

# 基于观测的模型 (OBM) 的发展历程及其在我国大气化学研究中的应用与展望

张英南<sup>1</sup>, 薛丽坤<sup>1\*</sup>, 陈天舒<sup>1</sup>, 申恒青<sup>1</sup>, 李 红<sup>2</sup>, 王文兴<sup>1,2</sup>

1. 山东大学环境研究院, 山东 青岛 266237

2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

**摘要:** 基于观测的模型 OBM(observation-based model) 作为分析大气化学过程的重要方法之一, 在深度挖掘大气综合观测数据以及全面认识区域大气复合污染成因方面具有广阔的应用潜力. 为进一步推进 OBM 在大气化学研究中的应用并提升 PM<sub>2.5</sub> 和臭氧 (O<sub>3</sub>) 协同防控的有效性和科学性, 本文梳理了 OBM 结构和内置大气化学机制的发展历程, 并总结了应用 OBM 解析 O<sub>3</sub> 和二次气溶胶生成机制及其他活性成分化学机制的研究成果. 结果表明: OBM 结构和内置大气化学机制在不断更新, 使 OBM 由最初用于 O<sub>3</sub> 生成机制的研究逐步发展成为功能强大的大气化学全过程分析工具, 为我国大气复合污染防治工作提供了重要的技术支持. 但是, OBM 自身结构的局限性、我国尚未掌握 OBM 核心技术以及可利用的观测数据仍有限等原因制约了 OBM 在我国大气化学研究中的进一步应用和推广. 针对上述问题提出如下建议: 在实际应用中应根据大气化学过程解析需求来选择合适的模型, 充分发挥 OBM 的优势; 开发具有中国自主知识产权的在线 OBM 运行系统和大气化学机制; 建立有代表性的区域监测网络为 OBM 的进一步应用和推广提供综合数据支撑.

**关键词:** 基于观测的模型 (OBM); 大气化学机制; 区域大气复合污染; 环境空气臭氧; 二次气溶胶

中图分类号: X51

文章编号: 1001-6929(2022)03-0621-12

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.01.05

## Development History of Observation-Based Model (OBM) and Its Application and Prospect in Atmospheric Chemistry Studies in China

ZHANG Yingnan<sup>1</sup>, XUE Likun<sup>1\*</sup>, CHEN Tianshu<sup>1</sup>, SHEN Hengqing<sup>1</sup>, LI Hong<sup>2</sup>, WANG Wenxing<sup>1,2</sup>

1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract:** Observation-based model (OBM) is one of the most widely used tools for analyzing atmospheric chemical processes, and it has broad application prospects in the in-depth analysis of observational data and comprehensive understanding of regional complex air pollution. To promote the application of OBM in atmospheric chemistry studies and to promote coordinated prevention and control of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> effectively and scientifically, the development history of OBM structures and its built-in atmospheric chemical mechanisms, and the application of OBM in identification of formation regimes of O<sub>3</sub> and secondary aerosols as well as the chemistry of other important trace gases were summarized. The results demonstrated that the upgrading of the OBM structures and atmospheric chemical mechanisms prompted the application of OBM to be a powerful tool for comprehensive analyses of atmospheric chemical processes rather than just identifying O<sub>3</sub> formation regimes. Therefore, OBM has played an important role in the prevention and control of regional complex air pollution in China due to its enhanced applicability. However, the limitations of OBM structures, the lack of core technologies for OBM, and limited observational data restricted the further application and promotion of OBM in atmospheric studies in China. The following suggestions are put forward for solving these issues: choose appropriate numeric models for application and take full advantages of OBM in practical applications; develop online systems for running OBM and localized atmospheric chemical mechanisms with China's

收稿日期: 2021-10-06 修订日期: 2021-12-20

作者简介: 张英南 (1995-), 女, 山东济宁人, [yingnan@mail.sdu.edu.cn](mailto:yingnan@mail.sdu.edu.cn).

\* 责任作者, 薛丽坤 (1983-), 男, 山东东营人, 教授, 博士, 博导, 主要从事大气化学、大气环境和污染防治领域研究, [xuelikun@sdu.edu.cn](mailto:xuelikun@sdu.edu.cn)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.41922051); 山东省自然科学基金项目 (No.ZR2019JQ09)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.41922051); Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No.ZR2019JQ09)  
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

independent intellectual property rights; establish representative regional monitoring networks to provide comprehensive data for OBM applications.

**Keywords:** observation-based model (OBM); atmospheric chemical mechanisms; regional complex air pollution; ambient ozone; secondary aerosol

自 2013 年以来, 国务院先后颁布了《大气污染防治行动计划》《打赢蓝天保卫战三年行动计划》等一系列行动计划, 我国大气污染治理工作不断深入推进. 经过长期努力, 大气监测常规六参数中如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  的环境浓度已经显著降低<sup>[1]</sup>. 但近年来, 我国臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 污染呈恶化态势<sup>[2-6]</sup>, 同时许多城市  $\text{PM}_{2.5}$  浓度年均值尚远未达标<sup>[7]</sup>, 且  $\text{PM}_{2.5}$  中二次组分质量浓度的下降是未来  $\text{PM}_{2.5}$  控制的. 以  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{O}_3$  为首要污染物的区域大气复合污染问题已成为制约我国空气质量持续改善的关键问题和重要挑战<sup>[8]</sup>.

准确确定二次污染物与前体物的非线性关系是有效控制二次污染的前提. OBM(observation-based model, 基于观测的模型) 内置大气化学机制, 运用数学方法和计算机语言并结合观测数据, 能够基于实际大气环境模拟解析大气化学反应的速率, 是诊断二次污染生成机制的重要手段和工具之一<sup>[9]</sup>. 与基于排放的空气质量模型相比, OBM 避免了排放清单不确定性的影响, 但也对观测数据质量提出了较高要求, 一般需要输入详细 VOCs (挥发性有机物) 组分的观测浓度及其他相关参数<sup>[10]</sup>. 当前阶段, 我国严峻的大气复合污染防控形势和日臻完善的空气质量监测网络 (特别是大气污染监测超级站和光化学监测网的建设) 为 OBM 在国内大气化学研究中的进一步应用提供了强烈的现实需求和有力的数据支撑. 同时, 大气化学机制和外部运行平台的持续更新也进一步推动了 OBM 在大气化学领域中的应用, 使其逐步发展成为一种功能强大的大气污染成因分析与化学机制解析工具, 被用于解析国内  $\text{O}_3$  和二次气溶胶的生成机制以及其他活性组分化学机制. 但是, OBM 的应用也存在一些问题: 一方面, 我国可利用的大气颗粒物组分和详细 VOCs 组分的观测数据仍有限且主要集中于经济发达的东部地区, 直接限制了 OBM 在大气化学研究中 (特别是二次有机气溶胶生成机制解析) 的进一步应用; 另一方面, 我国缺乏具有自主知识产权的大气化学机制和 OBM 运行平台, 仍需加强对关键技术攻关.

鉴于此, 笔者在文献调研的基础上梳理了 OBM 的发展历程, 主要涉及 OBM 的产生、结构特征和内

置大气化学机制的发展历程; 总结了国内研究中基于 OBM 解析大气化学过程的相关研究成果, 重点关注  $\text{O}_3$  和二次气溶胶生成机制及其他活性成分化学机制的研究; 最后, 总结了 OBM 应用现状下存在的问题并展望 OBM 未来的发展方向, 以期进一步推进 OBM 的完善与应用, 为我国区域大气复合污染防治工作做出力所能及的贡献.

## 1 OBM 的发展历程

### 1.1 OBM 的产生

20 世纪 50 年代, 以高浓度  $\text{O}_3$  为标志的光化学烟雾笼罩洛杉矶地区, 揭开了美国数十年与光化学污染抗争之路的帷幕. 20 世纪 90 年代, 根据《清洁空气法》修改条例中的规定, 美国环境保护局 (US EPA) 在 24 个城市地区建立了以  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$  和 VOCs 为监测目标的 PAMS (photochemical assessment monitoring stations, 光化学评估监测站网络), 积累了丰富的  $\text{O}_3$  污染案例, 为评估  $\text{O}_3$  及其前体物污染演变态势、深入分析  $\text{O}_3$  生成机制提供了有力的数据支撑.

基于排放的空气质量模型综合考虑大气物理过程 (气象场) 和大气化学过程 (大气化学机制), 运用数学方法结合排放清单模拟已知复杂的大气污染过程, 被广泛用于建立区域  $\text{O}_3$  与前体物减排的响应关系. 然而, 排放清单和边界层动力学参数化具有不确定性, 在很大程度上会影响模拟效果的准确度. 在此背景下, OBM 应运而生, 运用数学方法和计算机语言并结合实际大气环境中  $\text{O}_3$  和前体物的观测浓度来诊断  $\text{O}_3$  生成机制. OBM 是美国佐治亚理工学院 Cardelino 等<sup>[11]</sup> 于 1995 年依据相对增量反应活性概念 RIR (relative incremental reactivity) 开发的一个盒子模型. 运行过程中, OBM 将 VOCs、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_3$  的观测浓度输入盒子模型中, 假设污染物充分混合, 利用 CBM-IV (第 4 代 carbon bond mechanism) 模拟原位大气光化学反应过程, 然后通过降低特定前体物的浓度 (表征污染源的削减) 来计算该前体物类别的 RIR 值, 并据此判断  $\text{O}_3$  的生成对  $\text{NO}_x$  以及不同 VOCs 类别的敏感性. RIR 是应用 OBM 诊断  $\text{O}_3$  与前体物关系的核心概念, 其定义为目标前体物浓度变化的百分比与所引起的  $\text{O}_3$  变化 (生成量或净生成速率) 的百分比的比值<sup>[10]</sup>. RIR 为正值, 表明削减该前体物类

别能有效降低  $O_3$  的生成,且数值越大,表明  $O_3$  生成对该前体物类别越敏感,即为活性物种;相反,RIR为负值则表明,控制该前体物类别会促进  $O_3$  的生成(如NO滴定效应)。

与基于排放的空气质量模型相比,OBM的最大优势在于避免了排放清单和边界层动力学参数化的不确定性所导致的误差,能够更加客观地反映实际大气的污染状况以及  $O_3$  与其前体物的关系。但是,OBM也存在自身的局限性:一方面,它是一种诊断性的工具,不具备预测污染发生的功能;另一方面,观测数据较粗的空间分辨率使得 OBM 的空间代表性有限,不适合用于解析耦合不同空间尺度的大气化学过程。

## 1.2 OBM 结构的发展历程

OBM 的基本原理是运用数学方法结合实际观测数据来模拟解析大气化学反应速率。该原理间接规定了应用 OBM 的两个前提,一是运用数学方法和计算机语言(如 Matlab、IDL、Fortran 和 Facsimile)构建 OBM 运行系统<sup>[12]</sup>,二是提供高质量的观测数据来约束 OBM 的积分计算。对于前者,OBM 的本质是化学盒子模型,其运行系统的构建(主要包括初始化、观测数据实时约束、大气物理、大气化学和输出等模块)是对化学盒子模型结构的进一步改进和延伸;对于后者,观测数据的精确性与完整性越高,大气化学过程的模拟量化越准确。

如图 1 所示,早期的化学盒子模型主要用于烟雾箱模拟试验的对比较证,结构相对简单,一般包括初始化模块(设置反应物的初始浓度和环境参数)、大气化学模块(设置大气化学机制)和输出模块(设置输出反应物和产物的浓度及特定过程反应速率)。Cardelino 等<sup>[11]</sup>构建的 OBM 在改进以上模块功能的基础上增加了观测数据实时约束模块和大气物理模块。其中,观测数据实时约束模块用于读入化学成分的观测数据以实时约束模型的积分计算;大气物理模块用于参数化关键的物理过程,如太阳辐射变化以及温度、相对湿度和边界层高度的日变化。初始化模块在初始化反应物浓度和气象参数的基础上还需设置观测站点地理位置和模拟时间,为大气物理模块参数化大气物理过程提供必要的信息。随着 OBM 应用需求的变化,大气物理模块的功能逐渐丰富,对干沉降和扩散等物理过程也进行了参数化。

大气化学模块和输出模块的改进是升级 OBM 结构的核心。相比于早期的化学盒子模型,Cardelino 等<sup>[11]</sup>构建的 OBM 输出模块中增加了敏感性/情景分

析功能,用于计算 RIR 值以诊断  $O_3$  与前体物的关系。当前阶段,大气化学机制的不断完善(特别是液相大气化学机制的出现)使得 RIR 的定义不再局限于  $O_3$  污染,而被更新为目标前体物浓度变化的百分比与所引起的二次污染物变化(生成量或净生成速率)的百分比的比值,可以用于诊断  $O_3$  或二次气溶胶与前体物的关系。通过对初始化、观测数据实时约束、大气物理、大气化学和输出模块的设置,OBM 综合考虑了重要的大气物理和化学过程,可以建立任一活性组分在任何时刻的光稳态关系,因此可以用于化学反应机制研究、高活性物种浓度模拟和化学过程分析等。

考虑到  $O_3$  污染问题既是 OBM 应用的热点,也是当前国内空气质量管理的重点,笔者以应用 OBM 诊断  $O_3$  与前体物的关系为例进一步阐明 OBM 各模块的具体设置。常规气体(如  $O_3$ 、NO、 $NO_2$ 、CO 和  $SO_2$ )和 VOCs 组分的观测浓度以及气象参数(温度、相对湿度和气压)是 OBM 模拟的必需输入数据,其他数据可选择性输入。首先进行基准情景的模拟(即无需对实际观测数据进行任何调整):初始化模块中设置污染物的初始浓度及气象参数、OBM 运行的起始时间和积分步长以及观测站点的信息(经纬度、海拔)等。通常设置 OBM 运行的起始时间早于研究时段 3~5 天(模型预运行),使未被约束的化学物种(如自由基)达到稳态,为后续模拟提供更真实的大气化学环境;观测数据实时约束模块按照一定的时间分辨率将  $O_3$ 、NO、 $NO_2$ 、CO、 $SO_2$  和 VOCs 组分的观测浓度以及温度、相对湿度和气压读入模型中。需要注意的是,输入数据必须是连续的,否则后续积分运算难以连续进行;大气物理模块中关于干沉降、扩散和太阳辐射变化的参数化方式并没有统一的标准,该节不再详细阐述;大气化学模块可根据模拟需求选取特定气相化学机制进行应用,其中归纳化学机制需要对输入的 VOCs 组分提前进行归纳处理;输出模块设置输出  $O_3$  的净生成速率,以便后续计算 RIR 值。

同理,还需要进行一系列减排情景的模拟以量化不同前体物类别的 RIR 值。与基准情景的模拟相比,减排情景只需将某特定前体物类别(或单个前体物物种)降低一定比例(如 10%),而其他条件保持不变。如式(1)所示,通过基准情景和减排情景量化的  $O_3$  净生成速率的比较,可以计算该前体物类别的 RIR 值<sup>[13]</sup>。需要注意的是,由于  $O_3$  与其前体物呈非线性关系,RIR 会随着减排比例的不同而发生变化。

$$\text{RIR}(X) = \frac{\frac{P_{\text{net-O}_3}(X) - P_{\text{net-O}_3}(X - \Delta X)}{P_{\text{net-O}_3}(X)}}{\frac{\Delta S(X)}{S(X)}} \quad (1)$$

式中:  $\text{RIR}(X)$  为相对增量反应活性;  $P_{\text{net-O}_3}(X)$  为基准情景下的  $\text{O}_3$  净生成速率,  $10^{-9}/\text{h}$ ;  $P_{\text{net-O}_3}(X - \Delta X)$  为减排情景下的  $\text{O}_3$  净生成速率,  $10^{-9}/\text{h}$ ;  $X$  为某个特定前体物组分;  $\Delta S(X)$  为减排情景下假设的前体物浓度的变化,  $10^{-9}$ ;  $S(X)$  为基准情景下前体物组分的浓度,  $10^{-9}$ .

### 1.3 大气化学机制的发展历程

大气化学机制是 OBM 的重要组成部分, 在很大程度上决定了 OBM 的应用范围和推广程度. 石玉珍等<sup>[14-15]</sup> 已经总结了儿种相对成熟的大气化学机制的

发展历程, 因此, 该节简要阐述大气化学机制的发展历程, 并重点介绍 OBM 中常用大气化学机制的适用条件及模拟结果对比.

大气化学机制的发展贯穿于 OBM 整个发展历程 (见 图 1). 早期的化学盒子模型通常根据需要将与研究物种相关的已知化学反应参数化作为大气化学模块, 随着研究的不断深入, 先后出现了儿种比较成熟的大气化学机制, 涉及气相反应 [如 CBM、RACM (Regional Atmospheric Chemical Mechanism)、SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center Mechanism) 和 MCM (Master Chemical Mechanism) 等] 与液相反应 [如 CAPRAM (Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism) 等]. 1995 年, Cardelino 等<sup>[11]</sup> 开发的 OBM

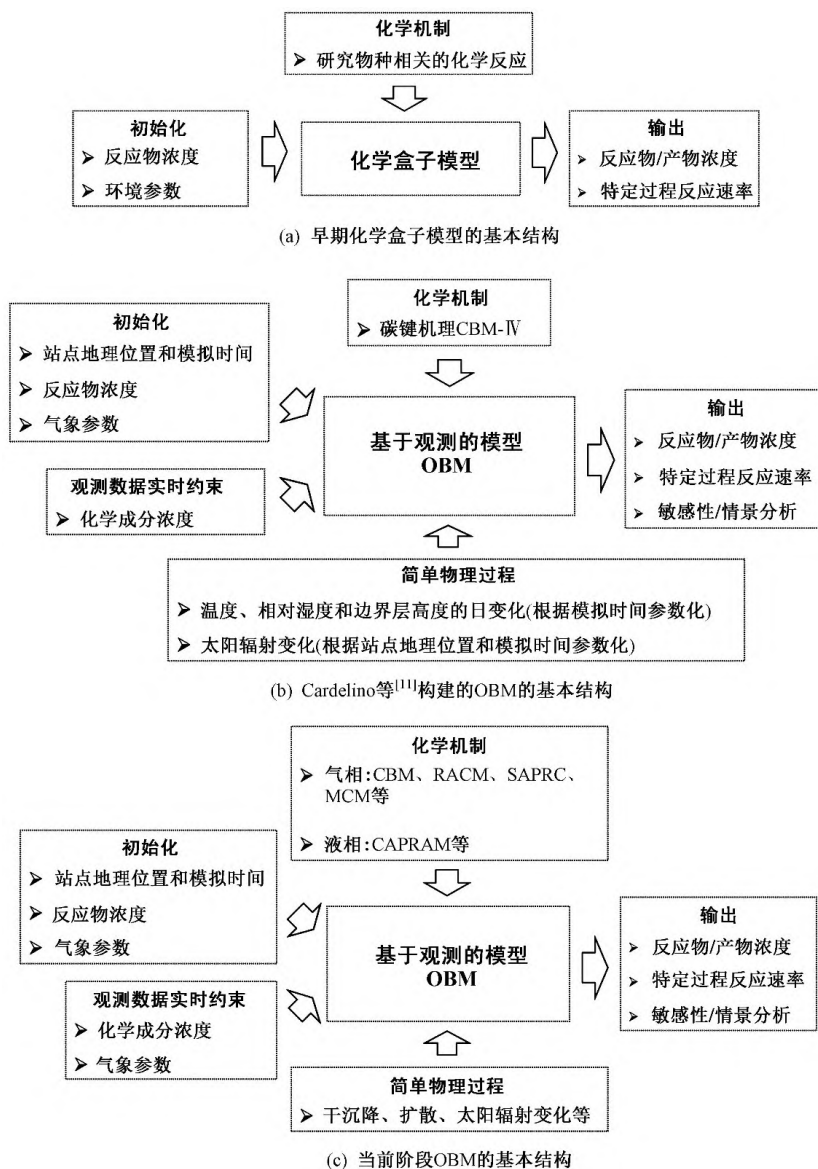


图 1 OBM 基本结构的演变

Fig.1 The evolution of basic structures of OBM

利用 CBM-IV 模拟原位大气光化学反应过程. CBM 由 Systems Applications International 于 1976 年开发, 随后数十年经历多次更新, 主要版本有 CBM-II、CBM-III、CBM-EX、CBM-IV(1989 年)、CB05(2005 年)和 CB6(2010 年)<sup>[16]</sup>; RACM 是在区域酸沉降机理 RADM 基础上发展起来的, 主要版本有 RADM(1986 年)、RADM2(1990 年)、RACM(1997 年)和 RACM2(2012 年)<sup>[17]</sup>; SAPRC 由 Carter 于 1990 年开发, 主要版本有 SAPRC90(1990 年)、SAPRC93(1993 年)、SAPRC99(2000 年)、SAPRC07(2010 年)和 SAPRC18(2020 年)<sup>[18]</sup>; MCM 由 Jenkin 等于 1997 年开发, 主要版本有 MCMv1(1996 年)、MCMv2(1999 年)、MCMv3(2002 年)、MCMv3.1(2003 年)、MCMv3.2(2012 年)和 MCMv3.3.1(2015 年)<sup>[19-20]</sup>. 上述气相化学机制详细的发展历程可参见文献 [14-15]. 液相化学机制 CAPRAM 由 Herrmann 等于 1999 年开发, 主要版本有 CAPRAM2.3(2000 年)、CAPRAM2.4(2003 年)和 CAPRAM3.0(2005 年)<sup>[21]</sup>. 截至目前, 以上大气化学机制仍在持续更新与完善, 为 OBM 的进一步发展提供了可靠的技术支撑.

如表 1 所示, 上述常用的大气化学机制可以分为归纳化学机制 (lumped mechanism) 和详细化学机制 (explicit mechanism). 其中, 气相归纳化学机制主要包括 CBM、SAPRC 和 RACM 等, 液相归纳化学机制主要包括 CAPRAM 等. 归纳化学机制涉及的化学反应式较少, 因此计算效率较高, 处理起来灵活方便, 得以在模型中广泛应用. 但是, 归纳化学机制通常需要对 VOCs 进行归类处理, 会引发不确定性, 如 CBM 根据分子结构类型对 VOCs 进行归类, 而 SAPRC 和 RACM 主要根据 VOCs 与 OH·的反应活性进行归类.

相比之下, 详细化学机制 (如 MCM 等) 直接描述了单个 VOC 物种的大气化学反应过程, 避免了 VOCs 归类造成的不确定性, 但是同时增大了计算需求量, 一定程度上限制了其在模型中的应用. 此外, OBM 可以将气相和液相化学机制联用 (如 RACM/MCM-CAPRAM 等), 内部建立一套气-液传质过程连通气相和液相之间的物种转化, 适用于研究二次气溶胶的生成机制. 需要注意的是, 上述大气化学机制均由国外研发团队开发, 目前我国仍缺乏基于本国大气化学环境开发的化学机制.

化学机制内部百家争鸣的现象也使得基于不同化学机制 (特别是不同气相化学机制) 的模拟结果对比成为热点问题. 整体上, 不同化学机制模拟结果 (如  $O_3$ 、 $HO_x$  和 PAN 等污染物的浓度和净生成速率) 的日变化比较一致, 但是量级存在不同程度的差距. Coates 等<sup>[22-24]</sup>的研究结果表明, 模拟情景中  $NO_x$  的可利用性对于化学机制的模拟结果有较大影响. 低 VOCs/ $NO_x$  情景 (即污染情景) 下, 活性氮化学机制占据主导地位, 此时基于不同化学机制得到的模拟结果比较接近; 相比之下, 高 VOCs/ $NO_x$  情景 (即清洁情景) 下, 基于不同化学机制得到的模拟结果则相差较大, 这主要是由于化学机制内部对有机化学 (特别是 VOCs 物种) 归纳和动力学参数的处理方式不同, 很难判定究竟基于哪种化学机制的模拟结果更准确. 鉴于几种比较成熟的大气化学机制仍在持续发展与更新, 建议在同类大气化学机制中优先选择最新发布的版本进行应用. 准确的化学机制是开展模拟分析工作的必要前提, 因此仍需进一步完善大气化学机制.

表 1 OBM 中常用的大气化学机制概述

Table 1 Summary of atmospheric chemical mechanisms built in OBM

大气化学机制	代表版本	总反应数	总物种数	光解反应数	无机反应数	有机反应数	无机物种数	有机物种数	类别	数据来源
CBM	CB05	156	51	23	54	102	16	35	气相归纳化学机制	文献[16]
RACM	RACM2	363	119	34	46	317	21	98	气相归纳化学机制	文献[17]
SAPRC	SAPRC07	291	110	34	55	236	26	84	气相归纳化学机制	文献[18]
MCM	MCMv3.3.1	17 224	5 832	35	48	17 176	20	5 812	气相详细化学机制	文献[19-20]
CAPRAM	CAPRAM3.0	7 129	—	12	305	6 824	—	34	液相归纳化学机制	文献[21]

## 2 OBM 在中国大气化学研究中的应用

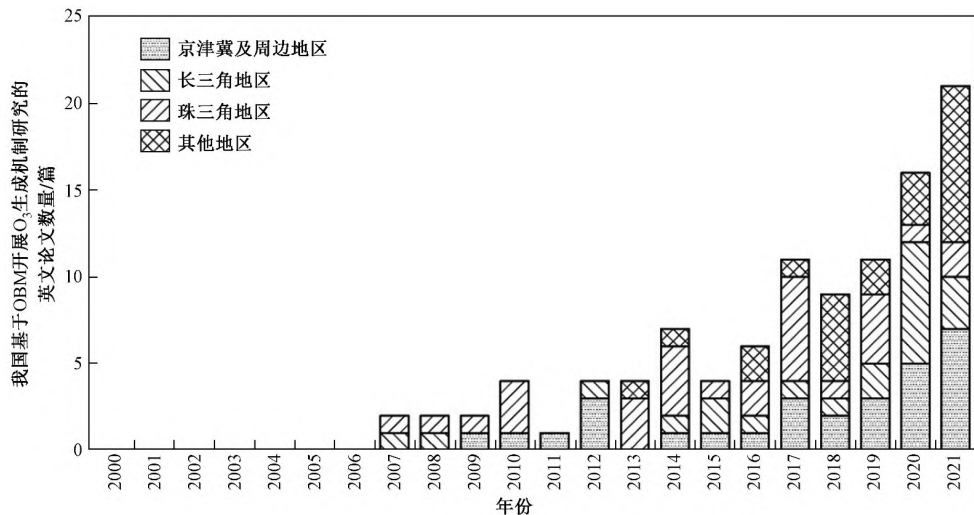
日臻完善的空气质量监测网络为应用 OBM 解析大气化学过程提供了数据支撑, 针对我国区域大气复合污染成因开展了大量卓有成效的研究工作, 取得了一系列重要进展.

### 2.1 臭氧生成机制研究

近年来日益严峻的  $O_3$  污染形势是 OBM 得以在国内获得关注的一个重要推力, 同时  $O_3$  生成机制的研究也是 OBM 应用的热点. 笔者根据 “observation-based model” “box model” “ozone” “ $O_3$ ” 以及 “China” “Chinese” “Pearl River Delta” “Yangtze River Delta” “North China Plain” “Beijing-Tianjin-Hebei” “Sichuan”

“Beijing” “Shanghai” “Guangzhou” “Hong Kong” 等检索关键词的组合、依托 Web of Science、Scopus 和 Google Scholar 等数据库统计了 2000—2021 年 9 月公开发表的利用 OBM 开展国内 O<sub>3</sub> 生成机制研究的英文论文数量 (见图 2)。总体上, 应用 OBM 诊断 O<sub>3</sub> 生成机制的论文数量随时间尺度呈增加趋势, 特别是 2017—2021 年 [平均值±标准偏差为 (13.6±4.9) 篇] 比 2007—2016 年 [(3.6±1.9) 篇] 高出 10 篇/a。这一结

果体现出, 一方面, 近年来我国对 O<sub>3</sub> 污染问题的重视程度与日俱增; 另一方面, VOCs 组分观测数据的增多为 OBM 的推广和应用提供了可靠的数据支撑。在此基础上, 进一步根据研究区域对论文进行分类。从空间分布来看, 大部分 OBM 研究集中在京津冀及周边、长三角和珠三角等经济相对发达的东部地区 (77%), 而广大的中、西部地区研究相对较少 (23%), 且起步较晚, OBM 还有比较广阔的应用前景。



注: 依托 Web of Science、Scopus 和 Google Scholar 数据库。

图 2 2000—2021 年 9 月公开发表的利用 OBM 开展国内 O<sub>3</sub> 生成机制研究的英文论文数量

Fig.2 The number of papers (in English) regarding OBM studies in O<sub>3</sub> formation regimes over China

### 2.1.1 臭氧生成敏感性的时空分布

应用 OBM 诊断 O<sub>3</sub> 生成敏感性的研究成果<sup>[9,25]</sup> 总结见表 2。不同区域 O<sub>3</sub> 生成敏感性的空间分布特征既存在一致也存在差异。京津冀及周边、长三角、珠三角和其他区域的城市站点 O<sub>3</sub> 生成敏感性基本一致, 即主要处在 VOCs 控制区; 郊区站点的 O<sub>3</sub> 生成敏感性存在差异, 如长三角和珠三角以及成渝地区 (如重庆市) 的郊区站点主要处在 VOCs 控制区, 而京津冀及周边、西北地区 (如兰州市) 和长江中下游地区 (如武汉市) 的郊区站点则主要处在 NO<sub>x</sub>-VOCs 协同控制区或 NO<sub>x</sub> 控制区; 乡村站点的 O<sub>3</sub> 生成敏感性也存在差异, 如长三角和珠三角的乡村站点主要处在 VOCs 控制区或 NO<sub>x</sub>-VOCs 协同控制区, 而京津冀及周边和成渝地区 (如重庆市) 的乡村站点则主要处在 NO<sub>x</sub> 控制区或 NO<sub>x</sub>-VOCs 协同控制区。值得注意的是, 目前发表的利用 OBM 诊断 O<sub>3</sub> 生成敏感性的研究大部分集中在城市地区, 郊区和乡村地区则相对较少, 这主要是由观测试验在不同功能区分布不均匀所致。对于特定区域 (如京津冀及周边地区), 从城市到郊区再到乡村站点 (NO<sub>x</sub> 浓度水平通常呈递减趋势), O<sub>3</sub>

生成对于 NO<sub>x</sub> 的敏感性通常呈递增趋势, 该结论与基于三维空气质量模型获得的 O<sub>3</sub> 生成敏感性在水平尺度的空间分布<sup>[26-27]</sup> 基本一致。

利用 OBM 探究垂直尺度上 O<sub>3</sub> 生成敏感性变化的研究相对较少。Benish 等<sup>[28]</sup> 利用 OBM 结合飞机航测数据分析河北省 O<sub>3</sub> 生成敏感性的垂直分布特征, 发现靠近城市中心的低海拔地区处于 VOCs 控制区, 而随着海拔的升高, O<sub>3</sub> 生成对 NO<sub>x</sub> 的敏感性增加, 逐渐转变为 NO<sub>x</sub>-VOCs 协同控制区甚至 NO<sub>x</sub> 控制区。这主要是由于 NO 的化学寿命非常短 (<10 s), 其浓度随着海拔的升高而迅速降低, 相比之下, 部分 VOCs 物种寿命较长, 甚至可以传输到低自由对流层 (约 3 500 m), 使得高空 VOCs/NO<sub>x</sub> 值较高, NO<sub>x</sub> 成为限制 O<sub>3</sub> 生成的重要前体物。该结论与基于三维空气质量模型获得的 O<sub>3</sub> 生成敏感性在垂直尺度的空间分布特征<sup>[29]</sup> 基本一致。

在时间尺度上, Lu 等<sup>[30-31]</sup> 利用 OBM 揭示了 O<sub>3</sub> 生成敏感性的日变化特征。早晨, 光化学反应处于起步阶段, 自由基含量较低, O<sub>3</sub> 生成主要由 VOCs 控制, 而下午光化学反应较为旺盛, NO<sub>x</sub> 被快速消耗, O<sub>3</sub> 生

表2 基于OBM开展的O<sub>3</sub>生成机制研究总结<sup>[9,25]</sup>Table 2 Summary of the observation-based model studies in O<sub>3</sub> formation regime over China<sup>[9,25]</sup>

区域	站点位置	站点类型	研究时段	化学机制	臭氧形成机制	活性VOCs物种
京津冀及 周边地区	望都	乡村	2014年6—7月	RACM2	NO <sub>x</sub> 控制	—
	禹城	乡村	2013年6—7月	MCM3.3.1	协同控制	生物源VOCs
	济南	城市	2017年7—8月	MCM3.3.1	VOCs/协同控制	—
	东营	乡村	2017年6—7月	MCM3.3.1	NO <sub>x</sub> 控制	烯烃
	保定	城市	2015年9月	CB-IV	VOCs控制	—
	青岛	乡村	2018年10—11月	RACM2	协同控制	烯烃
	榆堡	郊区	2006年8—9月	CB-IV	协同控制	—
	武清	郊区	2009年6—8月	NCAR-MM	NO <sub>x</sub> 控制	—
汾渭平原	渭南	城市	2019年7—9月	RACM2	协同控制	烯烃
长三角地区	上海	城市	2017年7月	CB-IV	VOCs控制	芳香烃
		乡村	2017年7月	CB-IV	协同控制	芳香烃
	南京	城市	2013年7—8月	CB-IV	VOCs控制	烯烃
		郊区	2013年7—8月	CB-IV	VOCs控制	烯烃
	杭州	城市	2018年5—9月	MCM3.3.1	VOCs控制	生物源VOCs
		郊区	2018年5—9月	MCM3.3.1	VOCs控制	生物源VOCs
		乡村	2018年5—9月	MCM3.3.1	协同控制	芳香烃
	徐州	城市	2018年5月	MCM3.2	VOCs控制	—
	盐城	城市	2017年8月	MCM3.2	VOCs控制	—
南通	城市	2018年7月	MCM3.2	协同控制	—	
川渝地区	成都	城市	2016年9—10月	RACM2	VOCs控制	烯烃
		工业	2016年9—10月	RACM2	VOCs控制	烯烃
	重庆	城市	2015年8—9月	RACM2	VOCs控制	—
		郊区	2015年8—9月	RACM2	VOCs控制	—
乡村	2015年8—9月	RACM2	NO <sub>x</sub> 控制	—		
珠三角地区	东涌	郊区	2005—2014年	CB05	VOCs控制	—
	深圳	城市	2018年10月	RACM2-LIM1	VOCs控制	芳香烃
	鹤山	乡村	2014年10—11月	MCM	VOCs控制	芳香烃
其他地区	武汉	城市	2018年8月	MCM3.2	VOCs控制	—
	兰州	郊区	2018年8月	MCM3.2	协同控制	—
		郊区	2006年6—7月	MCM3.2	NO <sub>x</sub> 控制	—

成对NO<sub>x</sub>的敏感性增加,逐渐转变为由NO<sub>x</sub>-VOCs共同控制或者由NO<sub>x</sub>控制。上述日变化特征在城市(北京市北京大学站点)、郊区(北京市榆堡站点)和乡村(长三角地区某一站点)大气环境下均存在,为O<sub>3</sub>削峰行动提供了新思路。

与OBM结果一致,基于观测的光化学指示剂法[如臭氧生成效率(OPE)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(或H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>)和HCHO/NO<sub>2</sub>比值]的结果表明,我国典型地区大气环境中O<sub>3</sub>生成敏感性存在明显的时空分布特征<sup>[9]</sup>。因此,仅基于单一站点的观测结果来制定区域O<sub>3</sub>污染防治措施的策略可能会存在较大的不确定性,未来应建立有代表性的区域监测网络(建议包括常规六参数、详细的VOCs组分和气象参数等)以获取高时空

分辨率的观测数据,结合OBM或光化学指示剂法综合反映区域尺度的O<sub>3</sub>生成敏感性。

### 2.1.2 控制臭氧生成的关键活性VOCs物种

利用OBM计算主要VOCs类别(或单个VOC物种)的相对增量反应活性(RIR)或增量反应活性(incremental reactivity, IR)可以进一步识别关键活性VOCs物种。

基于OBM量化RIR指标可以直接判断优控VOCs物种。例如:Geng等<sup>[32-34]</sup>证实上海市的优控物种主要是芳香烃;An等<sup>[35]</sup>证实南京市的优控物种主要是烯烃;而珠三角地区控制O<sub>3</sub>生成的活性VOCs物种主要是芳香烃<sup>[9]</sup>。个别站点(如禹城乡村站点)植被覆盖率较高,夏季高温条件下会排放大量的生物

源 VOCs, 从而在特定时间段对本地  $O_3$  的生成产生重要影响<sup>[36]</sup>.

利用 OBM 计算 IR 指标可以用于量化臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP), 进而估算 VOCs 物种对  $O_3$  生成的贡献. Qiu 等<sup>[37]</sup> 和 Zhang 等<sup>[38]</sup> 分别利用 OBM 耦合不同的大气化学机制 (前者使用 RACM, 后者使用 MCM) 计算了中国城市 (如北京、上海、成都、深圳和广州) 本土化的 MIR 值 (适用于高  $NO_x$  情景), 发现烯烃和芳香烃的 MIR 值较大, 活性相对较高. 将上述结果与 Carter<sup>[18]</sup> 利用 SAPRC 针对美国城市污染情景计算出的 MIR 值进行对比, 发现基于中、美大气环境计算出的 MIR 值存在差异, 一方面是由中、美大气环境的差异 (如 VOCs 化学组成方面, 中国环境空气中烯烃和 OVOCs 占比较大而烷烃占比较小) 所致, 另一方面是由不同的大气化学机制 (RACM、MCM、SAPRC) 所致. 对于特定区域, 直接应用其他地区的 MIR 值量化 OFP 可能会引发较大的不确定性.

需要注意的是, 基于 OFP 与 RIR 指标识别出的关键活性 VOCs 物种可能会存在差异, 这是由于 RIR 指标根据实际  $NO_x$  情景判断  $O_3$  生成对 VOCs 物种的敏感性, 而 OFP 指标是在特定  $NO_x$  情景 (如 MIR、MOR 和 EBIR) 下估算 VOCs 物种经过氧化生成  $O_3$  的潜力. 基于 RIR 的结果更符合实际情景, 但相比于 RIR 指标, OFP 计算方式较为简便. 目前我国大多数城市处于 VOCs 控制区且缺乏可用的本土化 MIR 值, 考虑到大气环境对量化 MIR 指标的影响以及当前国内较为丰富的 VOCs 组分观测数据, 应积极推进利用 OBM 计算城市 MIR 值的工作, 为“十四五”期间 VOCs 的精细化管控提供科学支撑.

## 2.2 二次气溶胶生成机制研究

OBM 可以用于诊断二次气溶胶的生成机制, 但是相比于  $O_3$  研究起步较晚. Xue 等<sup>[39]</sup> 利用 OBM 揭示了溶解性  $NO_2$  氧化 S(IV) 和  $SO_2$  在气溶胶表面的非均相反应是我国特大城市雾霾条件下  $SO_4^{2-}$  (硫酸盐) 的主要生成途径, 控制  $NO_x$  和  $SO_2$  排放可以有效抑制  $SO_4^{2-}$  生成. 少数研究基于综合观测数据和 OBM 迭代模型计算了北京城市和乡村以及中国香港乡村站点大气中的  $N_2O_5$  非均相反应摄取系数, 并将修正后的摄取系数直接用于 OBM 模拟, 量化了  $N_2O_5$  非均相反应对夜间  $NO_3^-$  (硝酸盐) 生成的重要贡献<sup>[40-42]</sup>. Pathak 等<sup>[43]</sup> 利用 OBM 耦合 RACM-CAPRAM 得到了一致的结论, 其中北京乡村和上海郊区大气中  $N_2O_5$  非均相反应对夜间  $NO_3^-$  的贡献率为 50%~100%.

Wang 等<sup>[44]</sup> 在北京城市站点开展了垂直尺度上的观测试验, 并结合 OBM 量化了  $N_2O_5$  非均相反应在不同高度对  $NO_3^-$  的贡献, 发现近地面  $N_2O_5$  非均相反应对  $NO_3^-$  的贡献较小 (高  $NO$  浓度环境使得  $N_2O_5$  浓度较低), 而高层 (如 >150 m) 大气的贡献较大, 并会在次日清晨通过垂直混合加重近地面  $NO_3^-$  污染. Wen 等<sup>[45]</sup> 利用 OBM 耦合 RACM-CAPRAM 揭示了华北平原不同大气环境 (城市、乡村和背景) 中  $NO_3^-$  生成机制的共性, 即白天主要以  $HNO_3$  的气相生成以及非均相传质为主 (贡献率为 94%~96%), 其中  $NO_2$  是控制  $NO_3^-$  生成的关键前体物; 夜间则主要以  $N_2O_5$  非均相反应为主 (贡献率为 91%~98%), 受  $NO_2$  和  $O_3$  共同控制. 以上研究揭示了我国  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  等主要二次无机离子组分的生成机制, 对于制定科学的二次气溶胶防控对策具有重要的参考价值.

此外, Zhu 等<sup>[46]</sup> 采用国际上最详细的 MCM-CAPRAM 多相化学盒子模型并结合排放数据定量评估了液相反应对泰山大气中二元羧酸等二次气溶胶生成的重要贡献 (占比超过 70%), 揭示了控制液相二元羧酸生成的关键前体物以及乙二醛的气-粒分配过程对二元羧酸生成的重要影响. 其中, 异戊二烯、1,3-丁二烯和甲苯是乙二酸和乙醛酸的关键前体物, 而异戊二烯是丙酮酸的关键前体物. 需要注意的是, 当前阶段应用 OBM 解析二次有机气溶胶生成机制的研究仍相对较少, 这主要是受到观测数据可利用性的制约. 未来需提高对二次有机气溶胶组分的观测能力, 为应用 OBM 深入解析二次有机气溶胶生成机制提供可靠的数据支撑.

## 2.3 其他活性组分化学机制研究

厘清大气自由基化学是理解区域复合污染成因的基础和关键. 利用 OBM 量化自由基 ( $OH\cdot$ 、 $HO_2\cdot$  和  $RO_2\cdot$ ) 初级来源的研究结果<sup>[47]</sup> 如表 3 所示. OVOCs 光解是  $HO_2\cdot$  和  $RO_2\cdot$  重要的初级来源. 不同大气环境中  $OH\cdot$  主要的初级来源不尽相同. Yang 等<sup>[48-49]</sup> 揭示了  $O_3$  光解是城市站点 (如北京和兰州)  $OH\cdot$  主要的初级来源; Yang 等<sup>[50-51]</sup> 揭示了 HONO 光解是郊区站点 (如成都和中国香港)  $OH\cdot$  主要的初级来源; 不同区域乡村站点  $OH\cdot$  的初级来源存在差异, 如  $O_3$  光解是东营和中国香港乡村站点  $OH\cdot$  主要的初级来源<sup>[52-53]</sup>, 而 HONO 光解是泰山  $OH\cdot$  主要的初级来源<sup>[54]</sup>;  $O_3$  光解是瓦里关背景站点  $OH\cdot$  主要的初级来源<sup>[55]</sup>. 上述研究中多数缺乏自由基观测数据, 仅基于 OBM 量化的自由基循环与收支. Lu 等<sup>[56-57]</sup> 将  $OH\cdot$  观测数据与 OBM 模拟结果进行对比, 发现基于现有大气化学机制模拟的  $OH\cdot$



表3 基于OBM量化自由基初级来源和OH·反应活性的研究总结<sup>[47]</sup>Table 3 Summary of the observation-based model studies of radical sources over China<sup>[47]</sup>

区域	站点位置	站点类型	研究时段	OH·主要的 初级来源	HO <sub>2</sub> ·主要的 初级来源	RO <sub>2</sub> ·主要的 初级来源	化学机制
京津冀及周边地区	北京	城市	2008年7—8月	O <sub>3</sub> 光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
	东营	乡村	2017年6—7月	O <sub>3</sub> 光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
	泰山	乡村	2017年12月	HONO光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
		乡村	2018年3—4月	HONO光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
珠三角地区	中国香港	乡村	2012年8—12月	O <sub>3</sub> 光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
		郊区	2011年8月	HONO光解	OVOCs光解	OVOCs光解	MCM3.2
其他地区	成都	郊区	2019年8—9月	HONO光解	HCHO光解	OVOCs光解	RACM2-LIM1
	兰州	城市	2013年6—8月	O <sub>3</sub> 光解	HCHO光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
		工业	2013年6—8月	O <sub>3</sub> 光解	HCHO光解	OVOCs光解	MCM3.3.1
	瓦里关	背景	2003年4—5月、 7—8月	O <sub>3</sub> 光解	HCHO光解	OVOCs光解	MCM3.2

浓度被明显低估,并进一步证实了过氧自由基参与的非传统再生机制是低NO<sub>x</sub>情景下OH·主要的再生来源,其中异戊二烯有机过氧自由基的氢转移反应贡献显著.该结论在高VOCs和低NO<sub>x</sub>环境下具有普遍性,为大气化学机制的进一步完善提供了新思路.

HONO光解是OH·重要的初级来源,在大气化学中扮演着重要角色.目前应用OBM解析HONO化学机制的研究主要关注其来源分析和HONO对自由基及大气氧化能力的影响.对于前者,Liu等<sup>[58-60]</sup>参数化潜在的HONO生成途径(如土壤排放、颗粒态硝酸盐光解和NO<sub>2</sub>水解的光增强反应等),并将其添加至现有大气化学机制,同时结合OBM来量化HONO的来源,显著改善了模型模拟HONO的能力,但是由于反应参数未定,敏感性试验表明获得的结果具有较大的不确定性.对于后者,Jiang等<sup>[54]</sup>和Li等<sup>[61]</sup>利用OBM分别模拟了泰山和北京大气环境中、无HONO观测数据约束两种情景下的自由基收支与大气氧化能力,定量评估了HONO光解对大气OH·的初级来源贡献,揭示了未知HONO来源对于定量OH·初级生成速率、OH·和HO<sub>2</sub>·浓度及大气氧化能力的重要影响.

活性卤素自由基会氧化VOCs,推动大气自由基循环,从而促进O<sub>3</sub>和二次气溶胶的生成.目前应用OBM解析卤素化学机制的研究主要关注卤素大气化学机制的完善和卤素化学对空气质量的影响.早期研究对卤素活化过程的认识不够充分,所以当前的大气化学反应机制很少或基本不考虑卤素自由基与VOCs的化学反应,从而可能低估了大气氧化能力.Xue等<sup>[62]</sup>和Peng等<sup>[63]</sup>先后更新了大气氯化学模块和溴化学模块,并将其添加至现有大气化

学机制MCM,结合OBM模型揭示了Cl·和Br·对RO<sub>x</sub>·(RO<sub>x</sub>·=OH·+HO<sub>2</sub>·+RO<sub>2</sub>·)循环和O<sub>3</sub>生成的显著促进作用.以上我国自主开发的大气氯化学模块和溴化学模块已经在国际上得到证实与认可,并被国内外多个课题组用于活性卤素化学研究.

### 3 问题与展望

笔者回顾了OBM的发展历程,总结了利用OBM解析国内O<sub>3</sub>和二次气溶胶生成机制及其他活性组分化学机制的相关研究成果.当前,我国PM<sub>2.5</sub>污染防治工作进入瓶颈期,O<sub>3</sub>污染仍呈上升和蔓延态势,区域大气复合污染防治已成为空气质量管控的重大挑战.日臻完善的空气质量监测网络较为全面地表征了我国大气污染水平,同时也为利用OBM基于实际大气环境解析区域大气复合污染成因打下了坚实的基础.针对OBM的应用现状,笔者指出如下问题并提出相应的建议,以供OBM进一步发展完善.

#### 3.1 存在的问题

a) OBM的结构决定了其在大气化学研究中的应用的局限性.OBM内置的大气化学机制较为详细,但是基本不考虑或很少考虑大气物理因素.因此,OBM更多的是作为一种解析大气化学过程的诊断性工具,而不具备预测大气污染发生的功能.OBM不是对基于排放的空气质量模型的完全取代,而是在日臻完善的空气质量监测网络基础上产生的对空气质量模型的补充.

b) OBM的模拟效果直接取决于观测数据的质量.目前我国可利用的空气质量观测数据仍有限,主要表现在观测数据空间分布不均匀(集中在经济发达的东部地区)以及可公开获取的VOCs和颗粒物组分数据较少,一定程度上限制了OBM的应用和推广.

特别地,现有研究中二次有机气溶胶的观测数据时间分辨率一般较低,不适合与 OBM 结合进行详细的化学机制解析。

c) 我国尚未开发出具有自主知识产权的 OBM。一方面,大气化学机制是 OBM 发展的核心,但目前数值模型中常用的比较成熟的大气化学机制(如 CBM、RACM、SAPRC、MCM 和 CAPRAM)均由国外研究团队开发,我国仍缺乏基于本国大气化学环境开发的大气化学机制;另一方面,我国缺乏自主开发的开源 OBM 运行平台,大多需要付出一定的经济成本从国外购买运行平台(如 Matlab、Facsimile 和 IDL)的许可证。

### 3.2 未来展望

a) OBM 是一种强大的大气污染成因研究与化学机理解析工具,其最大优势在于,基于观测数据约束计算实际大气环境的化学反应速率,避免了排放清单带来的不确定性。在实际应用中应注意扬长避短,充分利用 OBM 的优势,根据大气化学过程解析需求选择合适的模型。

b) 突破制约 OBM 发展的关键技术。一方面,要开发出具有中国自主知识产权的在线 OBM 运行系统,对于充分挖掘观测数据价值、快速诊断 O<sub>3</sub> 和二次气溶胶生成机制具有重要意义;另一方面,要进一步完善、细化详细大气化学机制,发展本土化的归纳化学机制,开发具有中国自主知识产权的大气化学机制。

c) 不断完善我国的大气监测网络体系,使其覆盖空间更广泛(由东部地区向中西部地区延伸)、包含物种更全面(组建全国大气颗粒物组分监测网和大气光化学监测网)、运行更高效(实现自动化监测),为应用 OBM 解析区域大气复合污染成因提供可靠的数据支撑。

#### 参考文献 (References):

- [ 1 ] ZHENG B,TONG D,LI M,et al.Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2018,18(19):14095-14111.
- [ 2 ] LIU Y M,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.
- [ 3 ] SUN L,XUE L K,WANG T,et al.Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2016,16(16):10637-10650.
- [ 4 ] WANG T,DAI J N,LAM K S,et al.Twenty-five years of lower tropospheric ozone observations in tropical east Asia:the influence of emissions and weather patterns[J]. *Geophysical Research Letters*,2019,46(20):11463-11470.
- [ 5 ] XU X B,LIN W L,XU W Y,et al.Long-term changes of regional ozone in China:implications for human health and ecosystem impacts[J]. *Elementa:Science of the Anthropocene*,2020.doi:10.1525/elementa.409.
- [ 6 ] 姜华,常宏咪.我国臭氧污染形势分析及成因初探[J]. *环境科学研究*,2021,34(7):1576-1582.
- JIANG H,CHANG H M.Analysis of China's ozone pollution situation,preliminary investigation of causes and prevention and control recommendations[J]. *Research of Environmental Sciences*,2021,34(7):1576-1582.
- [ 7 ] 屈超,陈婷婷,刘佳,等.中国典型城市PM<sub>2.5</sub>浓度时空演绎规律及影响因素分析[J]. *环境科学研究*,2019,32(7):1117-1125.
- QU C,CHEN T T,LIU J,et al.Spatio-temporal characteristics of PM<sub>2.5</sub> and influence factors in typical cities of China[J]. *Research of Environmental Sciences*,2019,32(7):1117-1125.
- [ 8 ] 李红,彭良,毕方,等.我国PM<sub>2.5</sub>与臭氧污染协同控制策略研究[J]. *环境科学研究*,2019,32(10):1763-1778.
- LI H,PENG L,BI F,et al.Strategy of coordinated control of PM<sub>2.5</sub> and ozone in China[J]. *Research of Environmental Sciences*,2019,32(10):1763-1778.
- [ 9 ] WANG T,XUE L K,BRIMBLECOMBE 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.
- [ 10 ] 吴琳,薛丽坤,王文兴.基于观测的臭氧污染研究方法[J]. *地球环境学报*,2017,8(6):479-491.
- WU L,XUE L K,WANG W X.Review on the observation-based methods for ozone air pollution research[J]. *Journal of Earth Environment*,2017,8(6):479-491.
- [ 11 ] CARDELINO C A,CHAMEIDES W L.An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*,1995,45(3):161-180.
- [ 12 ] WOLFE G M,MARVIN M R,ROBERTS S J,et al.The framework for 0-D atmospheric modeling (FOAM) v3.1[J]. *Geoscientific Model Development*,2016,9(9):3309-3319.
- [ 13 ] 唐效炎,张远航,邵敏,等.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [ 14 ] 石玉珍,徐永福,贾龙.大气化学机理的发展及应用[J]. *气候与环境研究*,2012,17(1):112-124.
- SHI Y Z,XU Y F,JIA L.Development and application of atmospheric chemical mechanisms[J]. *Climatic and Environmental Research*,2012,17(1):112-124.
- [ 15 ] 肖伟,何友江,孟凡,等.空气质量模型中大气化学机理的发展与比较[J]. *环境工程技术学报*,2018,8(1):12-22.
- XIAO W,HE Y J,MENG F,et al.Development and comparison of atmospheric chemical mechanisms in air quality numerical model[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*,2018,8(1):12-22.

- [16] YARWOOD G, RAO S, YOCKE M. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05 [R]. California: University of California, 2005: 2841-2842.
- [17] GOLIFF W S, STOCKWELL W R, LAWSON C V. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2 [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68: 174-185.
- [18] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5324-5335.
- [19] JENKIN M E, SAUNDERS S M, WAGNER V, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3(1): 181-193.
- [20] SAUNDERS S M, JENKIN M E, DERWENT R G, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3(1): 161-180.
- [21] HERRMANN H, TILGNER A, BARZAGHI P, et al. Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0 [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(23/24): 4351-4363.
- [22] COATES J, MAR K A, OJHA N, et al. The influence of temperature on ozone production under varying NO<sub>x</sub> conditions: a modelling study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(18): 11601-11615.
- [23] 刘峻峰, 李金龙, 白郁华. 大气光化学烟雾反应机理比较(I): O<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>的比较 [J]. *环境化学*, 2001, 20(4): 305-312.
- LIU J F, LI J L, BAI Y H. A comparison of atmospheric photochemical mechanisms (I) O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> [J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(4): 305-312.
- [24] 刘峻峰, 李金龙, 白郁华. 大气光化学烟雾反应机理比较(II): HO<sub>x</sub>和光化学氧化产物的比较 [J]. *环境化学*, 2001, 20(4): 313-319.
- LIU J F, LI J L, BAI Y H. A comparison of atmospheric photochemical mechanisms (II) HO<sub>x</sub> and photochemical products [J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(4): 313-319.
- [25] LU H X, LYU X P, CHENG H R, et al. Overview on the spatial-temporal characteristics of the ozone formation regime in China [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2019, 21(6): 916-929.
- [26] HAN X, ZHU L Y, WANG S L, et al. Modeling study of impacts on surface ozone of regional transport and emissions reductions over North China Plain in summer 2015 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(16): 12207-12221.
- [27] WANG N, LYU X P, DENG X J, et al. Aggravating O<sub>3</sub> pollution due to NO<sub>x</sub> emission control in eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 677: 732-744.
- [28] BENISH S E, HE H, REN X R, et al. Measurement report: aircraft observations of ozone, nitrogen oxides, and volatile organic compounds over Hebei Province, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(23): 14523-14545.
- [29] CHEN X Y, LIU Y M, LAI A Q, et al. Factors dominating 3-dimensional ozone distribution during high tropospheric ozone period [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 55-64.
- [30] LU K D, ZHANG Y H, SU H, et al. Oxidant (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) production processes and formation regimes in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115(D7): D07303.
- [31] PAN X, KANAYA Y, TANIMOTO H, et al. Examining the major contributors of ozone pollution in a rural area of the Yangtze River Delta region during harvest season [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(11): 6101-6111.
- [32] GENG F H, TIE X X, XU J M, et al. Characterizations of ozone, NO<sub>x</sub>, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(29): 6873-6883.
- [33] GENG F H, ZHAO C S, TANG X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: a case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(5): 989-1001.
- [34] XUE L K, WANG T, GAO J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(23): 13175-13188.
- [35] AN J L, ZOU J N, WANG J X, et al. Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24): 19607-19617.
- [36] ZONG R H, YANG X, WEN L, et al. Strong ozone production at a rural site in the North China Plain: mixed effects of urban plumes and biogenic emissions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 261-270.
- [37] QIU W Y, LIU Y H, TAN Z F, et al. Calculation of maximum incremental reactivity scales based on typical megacities in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(7): 610-621.
- [38] ZHANG Y N, XUE L K, 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.
- [39] XUE J, YUAN Z B, GRIFFITH S M, et al. Sulfate formation enhanced by a cocktail of high NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, particulate matter, and droplet pH during haze-fog events in megacities in China: an observation-based modeling investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7325-7334.
- [40] WANG H C, CHEN X R, LU K D, et al. Wintertime N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uptake coefficients over the North China plain [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(9): 765-774.
- [41] WANG H C, LU K D, CHEN X R, et al. High N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentrations observed in urban Beijing: implications of a large nitrate formation pathway [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(10): 416-420.
- [42] YUN H, WANG T, WANG W H, et al. Nighttime NO<sub>x</sub> loss and ClNO<sub>2</sub> formation in the residual layer of a polluted region: insights from field measurements and an iterative box model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 728: 138837.

- the Total Environment,2018,622/623:727-734.
- [ 43 ] PATHAK R K,WANG T,WU W S.Nighttime enhancement of PM<sub>2.5</sub> nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai:plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HNO<sub>3</sub> partitioning[J].*Atmospheric Environment*,2011,45(5):1183-1191.
- [ 44 ] WANG Z,WANG W H,THAM Y J,et al.Fast heterogeneous N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uptake and ClNO<sub>2</sub> production in power plant and industrial plumes observed in the nocturnal residual layer over the North China Plain[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2017,17(20):12361-12378.
- [ 45 ] WEN L,XUE L K,WANG X F,et al.Summer time fine particulate nitrate pollution in the North China Plain:increasing trends, formation mechanisms and implications for control policy[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2018,18(15):11261-11275.
- [ 46 ] ZHU Y H,TILGNER A,HOFFMANN E H,et al.Multiphase MCM-CAPRAM modeling of the formation and processing of secondary aerosol constituents observed during the Mt.Tai summer campaign in 2014[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2020,20(11):6725-6747.
- [ 47 ] ZHANG Y N,XUE L K,DONG C,et al.Gaseous carbonyls in China's atmosphere:tempo-spatial distributions,sources, photochemical formation,and impact on air quality[J].*Atmospheric Environment*,2019,214:116863.
- [ 48 ] YANG X,XUE L K,WANG T,et al.Observations and explicit modeling of summertime carbonyl formation in Beijing: identification of key precursor species and their impact on atmospheric oxidation chemistry[J].*Journal of Geophysical Research:Atmospheres*,2018,123(2):1426-1440.
- [ 49 ] JIA C H,WANG Y N,LI Y J,et al.Oxidative capacity and radical chemistry in a semi-arid and petrochemical-industrialized city, northwest China[J].*Aerosol and Air Quality Research*,2018,18(6):1391-1404.
- [ 50 ] YANG X P,LU K D,MA X F,et al.Observations and modeling of OH and HO<sub>2</sub> radicals in Chengdu,China in summer 2019[J].*Science of the Total Environment*,2021,772:144829.
- [ 51 ] XUE L K,GU R R,WANG T,et al.Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region:analysis of a severe photochemical smog episode[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2016,16(15):9891-9903.
- [ 52 ] CHEN T S,XUE L K,ZHENG P G,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.
- [ 53 ] LI Z Y,XUE L K,YANG X,et al.Oxidizing capacity of the rural atmosphere in Hong Kong,southern China[J].*Science of the Total Environment*,2018,612:1114-1122.
- [ 54 ] JIANG Y,XUE L K,GU R R,et al.Sources of nitrous acid (HONO) in the upper boundary layer and lower free troposphere of the North China Plain:insights from the Mount Tai Observatory[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2020,20(20):12115-12131.
- [ 55 ] XUE L K,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.
- [ 56 ] LU K D,HOFZUMAHAUS A,HOLLAND F,et al.Missing OH source in a suburban environment near Beijing:observed and modelled OH and HO<sub>2</sub> concentrations in summer 2006[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2013,13(2):1057-1080.
- [ 57 ] TAN Z F,FUCHS H,LU K D,et al.Radical chemistry at a rural site (Wangdu) in the North China Plain:observation and model calculations of OH,HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2017,17(1):663-690.
- [ 58 ] LIU Y H,LU K D,LI X,et al.A comprehensive model test of the HONO sources constrained to field measurements at rural North China Plain[J].*Environmental Science & Technology*,2019,53(7):3517-3525.
- [ 59 ] XUE C Y,ZHANG C L,YE C,et al.HONO budget and its role in nitrate formation in the rural North China Plain[J].*Environmental Science & Technology*,2020,54(18):11048-11057.
- [ 60 ] ZHANG W Q,TONG S R,JIA C H,et al.Different HONO sources for three layers at the urban area of Beijing[J].*Environmental Science & Technology*,2020,54(20):12870-12880.
- [ 61 ] LI Y F,WANG X Z,WU Z H,et al.Atmospheric nitrous acid (HONO) in an alternate process of haze pollution and ozone pollution in urban Beijing in summertime:Variations,sources and contribution to atmospheric photochemistry[J].*Atmospheric Research*,2021,260:105689.
- [ 62 ] XUE L K,SAUNDERS S M,WANG T,et al.Development of a chlorine chemistry module for the Master Chemical Mechanism[J].*Geoscientific Model Development*,2015,8(10):3151-3162.
- [ 63 ] PENG X,WANG W H,XIA M,et al.An unexpected large continental source of reactive bromine and chlorine with significant impact on wintertime air quality[J].*National Science Review*,2021.doi:10.1002/essoar.10504290.1.

(责任编辑:周巧富)