芳香烃、 $OVOCs$ 和烷烃, 氟氯
355 烃贡献最小[见 Liu et al., 2021b, 图 6]。综合分析来看, 对大气氧化能力潜势影响
356 最大的是大气中的 OH 自由基与烯烃、芳烃和烷烃的一级光化学反应, 需要指出
357 的是此处计算 $OVOCs$ 的贡献时并未包含甲醛和乙醛等的观测结果, $OVOCs$ 对
358 $AOIp$ 的贡献可能存在低估, 这从 2.4.3 节 $AOIe$ 与 $AOIp$ 的闭合分析可以看出上
359 述 $OVOCs$ 物种对日间 $AOIp$ 贡献较大; 同时本研究发现, $OVOCs$ 近年来对大气
360 氧化能力的作用越来越强, 已经达到了十分显著的程度, 这与最近在珠三角 (Wu
361 et al., 2020; Wang et al., 2022) 等地报道的结果一致。

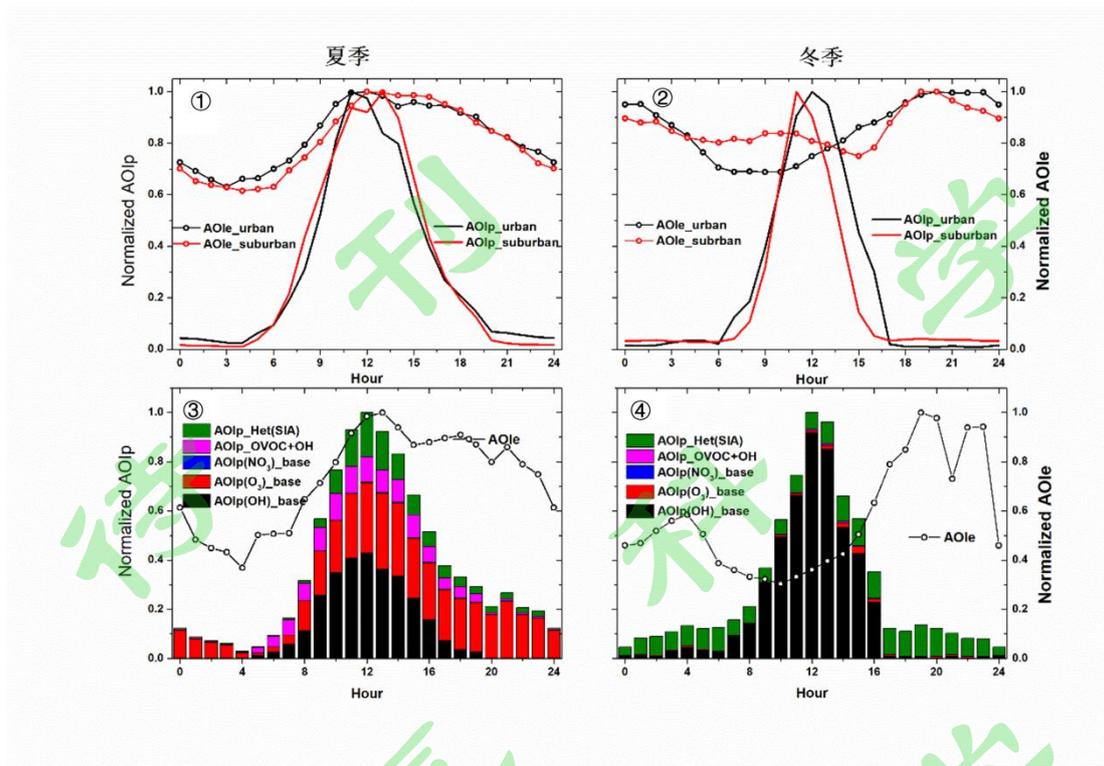
362 必须指出的是, 本文定义的 $AOIe$ 和 $AOIp$ 算法公式, 均是一个开放的体系,
363 可根据观测站点或区域的大气污染实际状况增减大气二次污染物、氧化剂或还原
364 剂的种类, 但必须以客观实验数据为依据, 对于无法获取的化学量, 如 RO_2 自

365 由基，暂不纳入计算体系，但不影响二者的归一化对比研究工作的开展和研究结
366 果的相对客观性。

367 2.4.3 AOI_e 与 AOI_p 的闭合研究及其科学价值

368 根据研究者的定义， AOI_e 只关注最终结果，忽略中间过程，但优势为全面
369 考虑了均相与非均相氧化反应过程，因此，更加接近客观的 AOC 量化表达。这
370 是本文作者独创的对 AOC 一种全新量化表达方式。 AOI_p 仅考虑气相均相过程，
371 而且是大气氧化反应发生潜势的一种表达方式，并不能反映出大气氧化反应的最终
372 结果，其优势是可以对大气氧化性进行预测。但理论上，二者应能趋于闭合。
373 为了分析导致 AOI_e 和 AOI_p 日变化差异的原因，研究者挑选了夏季和冬季外场
374 观测案例，评估可能忽略的反应途径和活性 VOCs 物种对 AOI_p 的影响。

375 图 3-①和②显示了北京城区和城郊站点香河夏季和冬季的 AOI_e 和 AOI_p 归
376 一化指数的统计日变化特征的比对图，而图 3-③和④分别是夏季和冬季京津冀重
377 污染过程某一天的北京城区和香河修订后的归一化 AOI_e 和 AOI_p 比对图。正如
378 前文所述，由于 AOI_e 和 AOI_p 表征大气氧化性变化过程依据的化学反应途径和
379 时间尺度各有不同，因此，二者的量纲不同。为了对二者闭合分析以寻求可能“丢
380 失”的大气氧化反应或是途径，本文作者通过指数的每一个小时均值除以日最大
381 小时值将上述两个 AOC 指数归一化，转换为无量纲的百分比变化单位，简写为
382 $NAOI_e$ 和 $NAOI_p$ 。从图 3-①和②可以看出， $NAOI_e$ 和 $NAOI_p$ 各自的统计日变化
383 形式城区与郊区夏季差别不大，但冬季有一定差异，但不十分显著。但两指数之
384 间相比，除了中午，其他时间段呈现较大差异，尤其是夜间，城市站点 $NAOI_e$
385 和 $NAOI_p$ 差异约为 83%-96% [图 3-①]，而城郊站点为 80%-97% [图 3-②]。冬季，
386 两者的差异也同样出现在夜间，城市站点相差 98%-99%，城郊站点相差 94%-
387 96%。总体而言，两站点、两季节 $NAOI_p$ 出现峰值的时间均在午间，表现出气
388 相均相光化学过程对 AOC 潜势的主控；但两站点、两季节 $NAOI_e$ 出现峰值的时
389 间发生了显著变化，夏季与 $NAOI_p$ 相同出现在中午，而冬季则出现在夜间，表
390 明这两个 AOC 指数在表征大气氧化能力方面尚不能完全闭合，显示出我们对大
391 气氧化过程和机理的认知存在盲区。显然，冬季 AOI_e 的最大贡献者来自非均相
392 大气氧化过程，而这一点在以往的大气氧化能力研究中往往被忽视，因此，有必
393 要深入探讨。



394

395 图3 北京城区和香河郊区①夏季观测期和②冬季观测期 $NAOIe$ 和 $NAOI_p$ 统计日
 396 变化图。北京为红色点线图，香河为黑色点线图；③夏季观测期典型污染个例和
 397 ④冬季观测期典型污染个例中 $NAOI_p$ 分量组成日变化累加图（柱状图）与 $NAOIe$
 398 （点线图）的对比。

399 Fig.3 Diurnal variation of normalized AOIe ($NAOIe$) and normalized AOIp ($NAOI_p$) at
 400 the urban site of Beijing and the suburban site of Xianghe during ① summer
 401 campaign and ② winter campaign. The red dotted line and black dotted line
 402 represent for Beijing and Xianghe, respectively. Comparison of cumulative plots of
 403 daily variations in the composition of $NAOI_p$ components (histograms) with $NAOIe$
 404 (dotted line plots) in typical pollution cases during ③ summer campaign and ④
 405 winter campaign.

406 在理解 AOC 内涵的基础上，计算 $AOIp$ 时考虑了主要氧化剂与 OVOCs 的一
 407 级动力学均相氧化反应与多路径硫酸盐和硝酸盐的非均相化学反应。具体做法如
 408 下：首先，使用了基于 MCM3.3.1 的箱式模型(F0AM)来模拟 OVOCs 的贡献。选
 409 择夏季臭氧污染天（2018年7月4日）和冬季颗粒物污染天（2019年1月12
 410 日）作为案例的模型结果表明，甲醛、乙醛和苯甲醛是贡献 OH 消耗的重要物种，
 411 三者贡献的 OH 消耗率可达 10 ppb/h，占 OH 总消耗率的近 30%；但三者对冬季

412 OH 消耗量贡献相对较低，OH 消耗率约为 2 ppb/h，约占 OH 总消耗率的 12%。
413 因此，将 OVOCs 种类补充进 *AOIp* 的计算，可减少对 AOC 的低估。其次，为了
414 评估非均相过程对 AOC 的贡献，研究者使用多相化学箱模型
415 (RACM-CAPRAM)，并耦合了四种非均相硫酸盐生成机制（气溶胶相中 H_2O_2 、
416 O_3 、 NO_2 和 TMI 催化氧化途径）来模拟硫酸盐和硝酸盐形成的非均相机制。为
417 了与 OVOCs 模拟结果一致，同样选择了夏季和冬季同时间案例。多相化学箱模
418 型模拟结果显示，在冬季案例中，气相均相反应的贡献仅占硫酸盐生成的 45%
419 左右，而非均相反应的贡献超过 50%并主导了硫酸盐增长；Ye et al. (2021) 的
420 研究也指出华北冬季重霾期间非均相反应途径对硫酸盐二次生成的贡献可达
421 70%左右，这证实了如果不考虑非均相机制，*AOIp* 会大幅低估 AOC。对于硝酸
422 盐，气相均相反应贡献了 95%，在污染高峰阶段 N_2O_5 水解途径贡献了 5%。以
423 往的研究指出由于污染高峰阶段高浓度 NO 的存在，使得近地面的 N_2O_5 浓度接
424 近于零，因而 N_2O_5 水解途径对硝酸盐生成的贡献可以忽略不计（Wang et al.,
425 2018），与本研究模拟的结果一致。

426 图 3-③和④显示了改进的 *AOIp* 的日变化特征，计算中加入了二次无机气溶
427 胶（SIA）形成的液相和非均相生成过程，分别为 2018 年 7 月 4 日京津冀区域
428 夏季重污染过程和 2019 年 1 月 12 日京津冀区域冬季重污染过程两站点 *NAOle*
429 和 *NAOIp* 的日变化形式。在计算中添加 OVOCs 活性物种和非均相氧化过程在很
430 大程度上改善了 *AOIp* 对 AOC 的低估，从另一个角度反映出以往 AOC 研究对含
431 氧有机物的贡献考虑不足，而对多介质的非均相过程更是缺乏考虑，尤其是颗粒
432 物污染严重的冬季。

433 与图 3-①和②相比，考虑了非均相过程的 *NAOIp* 与同时测算的 *NAOle* 数值
434 更加接近。图 3-③显示，夏季重污染过程经过补充均相 OVOCs 和非均相 SIA 氧
435 化过程计算出的 *NAOIp* 与相应的 *NAOle* 更加接近，尤其是中午时段 9:00-13:00
436 二者几乎重合，但下午直到夜间，差异仍然显著，有可能是 SOA 对 AOC 的贡
437 献计算的欠缺。图 3-④显示，冬季重污染过程经过补充均相 OVOCs 和非均相
438 SIA 氧化过程计算出的 *NAOIp* 发生了显著性变化，夜间峰值与相应的 *NAOle* 接
439 近重合，但白天午间峰值出现较大偏差。分析原因可能是冬季重污染过程光线弱、
440 温度低，不利于光化学反应的发生，大气中的氧化-还原反应几乎以非均相的二
441 次颗粒物生成过程主导。换句话说，*AOIp* 计算的仅是一种均相大气光化学反应

442 潜势，如果光热条件具备不充分，这种反应真实发生的可能性就会大幅度降低，
443 此时，大气氧化性主要由二次颗粒物生成的化学过程体现。这一点，也是以往相
444 关研究中被忽略的一个大气氧化过程或途径。需要强调的是， $AOIp$ 和 $AOIe$ 的计
445 算是一个开放的体系，开展归一化闭合研究的目的是为了寻找或是确认大气中
446 “丢失”的大气氧化过程或是通道，“填补”二者之间差异是本研究的目标和动力。
447 目前， $AOIp$ 和 $AOIe$ 产生差异的原因可能是基于参数化方法计算的自由基浓度有
448 误差，另一方面原因是 $AOIp$ 计算中仍未全面考虑 SOA 的非均相生成；此外，
449 二次污染物的区域传输或是排放源高氧化态污染直排均可造成局地 $AOIe$ 计算值
450 虚假偏高。进一步研究不仅需要大气自由基的直接外场观测数据和厘清一次/二
451 次各类污染物来源，还需要进一步确认模式计算中采用各种反应动力学常数的准
452 确性，考虑多界面、多层次和多级大气氧化反应。

453 3 大气氧化能力研究的拓展与应用

454 3.1 不同颗粒物污染程度下 AOI 的演变

455 将北京城市和香河郊区站观测时段污染状况按照 $PM_{2.5}$ 日均浓度的环境空气
456 质量标准分成优-良-轻度-中度及以上四种状况，可得到 AOI 随颗粒物污染加重
457 变化趋势。随着污染程度的加重，无论是夏季或是冬季、城区或是郊区，总体上
458 $AOIe$ 均随之升高；但 $AOIp$ 的变化有所不同[见 Liu et al., 2021b, 图 9]，夏季随着
459 颗粒物污染的增强， $AOIp$ 出现先升高后下降的趋势，表现出较高的颗粒物浓度
460 对气相均相光化学过程产生了抑制作用。京津冀区域，这一 $PM_{2.5}$ 阈值区间为
461 $75-115\mu g/m^3$ 。辛金元等研究认为，我国北方大气中 $PM_{2.5}$ 浓度达到 $80\mu g/m^3$ 就会
462 显著影响大气水平能见度 (Zhao et al., 2021)，也就是说中度及以上污染太阳辐
463 射显著降低，大气均相光化学反应减弱，但不影响非均相大气化学过程的继续加
464 强。冬季随着颗粒物污染的加重， $AOIp$ 整体下降的趋势，几乎与 $AOIe$ 的变化完
465 全相反。说明我国北方区域冬季大气氧化能力主要受非均相化学过程所控制。

466 3.2 大气氧化能力与大气中的气态亚硝酸收支

467 大气中的气态亚硝酸 (HONO) 中心化学元素为 N 元素，价态为中间价态
468 +3 价，所以 HONO 既可以作为大气中的氧化剂，也可作为还原剂。HONO 是对
469 对流层大气 HO_x ($HO_x=OH+HO_2$) 的重要来源，是影响大气 AOC 变化的重要要素
470 之一。有研究认为，白天 HONO 光解对 OH 自由基的贡献可高达 60% 以上，在
471 加速气相化学反应的同时，也可能导致硝酸盐和 SOA 的爆发性增长。但当前针

472 对 HONO 的来源尚未完全厘清，尤其是其非均相形成过程，探索其来源已成为
473 大气化学领域的难点和热点。针对上述问题，本文作者基于与 AOI_e 的闭合研究
474 思路，以 HONO 实验观测的与盒子模型模拟的 AOI_p 的差异性作为收支平衡研
475 究的突破口，两条路径交叉耦合，确立了适用于北京城市复杂大气环境下的
476 HONO 生成、降解机制的闭合研究方法，量化了 HONO 生成对大气关键氧化剂
477 HO_x 的贡献。

478 研究结果显示，北京城区白天 HONO 主要来源于气相均相反应、颗粒物表
479 面光增强非均相反应、机动车尾气直排和地表面光增强非均相反应生成；夜间则
480 来自气相均相反应、大气 NO₂ 在地表面或颗粒物表面的非均相反应以及机动车
481 直排[见 Liu et al., 2021a, 图 5]。夏季白天 HONO 主要来自颗粒物和地表光增强
482 非均相反应、气相均相反应、机动车直排和硝酸盐颗粒的光解；其平均贡献分别
483 为 34.4%、22.0%、18.5%和 8.4%；夜间，HONO 主要来源于 NO₂ 地表和颗粒物
484 表面的非均相化学反应、气相均相反应及机动车直排，其贡献分别为 42.0%、
485 30.1%和 12.0%。冬季北京大气 HONO 来源夜间和白天没有显著区别，颗粒物表
486 面和地表光增强反应及机动车直排是三种主要来源，其日间的平均贡献分别为
487 29.7%、24.9%和 20.4%，而夜间的平均贡献分别为 25.0%、17.5%和 27.9%。

488 以往研究 HONO 的来源时往往仅考虑气相均相反应，大气中 HONO 浓度的
489 低估造成关键氧化剂 OH 自由基浓度的显著低估，从而造成 AOC 的严重低估。
490 耦合 HONO 新增源后，尤其是非均相化学源，使 OH 自由基的峰值平均浓度在
491 夏季提升了 39.7%，而冬季则提升了 212.5%。与 OH 自由基浓度变化相比，HO₂
492 和 RO₂ 自由基浓度变化较小。耦合 HONO 新增源后，HO₂ 自由基的峰值浓度分
493 别提升了 20.0%（夏季）和 195.7%（冬季）。RO₂ 自由基的峰值浓度分别提升了
494 8.3%（夏季）和 240.7%（冬季）。HONO 新增源的加入，使冬季 AOI 值提升更
495 显著，表明 MCM 机制对冬季 AOC 低估较为严重，迫切需要在数值模型中充分
496 考虑 HONO 的非均相来源（Liu et al., 2021a）。

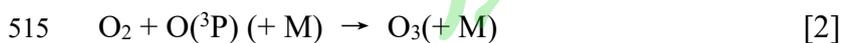
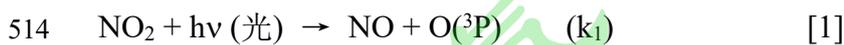
497 3.3 AOI_p 用于全国大气臭氧污染潜势预测

498 本文作者利用在华北区域不同背景条件（城市、乡村）的光化辐射通量、地
499 基太阳辐射分波段要素的同步观测数据，结合辐射传输模式建立了适合于华北区
500 域光化辐射通量重构的参数方案，并通过了不同气候带的适用性检验，结果显示
501 该参数化方案能够较好地应用于我国。利用中国生态研究网络（CERN）联网观

502 测的长时间紫外辐射数据,结合参数化方案利用辐射传输模式实现了全国光化辐
503 射通量的重构,最终形成了全国光化辐射通量数据集。利用光化辐射通量和观测
504 的污染气体建立了臭氧光化学生成表现潜势(AOI_p-O₃)测算技术方法。

505 3.3.1 中国臭氧生成潜势指标的空间分布特征

506 研究表明,近地层大气中的臭氧主要来自于环境大气中NO₂的光解产生的
507 氧原子O(³P)与大气中占比21%氧气的化学反应,参见以下反应方程式[1]-[3];
508 而其主要汇是反应方程式(3)的臭氧被NO滴定。此时大气臭氧浓度平衡方程
509 可简写为: $[O_3]=k_1[NO_2]/k_2[NO]$ 。k₁大小取决于NO₂的光解系数J(NO₂),K₂也
510 接近于常数,因此,根据本文对AOI_p的定义,臭氧生成潜势主要取决于J(NO₂)
511 和NO₂及NO。挥发性有机物对O₃生成潜势的影响,则可通过其光化学反应生
512 成的RO₂自由基对NO的氧化,最终也是通过NO₂的环境大气浓度反映到臭氧
513 生成潜势,因此可以将J(NO₂)作为臭氧生成潜势指标。



517 由于我国J(NO₂)观测点很少,而且开展的时间较晚,但中国生态研究网络
518 (CERN)全国尺度长时间的紫外辐射观测为反演J(NO₂)提供了基础。光解速率
519 可由辐射传输模型模式计算获得。光解速率与紫外线辐射比值存在较稳定相关关
520 系,因此少数学者基于建立的经验模型(Palancar et al., 2005; Trebs et al., 2009)
521 开展J(NO₂)的数据重建,但是该比值依赖观测点的气候、地理位置,致使经验模
522 型在观测站点之外的气候区域适应性较低。利用对流层紫外和可见光辐射传输模
523 式(Troposphere ultraviolet and visible radiation model, TUV)来计算J(NO₂)是国
524 内外使用最广泛的方案。由于模式计算需要的云、气溶胶相态等相关参数不易获
525 得,在使用时多采样晴空无云假设,从而带来较大的计算误差(Toon et al., 1989;
526 Madronich, 1987; Kylling et al., 2003)。

527 研究结果表明J(NO₂)和紫外辐射一样主要受到云、气溶胶的影响,到达地面
528 的理想状况下的J(NO₂)、紫外辐射都能够通过辐射传输模式精确获得。紫外辐射
529 和J(NO₂)观测值与晴空条件下模拟值的比值定义为云修正因子为(分别表示为
530 CMF_{UV}和CMF_J),通过紫外观测数据和模式获得紫外辐射和J(NO₂)的云修正因
531 子,分析分析紫外辐射云修正因子与J(NO₂)云修正因子存在很好的指数关系

532 (Zhao et al, 2021), 从而利用紫外辐射云修正因子来进行 $J(\text{NO}_2)$ 云修正因子的
 533 计算, 然后结合模式计算的 $J(\text{NO}_2)$ 可以获得高精度的 $J(\text{NO}_2)$ 。把河北香河和北
 534 京观测的 $J(\text{NO}_2)$ 和紫外辐射数据随机分为两组, 一组用于重构方法的建立, 另一
 535 组用于重构效果的验证。在重构过程中假设云和气溶胶对辐射和光解速率的影响
 536 是相互独立的, 紫外辐射和 $J(\text{NO}_2)$ 的云修正因子用公式 (4) 和 (5) 表示:

537
$$CMF_{UV} = \frac{UV_{obs}}{UV_{clear}} \quad (4)$$

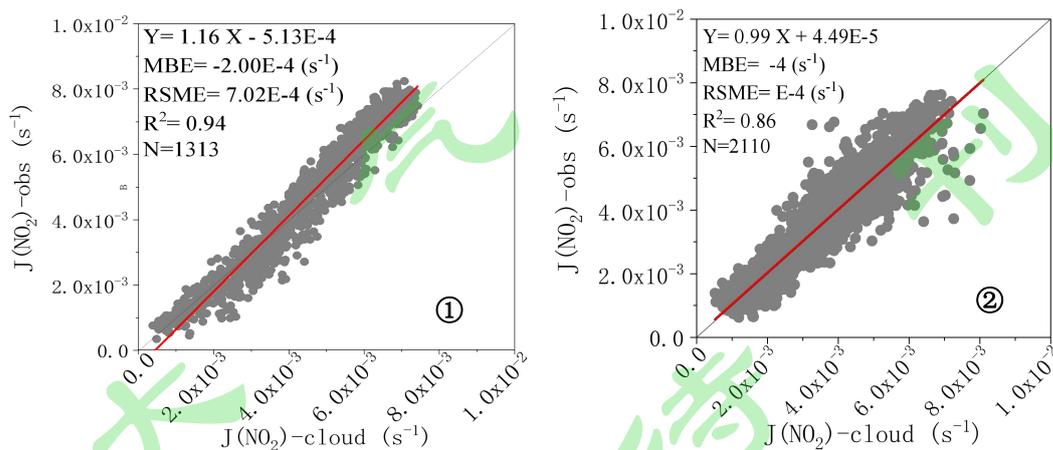
538
$$CMF_J = \frac{J_{obs}}{J_{clear}} \quad (5)$$

539 其中, UV_{clear} 和 J_{clear} 分别代表用 TUV 模型计算的无云条件下的紫外辐射和
 540 光解速率, UV_{obs} 和 J_{obs} 分别代表紫外辐射和光解速率的观测值。分别将香河和
 541 北京的 CMF_{UV} 和 CMF_J 进行拟合即可得到基于紫外辐射观测的 CMF_J 。

542
$$CMF_{Jcloud} = 0.38 \times e^{1.07 \times CMF_{UV}} \quad (6)$$

543
$$J_{cloud} = J_{clear} \times 0.38 \times e^{1.07 \times CMF_{UV}} \quad (7)$$

544 检验结果表明建立的重构方法能够获得较高精度的计算值, $J(\text{NO}_2)$ 瞬时观测
 545 值与计算瞬时线性拟合回归系数为 0.96, 平均相对误差为 6.5% (图 4)。并进行
 546 重构方法适用性检验, 把北京站点建立参数化方案应用与香河, 分析重构方法
 547 的精度较北京本地有较小的下降。这个表明该区站点建立参数化方案可以较好
 548 地应用于该气候区域。



549
 550
 551 图 4 $J(\text{NO}_2)$ 估算值与观测值的比较, 图①, ②分别是北京、香河站点的对比图

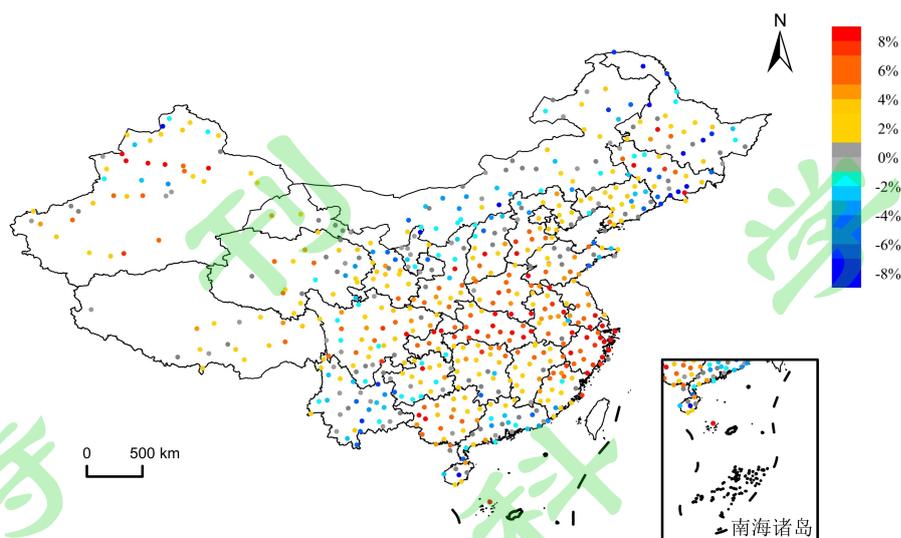
552 Fig.4 Comparison of modeling and observed $J(\text{NO}_2)$ ① Beijing and ② Xianghe.

553 The red dotted line represent for linear regression.

554

555 利用上面的方法对长期的光解速率 $J(\text{NO}_2)$ 进行重构值，2005~2019 年期间，
556 $J(\text{NO}_2)$ 同样呈上升趋势，年均增幅为 1.19%，且上升趋势在 2014 之后尤为明显；
557 紫外辐射总体也呈上升趋势，但年均增幅仅为 0.31%。整个时段内 $J(\text{NO}_2)$ 的平均
558 值为 $2.70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，明显小于香河地区；其中，年平均最高值为 $3.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ （2019
559 年），最低值为 $2.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ （2008 年）。紫外辐射年均值为 $0.39 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ，同
560 样小于香河地区；年平均最高值和最低值对应年份与 $J(\text{NO}_2)$ 不同，最高值在 2016
561 年（ $0.41 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ），最低值在 2006 年（ $0.36 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ）。与香河地区一致的
562 是，北京地区 $J(\text{NO}_2)$ 的增幅同样比紫外辐射的增幅更大。AOD 在 2005~2019 年
563 间总体呈下降趋势，年平均值为 0.82，平均每年下降 2.56% [见 Zhao et al., 2021, 图
564 5]。

565 利用重构获得 1961-2020 年全国 724 个气象站点紫外辐射数据（吴彤等，
566 2023），结合辐射传输模式获得全国 CMF_{UV} ，通过 CMF_{UV} 和 CMF_{J} 的拟合方程
567 获得了全国范围不同区域的 CMF_{J} ；然后结合 TUV 计算获得的晴空条件下的 J
568 (NO_2) 计算获得了 $J(\text{NO}_2)$ 数据。利用重构的 60 年 $J(\text{NO}_2)$ 发现全国 $J(\text{NO}_2)$ 的年
569 均值为 $4.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。光解速率高值区主要分布在四川、贵州、重庆和湖南等地，
570 而我国东北、华北、西北以及青藏高原地区的 $J(\text{NO}_2)$ 相对较小（图 5）。2020
571 年全国绝大多数地区的 $J(\text{NO}_2)$ 与 1961 年相比都呈现为增长的趋势，特别是中东部
572 增长趋势更为明显。该数据为使用 $\text{AOI}_{\text{p-O}_3}$ 测算我国各重点区域臭氧污染潜
573 势提供了高精度的数据支撑。



574

575 图 5 2020 年较 1961 年全国各站点 J(NO₂)变率

576 Fig.5 The spatial variation of change rate of J(NO₂) compared 1961 to 2020 in China

577

578 3.4 大气氧化能力指数与其他氧化指数的比对

579 基于香河地区 2019 年夏季 O₃ 及前体物挥发性有机化合物 (VOCs)、NO_x

580 的连续观测, 划分 O₃ 超标天与非超标天, 依据经验公式并结合 0-D 光化学箱模

581 型 (NCAR-MM) 探究前体物对 O₃ 生成的影响, 评价指标包括 OH 反应性 (K^{OH},

582 OH reactivity)、臭氧生成潜势 (OFP, O₃ formation potential) 和相对增量反应活

583 性 (RIR, relative incremental reactivity), 同时与 AOC 表征指数 (AOIp_G 和

584 AOIe_G) 比对研究, 从气态氧化过程及气态氧化产物的角度, 量化观测期间 AOC

585 的变化。由图 6-①~③可以清晰地看出, K^{OH}、OFP 与 RIR 类似, 均表征出 O₃

586 超标天的前体物 VOCs 反应性高于非超标天, 较高的前体物反应性对应着较高浓

587 度的 O₃, 白天均值分别为 10.4 s⁻¹、331.7 μg m⁻³ 和 0.91 %/。其中人为源 VOCs

588 (AVOCs) 的活性占比均较高, 超标天日均 K^{OH}-AVOCs、OFP-AVOCs、

589 RIR-AVOCs 分别占 65% (6.7 s⁻¹)、86% (284 μg m⁻³) 和 72% (0.66%/)。就

590 VOCs 的不同类别而言, K^{OH} 中含氧 VOCs (OVOCs) 的份额 (占 K^{OH}-VOCs 44%)

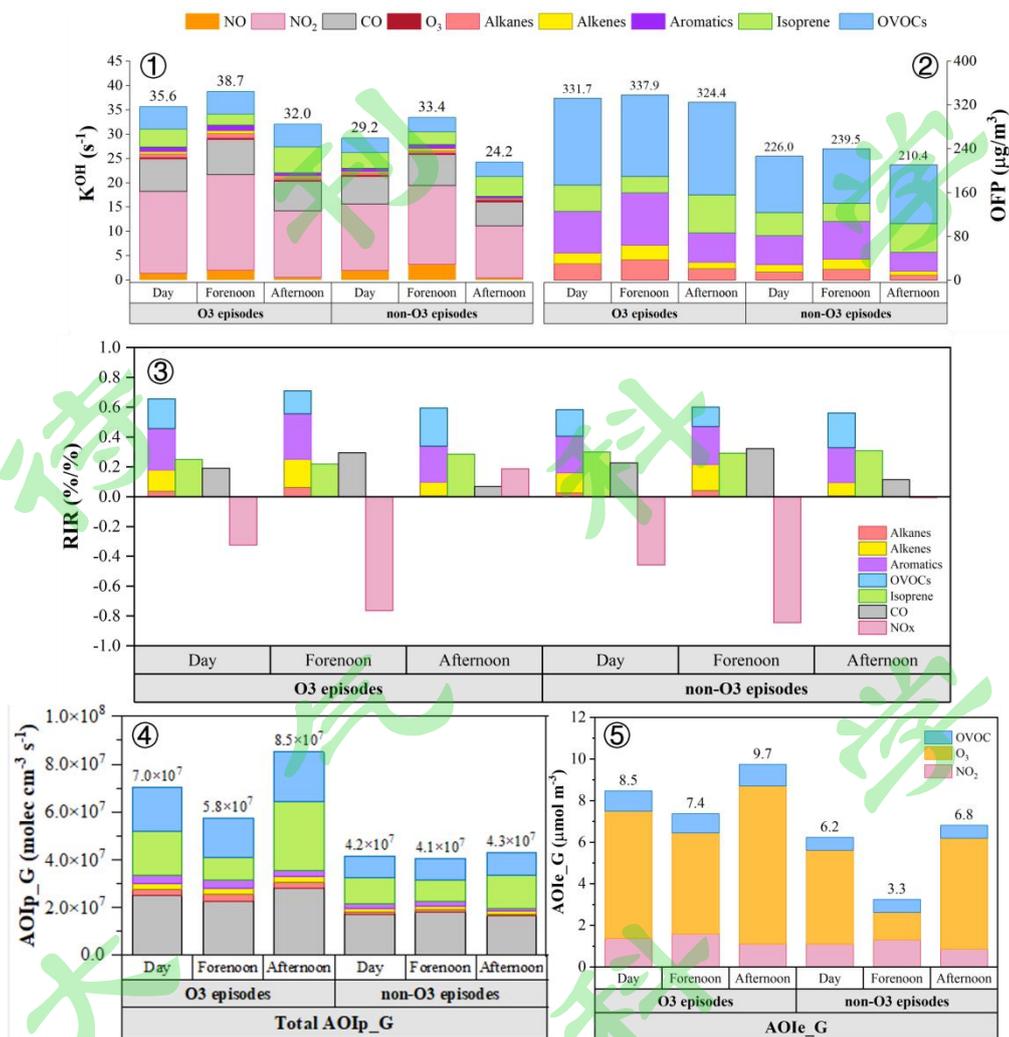
591 超过异戊二烯 (占 K^{OH}-VOCs 的 35%), 对 O₃ 的形成起着至关重要的作用, 而烷

592 烃、烯烃和芳烃所占比例均小于 10%; OVOCs 与芳香烃有着较高的臭氧生成潜

593 势, 这两类 VOCs 的 OFP 占比均超过异戊二烯 (14%), 分别为 48、23%; 而

594 芳香烃在 RIR 中占比最高 (30%), 异戊二烯、OVOCs 与烯烃的 RIR 占比也较

595 高 (28、22、16%)。



596

597 图6 香河地区分时段平均 K^{OH}、OFP、RIR、AOIp_G 和 AOIe_G, 统计分析时段为白天(day,

598 06:00-18:00)、上午(forenoon, 06:00-12:00)和下午(afternoon, 13:00-18:00)

599 Fig.6 Comparison of daytime (06:00–18:00 LT), forenoon (06:00–12:00 LT), and afternoon

600 (13:00–18:00 LT) K^{OH} (1), OFP (2), RIR (3), total AOIp_G (4), and AOIe_G (5) during different

601 periods.

602

603 AOC 量化指数 AOIp_G 和 AOIe_G 变化形式具有一致性, O₃ 超标天的

604 AOIp_G 和 AOIe_G 均显示出强于非超标天, 日均分别为 6.7 × 10⁷ molec cm⁻³ s⁻¹

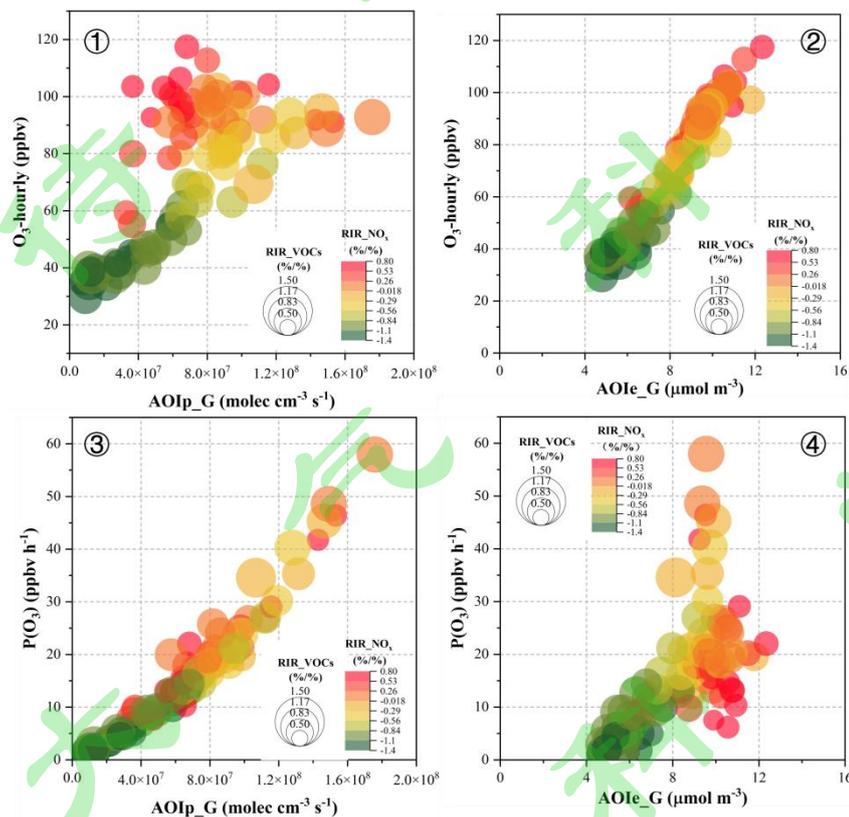
605 和 8.5 mol m⁻³, 表征出较高的大气氧化能力可能促发 O₃ 污染的发生。总体上, 上

606 午时段臭氧前体物光化学活性表征指数 K^{OH}、OFP 和 RIR 均高于下午时段,

607 AOIp_G 和 AOIe_G 的变化与上述三个指数具有一致性, 表明它们具有相同的内

608 在驱动力。K^{OH}、OFP、RIR 通常用于表征一次前体物通过大气中复杂的氧化还

609 原反应对二次污染物 O₃ 的相对贡献，而大气氧化性指数 AOIp_G 和 AOIe_G 作
 610 为大气氧化能力的量化指标则更为全面，还囊括了最终生成其他二次污染物如
 611 SOA 的部分大气氧化能力。AOIe_G 从产物的角度出发，包含多种相态的反应过
 612 程，更接近实际的大气氧化能力，而 AOIp_G 仅量化气态前体物被氧化剂氧化的
 613 潜势（可能性），仅考虑了气相反应部分所对应的大气氧化能力。



614
 615 图 7 香河地区白天 AOIp_G (1)、(3)和 AOIe_G (2)、(4)与 O₃ 小时浓度变化与 O₃ 生成速率的
 616 相关性，色阶和圆圈大小表示 RIR_VOCs 与 RIR_NO_x 的大小。

617 Fig.7 Correlation of daytime AOIp_G with (1) hourly O₃ concentrations, (3) but for correlation of
 618 daytime AOIp_G with P(O₃) with color indicted RIRs of VOCs (AVOC plus isoprene) and size of
 619 the circle represented RIRs of NO_x. Correlation of daytime AOIe_G with (2) hourly O₃
 620 concentrations, (4) but for correlation of daytime AOIe_G with P(O₃) while meaning of the circle
 621 size and color is similar to (a) and (b).

622 图 7 显示，随着 AOIp_G、AOIe_G 的增加，臭氧产生率 P(O₃)与 O₃ 浓度呈
 623 现上升趋势，表征出 AOC 的增加伴随着 O₃ 光化学生成的加剧以及环境浓度水平
 624 的升高。RIR-VOCs 与 RIR-NO_x 则呈现不同的变化趋势，表现出香河地区 O₃ 光
 625 化学生成整体处于 VOCs 控制区。但同一天 O₃ 光化学敏感性会随着反应的进行

626 而发生变化，前体物处于持续消耗的状态，得益于 BVOC 与气温正相关的排放
627 率对 VOCs 总浓度的补给。环境大气上午早间时段从富 NO_x 条件向下午时段贫
628 NO_x 的状态转变，O₃ 生成敏感性也由 VOCs 控制区转向 VOCs 与 NO_x 的协同控
629 制区。AOIp_G 和 AOIe_G 可以较好地指示环境 O₃ 的污染水平，其中 AOIe_G 与
630 O₃ 小时浓度呈现良好的线性相关。AOIp_G 增加表征出 RO_x 氧化 NO 的气相均相
631 反应增加，臭氧产量增加，在贫 NO_x 条件下，RO_x 之间的反应增强，部分 AOIp_G
632 表征二次有机气溶胶产率的增加。AOIe_G 涵盖了多相反应过程，较好地捕捉了
633 大气光化学过程，即二次产物的水平和变化；相比之下，AOIp_G 只评估了前体
634 物气态氧化过程的可能性，并且以 VOCs 氧化为主，因此表征出 AOIp_G 和 O₃
635 浓度之间的较为复杂的相关关系。

636

637 4 结论

638 在认知大气氧化性内涵的基础上，创新性地建立了AOC的量化研究方法，
639 构建出表观大气氧化能力指数AOIe和大气氧化能力潜势指数AOIp，并通过二者
640 归一化闭合量化研究，揭示出了非均相化学过程对AOC具有显著性贡献，尤其
641 在重霾污染或是在夜间高湿环境条件下，非均相大气氧化过程往往成为AOC的
642 主导。随着颗粒物污染的加重，表观大气氧化能力指数AOIe随之呈线性增加，
643 并且不受季节变化影响；大气氧化能力潜势指数AOIp夏季有与AOIe相似的变化
644 趋势，但其冬季则出现了相反的情景，表现出AOIp的变化受气象条件影响更大，
645 主要是温度和辐射变化的限制。闭合思路用于大气最重要氧化剂OH自由基储库
646 分子HONO研究，发现北京大气HONO具有重要的非均相来源，由此阐释了广泛
647 应用的MCM机制对冬季AOC低估的重要原因。大气氧化能力潜势指数用于预测
648 我国大气臭氧污染潜势格局，发现AOIp_O₃与J(NO₂)直接相关，全国J(NO₂)的年
649 均值为 $4.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，高值区主要分布在四川、贵州、重庆和湖南等地。与其他大
650 气化学反应氧化性指标对比，本文构建的AOI更具准确性、普适性和实用性，不
651 但可评价已发生的污染过程AOC的变化，亦可预测城市或区域重污染发生的可
652 能性及其变化趋势。本研究在理论和技术上获得了双重突破，为基于AOC调控
653 原理的大气PM_{2.5}和臭氧复合污染的协同控制策略制定提出了一条新的路径。

654

655 **致谢:** 本研究得到国家重点研发计划项目“区域大气氧化能力与空气质量的定量
656 关系及调控原理, 编号: 2017YFC0210000”和国家“大气重污染成因与治理公
657 关项目”课题“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网, 编号: DQGG0101”
658 的资金支持。感谢项目研究过程中中国科学院大气物理研究所香河试验站、325
659 米铁塔维护工作人员和北京大学等诸多合作单位的鼎力支持。

660 **参考文献:**

- 661 安俊琳, 杭一纤, 朱彬, 等. 2010. 南京北郊大气臭氧浓度变化特征 [J]. 生态环
662 境学报, 19(6): 4. An Junlin, Hang Yixian, Zhu Bin, et al. 2010. Observational
663 study of ozone concentrations in northern suburb of Nanjin [J]. Ecology and
664 Environmental Sciences (in Chinese), 19(6): 1383-1386.
- 665 Carlton A G, Pinder R W, Bhawe P V, et al. 2010. To What Extent Can Biogenic SOA
666 be Controlled [J]? Environmental Science & Technology, 44(9): 3376-3380.
667 doi:10.1021/es903506b
- 668 程艳丽, 王雪松, 刘兆荣, 等. 2008. 大气氧化性定量表征方法的建立及其应用
669 [J]. 中国科学 B: 化学, 38(10): 938-946. Cheng Yanli, Wang Xuesong, Liu
670 Zhaorong, et al. 2008. Establishment and application of quantitative
671 characterization method for atmospheric oxidation [J]. Science in China Series B:
672 Chemistry (in Chinese), 38(10): 938-946.
- 673 Cheng Y L, Bai Y H, Li J L, et al. 2007. Modeling of air quality with a modified
674 two-dimensional Eulerian model: A case study in the Pearl River Delta (PRD)
675 region of China [J]. Journal of Environmental Science, 19(5): 572-577,
676 doi:10.1016/S1001-0742(07)60095-3
- 677 Chow K S, Huang X H H, Yu J Z, 2016. Quantification of nitroaromatic compounds
678 in atmospheric fine particulate matter in Hong Kong over 3 years: field
679 measurement evidence for secondary formation derived from biomass burning
680 emissions [J]. Environmental Chemistry, 13(4): 665-673. doi:10.1071/EN15174
- 681 Gao M, Carmichael G R, Wang Y S, et al. 2016. Improving simulations of sulfate
682 aerosols during winter haze over Northern China: the impacts of heterogeneous
683 oxidation by NO₂ [J]. Front. Environ. Sci. Eng., 10, 16.
684 doi:10.1007/s11783-016-0878-2
- 685 葛茂发, 刘泽, 王炜罡. 2009. 二次光化学氧化剂与气溶胶间的非均相过程 [J].

686 地球科学进展, 24(04): 351-362. Ge Maofa, Liu Ze, Wang Weigang. 2009.
687 Heterogeneous Processes between Secondary Photochemical Oxidants and
688 Aerosols [J]. Advances In Earth Science (in Chinese), 24(04): 351-362.

689 Gu M N, Pan Y P, Walters W W, et al. 2022. Vehicular Emissions Enhanced Ammonia
690 Concentrations in Winter Mornings: Insights from Diurnal Nitrogen Isotopic
691 Signatures [J]. Environ. Sci. Technol., 56: 1578–1585.

692 He H, Wang Y S, Ma Q X, et al. 2014, Mineral dust and NO_x promote the conversion
693 of SO₂ to sulfate in heavy pollution days [J]. Scientific Reports, 4: 4172.
694 doi:10.1038/srep04172

695 Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K D, et al. 2009. Amplified Trace Gas Removal in the
696 Troposphere [J]. Science, 324(5935): 1702-1704. doi:10.1126/science.1164566

697 Kelly N A, Gunst R F, 1990. Response of ozone to changes in hydrocarbon and
698 nitrogen-oxide concentrations in outdoor smog chambers filled with Los Angeles
699 air [J]. Atmos. Environ., Part A, 24 (12): 2991-3005

700 Kylling A, Webb A R, Bais A F, et al. 2003. Actinic flux determination from
701 measurements of irradiance [J]. J. Geophys. Res., 108(D16): 4506.
702 doi:10.1029/2002JD003236

703 Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A, 2015. Chemistry of atmospheric Brown carbon
704 [J]. Chem. Rev., 115 (10): 4335-4382.

705 Li J T, An X Q, Cui M, et al. 2021. Simulation study on regional atmospheric
706 oxidation capacity and precursor sensitivity [J]. Atmospheric Environment, 263:
707 118657. doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118657

708 林云萍,赵春生. 2009. 对流层大气氧化性研究进展 [J].地球科学进展, 24(5):
709 488-496. Lin Yunping, Zhao Chunsheng. 2009. The Oxidation in the
710 Troposphere: A Review [J]. Advances In Earth Science (in Chinese), 24(5):
711 488-496.

712 Liu J Y, Liu Z R, Ma Z Q, et al. 2021a. Detailed budget analysis of HONO in Beijing,
713 China: Implication on atmosphere oxidation capacity in polluted megacity [J].
714 Atmospheric Environment, 244: 117957.

715 Liu Z R, Wang Y S, Hu B, et al. 2021b. Elucidating the quantitative characterization
716 of atmospheric oxidation capacity in Beijing, China [J]. Science of the Total
717 Environment, 771: 145306. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145306

718 Lu K, Guo S, Tan Z, et al. 2019. Exploring atmospheric free-radical chemistry in

719 China: the self-cleansing capacity and the formation of secondary air pollution
720 [J]. *Natl Sci Rev*, 6: 579-594. doi:10.1093/nsr/nwy073

721 Madronich S, 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the
722 effects of ground reflections and clouds [J]. *J. Geophys. Res.*, 92(D8):
723 9740–9752, doi:10.1029/JD092iD08p09740

724 Palancar G G, Fernandez R P, Toselli B M, 2005. Photolysis rate coefficients
725 calculations from broadband UV-B irradiance: model-measurement interaction
726 [J]. *Atmospheric Environment*, 39(5): 857-866.
727 doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.033

728 Prinn G R, 2003. The cleansing capacity of the atmosphere [J]. *Annu. Rev. Environ.*
729 *Resour.*, 28: 29–57.

730 Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. 2012. Ozone production in the megacities of Tianjin
731 and Shanghai, China: a comparative study [J]. *Atmospheric Chemistry and*
732 *Physics*, 12: 7531–7542. doi:10.5194/acpd-12-9161-2012

733 Ren R X, Shao K S, Tang S Y, 2001. Measurement of gas-phase OH using liquid
734 phase scrubbing and high performance liquid chromatography [J]. *Environ.*
735 *Chem.* 20 (1): 81–85.

736 Seinfeld J, Pandis S, 2016. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to*
737 *climate* [M], third edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

738 Shao M, Ren X R, Wang H X, et al. 2004. Quantitative relationship between the
739 formation and elimination of hydroxyl radicals and hydrogen peroxide radicals in
740 urban air [J]. *Chin. Sci. Bull.* 49 (17): 1716–1721.

741 Surratt J D, Chan A W H, Eddingsas N C, et al. 2010. Reactive intermediates
742 revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. *Proceedings*
743 *of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15):
744 6640-6645. doi:10.1073/pnas.0911114107

745 Tang X, Li J, Dong Z X, et al. 1989. Photochemical pollution in Lanzhou, China-A
746 case study [J]. *Journal of Environmental Science*, 1(1): 31-37.

747 Toon O B, McKay C P, Ackerman T P, et al. 1989. Rapid calculation of radiative
748 heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering
749 atmospheres [J]. *J. Geophys. Res.*, 94(D13): 16287–16301.
750 doi:10.1029/JD094iD13p16287

751 Trebs I, Bohn B, Ammann C, et al. 2009. Relationship between the NO₂ photolysis
752 frequency and the solar global irradiance [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2: 725–739.

753 Thornton J, Kercher J, Riedel T, et al. 2010. Large atomic chlorine source inferred
754 from mid-continental reactive nitrogen chemistry [J]. *Nature* 464: 271–274.
755 doi:10.1038/nature08905

756 Wang F L, Du W, Lv S J, et al. 2021. Spatial and temporal distributions and sources of
757 anthropogenic NMVOCs in the atmosphere of China: A review [J]. *Adv. Atmos.*
758 *Sci.*, 38(7): 1085-1100. doi:10.1007/s00376-021-0317-6

759 Wang G H, Zhang R Y, Zamora M L, et al. 2016. Persistent Sulfate Formation from
760 London Fog to Chinese Haze [J]. *Proceedings of the National Academy of*
761 *Sciences of the United States of America*, 48 (113):13630-13635.

762 Wang H C, Lu K D, Chen X R, et al. 2018. Fast particulate nitrate formation via
763 N₂O₅ uptake aloft in winter in Beijing [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18,
764 10483-10495. doi:10.5194/acp-18-10483-2018

765 Wang T, Ding A J, Gao J, et al. 2006. Strong ozone production in urban plumes from
766 Beijing, China [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(21): 320-337.

767 Wang W J, Yuan B, Peng, Y W, et al.. 2022. Direct observations indicate
768 photodegradable oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) as larger
769 contributors to radicals and ozone production in the atmosphere [J]. *Atmos.*
770 *Chem. Phys.*, 22, 4117-4128. doi:10.5194/acp-22-4117-2022

771 Wang Y H, Riva M, Xie H B, et al. 2020. Formation of highly oxygenated organic
772 molecules from chlorine-atom-initiated oxidation of alpha-pinene [J]. *Atmos.*
773 *Chem. Phys.*, 20: 5145-5155.

774 王跃思, 姚利, 王莉莉, 等. 2014. 2013 年元月我国中东部地区强霾污染成因分析
775 [J]. *中国科学: 地球科学*, 44: 15–26. Wang Yuesi, Yao Li, Wang Lili, et al. 2014.
776 Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode
777 over central and eastern China [J]. *Science China: Earth Sciences (in Chinese)*,
778 57: 14–25. doi:10.1007/s11430-013-4773-4

779 Wu C H, Wang C M, Wang S H, et al. 2020. Measurement report: Important
780 contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile
781 organic compounds in urban air [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 14769-14785.
782 doi:10.5194/acp-20-14769-2020

783 吴彤, 刘慧, 胡波, 等. 2022. 2015-2020 年中国紫外辐射重构数据集 [J]. *中国科*
784 *学数据: 中英文网络版*, 7(4): 12. Wu Tong, Liu Hui. Hu Bo, et al. 2022. A
785 dataset of ultraviolet radiation reconstruction in China during 2015–2020 [J].

786 Science Data Bank (in Chinese), 2022-07-18.

787 Xue M, Ma J Z, Tang G Q, et al. 2021. RO_x budgets and O₃ formation during
788 summertime at Xianghe Suburban Site in the North China Plain [J]. *Adv. Atmos.*
789 *Sci.*, 38(7): 1209-1222. doi:10.1007/s00376-021-0327-4

790 Yan Y H, Wang S S, Zhu J, et al. 2021. Vertically increased NO₃ radical in the
791 nocturnal boundary layer [J]. *Science of the Total Environment*, 763: 142969.

792 Yang Y, Wang Y H, Huang W, et al. 2021. Parameterized atmospheric oxidation
793 capacity and speciated OH reactivity over a suburban site in the North China
794 Plain: A comparative study between summer and winter [J]. *Science of The Total*
795 *Environment*, 773(15): 145264.

796 Ye C, Chen H, Hoffmann E H, et al. 2021. Particle-phase photoreactions of HULIS
797 and TMs establish a strong source of H₂O₂ and particulate sulfate in the winter
798 North China Plain [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 55 (12): 7818-7830.

799 Zhang R Y, Wang G H, Guo S, et al. 2015. Formation of Urban Fine Particulate
800 Matter [J]. *Chemical Review*, 115(10): 3803-3855. doi:
801 10.1021/acs.chemrev.5b00067

802 Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y, 1998. The Study of Urban Photochemical Smog
803 Pollution in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*,
804 34(2): 392-400. doi:10.13209/j.0479-8023.1998.116

805 Zhao D D, Xin J Y, Gong C S, et al. 2021. The impact threshold of the aerosol
806 radiation forcing on the boundary layer structure in the pollution region [J].
807 *Atmospheric Chemistry and Physics*., 21: 5739-5753.
808 doi:10.5194/acp-21-5739-2021

809 Zhao S M, Hu B, Du C J, et al. 2021. Photolysis rate in the Beijing-Tianjin-Hebei
810 region: Reconstruction and long-term trend [J]. *Atmospheric Research*, 256:
811 105568. doi:10.1016/j.atmosres.2021.105568.

812 Zheng J, Zhong L, Wang T, et al. 2010. Ground-level ozone in the Pearl River Delta
813 region: Analysis of data from a recently established regional air quality
814 monitoring network [J]. *Atmospheric Environment*, 44(6): 814-823.
815 doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.032

816