

解析北京郊区一次典型臭氧污染的物理化学过程

贾龙^{1,2*} 于姗杉^{1,2} 徐永福^{1,2}

1.中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2.中国科学院大学地球与行星科学学院大气化学与环境科学系, 北京 101408

摘要: 臭氧污染是我国当前面临的重要大气环境问题, 其不仅取决于大气化学反应过程, 而且会受大气物理过程和各气象要素的影响, 因此需要从化学和物理两个方向来研究近地面臭氧污染问题。本研究结合外场观测和欧拉光化学模式, 解析了 2022 年秋季北京怀柔城区的一次光化学污染周期内的物理和化学过程。给出了温度、湿度和风速等气象因子, 以及臭氧及其前体物挥发性有机物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x , $x=1, 2$) 在此期间的日变化特征。通过源解析得到 VOCs 主要来源为交通排放 (46%)、植物源 (25%)、溶剂挥发 (23%) 和燃烧源 (9%)。通过欧拉光化学模式确定了区域传输和本地 VOCs 对臭氧的贡献, 结果显示强北风天气条件下, 怀柔区臭氧以外来水平输送为主 (贡献超过 70%); 当以弱的南风或东南风为主时, 天气处于稳定状态, 臭氧主要来自 VOCs 和 NO_x 的二次转化。根据 VOCs 的臭氧潜势, 在所有 VOCs 中对臭氧贡献最大的物质为烯烃, 其贡献为 67%, 其次为芳香烃 (16%)。通过敏感度分析, 发现臭氧生成对物理因子中的光强、温度和边界层高度最敏感; 在臭氧前体物中, 活性较强的烯烃类物质的敏感度最高, 烷烃最低。基于本地 VOCs 特征的 EKMA 曲线, 提出了控制臭氧污染的减排策略。

关键词: 臭氧 挥发性有机物 源解析 敏感性分析 怀柔

文章编号: 2023309A

doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2311.23309

收稿日期: 2023-5-4; 网络预出版日期:

作者简介 贾龙, 男, 1980 年生, 副研究员, 主要从事臭氧和二次有机气溶胶的形成机制研究。

*Email: jialong@mail.iap.ac.cn

Physicochemical processes of typical ozone pollution in a suburb of Beijing

JIA Long^{1,2*} YU Shanshan^{1,2} XU Yongfu^{1,2}

1 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2 Department of Atmospheric Chemistry and Environmental Sciences, College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

Abstract: Ozone pollution is a significant environmental problem for some cities in China at present. The ozone formation depends on the chemical reactions affected by the atmospheric physical process and various meteorological conditions, so it is necessary to study near-ground ozone pollution from both chemical and physical aspects. This study analyzed the physicochemical processes of photochemical pollution in Huairou, an urban city in Beijing, in autumn 2022, by combining field observations and the Eulerian photochemical box model simulations. The daily variation characteristics of meteorological factors, such as temperature, relative humidity, and wind speed, and the concentrations of ozone and its precursors, volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x , $x=1, 2$), are determined. The results of source analysis show that the primary sources of VOCs were traffic emissions (46%), plant sources (25%), solvent evaporation (23%) and combustion process (9%). The contribution of ozone from regional transport and reactions of local VOCs was obtained based on the Euler photochemical box model. The results show that ozone was mainly from horizontal transport ($> 74\%$) during the strong north wind prevailing period. During weak south or southeast winds, O_3 was formed primarily by VOCs and NO_x photochemical reactions. According to the ozone formation potential of VOCs, alkenes contribute the most to ozone formation, accounting for 67%, followed by aromatics (16%). Sensitivity analysis shows that ozone formation is most sensitive to physical factors, such as light intensity, temperature and boundary layer height; meanwhile, reactive alkenes are the most sensitive among VOCs. Finally, O_3 pollution control strategies are suggested based on the EKMA curves.

Keywords: Ozone; Volatile organic compounds; Source analysis; Sensitivity analysis; Huairou

* Corresponding author, Email: jialong@mail.iap.ac.cn

1、 引言

近年来随着我国对霾的有效治理，大气中细颗粒物浓度逐年下降，然而臭氧（O₃）浓度反而有逐年升高的趋势，在一些地区臭氧已经成为首要污染物（Zhang et al., 2014; Lu et al., 2018; Li et al., 2019; Wang et al., 2020a）。臭氧是一种强氧化剂，它可以与含有不饱和双键的烯烃类物质发生氧化反应（Berndt et al., 2018; Jia and Xu, 2018; Guo et al., 2022），从而引发更多的化学反应，因此臭氧是一种较强的化学活性物质。人类大部分活动集中在大气边界层内，臭氧即使在几十个 ppb 的低浓度时就能够损伤塑料和橡胶、危害人体和动物健康、延缓树木的生长、伤害农作物等（Emberson et al., 2018; Wilson et al., 2019; Xu et al., 2020），因此边界层内臭氧直接与人类活动密切相关（贾龙等, 2006）。

近地面臭氧主要由挥发性有机物（VOCs）和氮氧化物（NO_x, x=1, 2）经过复杂的光化学反应生成，因此，VOCs 和 NO_x 是近地面臭氧的主要前体物（Feng et al., 2016; Li et al., 2017; Tan et al., 2018; Wang et al., 2019）。大气中 VOCs 来源非常广泛，全球尺度上，植物生化过程排放的异戊二烯和单萜烯等是主要 VOCs（Carlton et al., 2009; Sindelarova et al., 2014; Riva et al., 2016）。在一些人类活动密集的城市和工业区，烷烃、芳香烃和烯烃是主要的 VOCs 物种（Sun et al., 2016; Sheng et al., 2018; Wu and Xie, 2018; Song et al., 2019; 姚诗音等, 2021; Li et al., 2022a）。大气中 NO_x 来源相对简单，主要来自高温燃烧过程，部分来自土壤和农业，少量来自闪电等自然过程，因此人类活动是 NO_x 的主要来源（Amoatey et al., 2019; Wang et al., 2021; Michalski et al., 2022）。由于臭氧浓度与 VOCs 和 NO_x 呈非线性关系，以及边界层内臭氧还受区域水平传输、边界层日变化、垂直扩散和传输、太阳辐射变化和干沉降等物理过程影响（Lefohn et al., 2011; Wang et al., 2020b; Yang et al., 2022; Zhan and Xie, 2022; Chou et al., 2023），因而解决臭氧污染问题，需要在测量 VOCs 和 NO_x 的基础上，通过数值模式确定臭氧的主要前体物，并结合源解析确定消减臭氧的最佳策略。

北京地区臭氧等污染物一般随气象条件呈现周期性变化，一般每个周期持续约 5 到 10 天（Guo et al., 2014; Guan et al., 2023）。每个周期以 4~6 级的北风或西北风开始，由于西北部为山区，人口密度低，工业少，因此来自北部的气团比较清洁，其可以驱散灰霾和臭氧等污染物。随后北风减弱，并转为风力较弱的东南风。受西北部山区的阻挡，南风或东南风都不利于本地污染物的扩散，另外还会带来南部或东部工业地区的污染物。臭氧和细颗粒物等主要污染物会逐日累积，并持续 3 到 7 天，直至新一轮北方清洁气团的到来。可见，通过解析典型臭氧污染周期内的物理和化学过程，将有助于对大气光化学污染的认识。

怀柔区位于北京城区东北部，其南部为平原地带，紧靠北京城市地区，北部为植被茂盛的山区。因此外部输送和本地光化学过程均可能对臭氧有重要贡献。但目前对于北京地区臭氧的研究还主要集中在中心城区或相对清洁的背景地区。而对于怀柔这样交叉地带的臭氧污染还鲜有研究。本研究的目的是通过短期的加强观测，确定怀柔城区主要 VOCs 物质及其臭氧生成潜势，并结合源解析方法和数值模式确定怀柔区臭氧的主要来源，从而为控制该地区臭氧污染提供减排依据，同时也为其它地区的臭氧研究和控制对策提供参考。

2、 观测和分析方法

2.1 观测地点

为使观测数据具有代表性，将 VOCs 观测地点设在靠近国控环境观测站的怀柔区青春路公园西南门内侧的平坦空地上，该点距离国控站水平距离 100m，垂直高度与国控站点接近。（图 1），该观测点处于典型的城镇区域，其西北侧毗邻北斜街，再向西约 100 m 是 S308 省道。东侧是青春公园，东北侧为怀柔工业区。南北两侧为居民区、教育区和商业区的混合区。观测点汇聚了不同排放源，其观测结果具有很好的代表性。观测时段为 2022 年 9 月 20 日至 10 月 4 日，其中受仪器维护和阴雨天气影响，VOCs 观测时段为 9 月 21 日~9 月 30 日。

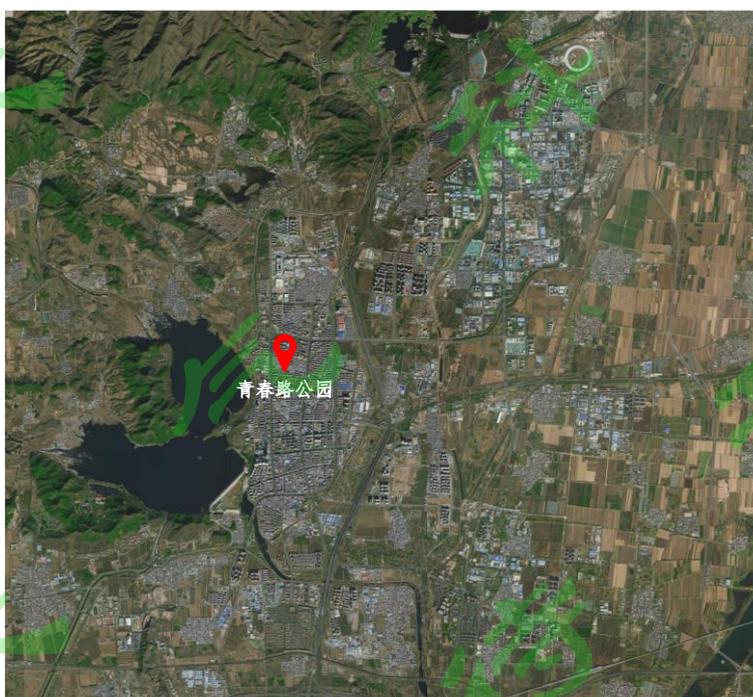


图 1 观测点地理位置及周围环境（怀柔区青春路公园国控站附近）

Figure 1 Location and surrounding environment of the observation site (near the China national environmental monitoring site in Youth Park in Huairou)

2.2 监测设备和分析方法

VOCs 在线测量设备为车载型质子转移反应-质谱仪 (PTR-MS, MP-510, 中国科学院合肥物质科学研究院), 其可以在线测量芳香烃、烯烃和其他含氧类 VOCs, 时间分辨率约为 1 min, 最低检出限为 0.1 ppb。由于 PTR-MS 对烷烃响应很低, 因此还通过吸附管或苏玛罐采集 VOCs 样品, 通过气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, GC 7890A, MS 5975, 安捷伦) 进行离线分析。吸附管采样流速为 0.4 mL/min, 采样持续 2 h; 苏玛罐采样流速为 16.7 mL/min, 采样持续 1 h。离线 VOCs 样品主要在白天 (7: 00~17: 00) 采集, 采样完成后当天带回实验室, 通过热脱附仪 (TD, DANI MASTER) 二次富集后送入 GC-MS 分析, 最低检出限达到 0.01 ppb。采用美国 LINDE 公司配置的臭氧前体物 PAMS 标气 (Linde, 57 种 VOCs 组分, 1.01 ppm) 对测量仪器进行校准。温度 (T)、湿度 (RH)、风速、NO₂ 和 O₃ 数据来自国控站。

2.3 VOCs 源解析和 O₃ 生成潜势的计算方法

采用正定矩阵因子分解模型 (PMF 5.0 EPA) 对 VOCs 进行来源解析。该模型假设监测的污染物浓度是不同污染源排放的各组分的线性加合, 运用最小二乘法估算各污染源的组成及其贡献率 (Norris et al., 2014)。基本方程如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式中, x_{ij} 为第 i 个样品中所测的第 j 种物质浓度; g_{ik} 为第 k 个源对第 i 个样品的浓度贡献; f_{kj} 为第 j 种物质在第 k 个源所占的分数; e_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种物质测量浓度的残差; p 为源的数目。通过比对不同的 PMF 源谱, 确定 VOCs 的来源及源贡献率。

臭氧生成潜势 (OFP) 用于评估 VOCs 产生 O₃ 的能力, 即在假设不考虑其他物种的影响下, 观测的 VOCs 对 O₃ 形成产生的最大影响。OFP 通过下式计算:

$$OFP_i = C_i \times MIR_i \quad (2)$$

式中, C_i 为 VOC 组分 i 的浓度 ($\mu\text{g m}^{-3}$), MIR_i 为组分 i 的最大增量反应活性 (Carter, 2010)。

2.4 欧拉大气光化学模式

为了阐明 O₃ 生成与各气象因子和排放源间的关系, 采用基于实际观测约束的欧拉光化学盒子模式模拟了观测期间的物理和化学过程, 该模式包括了源排放、水平输送、垂直扩散、边界层日变化、温度和光照日变化、化学反应等物理化学过程。气相化学反应机制采用碳键机理 (CB6r4)。该模式不仅可以模拟臭氧的生成, 还可以用于解析各个因子对臭氧的贡献, 并分析

各个因子对臭氧生成的敏感性。模式中某一个物种浓度 c_i 演变控制方程可用以下方程表示 (Seinfeld and Pandis 2016):

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{E_i}{H} + \frac{C_{top\ i}}{H} \frac{dH}{dt} - \frac{C_i}{H} \frac{dH}{dt} - \frac{v_i}{H} C_i + \frac{u}{\Delta x} (C_{i0} - C_i) + \sum_j r_{i,j} \quad (3)$$

方程(3)右边1-6项分别代表了源排放、混合层顶夹卷进入、稀释、干沉降、水平输送和化学反应。 E_i 为物质 i 的排放速率, H 为混合层高度, $C_{top\ i}$ 为混合层顶 i 的浓度, v_i 为 i 的沉降速率, u 为水平风速, Δx 为盒子模型的水平尺度, C_{i0} 为进入盒子时物质 i 的初始浓度; $r_{i,j}$ 为第 j 个化学反应中物质 i 的变化速率。

模式中温度、湿度、风速和风向等气象资料来自气象局公布的观测数据; Δx 设定为40 km;边界层厚度是影响臭氧浓度的关键参数,其随温度呈日变化规律,边界层厚度基于北京地区观测值,最低300 m,最高1000 m (Tang et al., 2016);由于CB6r4属于简化机理,因此需要将观测到的VOCs,按照碳键机理的物质类别进行相应的分配。 C_{i0} 根据模拟开始时测量的浓度确定;VOCs和 NO_x 等前体物的源排放数据 E_i 基于观测数据构建,其方法是选择气象条件较为稳定的时段(9月27日,晴,微风),通过调整 E_i 使得模拟的 C_i 值与观测值最为接近,从而确定为最终 E_i ,为了简化计算, E_i 采样日平均值。其中,与PTR-MS相比,GC-MS的优势是可以测量包括烷烃在内的所有臭氧前体物(PAMS)物种,但受制于采样条件,观测期间只采集了白天的样品,而PTR-MS可24小时测量芳香烃和烯烃。为了使得结果更具有代表性,在光化学模式中结合了两种测量方法的结果,即,烷烃基于GC-MS测量结果,而芳香烃和烯烃则基于PTR-MS的测量结果;最后,通过化学编译器CRC (Jia and Xu, 2021)将上述物理和化学反应转为模式代码,最终通过Matlab进行模拟。为了分析 O_3 生成的控制区,以气象条件稳定的9月27日VOCs和 NO_x 排放为基准(VOCs和 NO_x 排放系数为1),通过欧拉光化学模式模拟VOCs和 NO_x 在不同排放系数时的臭氧最大值并绘制等值线,即EKMA曲线。

3、 结果与讨论

3.1 臭氧及前体物污染特征分析

3.1.1 气象数据分析

VOCs观测期间,怀柔城区均为晴朗天气。9月22日中午12时至23日下午4时受西北干冷空气影响,主导风向由微弱偏南风转为强西北风,瞬时最大风速接近8级,夜间最低气温由22日的16.8℃降低至8.9℃,最大相对湿度也从前一日的81%降至50%。从23日傍晚开始西

北风转弱，并逐渐转为暖湿的偏南风，平均风速为 1~3 级，天气处于相对稳定状态。最低和最高气温也逐渐升高，到 10 月 1 日最低气温升高为 19.5°C，最大相对湿度也升高至 94%。10 月 1 日至 3 日期间阴天为主，3 日夜间有小雨。受偏南风影响的天气一直持续到 10 月 3 日，主导风向才变为风力较强的偏北风，至此经历一个完整的污染周期（图 2）。

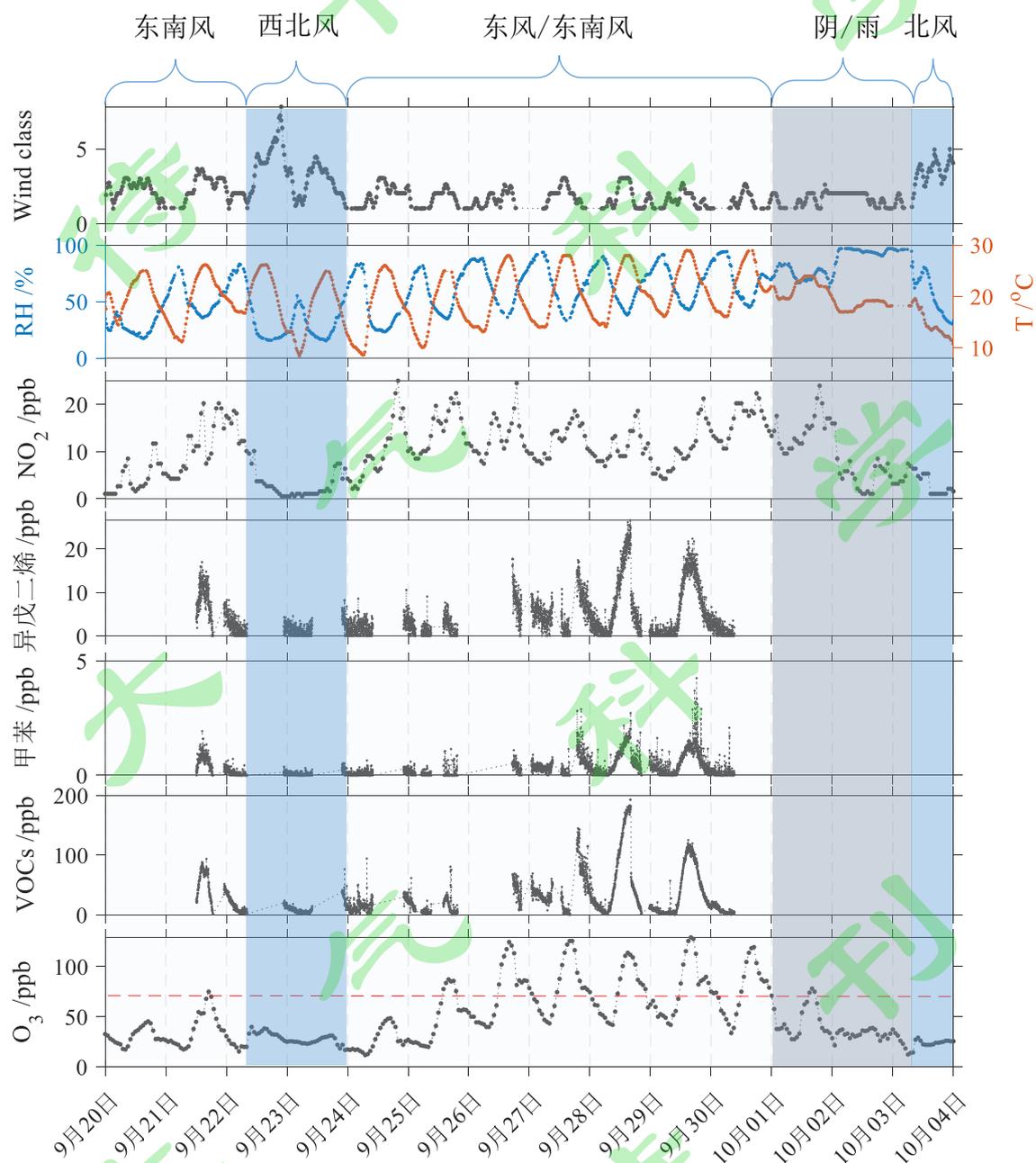


图 2 观测期间风速、温度、湿度，以及 VOCs（芳香烃与烯烃）、NO₂ 和 O₃ 日变化

Figure 2 Diurnal variations of wind speed, temperature, relative humidity, and the concentrations of VOCs (aromatics and alkenes), NO₂ and O₃

3.1.2 臭氧污染特征分析

观测期间怀柔区臭氧超标 ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的天数为 6 天, 主要超标时间段为中午 12 时至晚上 10 时, 超标日均为低风速的晴朗天气。这种天气里, 光照充分且臭氧和其前体物不易水平扩散, 从而有利于臭氧的生成。由图 2 可以看出, 气象条件对臭氧的日变化有重要影响。在大风天气里, 冷空气的入侵会破坏边界层的结构, 同时清洁的气团会减少 VOCs 和 NO_x , 从而导致臭氧的日变化特征被削弱。以 9 月 22 日至 24 日强北风天气为例, 臭氧的白天最大浓度仅为 31 ppb, 与夜间最低浓度相差仅为 8 ppb。

在风力较弱的晴朗天气里, 臭氧浓度的日变化主要取决于太阳辐射、边界层高度变化和大气化学反应。以 9 月 27 日为例, 由于夜间光化学过程终止, 因此臭氧以消耗为主, 主要消耗过程包括臭氧与 NO_x 和烯烃类物质的反应, 以及臭氧的干清除过程。这种逐渐减少的趋势一直持续到第二天日出, 太阳光会引发新的光化学反应, 从而开始新一轮臭氧累积。太阳辐射同时导致地表气温回升, 从而引起边界层高度的抬升。边界层厚度抬升会稀释臭氧及其前体物。这种物理和化学过程的耦合结果是臭氧在下午 4 时达到峰值浓度 (126 ppb)。此后由于太阳辐射逐渐减少, 边界层高度不再抬升, 臭氧浓度也开始降低。10 月 1 日至 2 日, 以阴天为主, 以 1~2 级的弱南风为主, 受云层的遮挡, 紫外辐射会被削弱近 50% (Wang et al., 2014a)。因此臭氧峰值浓度比前一日晴朗条件下减少了 37%。2 日至 4 日开始受强西北风影响, 臭氧浓度降低到 27 ppb。

3.1.3 臭氧前体物 NO_x 和 VOCs 特征分析

气象条件是影响臭氧生成的外在因素, 其内在因素是 VOCs 和 NO_x 间的化学过程。由于观测期间臭氧浓度始终处于较高浓度水平, 导致 NO 被臭氧快速氧化为 NO_2 , NO 浓度最高不到 5 ppb, 因此这里以 NO_2 为例讨论 NO_x 的变化特征。怀柔区 NO_x 主要来源除了交通源以外 (Wu et al., 2022), 还包括供热的燃气锅炉 (于宝堂和杨前斌, 2021)、居民散煤燃烧 (吴华成等, 2022)、非道路施工的燃油机械 (Li et al, 2023)。由于观测时段为非供暖期, 因此来自燃气锅炉和散煤燃烧的贡献可忽略。观测期间 NO_2 的日变化情况见图 2。 NO_2 在强西北风时最低不到 1 ppb, 而在其他天气里, NO_2 的日变化特征主要表现为早晚双峰特征, 早峰一般出现在上午 10 点, 晚峰出现在傍晚 19 点, 该特征与城市交通的早高峰和晚高峰重合, 说明 NO_2 主要来自本地的交通源。

由于芳香烃和烯烃具有很大的臭氧生成潜势，因此重点分析了芳香烃和烯烃总浓度的日变化特征。由于 PTR-MS 时间分辨率可以达到分钟级别，可以很好的抓 VOCs 的实时浓度信息，而 GC-MS 时间分辨率低，只能获取一段时间内的平均浓度。将测量数据按 10 小时平均以后，发现两种测量方法获取的均值具有可比性。以 9 月 29 日结果为例，通过 GC-MS 测量的甲苯白天 10 小时均值比 PTR-MS 对应均值大了 50%；通过 GC-MS 测量的异戊二烯均值比 PTR-MS 小了 6%。可以看出与甲苯相比，两种方法对异戊二烯的测量结果偏差更小一些，这可能由于 29 日温度较高且光照强烈，使得植物排放的异戊二烯浓度较高，从而减少了其他气象条件（如风速等）对测量结果的扰动，从而使得两种方法对异戊二烯的测量结果更加接近。图 2 显示了 PTR-MS 测量的主要芳香烃与烯烃总浓度日变化情况，发现两类烃类最高浓度达 193 ppb，平均浓度 31 ppb。本研究芳香烃和烯烃平均浓度与京津冀和杭州等地处于相同浓度水平（李佳荫等 2022）。可以看出总芳香烃和烯烃具有显著的日变化特征，这是由于主要 VOCs 源（如溶剂挥发、植物排放）的排放强度与温度相关，同时交通源也主要集中在白天。在所有测量的芳香烃中，来自人为源的甲苯浓度最高，而在所有烯烃中，来自植物排放的异戊二烯浓度最高，因此分别选取甲苯和异戊二烯作为代表，分析观测期间 PTR-MS 测得的典型活性 VOCs 的变化特征。

异戊二烯具有显著的日变化特征，观测期间异戊二烯的平均浓度为 4.4 ppb，最高浓度可达 25 ppb。以 9 月 29 日为例，夜间浓度最低约为 0.1 ppb，上午 10 时开始，异戊二烯浓度开始升高，到下午 16 时达到最高，此后随着气温的回落而开始下降。与其他烯烃不同，异戊二烯主要来自植物排放，植物释放异戊二烯的速率主要取决于光照和温度，这与我们的观测一致。此外，观测还发现异戊二烯的峰值浓度与最低气温有呈正相关性，当最低气温由 8.9°C 升高到 19.5°C 时，异戊二烯的最大浓度由 7 ppb 提升至 25 ppb。提高温度有利于植物生化反应，最新文献报道也支持这一结论（Seco et al., 2022）。怀柔区植被面积较其他城市地区大，这导致异戊二烯具有很大的排放强度，这与基于 MEGAN (Model of Emission of Gases and Aerosols from Nature) 计算得到的生物源空间分布一致（赵芸程等, 2019）。

甲苯最低浓度出现在 9 月 23 日强北风时段，平均浓度不到 0.2 ppb。从 9 月 24 日起，怀柔城区处于弱南风或东南风影响下，受北部山区的阻隔不利于物质扩散，因此甲苯从 24 日开始浓度逐渐升高，最高浓度达 4.3 ppb。此外，甲苯浓度也具有较明显的日变化特征，即白天高夜间低。甲苯主要来自交通源和溶剂挥发，一方面受交通源早晚高峰影响，另外，溶剂的挥发速度也随气温的抬升而加快，这也是甲苯浓度日变化的重要原因 (Dai et al., 2010; 乔月珍等, 2012; 陆思华等, 2003; 王文美等, 2021; Yuan et al., 2010)。

图 3 为监测期间 GC-MS 测出的 53 种 VOCs。烯烃 10 种，占 VOCs 总浓度的 43.8%，其中 48.9%的烯烃来自于异戊二烯；烷烃 27 种，占比为 42.3%；芳香烃 15 种，占 13.8%；炔烃 1 种，占 0.1%。烷烃中以丙烷、正丁烷、异戊烷和异丁烷的浓度较高；芳香烃中甲苯、二甲苯和苯的浓度最高。还检测到了一些来自 VOCs 二次转化的含氮有机物，如硝基苯酚等；另外还观测到浓度较高的甲酰胺、二甲胺、乙胺等有机胺类物质，三种胺类物质浓度平均浓度达 7 ppb，日最高浓度可达 40 ppb，此类物质主要来自污水管道挥发（陈黑曾, 2022）。

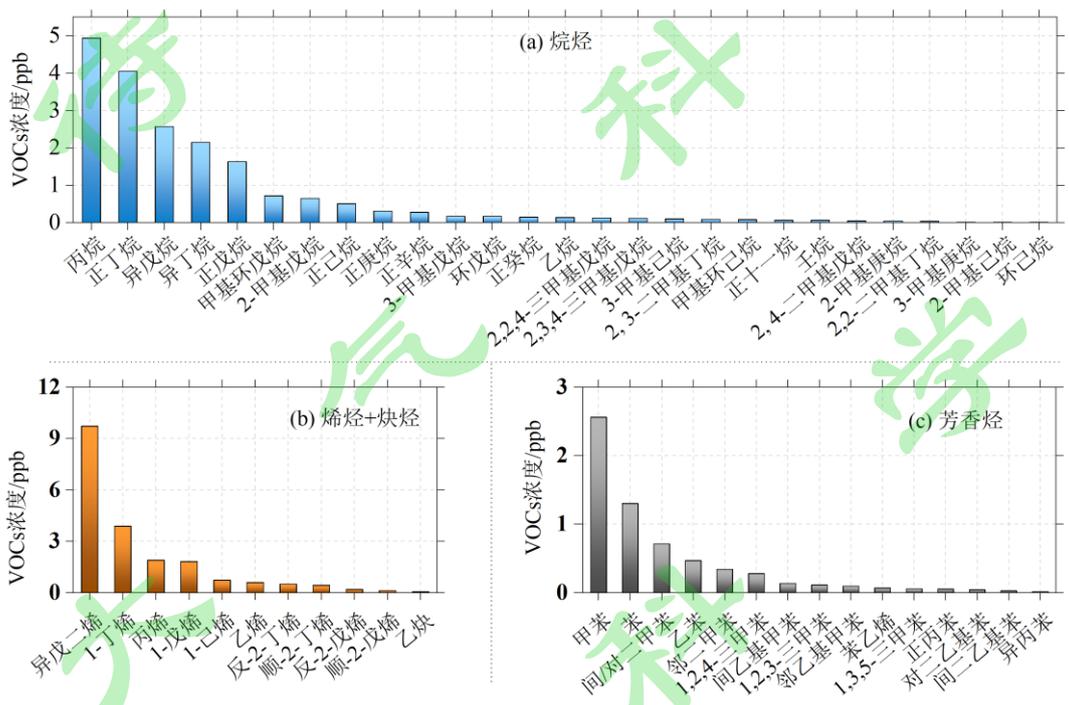


图 3 GC-MS 测量的 VOCs 的种类及白天 7:00 至 17:00 的平均浓度

Figure 3 GC-MS determined VOCs species and daytime average concentrations

3.2 VOCs 来源解析及 O₃生成潜势

在进行 PMF 源解析时，分别试验 3~10 个因子，根据 PMF 定义的目标函数 Q 值评估和约束分析，并结合实际排放源的调研和对解析因子的可解释性，最终确定 4 个因子时源解析结果最佳。图 4 列出了 PMF 解析出的 4 种主要排放因子以及对应的 VOCs。因子 1 中贡献最大的物种为异戊二烯（99.2%），异戊二烯是植物排放的示踪剂（Xu et al., 2015）。因此将因子 1 归为植物排放；因子 2 中，乙烯（69.0%）、顺-2-丁烯（62.7%）和乙炔（42.9%）的贡献较大，其主要来自于燃料燃烧（Liu et al., 2017）。因此，因子 2 归为燃料燃烧；因子 3 中，贡献百分比高于 50%的有：1,2,4-三甲苯（90.2%）、间乙基甲苯（80.7%）、1,3,5-三甲苯（76.5%）、邻乙

基甲苯 (67.7%)、间/对二甲苯 (66.2%)、正丙苯 (65.9%)、邻二甲苯 (59.6%)、1,2,3-三甲苯 (57.5%)、间二乙基苯 (57.0%)、和乙苯 (51.3%)。这些芳香烃是溶剂使用的示踪物, 常用于油漆涂料和板材装饰等 (Wang et al., 2014b; 王文美等, 2021; 肖致美等, 2022)。因此, 因子 3 归为溶剂使用; 因子 4 中, 丙烷 (62.7%)、正丁烷 (61.2%)、异丁烷 (61.5%)、正戊烷 (72.5%)、异戊烷 (65.3%)、环戊烷 (61.0%)、甲基环戊烷 (55.1%)、2,2,4-三甲基戊烷 (69.0%)、正己烷 (51.6%)、环己烷 (66.2%)、正庚烷 (58.7%)、正辛烷 (51.5%)、正癸烷 (58.1%)、1-丁烯 (52.5%)、1-戊烯 (71.2%)、1-己烯 (72.5%)、苯 (54.7%) 和甲苯 (43.1%) 的贡献较为显著。丙烷、正丁烷、异丁烷和正戊烷等 C₃~C₅ 烷烃和环己烷主要来自于机动车排放 (Liu et al., 2008; Cai et al., 2010)。以正癸烷为代表的 C₇~C₁₂ 长链烷烃, 主要来自于重型柴油车排放 (张利慧, 2020)。2,2,4-三甲基戊烷和甲基环戊烷是机动车潜在 VOCs 指示剂 (Song et al., 2020)。丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯是机动车排放源的重要产物 (Watson et al., 2001; Li et al., 2022b; Guan et al., 2023), 此外, 机动车尾气中也含有芳香烃 (Sun et al., 2016)。因此, 因子 4 归为交通源。交通源排放出的 VOCs 占总 VOCs 的 43.0%。观测站点西侧是滨湖北街, 南侧是 S308 省道, 采样点距南侧省道约 100 m, 来往车辆较多, 受交通源影响显著; 植物排放占 24.9%, 植物排放出的异戊二烯主要来自于观测站点东侧紧邻的青春公园, 园内植被茂盛; 溶剂挥发占 23.2%, 观测站点附近是居民活动区, 房屋装修、油漆涂料和汽修均会用到有机溶剂。此外, 园林维护使用的一些设备 (如割草机) 的正常工作也需要用到有机溶剂; 燃料燃烧占比最低, 为 8.9%。



图 4 PMF 解析出的各因子 VOCs 的化学组成特征及不同源的贡献率

Figure 4 The characteristics of VOCs and their corresponding contributions in each factor resolved by PMF

各类 VOCs 源对 O₃ 生成的贡献如图 5 所示，其中 OFP 最大的分别是植物排放（43.9%）、交通源（27.2%）和溶剂挥发（19.0%）。植物排放出的异戊二烯对臭氧生成贡献最大，约占植物源的 95.2%。溶剂挥发和交通源均来自于人类活动，是可以通过减少源的排放来控制。交通源中对臭氧生成贡献最大的为烯烃类和芳香烃物质，如 1-丁烯，1-戊烯和甲苯。溶剂挥发中对 O₃ 生成贡献最大的主要为 1-丁烯，甲苯和间/对二甲苯。

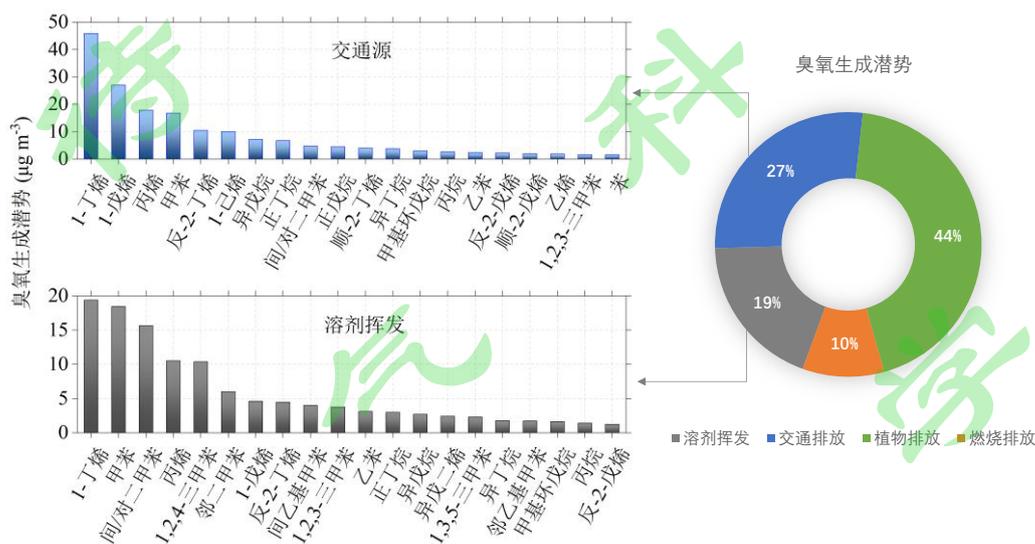


图 5. 各类排放因子对 O₃ 生成的贡献以及交通源和溶剂挥发源中对 O₃ 生成贡献最大的前 20 种 VOCs

Figure 5 The contribution of different sources to O₃ production and the top 20 VOCs that contribute most to O₃ production in transport source and solvent evaporation source

3.3 模拟和分析怀柔区臭氧及其敏感因子

3.3.1 模拟结果评估

采用盒子模式模拟了 9 月 22 日至 10 月 4 日怀柔区臭氧的污染过程，模拟结果显示模型很好地抓住了污染周期内各个物质的主要变化特征，特别是风速、辐射和边界层厚度日变化对臭氧及其前体物日变化的影响。主要模拟物质的峰值浓度也与观测结果接近。这里以 NO₂ 和 O₃ 为例对模型进行了评估。由图 6 可以看出模型对个别天早高峰 NO₂ 存在高估，但在 24 日以后模型很好的抓住了 NO₂ 的日变化特征。22 日到 24 日受大风天气过程的影响（北风），臭氧的主要前体物 VOCs 和 NO_x 浓度处于非常低的浓度水平，导致臭氧的日变化减弱；24 日至

10月1日大气受弱南风控制，随着 VOCs 和 NO_x 的累积，臭氧浓度的单日峰值逐渐升高，并在 26 日以后达到平衡态。模拟臭氧峰值与观测结果平均偏差为 2.7%，最大偏差为 37%，最小偏差 1.3%，说明模型可以很好的反映臭氧生成和演化的物理化学过程。在此基础上，通过模型进一步对怀柔区臭氧污染过程中各个物理过程和主要前体物对臭氧生成的贡献进行分析。

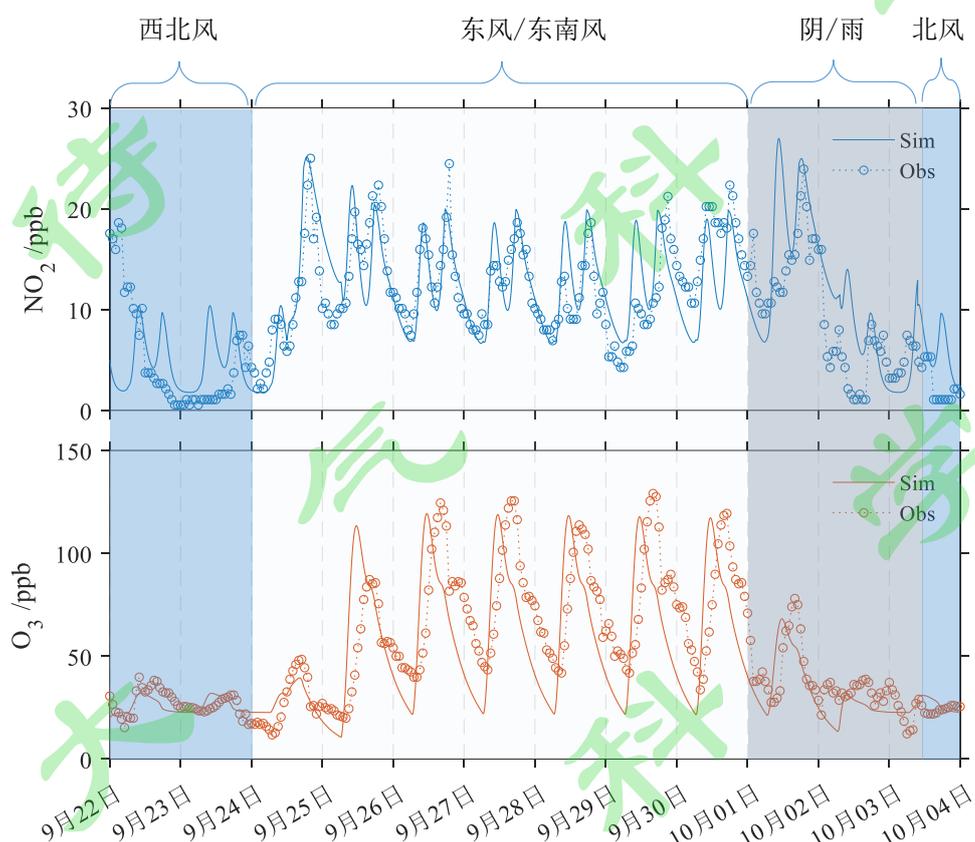


图 6 欧拉光化学模型的模拟对怀柔区臭氧污染过程的模拟结果

Figure 6 The simulation results of the ozone pollution process in Huairou from the Eulerian photochemical box model

3.3.2 臭氧生成控制区分析

图 7 为基于怀柔 VOCs 比例特征得到的臭氧最大值等值线 (EKMA 曲线)，白色短虚线为其脊线，脊线上方为 VOCs 控制区，下方为 NO_x 控制区。红色短虚线为国家臭氧污染一级标准的等值线。9月 26 日至 10 月 1 日期间，怀柔区处于低风速的稳定天气，VOCs 和 NO_x 以本地排放为主，因此选择这段时间的数据分析臭氧生成的限制区间。NO₂ 白天平均浓度为 17 ppb，最小值为 14 ppb，最大值为 29 ppb；主要烷烃、芳香烃和萘烯类 VOCs 平均值为 31 ppb，峰值

可达 211 ppb。VOCs 和 NO_x 的排放基准为图中红色三角所示，由图可以看出虽然单独将 VOCs 或 NO_x 的排放减少一半均可以使臭氧达到国家标准以下。不过由于 VOCs 来源广泛导致其控制难度较大，而 NO_x 则主要来自交通源，因此，控制臭氧污染的最佳策略是通过降低燃油车的比例而减少 NO_x 的排放。由于我国很多城市往往同时面临着臭氧和细颗粒物的双重污染，而大部分 VOCs 同时也是有机颗粒物的重要前体物，因此，长期来看，同时降低 VOCs 和 NO_x 不仅可以使得臭氧达标，而且可以实现对细颗粒物的协同减排。

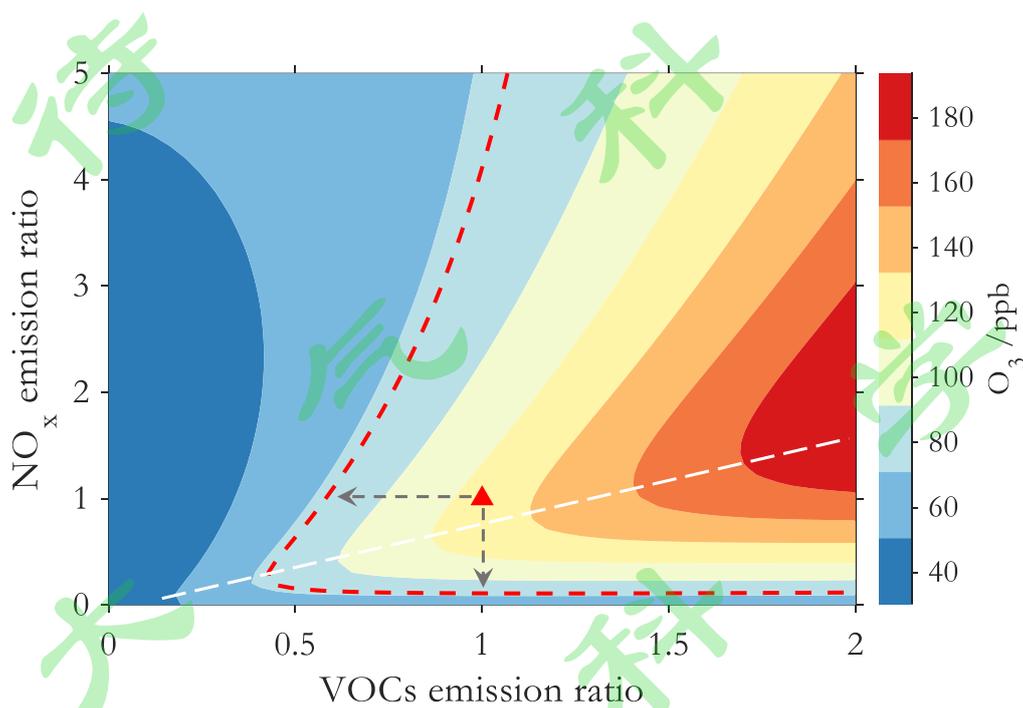


图 7 不同排放情景下的臭氧最大值等值线（红色虚线为国家臭氧污染一级标准等值线；白色虚线为脊线；红色三角符号为 9 月 27 日观测点的排放基准）

Figure 7 Maximum ozone formation isopleths under different VOCs and NO_x emission ratios (The red dash line is the nation's primary standard of O₃ pollution; the white dash line is the ridge line; The red triangle symbol is the VOCs and NO_x emission ratio basepoint for the September 7)

3.3.3 各排放源及物理过程对臭氧的贡献

观测资料和模拟结果显示（图 2 和图 6），在 9 月 22 日到 24 日受大风天气影响的条件下，夜间臭氧最高浓度为 22 ppb，几乎全部来自水平输送；白天臭氧最大浓度为 31 ppb，仅比夜间增加了 9 ppb。24-25 日为由清洁向污染天气转变的过渡期。9 月 26 日至 10 月 1 日期间，各污染物浓度处于稳定状态，因此选择这段时间重点分析各个因子对臭氧的贡献情况。由于臭

氧与其前体物呈非线性关系，因此通过选择关闭单个物理过程或排放源来确定各因子对臭氧的贡献率（图 8）。结果显示对臭氧贡献最大的物质为植物源排放的异戊二烯以及其他源排放的烯烃类物质，其贡献总和接近 67%，其中其他人为源烯烃贡献了 34%。来自人为源的芳香烃（苯、甲苯等单链芳香烃、二甲苯等多链芳香烃和甲酚）贡献了 16%，其中最大贡献来自二甲苯（7%）。烷烃和其他含氧类物质虽然具有较高的浓度，但由于它们的反应活性不高，其对臭氧的总贡献仅为 2.6%。日间生成的臭氧会有一部分存留在边界层顶的残留层中，这些臭氧会通过垂直扩散进入混合层（Zhang et al., 2015），其对次日臭氧的贡献为 6.8%。由于这段时间水平风速很低，因此外地水平输送的臭氧只贡献了 5%。以上数据说明 9 月 27 日至 10 月 1 日期间主要臭氧来自本地源贡献，其中烯烃是臭氧的主要前体物。

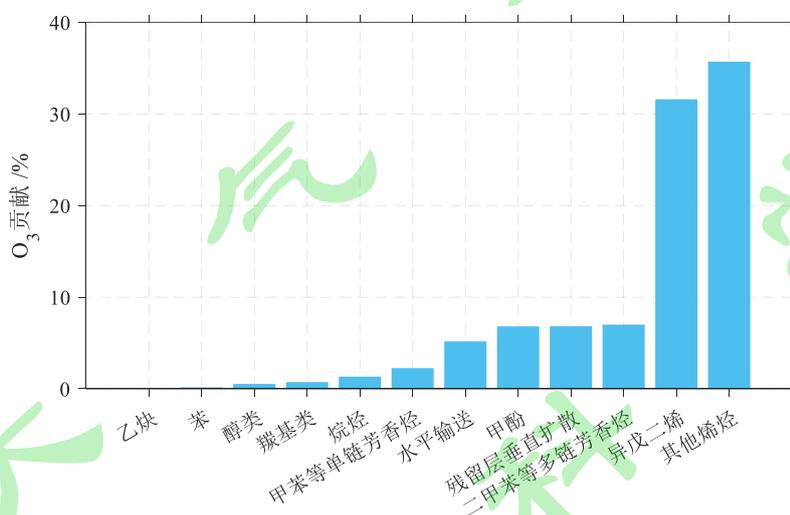


图 8 基于欧拉光化学模型确定的各主要因子对臭氧的贡献率

Figure 8 Contributions of different factors to O₃ formation based on the Eulerian photochemical box model

3.3.4 臭氧生成敏感度分析

为了分析各物理因子和臭氧前体物对臭氧生成的影响，采用去耦合法分析了各因子的臭氧生成敏感度 (S_i) (Dunker 1984)，公式如下：

$$S_i = \left(\frac{d \ln [O_3]}{d i} \right) \cong \frac{[O_3]_{(i+\delta i)} - [O_3]_{(i-\delta i)}}{2\delta [O_3]_{(i)}} \quad (4)$$

式中， i 为各变量因子， $[O_3]_{(i)}$ 为因子 i 未改变时的臭氧峰值， $[O_3]_{(i+\delta i)}$ 为因子 i 变为 $(1+\delta)$ 倍时的臭氧峰值， $[O_3]_{(i-\delta i)}$ 为因子 i 变为 $(1-\delta)$ 倍时的臭氧峰值， $\delta=0.05$ 。为了更直观地比较各个因子对臭氧灵敏度的贡献大小，对灵敏度 S_i 做归一化处理，得到相对敏感度，即，

$$S_{ri} = \frac{S_i}{\sum S_i} \quad (5)$$

具体方法为在欧拉光化学模式中，只改变某一因子的值（其他因子保持不变），记录该因子由 $1.05i$ 变为 $0.95i$ 时，模拟进入平衡态时 O_3 峰值的改变量，本研究分析了 9 月 27 日的臭氧敏感度。

图 9 为各物理因子和臭氧前体物对峰值时刻臭氧生成的敏感度贡献情况。在各因子中，温度对臭氧生成最为敏感，主要原因是提高温度可以加快化学反应的速率（Pu et al., 2017），同时有利于植物源排放和溶剂挥发（Calfapietra et al., 2009; Guan et al., 2023），这些都有利臭氧生成。而相对湿度对臭氧的生成不敏感，这也是 10 月 2 日至 3 日期间湿度接近 100% 时仍然有较高的臭氧生成。光照增强对臭氧的生成的贡献最大（37%），这也是夏秋季臭氧浓度较冬季高的原因之一。边界层厚度抬高会稀释各物质的浓度，从而导致臭氧浓度减少，因此边界层厚度对臭氧生成的敏感度为负值。垂直扩散（5.9%）和水平输送（4.4%）对臭氧的敏感度接近，说明在风速较小的静稳天气里，臭氧的生成主要来自本地源。对臭氧生成最敏感的前体物主要为异戊二烯和其他烯烃，其敏感度均接近 30%。其次为以甲苯和二甲苯为代表的芳香烃，其中甲苯等单链芳香烃的相对敏感度为 2.2%，二甲苯等多链芳香烃的敏感度为 6.9%，甲酚的敏感度为 5.4%。与其他因子不同， NO_x 对臭氧的敏感度为负值，这说明在 NO_x 减少幅度小于 10% 时， O_3 生成仍然处于 VOCs 控制区，在此区域减少 NO_x 反而会导致臭氧增长，此外臭氧本身也会与 NO_x 反应。这也说明在怀柔区 9 月 25 日以后这种情景中，小幅增加氮氧化物排放反而会抑制臭氧生成。

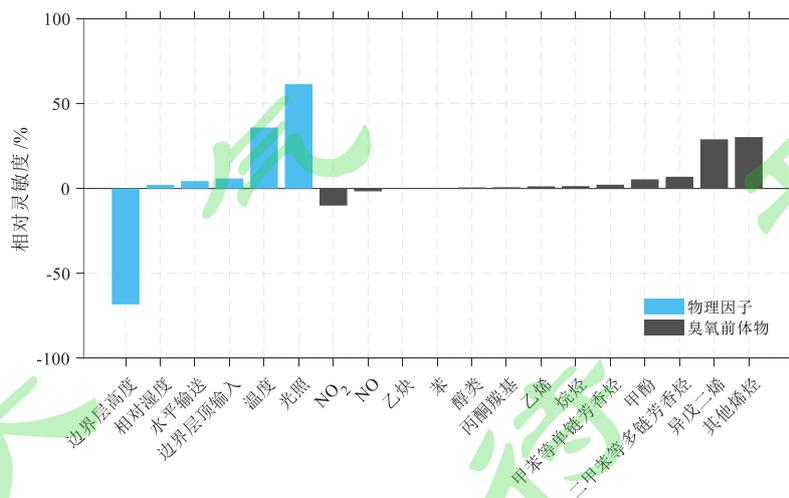


图 9 各物理因子和臭氧前体物的臭氧生成敏感度

Figure 9 Sensitivity of physical factors and ozone precursors to ozone formation

4、 结论

结合外场观测和数值模拟,解析了北京怀柔城区一次典型大气光化学污染周期中的关键物理和化学过程,主要结论如下:

(1) 怀柔区主要 VOCs 中, 烯烃和烷烃占比最高, 芳香烃次之。通过源解析确定: VOCs 的主要源为交通源 (43%)、植物源 (25%)、溶剂挥发 (23%) 和燃烧源 (9%)。这些源中对臭氧生成贡献最大的分别是植物排放 (44%)、交通源 (27%) 和溶剂挥发 (19%);

(2) 强北风天气条件下, 怀柔区臭氧以外来水平输送为主, 本地源在白天最高仅贡献了 26%; 当怀柔区主要以弱的南风或东南风为主时, 天气处于稳定状态, 臭氧主要来自本地源 VOCs 和 NO_x 的二次转化, 区域传输只贡献了其中 5%, 对臭氧贡献最大的单个物质为植物源排放的异戊二烯 (32%), 而其他源排放的烯烃贡献了 36%, 芳香烃贡献了 16%;

(3) 通过敏感度分析, 发现臭氧生成对光强、温度和边界层高度最敏感, 对相对湿度不敏感; 在各排放源中对臭氧生成最敏感的是异戊二烯和其他烯烃, 其次为芳香烃, 烷烃最不敏感;

(4) 通过 EKMA 曲线和模式结果分析, 控制臭氧污染的短期策略为通过降低燃油车的出行比例而减少 NO_x 排放; 而长期策略是同时降低 NO_x 和 VOCs 排放, 实现 O_3 和细颗粒物的双减。

参考文献

- 陈黑曾. 2022. 单体稳定氮同位素分析技术示踪大气中的有机胺来源研究 [M]. 广东工业大学. Chen H Z. 2022. Tracing the sources of amines in the atmosphere by compound-specific nitrogen isotope analysis [M]. Guangdong University of Technology (in Chinese). 10.27029/d.cnki.ggdgu.2022.002429.
- 李佳荫,周明,宁淼等,2022, 苏州市大气 VOCs 特征及来源解析 [J], 北京大学学报, 58 (4), 771-781. Li J Y, Zhou M, Ning M, et al. 2022. Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Suzhou [J], China. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 58(4), 771-781.
- 贾龙, 葛茂发, 徐永福, 等. 2006. 大气臭氧化学研究进展 [J]. 化学进展, 18(11): 1565-1574. Jia L, Ge M F, Xu Y F, et al. 2003. Advances in atmospheric ozone chemistry [J]. Progress in Chemistry (in Chinese), 18(11): 1565-1574.
- 陆思华, 白郁华, 陈运宽等, 2003. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. 中国环境科学 23(2): 127~130. Yu H, Chen Y K, Zhao J, et al. 2003. The characteristics of volatile organic compounds(VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing. China Environmental Science(in Chinese). 23(2): 127~130.
- 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 2012. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 [J]. 环境科学 33 (4): 1071 - 1079. Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, et al. Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust [J]. Environmental Sciences (in Chinese), 33 (4): 1071 - 1079. doi:10.13227/j.hjxx.2012.04.025.

- 王文美, 高璟贇, 肖致美, 等. 2021. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 [J]. 环境科学, 42(8): 3585–3594. Wang W M, Gao J Y, Xiao Z M, et al. 2021. Characteristics and sources of VOCs at different ozone concentration levels in Tianjin [J]. Environmental Sciences (in Chinese), 42(8): 3585–3594. doi:10.13227/j.hjkk.202101129.
- 吴华成, 张茹婷, 陈传敏, 等. 2022. 京津冀地区散煤燃烧大气污染物排放清单. 中国环境科学 42:4547 – 4555. WU H C, Zhang R T, Chen C M, et al. 2022. Emission inventory of air pollutants from coal combustion in Beijing-Tianjin-Hebei region. China Environmental Science(in Chinese), 42:4547 – 4555. doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2022.0186
- 肖致美, 徐虹, 高璟贇, 等. 2022. 天津市PM_{2.5}-O₃复合污染特征及来源分析 [J]. 环境科学, 43(3): 1140–1150. Xiao Z M, Xu H, Gao J Y, et al. 2022. Characteristics and sources of PM_{2.5}-O₃ compound pollution in Tianjin [J]. Environmental Sciences (in Chinese), 43(3): 1140–1150. doi:10.13227/j.hjkk.202108164.
- 姚诗音, 魏巍, 沈泽亚, 等. 2021. 我国典型钢铁工业城市夏季臭氧污染来源解析研究 [J]. 中国环境科学, 41(1): 37-48. Yao S Y, Wei W, Shen Z Y, et al. 2021. Source apportionment of ozone pollution in the typical steel industry city of China in summer [J]. China Environmental Science (in Chinese), 41(1): 37-48. doi: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2021.0005.
- 于宝堂, 杨前斌, 2021. 某燃气热水锅炉氮氧化物排放超标总结及对策 [J]. 区域供热, 102 – 105. Yu B T, Yang Q B, 2021. Summary and Countermeasures of Excessive Emission of Nitrogen Oxides from a Gas-fired Hot Water Boiler [J]. Regional Heating, 102-105. doi:10.16641/j.cnki.cn11-3241/tk.2021.03.018.
- 张利慧. 2020. 2017-2019 年北京市城区春季环境空气中 VOCs 污染特征及来源变化 [M]. 中北大学. Zhang L Y. 2020. Pollution characteristics and source changes of atmospheric VOCs in spring of Beijing urban area from 2017 to 2019 [M]. North University of China (in Chinese). doi:10.27470/d.cnki.ghbgc.2020.000402.
- 赵芸程, 李杰, 杜惠云, 等. 2019. 北京夏季近地面臭氧及其来源的数值模拟研究 [J]. 环境科学学报, 39(7): 2315-2328. Zhao Y C, Li J, Du H Y, et al. 2019. Numerical simulation of near-surface ozone and its sources in Beijing in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 39(7): 2315-2328. doi:10.13671/j.hjkxxb.2019.0078.
- Amoatey P, Omidvarborna H, Baawain M S, et al. 2019. Emissions and exposure assessments of SO_x, NO_x, PM_{10/2.5} and trace metals from oil industries: a review study (2000-2018) [J]. Process Saf. Environ. Prot., 123: 215–228. doi:10.1016/j.psep.2019.01.014.
- Berndt T, Mender B, Scholz W, et al. 2018. Accretion product formation from ozonolysis and OH radical reaction of alpha-pinene: mechanistic insight and the influence of isoprene and ethylene [J]. Environ. Sci. Technol., 52(19): 11069–11077. doi:10.1021/acs.est.8b02210.
- Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. 2010. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmos. Environ., 44(38): 5005–5014. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.059.
- Calfapietra C, Fares S, Lofeto F. 2009. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone [J]. Environ. Pollut., 157: 1478-1486. 10.1016/j.envpol.2008.09.048.
- Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. 2009. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. Atmos. Chem. Phys., 2009, 9(14): 4987–5005. doi:10.5194/acp-9-4987-2009.
- Carter W. 2010. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California Air Resources Board Contract.
- Chou Y, Huang Q, Zhang Y P, et al. 2023. Impacts of deep boundary layer on near-surface ozone concentration over the Tibetan Plateau [J]. Atmos. Environ., 294: 119532. doi:10.1016/j.atmosenv.2022.119532.
- Dai T, Wang W, Ren L, et al. 2010. Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China. [J] Sci. China Chem. 53, 263–272. doi:10.1007/s11426-010-0002-6.
- Dunker A. 1984. The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics[J].

- Chemical Physics, 81(5): 2385-2393.
- Emberson L D, Pleijel H, Ainsworth E A, et al. 2018. Ozone effects on crops and consideration in crop models [J]. *Eur. J. Agron.* 100: 19–34. doi:10.1016/j.eja.2018.06.002.
- Feng T, Bei N, Huang R J, et al. 2016. Summertime ozone formation in Xi'an and surrounding areas, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(7): 4323–4342. doi:10.5194/acp-16-4323-2016.
- Guan Y N, Liu X J, Zheng Z Y, et al. 2023. Summer O₃ pollution cycle characteristics and VOCs sources in a central city of Beijing-Tianjin-Hebei area, China [J]. *Environ. Pollut. (Barking, Essex : 1987)*, 323: 121293–121293. doi:10.1016/j.envpol.2023.121293.
- Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. 2014. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 111(49): 17373–17378. doi:10.1073/pnas.1419604111.
- Guo W K, Yang Y P, Chen Q, et al. 2022. Chemical reactivity of volatile organic compounds and their effects on ozone formation in a petrochemical industrial area of Lanzhou, Western China [J]. *Sci. Total Environ.*, 839. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.155901.
- Jia L, Xu Y F. 2018. Different roles of water in secondary organic aerosol formation from toluene and isoprene [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18(11): 8137–8154. doi:10.5194/acp-18-8137-2018.
- Jia L, Xu Y F. 2021. A core-shell box model for simulating viscosity dependent secondary organic aerosol (CSVA) and its application [J]. *Sci. Total Environ.*, 789. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147954.
- Lefohn A S, Wernli H, Shadwick D, et al. 2011. The importance of stratospheric-tropospheric transport in affecting surface ozone concentrations in the western and northern tier of the United States [J]. *Atmos. Environ.*, 45(28): 4845–4857. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.014.
- Li G H, Bei N F, Cao J J, et al. 2017. Widespread and persistent ozone pollution in eastern China during the non-winter season of 2015: observations and source attributions [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17(4): 2759–2774. doi:10.5194/acp-17-2759-2017.
- 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. U. S. A.*, 116(2): 422–427. doi:10.1073/pnas.1812168116.
- Li F J, Tong S R, Jia C H, et al. 2022a. Sources of ambient non-methane hydrocarbon compounds and their impacts on O₃ formation during autumn, Beijing [J]. *J. Environ. Sci.*, 114: 85-97. doi:10.1016/j.jes.2021.08.008.
- Li X, Yang L, Liu Y, et al. 2023. Emissions of air pollutants from non-road construction machinery in Beijing from 2015 to 2019. *Environmental Pollution* 317:120729. doi:10.1016/j.envpol.2022.120729.
- Li Y S, Liu Y, Hou M, et al. 2022b. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Xinxiang, China, during the 2021 summer ozone pollution control [J]. *Sci. Total Environ.*, 842: 156746. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.156746.
- Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmos. Environ.*, 42(25): 6247–6260. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.070.
- Liu C T, Ma Z B, Mu Y J, et al. 2017. The levels, variation characteristics, and sources of atmospheric non-methane hydrocarbon compounds during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17(17): 10633–10649. doi:10.5194/acp-17-10633-2017.
- Lu X, Hong J Y, Zhang L, et al. 2018. Severe surface ozone pollution in China: a global perspective [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 5(8): 487–494. doi:10.1021/acs.estlett.8b00366.
- Michalski G, Valdivia A E L, Olson E, et al. 2022. Identifying NO_x sources in Arequipa, Peru using nitrogen isotopes in particulate nitrate [J]. *Front. Environ. Sci.*, 10: 916738. doi:10.3389/fenvs.2022.916738.
- Norris G, Duvall R, Brown S, et al. 2014. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide[Z]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency.
- Pu X, Wang T J, Huang X, et al. 2017. Enhanced surface ozone during the heat wave of 2013 in Yangtze River Delta region,

- China[J]. *Sci. Total Environ.*, 2017, 603: 807-816. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.056.
- Riva M, Budisulistiorini S H, Zhang Z, et al. 2016. Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol [J]. *Atmos. Environ.*, 130: 5-13. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.027.
- Seco R, Holst T, Davie-Martin C L, et al. 2022. Strong isoprene emission response to temperature in tundra vegetation [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 119(38): e2118014119. doi:10.1073/pnas.2118014119.
- Seinfeld, J.I., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* 3rd Edition. 3rd ed. John Wiley.
- Sheng J J, Zhao D L, Ding D P, et al. 2018. Characterizing the level, photochemical reactivity, emission, and source contribution of the volatile organic compounds based on PTR-TOF-MS during winter haze period in Beijing, China [J]. *Atmos. Res.*, 212: 54-63. doi:10.1016/j.atmosres.2018.05.005.
- Sindelarova K, Granier C, Bouarar I, et al. 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(17): 9317-9341. doi:10.5194/acp-14-9317-2014.
- Song M D, Liu X G, Zhang Y H, et al. 2019. Sources and abatement mechanisms of VOCs in southern China [J]. *Atmos. Environ.*, 201: 28-40. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.12.019.
- Song C B, Liu Y, Sun L N, et al. 2020. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline- and liquefied natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies [J]. *Atmos. Environ.*, 234: 117626. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117626.
- Sun J, Wu F K, Hu B, et al. 2016. VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes [J]. *Atmos. Environ.*, 141: 560-570. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.060.
- Tan Z F, Lu K D, Dong H B, et al. 2018. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities [J]. *Science Bulletin*, 63(16): 1067-1076. doi:10.1016/j.scib.2018.07.001.
- Tang G Q, Zhang J Q, Zhu X W, et al. 2016. Mixing layer height and its implications for air pollution over Beijing, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(4): 2459-2475. doi:10.5194/acp-16-2459-2016.
- Wang L C, Gong W, Li J, et al. 2014a. Empirical studies of cloud effects on ultraviolet radiation in Central China [J]. *Int. J. Climatol.*, 34(7): 2218-2228. doi:10.1002/joc.3832.
- Wang M, Shao M, Chen W, et al. 2014b. A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12): 5871-5891. doi:10.5194/acp-14-5871-2014.
- Wang N, Lyu X P, Deng X J, et al. 2019. Aggravating O₃ pollution due to NO_x emission control in eastern China [J]. *Sci. Total Environ.*, 677: 732-744. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.388.
- Wang W J, Parrish D D, Li X, et al. 2020a. Exploring the drivers of the increased ozone production in Beijing in summertime during 2005-2016 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 20(24): 15617-15633. doi:10.5194/acp-20-15617-2020.
- Wang X Y, Wu Y T, Randel W, et al. 2020b. Stratospheric contribution to the summertime high surface ozone events over the western united states [J]. *Environ. Res. Lett.*, 15(10). doi:10.1088/1748-9326/abba53.
- Wang H L, Pei Y X, Yin Y, et al. 2021. Observational evidence of lightning-generated ultrafine aerosols [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 48(14): e2021GL093771. doi:10.1029/2021gl093771.
- Watson J G, Chow J C, Fujita E M. 2001. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmos. Environ.*, 35(9): 1567-1584. doi:10.1016/s1352-2310(00)00461-1.
- Wilson S R, Madronich S, Longstreth J D, et al. 2019. Interactive effects of changing stratospheric ozone and climate on tropospheric composition and air quality, and the consequences for human and ecosystem health [J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18(3): 775-803. doi:10.1039/c8pp90064g.

- Wu R R, Xie S D. 2018. Spatial distribution of secondary organic aerosol formation potential in China derived from speciated anthropogenic volatile organic compound emissions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 52(15): 8146–8156. doi:10.1021/acs.est.8b01269.
- Wu X, Vu T V, Harrison, et al. (2022). Long-term characterization of roadside air pollutants in urban Beijing and associated public health implications. [J] *Environ. Res.*, 212:113277. doi:10.1016/j.envres.2022.113277.
- Xu L, Suresh S, Guo H, et al. 2015. Aerosol characterization over the southeastern United States using high-resolution aerosol mass spectrometry: spatial and seasonal variation of aerosol composition and sources with a focus on organic nitrates [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 15(13): 7307–7336. doi:10.5194/acp-15-7307-2015.
- Xu X B, Lin W L, Xu W L, et al. 2020. Long-term changes of regional ozone in China: implications for human health and ecosystem impacts [J]. *Elementa Sci. Anthropol.*, 8: 13. doi:10.1525/elementa.409.
- Yang Y, Wang Z L, Lou S J, et al. 2022. Strong ozone intrusions associated with super dust storms in East Asia [J]. *Atmos. Environ.*, 290: 119355. doi:10.1016/j.atmosenv.2022.119355.
- Yuan B, Shao M, Lu S, et al. 2010. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China. [J] *Atmos. Environ.*, 44, 1919–1926. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.02.014
- Zhan C C, Xie M. 2022. Exploring the link between ozone pollution and stratospheric intrusion under the influence of tropical cyclone Ampil [J]. *Sci. Total Environ.*, 828: 154261. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.154261.
- Zhang Q, Yuan B, Shao M, et al. 2014. Variations of ground-level O₃ and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12): 6089–6101. doi:10.5194/acp-14-6089-2014.
- Zhang L, Jin L J, Zhao T L, et al. 2015. Diurnal variation of surface ozone in mountainous areas: Case study of Mt. Huang, East China [J]. *Sci. Total Environ.*, 538: 538–590. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.096.