杨素霞,袁 斌,李小兵,等.东莞市 2018 年和 2022 年秋季臭氧及前体物特征研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4762-4775.
Yang S X, Yuan B, Li X B, et al. The characteristics of the ozone and its precursors in the autumn of 2018 and 2022 in Dongguan [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4762-4775.

东莞市 2018 年和 2022 年秋季臭氧及前体物特征研究

杨素霞[1],袁 斌[2],李小兵[2],叶子铭[1],黄继章[1*] (1.广州市环境保护科学研究院有限公司,广东 广州 510620；2 暨南大学环境与气候学院,环境与气候研究院,粤港澳环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443)

摘要：聚焦珠三角地区东莞市 2018 年与 2022 年秋季大气状况,综合运用观测数据、后向轨迹传输模型及盒子模式,探讨了 O_3 浓度变化成因、前体物浓度与活性、污染期与清洁期 O_3 生成途径及控制区演变,为臭氧污染防控提供了策略依据.研究结果表明:(1)2022 年秋季东莞 O_3 浓度均值高于 2018 年,然而同期氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)均值浓度下降;(2)总挥发性有机物(TVOCs)中烷烃浓度在两个年份的秋季占比均是最高,芳香烃和烯烃对 O_3 生成潜势(OFP)贡献最高,天然源 VOCs(异戊二烯)的 OFP 贡献呈现增加趋势,从 2018 年秋季的 6.0%增至 2022 年秋季的 12.1%;(3)臭氧污染期与清洁期的对比研究表明,2018 年臭氧污染期 TVOCs 的总浓度(73.7×10^{-9})与增长率(148.5%)均显著高于 2022 年(26.1×10^{-9} 和 67.0%),其中的主要贡献组分是烷烃和芳香烃,2018 年污染期 OFP 相对增长率最大的是烷烃,2022 年污染期则是芳香烃.2018 年污染期臭氧的本地臭氧生成速率增加值(16.6×10^{-9}/h)明显高于 2022 年(1.8×10^{-9}/h),这与 2018 年污染期高浓度的烷烃和芳香烃促进 RO_2 和 HO_2 自由基生成有关.此外,随着 2022 年污染期 TVOCs 浓度的显著下降,东莞市臭氧的生成已经由 VOCs 控制区向过渡区转移,相应的臭氧污染治理措施也应该注重 TVOCs 和 NO_x 的同步管控;(4)2018 年和 2022 年的秋季 VOCs 组分减排实验表明 O_3 对 OFP 占比前 10 物种减排敏感性最高,RIR 分别为 0.85%/%和 0.81%/%,优于单独针对烯烃(0.74%/%和 0.37%/%)、芳香烃(0.44%/%和 0.49%/%)和浓度占比前 10 物种(0.20%/%和 0.37%/%)的减排效果.

关键词：臭氧；挥发性有机物；盒子模式；臭氧生成潜势；减排策略
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4762-14

The characteristics of the ozone and its precursors in the autumn of 2018 and 2022 in Dongguan. YANG Su-xia[1], YUAN Bin[2], LI Xiao-bing[2], YE Zi-ming[1], HUANG Ji-zhang[1*] (1.Guangzhou Research Institute of Environment Protection Co., Ltd., Guangzhou 510620, China；2.College of Environment and Climate, Institute for Environmental and Climate Research, Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Jinan University, Guangzhou 511443, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4762~4775

Abstract：This study investigated the characteristics of O_3 and its precursors in Dongguan during the autumns of 2018 and 2022. By integrating observational data, backward trajectory analysis, and box model simulations, we examined the changes in O_3 and precursor concentrations, O_3 formation pathways, and the evolution of control regimes during both polluted and clean periods, which provided insights into ozone pollution mitigation. The average O_3 concentration in Dongguan was higher in autumn 2022 than in 2018, whereas both the average concentrations of nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) decreased in 2022. Alkanes accounted for the largest proportion of total VOCs (TVOCs) in both autumn periods, while aromatics and alkenes contributed the most to ozone formation potential (OFP). Notably, the contribution of biogenic VOCs (specifically isoprene) to OFP increased from 6.0% in 2018 to 12.1% in 2022. Comparative studies between polluted and clean periods revealed that TVOC concentrations during polluted periods in 2018 (73.7×10^{-9}) and their growth rates (148.5%) were significantly higher than those in 2022 (26.1×10^{-9} and 67.0%), driven primarily by alkanes and aromatics. In 2018, the OFP growth rate of alkanes was highest during the polluted periods, whereas aromatics dominated in 2022. Box model simulations revealed that the enhancement of O_3 formation rates (16.6×10^{-9}/h) was notably higher in the polluted periods of 2018 than in 2022 (1.8×10^{-9}/h), mainly due to increased production of RO_2 and HO_2 radicals from high concentrations of alkanes and aromatics. Additionally, the marked decline in TVOC concentrations during the polluted periods of 2022 suggests a shift in O_3 formation from a VOC-limited regime to a transitional regime, highlighting the need for joint control of TVOCs and NO_x. The results of VOCs emission reduction indicated that O_3 was most sensitive to reductions in the top 10 OFP-contributing species, with relative incremental reactivities (RIR) of 0.85%/% in 2018 and 0.81%/% in 2022, which was more effective than reducing alkenes (0.74%/% in 2018 and

收稿日期：2025-02-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42475107)
* 责任作者, 高级工程师, 158606524@qq.com

0.37%/% in 2022), aromatics (0.44%/% in 2018and 0.49%/% in 2022), and the top 10species with the highest concentrations (0.20%/% in 2018and 0.37%/% in 2022).

Key words：ozone；volatile organic compounds；box model；OFP；reduction strategy

臭氧(O_3)是环境大气中一类重要的强氧化剂,近地面臭氧主要是由前体物氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)通过光化学反应二次生成[1].近地面臭氧浓度升高会导致农作物产量显著下降、影响土壤肥力等,还会对人体呼吸道、免疫系统等造成伤害[2].此外,臭氧浓度升高会造成大气氧化性增强,有利于二次污染发生,还会对大气能见度和辐射平衡等产生不利影响[3].自 2013 年《大气污染防治行动计划》和 2018 年《打赢蓝天保卫战三年行动计划》实施以来,我国细颗粒物 $PM_{2.5}$ 浓度已呈下降趋势,但臭氧浓度仍处于高位震荡期[4-5],未进入下行通道,成为阻碍我国许多地区空气质量持续改善的主要污染物.

臭氧的生成受前体物排放量、化学生成转化、气象要素和区域传输等多方面因素影响,且臭氧生成与前体物浓度之间呈非线性关系,这也就导致臭氧污染控制是一个相对缓慢的过程.京津冀、长三角和珠三角等经济发达地区,2022 年臭氧作为首要污染物天数占比分别为 52.1%、63.4%和 98.9%,其中珠三角的臭氧污染问题最为突出[6].京津冀地区在春末夏初及夏季易出现臭氧污染,长三角地区在夏季(6~8 月)臭氧污染最频繁,珠三角地区的臭氧污染则易出现在秋季(9~10 月)[3,7].气象要素影响方面,珠三角易受台风外围环流和副热带高压影响,华北平原和长三角易受高温热浪影响[8-9].受地理位置和气候特征影响,京津冀、长三角和珠三角地区受到的本地排放和区域输送影响差异也较大[6], 随着各地 VOCs 和 NO_x 的持续减排,部分城市臭氧敏感区已由 VOCs 控制区向协同控制区转移[10-11].整体看来,珠三角地区臭氧污染问题仍较突出,需对近几年臭氧及前体物变化特征进行研究以更好对臭氧污染展开精细化防控.

珠三角地区近年来主要工业源 VOCs 排放量逐年下降[12],且 2016 年之后二氧化氮(NO_2)浓度也出现下降趋势,但 2022 年珠三角地区臭氧年均评价浓度比 2018 年上升了 16%[11].当前珠三角地区的臭氧空间主要特征为东北部高、中西部低,佛山、广东、东莞的臭氧浓度仍相对较高[13].研究人员已围绕珠三角地区臭氧污染开展了多方面的研究,在生成敏感性方面,珠三角近地面城市市区臭氧仍以 VOCs 敏感为主,高空区域则以 NO_x 敏感为主[14],水平输送是造成下风向城市近地面臭氧污染的主要原因[15].前体物来源解析中,发现节假日交通源贡献上升,需重点关注油气挥发源[16].不同天气型和气象条件对臭氧污染也起到了关键作用,高污染天气型对应臭氧超标率可达 32.3%[17],不同天气型下臭氧敏感性特征也不同[18].此外,高温、高辐射、低相对湿度及静小风的特征有利于促进臭氧污染发生[17,19].

整体上,珠三角不同城市的臭氧污染受区域传输和本地排放的影响存在显著时空差异性[20],然而现有研究尚未系统阐明《打赢蓝天保卫战三年行动计划》实施近 5a 来(2018~2022 年),臭氧浓度演变特征与 VOCs、NO_x 等前体物变化的响应关系,对臭氧污染时段光化学生成途径的对比研究仍显不足,同时也缺乏对本地排放源减排实际成效的评估.另外,针对近年来前体物变化情况,臭氧对前体物的敏感性是否发生变化,污染控制策略差异等仍有待进一步研究[21].当前大部分城市地区臭氧控制的敏感区仍位于 VOCs 控制区[3,14,22],且 VOCs 管控需由总量控制过渡到个体物种当量控制,这就需要关注 VOCs 反应活性及其变化规律,并针对活性 VOCs 物种减排,制定更加科学有效的减排策略.

东莞是珠三角地区臭氧污染相对严重的城市[23],地处珠三角中部区域,是典型的工业城市,主要涉及行业包括橡胶和塑料制品业、印刷和家具制造业、电子设备、金属制品和纺织等制造业,VOCs 排放量相对较大.东莞臭氧浓度长期较高[24],特别是在夏秋季节[11,25].本研究以 2018 年和 2022 年东莞秋季臭氧及其前体物观测数据,结合后向轨迹传输模型和基于观测的盒子模式(OBM),探讨臭氧浓度受传输特征和化学生成影响的变化,臭氧及其前体物浓度、活性的变化特征等.同时,本研究分析了臭氧的前体物总量减排、活性减排特征和敏感性区域变化,揭示近年来大气污染防治效应,并综合 VOCs 的浓度特征和反应活性为臭氧浓度下降提供有效的减排策略,可为珠三角地区臭氧污染防控提供数据支

撑,并为臭氧和 $PM_{2.5}$ 的协同防控提供科学基础.

1 数据与方法

1.1 数据来源

研究观测站点位于东莞市东城区大气环保体验馆楼顶(23°40'N,113°47'E),此观测点毗邻胜和路,处于东莞市的中部地区,周边由商业区和住宅区环绕,总体上该站点观测数据能够反映东莞市的大气臭氧污染特征.东莞市在每年的 6~10 月是臭氧污染的高发期[26],本研究选取的观测时间段为 2018 年 10 月 1~31 日,和 2022 年 10 月 1~31 日,分别作为 2018 年和 2022 年秋季的代表时段.观测过程中,常规气态污染物臭氧、NO_x(一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)之和)、一氧化碳(CO)、二氧化硫(SO_2)分别由 TEI 49i、42i、48i 和 43i(Thermo Fisher Scientific,USA)仪器监测获得. VOCs 通过在线气相色谱质谱仪测量(GC−MS/866,Chromatotec)测量,涵盖了美国光化学评估监测网规定的 57 种非甲烷烃类的 VOCs 物种,包括 29 种烷烃(alkane)、9 种烯烃(alkene)、16 种芳香烃(aromatic)、1 种炔烃(alkyne)(乙炔)和异戊二烯 (isoprene) 等物种.由于异戊二烯是天然源 VOCs(BVOCs)的代表,且对臭氧生成有重要贡献,本研究将其单独分类.研究过程将烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃和异戊二烯的总和称为总挥发性有机物(TVOCs).测量的 VOCs 的校准结果的线性相关系数(r^2)大于 0.98.针对 GC−MS/866,每周进行单点校准实验,使用混合比为 5×10^{-9} 的 PAMS 标准气体,大多数物种的信号变化低于 20%,物种检测限在 0.02×10^{-9}~0.35×10^{-9}.气象参数(温度(T)、湿度(RH)、太阳辐射、风速(WS)和风向(WD))数据也通过在线监测获得.

1.2 臭氧生成潜势计算

本研究结合臭氧生成潜势(OFP)来评估不同 VOCs 物种对臭氧生成贡献的大小.OFP 为某一 VOCs 物种环境浓度与该 VOCs 的最大增量反应活性系数(MIR)的乘积,反映各 VOCs 物种对臭氧生成的理论潜在贡献,由式(1)计算获得:

$$OFPi=[VOC]_i\times[MIR]_i \quad (1)$$

式中:$[VOC]_i$ 为 VOCs 物种在环境空气中观测到的质量浓度,mg/m^3;MIR_i 为某 VOCs 物种的最大增量反应活性系数,$gO_3/gVOCs$;MIR 系数来自于 Carter[27].

1.3 后向轨迹模型

本研究使用 HYSPLIT 后向轨迹模型分析污染气团的传输轨迹,其中气象资料为美国国家环境预报中心(NCEP)提供的全球资料同化系统(GDAS),时间分辨率为 1h,空间分辨率为 1°×1°,以东莞市东城区大气环保体验楼为受体点.进一步利用 EUCLIDEN 算法对气流轨迹进行聚类分析,根据 MeteoInfo 软件计算采样点 500m 高度气团 48h 的后向轨迹,并统计每条传输轨迹的贡献占比.

1.4 盒子模式模拟介绍

本研究使用零维盒子模式 F0AM[28]搭载大气化学详尽机理(MCM v3.3.1),对臭氧的生消途径、贡献占比、生成控制区及前体物减排情景等进行模拟研究[29-32].MCMv3.3.1 机理描述了对流层大气中 VOCs 所涉及的详细气相化学过程[33-34],包含超过 5800 个化学物种和 17000 个化学反应.模式中输入的观测数据包含温度、相对湿度、气压等气象参数,常规气体(NO、NO_2、CO、SO_2)和不同 VOCs 物种数据,并通过观测数据对模式进行限制.模式设置的步长为 1h,为使模式达到稳定状态,模式初始弛豫时间设置为 3d.为避免长寿命物种的不合理积累,设置一级物理沉降速率常数为 $1.2\times10^{-5}/s$[35].

由于该站点在选定观测时段没有测量光解速率常数,因此根据太阳辐射数与光解速率的经验关系计算 NO_2 分子的光解速率常数 $j(NO_2)$[36-37],计算公式如式(2).本研究使用基于辐射计算的光解速率 $j(NO_2)$作为盒子模式中其他光解速率的约束.

$$j(NO_2)=1.33\times10^{-4}+8.87\times10^{-6}\times G \quad (2)$$

式中:$j(NO_2)$是 NO_2 的光解速率常数,单位是 s^{-1};G 是指太阳辐射强度,W/m^2.

臭氧对前体物浓度变化的敏感性可通过相对增量反应活性(RIR)来评估,RIR 能够量化评估臭氧生成对不同前体物变化的响应[38],本研究使用零维盒子模式设计了一系列改变臭氧不同前体物的模拟情景,并进行 RIR 的计算,如式(3)所示:

$$\mathrm{RIR}(X)=\frac{[P^S_{O_x}(X)-P^S_{O_x}(X-\Delta X)]/P^S_{O_x}(X)}{\Delta S(X)/S(X)} \quad (3)$$

式中:O_x 的生成量表示 O_3 和 NO_2 的生成;前体物 X 指的是 NO_x、CO、人为源 VOCs 即 AVOC (aromatic,alkane,alkene)、天然源 VOCs 即 BVOC

(isoprene)等,ΔX 是前体物的变化量; $P_{O_x}^S(X)$ 和 $P_{O_x}^S(X-\Delta X)$)分别为原 O_x 净生成速率和前体物 X 源排放发生变化(ΔX)之后的 O_x 净生成速率,10^{-9}/h. 相同减排比例下,RIR 越高,表明臭氧对该前体物减排变化越敏感.

2　结果与讨论

2.1　臭氧及相关污染物特征分析

珠三角地区臭氧浓度一般秋季最高、春季次之、夏季和冬季较低[11],Li 等对 2006~2019 年臭氧观测特征表明 10 月份是臭氧浓度的高值区[5].根据广东省空气质量状况统计数据,从 2014~2022 年东莞市 10 月份最大 8h(MDA 8h)臭氧滑动平均浓度的分布特征如图 1 所示:MDA8h 臭氧浓度自 2014 年 10 月~2016 年 10 月呈现逐年下降趋势,且臭氧超标天数也从 13d 下降到 1d.2018 年是《打赢蓝天保卫战三年行动计划》实施开始之年,珠三角地区开展了一系列涉 NOx 和 VOCs 等工业企业的整治行动,但 2018 年 10 月~2022 年 10 月,MDA 8h 臭氧浓度并未出现下降趋势;臭氧超标日在 2019 年 10 月和 2022 年 10 月分别为 14d 和 7d. 鉴于 2019 年 10 月份的观测数据缺失较多,因此本研究选取了观测数据较完备的 2018 年 10 月和 2022 年 10 月,旨在对比分析蓝天保卫战实施以来东莞市臭氧浓度、前体物特征和主导生成途径的演变趋势.

观测期间,东莞臭氧浓度在 2018 年和 2022 年秋季的日变化特征如图 2 所示.2018 年和 2022 年臭氧日变化均表现为单峰特征,2018 年秋季臭氧月均日变化浓度范围为 20.8×10^{-9}~77.7×10^{-9},日间(7:00~18:00)均值浓度为 54.9×10^{-9};2022 年秋季臭氧月均日变化浓度范围为 27.8×10^{-9}~73.7×10^{-9},日间均值浓度为 57.8×10^{-9},2022 年秋季臭氧日间均值高于 2018 年,这与珠三角地区 2022 年臭氧年均评价浓度高于 2018 年的现象一致.此外,2022 年秋季臭氧夜间(19:00~次日 6:00)浓度均值(36.1×10^{-9})也高于 2018 年秋季(26.8×10^{-9}).根据同期广东省环境空气质量状况统计,2018 年和 2022 年的秋季东莞市臭氧浓度在广东省处于中等偏上水平,高于惠州、深圳等地市,低于广州、中山和佛山等地市.根据中国环境监测总站对全国 169 个城市空气质量报告统计,2018 年和 2022 年的秋季东莞市臭氧浓度处于相对较高水平,分别排名 131 位和 161 位(排名按臭氧浓度从低到高).这与广东省秋季气象条件有利于光化学反应生成有关[9,15],另一方面东莞属于制造业相对发达的城市,前体物排放高也会促进臭氧生成[9].

臭氧浓度是气象条件、区域传输,以及前体物排放和化学生成等因素共同作用的结果,本研究中气象条件相对湿度和温度的日变化如图 3(c)~(d)所示.2022 年秋季相对湿度低于 2018 年秋季,2018 年秋季相对湿度日变化范围为 45.4%~67.6%,均值为 57.2%,2022 年秋季日变化范围为 35.0%~56.2%,均值为 46.7%.2022 年秋季温度则要高于 2018 年秋季,2018 年秋季温度的日变化范围为 21.9~28.4℃,均值为 24.9℃,2022 年秋季温度的日变化范围为 23.3~31.1℃,均值为 26.8℃.两个年份秋季气象要素相比,2022 年处于相对高温和低湿的环境. 根据监测站点测量获取的风速、风向数据,如图 3(a)~(b)所示,2018 年秋季主导风向以西南风和东南风为主,2022 年秋季主导风向以西风、西南风和东南风向为主,但风速均以小风或静风为主,气象条件差异较小. 两个秋季相对较高的温度和中等湿度,以及静稳的气象条件,均有利于臭氧的本地生成和累积[19]. 但是根据臭氧风玫瑰图(图 3(e)~(f)), 2018 年秋季臭氧浓度贡献高值区主要来自西南方向、东南方向和南部,与本地风向频率分布较一致;2022 年部分臭氧浓度高值出现在东北方向,但是风速风向的频率统计图显示东北风的概率很低,突然出现的东北方区域传输对臭氧浓度升高有显著贡献,这表明 2018 年和 2022 年秋季臭氧浓度受到区域传输的贡献可能存在差异.

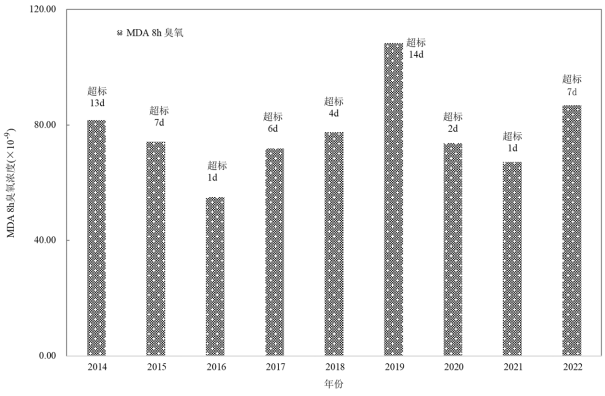


图 1　2014~2022 年 10 月东莞市 MDA 8h 臭氧年均浓度变化及臭氧超标天数统计

Fig.1　The variation of MDA 8h O_3 concentration and O_3 pollution days in Dongguan in October from 2014 to 2022

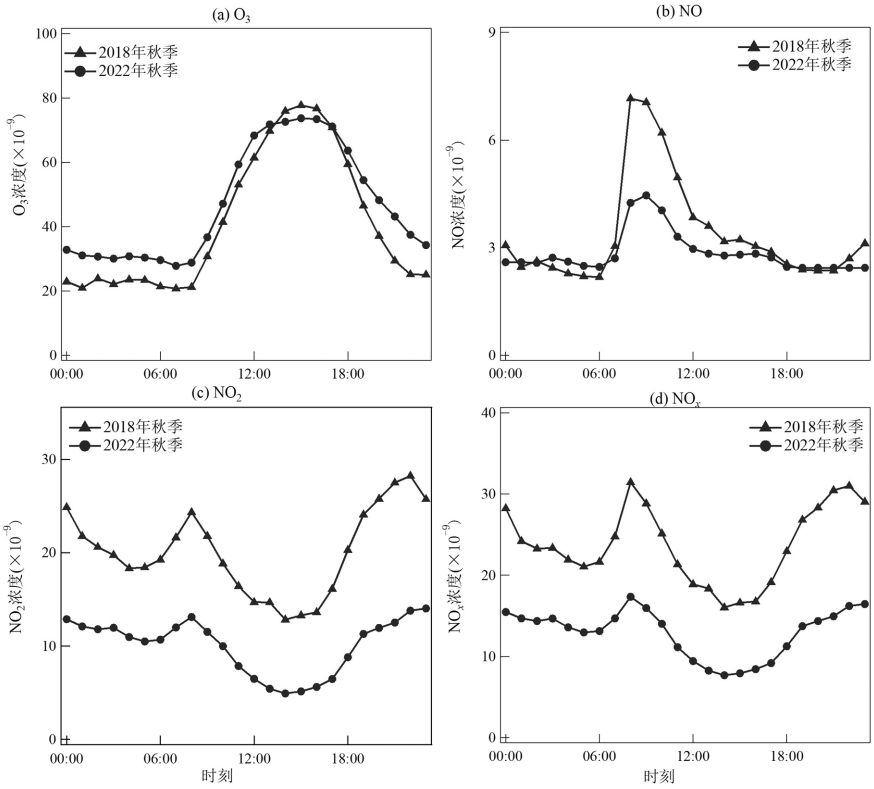
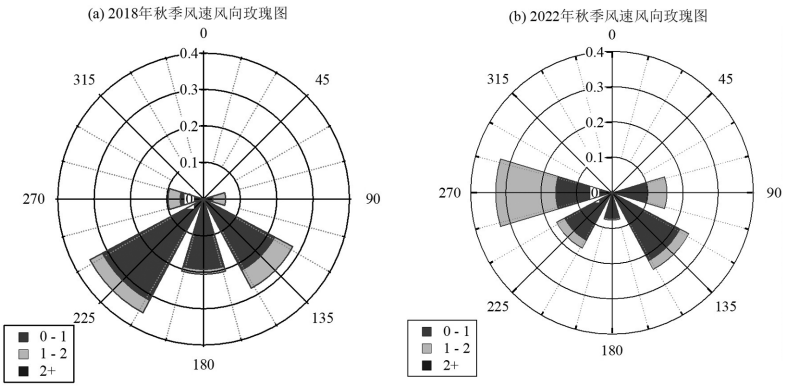


图 2 2018 年和 2022 年秋季臭氧、一氧化氮、二氧化氮、氮氧化物等日变化特征

Fig.2 The diurnal variations of O_3, NO, NO_2 and NO_x in the autumn of 2018 and 2022

结合后向轨迹模型对 2018 年和 2022 年秋季传输气团的后向轨迹进行聚类分析,结果如图 4 所示.2018 年秋季传输气团主要来自东北方向,远距离传输气团主要来自江西以及江西和福建交界处的内陆地区,而 2022 年秋季传输气团则主要来自江西、福建内陆地区以及福建沿海地区.进一步结合本研究高浓度臭氧的风玫瑰图,发现 2022 年 10 月份臭氧污染贡献高值区来源与远距离气团传输方向较一致,表明 2022 年 10 月份来自东北方的气团传输是导致东莞市臭氧浓度升高的一个因素.

除气象条件和传输影响外,NO_x 浓度、TVOCs 浓度及组分活性特征对臭氧的生成也有重要影响.对于前体物 NO_x 来说(图 2(b)~(d)所示,NO 在 2018 年和 2022 年秋季的日均值分别为 3.4×10^{-9} 和 2.9×10^{-9},日变化特征表现为在早高峰 9:00 之前 NO 浓度接近,但在 7:00 之后,2018 年秋季 NO 高于 2022 年秋季.2018 年和 2022 的年秋季 NO_2 和 NO_x 的日变化趋势基本一致,但 2018 年秋季 NO_2 和 NO_x 浓度显著高于 2022 年秋季,这与广州市历年排放源统计公报显示 NO_x 排放量从 2018~2022 年整体呈下降趋势一致.从日变化特征来看,随着光化学反应增强和早高峰机动车排放强度的减弱,NO_x 浓度与臭氧浓度呈现相反的变化趋势.



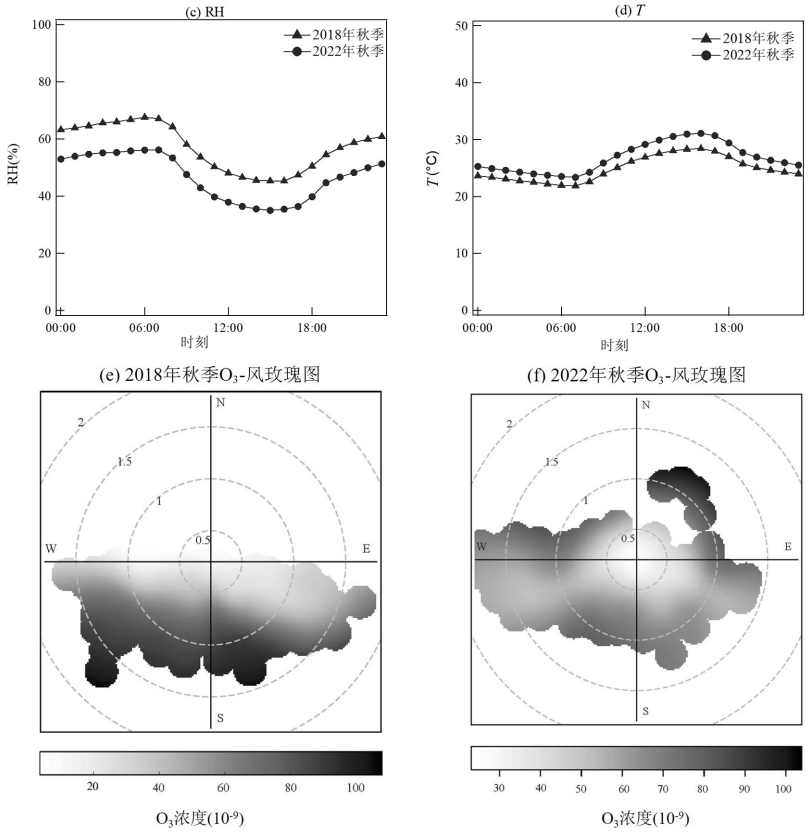


图 3　2018 年和 2022 年秋季气象参数变化特征及臭氧风玫瑰图

Fig.3　The variations of meteorological parameters and the wind rose of ozone in the autumn of 2018 and 2022

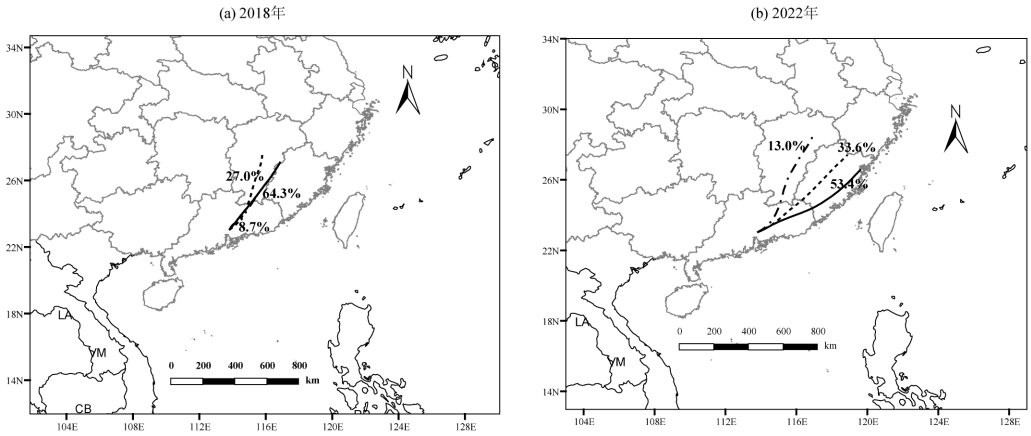


图 4　2018 年和 2022 年秋季后向轨迹传输特征

Fig.4　The backward trajectory of air masses in the autumn of 2018 and 2022

2.2　TVOCs 组分及活性特征分析

对于 TVOCs 来说,2018 年秋季的均值浓度为 45.6×10^{-9},2022 年秋季的均值浓度为 20.3×10^{-9},如图 5(a)~(b)所示,2022 年秋季 TVOCs 浓度相比 2018 年秋季明显下降.TVOCs 日变化趋势均表现为日间低,夜间高,这与日间光化学反应强烈,VOCs 反应活性较高有关.不同组分浓度占比显示,如图 6(a)~(b),两个年度秋季占比最高的均为烷烃,占比分别为 61.9%和 53.1%,其次是芳香烃和烯烃.与 2018 年秋季挥发性有机物相比,2022 年秋季烷烃、烯烃、芳香烃和炔烃的浓度均有明显下降,降低浓度(比例)分别为 15.2×10^{-9}(58.0%)、2.9×10^{-9}(62.0%)、6.2×10^{-9}(50.8%)和 0.4×10^{-9}(30.1%),而异戊二烯的浓度则是有所上升,上升浓度(比例)为 0.2×10^{-9}(34.9%).本研

究中 2018 年秋季 TVOCs 高于近年来珠三角地区广州(34.0×10^{-9})、中山(10.0×10^{-9})及江门秋季 TVOCs 的浓度(34.0×10^{-9})[16,39-40],2022 年秋季则是低于上述广州和江门地区 TVOCs 浓度水平.东莞市 TVOCs 浓度水平变化与近年来东莞市持续开展 $PM_{2.5}$ 和臭氧来源解析及协同防控对策研究,并且针对工业源 VOCs 进行深度治理与减排有密切关系,表明污染防控措施的执行确实使 TVOCs 浓度出现下降趋势.

基于 TVOCs 不同组分对臭氧潜在生成贡献不同,对不同种类 VOCs 的 OFP 变化进行对比.由于 2022 年秋季烷烃、芳香烃和烯烃浓度比 2018 年秋季明显下降,2022 年秋季这些 VOCs 物种的 OFP 浓度也低于 2018 年秋季,如图 5(c)~(d)所示,异戊二烯的 OFP 在 2022 年秋季则是高于 2018 年秋季.2018 年秋季 OFP 贡献占比中(图 6(c)~(d)),芳香烃占比最高(48.6%),其次是烷烃(24.8%),烯烃占比为 20.2%,异戊二烯的占比为 6.0%;2022 年秋季 OFP 贡献占比中仍是芳香烃最高(60.1%),其次是烷烃和烯烃,占比分别为 13.6%和 13.7%,异戊二烯的贡献占比上升为 12.1%.本研究针对烷烃实际测量的物种有 29 类,烯烃有 9 类,这也导致了烷烃的 OFP 浓度总和相对高于烯烃,但烯烃各物种的 MIR 值高于烷烃物种的 MIR 值.异戊二烯是活性较高的 BVOCs,尽管其浓度较低,但是异戊二烯浓度的变化会显著影响大气中自由基的生消循环与时空分布特征,进而影响 O_3 的生成过程,因此和东莞类似的其他珠三角城市也应密切关注天然源 VOCs 对 O_3 污染的贡献.另一方面,由于 BVOCs 不能直接进行减排,因此可在后续城市绿化改造过程中选择排放活性较低的 BVOCs 树种进行栽种.

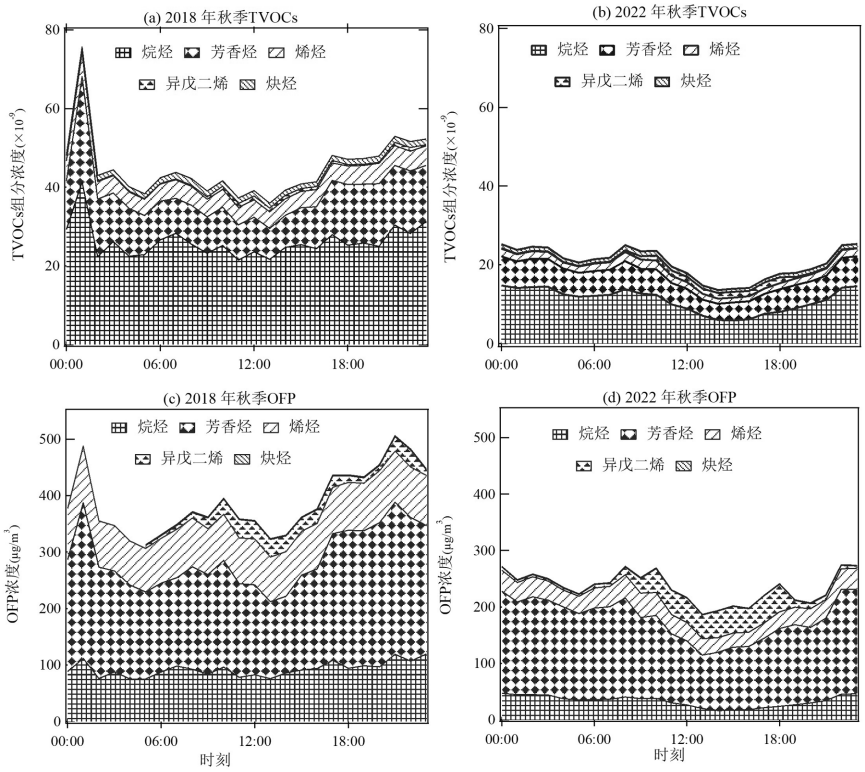


图 5 2018 年和 2022 年秋季 TVOCs 组分浓度和 OFP 日变化特征

Fig.5 The diurnal variations of major species in TVOCs concentration and the OFP in the autumn of 2018 and 2022

整体来看,2022 年秋季的烷烃、烯烃和芳香烃浓度均低于 2018 年秋季,烷烃的浓度水平在 2018 年和 2022 年秋季均是最高的,其次是芳香烃和烯烃.芳香烃的 OFP 浓度水平在两个秋季均是最高的,其次是烷烃和烯烃.因此,在 VOCs 减排过程中,仍要重点关注活性较高的芳香烃和烯烃类组分.

基于 TVOCs 的组分浓度和 OFP 特征的分析结果,进一步探讨了 2018 年和 2022 年秋季占比前 10 的各类 VOCs 物种(图 7).2018 年秋季浓度排名靠前的 VOCs 物种有正丁烷、环己烷、丙烷、甲苯、苯

等,主要以烷烃为主,芳香烃有甲苯和苯两种;2022 年秋季浓度排名靠前的 VOCs 物种有正丁烷、甲苯、丙烷、乙烷、间/对-二甲苯等,仍是以烷烃为主,芳香烃有甲苯和间/对-二甲苯.与浓度排名不同,2018 年秋季 OFP 排名靠前的是甲苯、间/对-二甲苯、乙烯、邻-二甲苯、异戊二烯等,其中甲苯、邻-二甲苯是涂料和溶剂行业典型代表物种,乙烯主要来自固定燃烧源,正丁烷则来自于石油液化气(LPG)排放[40-41].与 2018 年秋季情况类似,2022 年秋季 OFP 排名靠前的是间/对-二甲苯、甲苯、异戊二烯、邻-二甲苯和乙烯等,这些 VOCs 物种也主要来自溶剂行业、固定燃烧源和 LPG 排放贡献.2022 年秋季和 2018 年秋季主要 OFP 贡献物种相似,表明仍需要将芳香烃和烯烃类物种作为臭氧减排的优先物种.

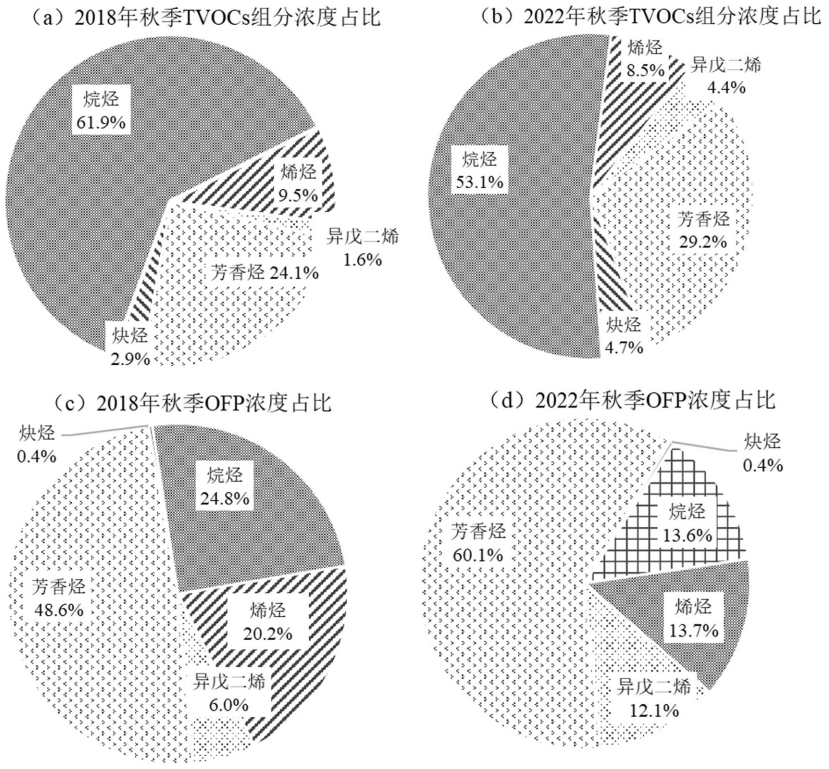


图 6　2018 年和 2022 年秋季 TVOCs 组分浓度和 OFP 占比

Fig.6　The fractions of major species in TVOCs concentration and the OFP in the autumn of 2018 and 2022

2.3　臭氧生成贡献及敏感性特征

为进一步了解臭氧生成特征变化,本研究通过 F0AM 盒子模式模拟分析了东莞市 2018 年和 2022 年秋季臭氧的光化学生成过程,图 8 为臭氧的生成和去除途径速率.臭氧生成途径主要包括过氧羟基自由基(HO_2)和过氧烷基自由基(RO_2)与 NO 反应生成 NO_2,NO_2 光解生成的氧原子进一步与氧气反应生成臭氧.臭氧的去除途径主要包括羟基与臭氧的反应($OH+O_3$)、臭氧光解反应(O_3+hv)、过氧羟基和臭氧的反应(HO_2+O_3)、二氧化氮和羟基(NO_2+OH)的反应以及烯烃和臭氧的反应.

东莞 2018 年秋季臭氧日间平均生成速率为 17.4×10^{-9}/h,其中 HO_2+NO 生成速率为 8.3×10^{-9}/h(占比为 47.9%),RO_2+NO 的生成速率为 9.1×10^{-9}/h(占比为 52.1%);臭氧日间平均消耗速率为 2.3×10^{-9}/h,占比最高的为 NO_2+OH 反应消耗速率,为 1.0×10^{-9}/h,占比为 42.7%;臭氧日间平均净生成速率为 15.1×10^{-9}/h.2022 年秋季臭氧的日间平均生成速率为 11.6×10^{-9}/h,其中 HO_2+NO 的生成速率为 6.1×10^{-9}/h(占比为 52.9%),RO_2+NO 的生成速率为 5.5×10^{-9}/h(占比为 47.1%);2022 年秋季臭氧的日间平均消耗速率为 3.0×10^{-9}/h,其中 NO_2+OH 的消耗速率最大,为 0.5×10^{-9}/h(占比为 51.2%),其次为 O_3+hv 反应,消耗速率为 0.3×10^{-9}/h(占比为 25.8%),HO_2+O_3 反应消耗速率为 0.2×10^{-9}/h(占比为 19.0%),alkene+O_3 的消耗速率为 0.1×10^{-9}/h(占比为 11.3%),臭氧的日间平均净生

成速率为 10.3×10^{-9}/h.

2018 年秋季臭氧日间平均生成速率高于 2022 年秋季,由于 2018 年和 2022 年秋季温度、湿度等气象条件类似,臭氧的生成速率差异可能主要由于 2022 年臭氧前体物 TVOCs 和 NO_x 浓度均出现下降而导致,即前体物减排带来了臭氧本地生成速率下降,也直接证明了大气污染防治行动计划的有效性.但 2022 年秋季臭氧观测浓度并未出现下降(如图 1(a)所示),这可能主要由于 2022 年秋季远距离区域传输导致,如上述图 4 及相关分析所述.该结果也表明,虽然不利气象条件易形成臭氧超标污染现象,但仍要注意前体物减排和区域联防联控.

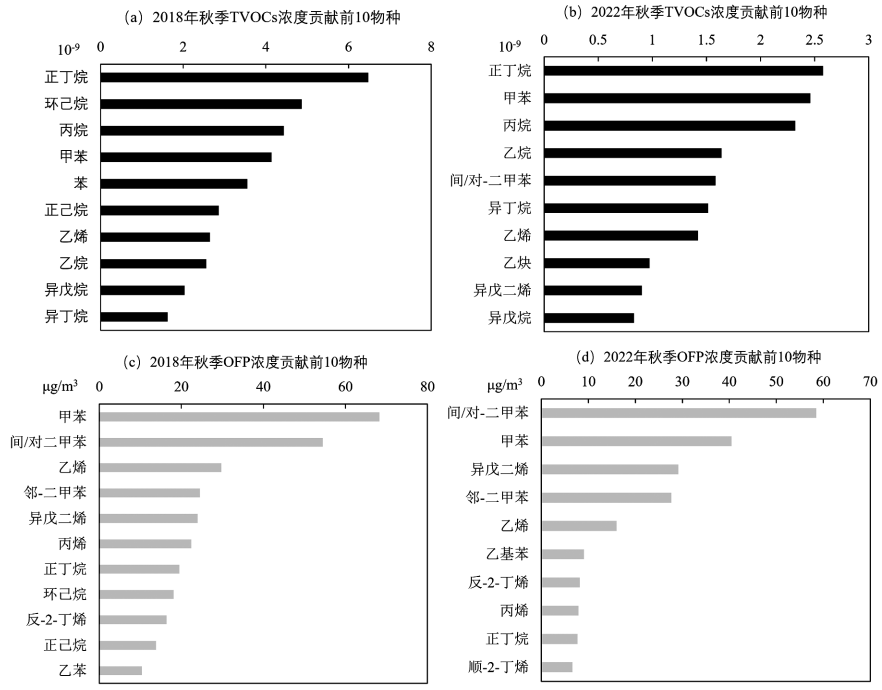


图 7 2018 年和 2022 年秋季 TVOCs 组分浓度和 OFP 占比前 10 的物种分布

Fig.7 The top 10species of TVOCs concentrations and OFP inthe autumn of 2018 and 2022

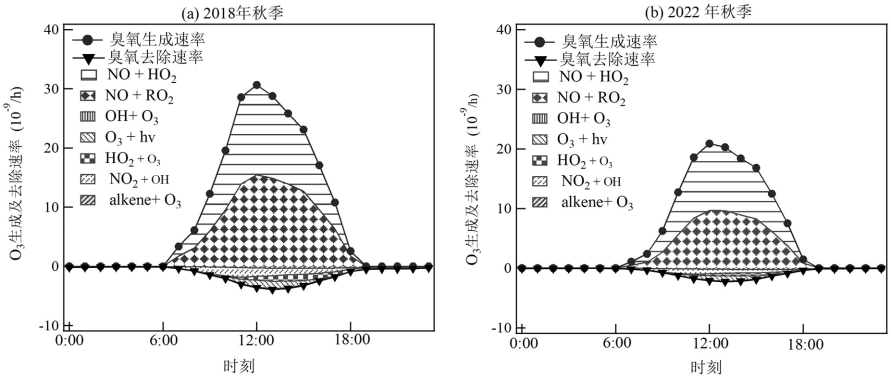


图 8 2018 年和 2022 年秋季臭氧生成及去除途径速率

Fig.8 The production and loss rates of ozone in the autumn of 2018 and 2022

结合 F0AM 盒子模式,本研究进一步利用经验动力学建模方法(EKMA)设计了一系列 NO_x 和人为源 VOCs(AVOCs)浓度变化的模拟情景来确定臭氧的生成控制区[42-43].本研究中异戊二烯是天然源 BVOCs 的代表,但由于 BVOCs 在实际中难以控制,因此在情景模拟过程中,主要对 AVOCs 进行情景变化模拟.其中 NO_x 浓度变化范围为 0~50×10^{-9},AVOCs 浓度变化范围为 0~150×10^{-9},模拟结果如图 9 所示.2018 年秋季臭氧仍主要位于偏 VOCs 控制及 NO_x–VOCs 共同控制的过渡区位置,此阶段 VOCs 的

减排更有利于臭氧浓度下降.而 2022 年秋季观测值向左下方位置偏移,位于 NO_x−VOCs 共同控制的过渡区,即臭氧敏感区由 VOCs 控制区向过渡区转移,此阶段 NO_x 的控制成效也逐渐明显.

本研究模拟结果与观测数据有较好的一致性,2018 年秋季 TVOCs/NO_x 的均值浓度比值为 1.9,反应过程 NO_x 相对饱和,臭氧生成对 VOCs 浓度变化相对敏感;2022 年秋季 TVOCs/NO_x 的均值浓度比值为 1.6,随着 VOCs 和 NO_x 浓度下降,臭氧对两者浓度变化均敏感.主要原因是 TVOCs/NO_x 比值下降削弱 OH 自由基循环,从而降低了自由基和臭氧的生成速率[44],该现象与 Wang 等[44]对北京 2006~2020 年之间臭氧敏感性总体处于 VOCs 限制区向过渡区发展的变化趋势一致,且进入过渡区后,加快 NO_x 减排将有助于缓解臭氧污染.因此,短期内优先削减 TVOCs 组分,长期内削减 NO_x 是我国城市地区促进臭氧浓度下降的最佳策略.

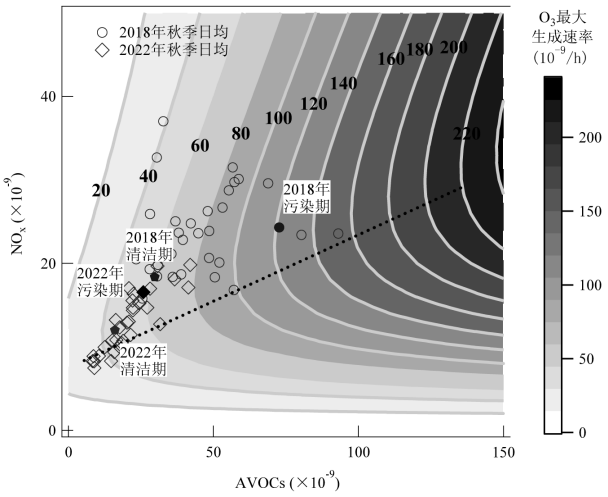


图 9　2018 年和 2022 年秋季臭氧生成的 EKMA 曲线

Fig.9　The EKMA curves for ozone production in theautumn of 2018 and 2022

虚线为臭氧敏感区域的分区脊线

2.4　污染期与清洁期的对比分析

为进一步探讨 2018 年与 2022 年的 10 月臭氧污染特征与成因的差异性,本研究选取了臭氧连续超标日作为污染期,臭氧超标日结束后的连续 3d 优良天作为清洁期,对这两个时期的气象要素和主要污染物进行对比,如表 1 所示.2018 年 10 月污染期臭氧日间均值为 81.2×10^{-9},相较于清洁期升高了 90.7%;2022 年秋季污染期臭氧日均值为 74.3×10^{-9},相较于清洁期升高了 38.1%.从气象条件来看,2018 年和 2022 年 10 月臭氧污染期的温度均高于清洁期,污染期的风速均低于清洁期,高温和静稳的气象条件均为臭氧的生成创造了良好条件.

臭氧前体物 NO_x 在 2018 年和 2022 年 10 月的污染期变化率接近,分别为 32.3%和 38.7%,NO_x 在污染期的增长主要由 NO_2 贡献,2018 年 10 月污染期 NO 略低于清洁期,2022 年 10 月污染期的 NO 与清洁期接近.TVOCs 浓度在两个年份的臭氧污染期均明显高于清洁期,浓度增长的主要贡献组分均为烷烃和芳香烃,且烷烃和芳香烃在 2018 年 10 月污染期的浓度绝对增长值明显高于 2022 年 10 月.

表 1　2018 年秋季和 2022 年秋季臭氧污染期与清洁期气象要素及污染物对比

Table 1　The comparison of meteorological parameters and pollutants during polluted and clean periods in the autumn of 2018 and 2022

物种(单位)	2018 年秋季			2022 年秋季		
	污染期均值	清洁期均值	相对清洁期变化率(%)	污染期均值	清洁期均值	相对清洁期变化率(%)
T(℃)	26.7	22.9	16.7	26.5	25.9	2.0
RH(%)	51.9	64.6	−19.7	49.7	47.6	4.3
WS(m/s)	0.6	0.8	−21.8	0.6	0.8	−23.9
NO(10^{-9})	2.7	3.1	−12.3	3.0	2.9	2.3
NO_2(10^{-9})	20.9	15.3	36.7	13.6	9.0	50.3
NO_x(10^{-9})	24.3	18.4	32.3	16.6	11.9	38.7
O_3 日间均值(10^{-9})	81.2	42.6	90.7	74.3	53.8	38.1
TVOCs 浓度(10^{-9})	73.7	29.7	148.5	26.1	15.6	67.0
烷烃浓度(10^{-9})	50.9	15.5	227.2	15.4	9.8	57.9
烯烃浓度(10^{-9})	6.1	5.8	4.8	2.4	0.7	235.8
异戊二烯浓度(10^{-9})	1.1	0.4	146.3	0.5	0.4	20.3
芳香烃浓度(10^{-9})	19.1	7.4	160.0	7.8	4.0	93.5
炔烃浓度(10^{-9})	1.2	1.5	−18.5	1.0	0.8	18.0
烷烃 OFP(μg/m^3)	183.3	43.2	324.4	45.8	26.2	75.0
烯烃 OFP(μg/m^3)	100.9	95.1	6.0	38.9	20.9	86.1
异戊二烯 OFP(μg/m^3)	35.2	14.3	146.3	16.6	13.8	19.8
芳香烃 OFP(μg/m^3)	314.4	126.0	149.5	172.0	87.8	95.8
炔烃 OFP(μg/m^3)	1.3	1.6	−18.4	1.0	0.9	16.6

2018 年 10 月污染期 OFP 相对变化率最大的是烷烃,这与污染期烷烃浓度增长最大有关,其次芳香烃和异戊二烯的 OFP 相对清洁期变化率也较大,污染期芳香烃和烷烃的 OFP 绝对贡献占比排在前两位.2022 年 10 月污染期 OFP 相对清洁期变化率最大的组分为芳香烃,其次为烯烃和烷烃,污染期芳香烃和烷烃的 OFP 绝对贡献占比排在前两位.尽管

两个年份臭氧污染期芳香烃和烷烃的 OFP 都是最高,但是 2022 年二者的 OFP 值相比于 2018 年已经显著下降.

根据盒子模式模拟结果,2018 年和 2022 年 10 月污染期的臭氧生成速率均高于清洁期,如图 10 所示,2018 年污染期相比清洁期臭氧生成速率日间增加均值为 16.6×10^{-9}/h,明显高于 2022 年日间增加均值 1.8×10^{-9}/h,其中 NO+RO_2 均是臭氧生成增强的主要贡献途径.2018 年污染期臭氧日间去除速率均值比清洁期高 2.0×10^{-9}/h,高于 2022 年去除速率的增加值 0.2×10^{-9}/h.此外,2018 年污染期臭氧去除速率增强的主要贡献途径为 HO_2+O_3 和 O_3+hv,而 2022 年秋季污染期去除速率增强的主要贡献途径为 NO_2+OH.这种变化可能主要与 2018 年污染期烷烃、芳香烃等组分浓度显著高于 2022 年污染期,高浓度的烷烃和芳香烃促进了 RO_2 和 HO_2 自由基生成.总体上,2018 年污染期臭氧的本地生成贡献高于 2022 年污染期,与上述日均浓度分析结果一致.

由于臭氧污染期 TVOCs 组分特征的改变,TVOCs 与 NO_x 的比值特征也发生了改变,2018 秋季污染期 TVOCs/NO_x 的浓度比值为 3.0,臭氧生成敏感区偏 VOCs 控制区,如图 9 标记所示.清洁期 TVOCs/NO_x 的浓度比值为 1.6,臭氧生成向左下方偏移,较接近过渡区. 2022 年秋季污染期和清洁期均是臭氧生成处于过渡区,这表明随着大气 TVOCs 浓度的下降,东莞市臭氧的生成已经由 VOCs 控制区向过渡区转移,相应的臭氧污染治理措施也应该注重 TVOCs 和 NO_x 的同步管控.

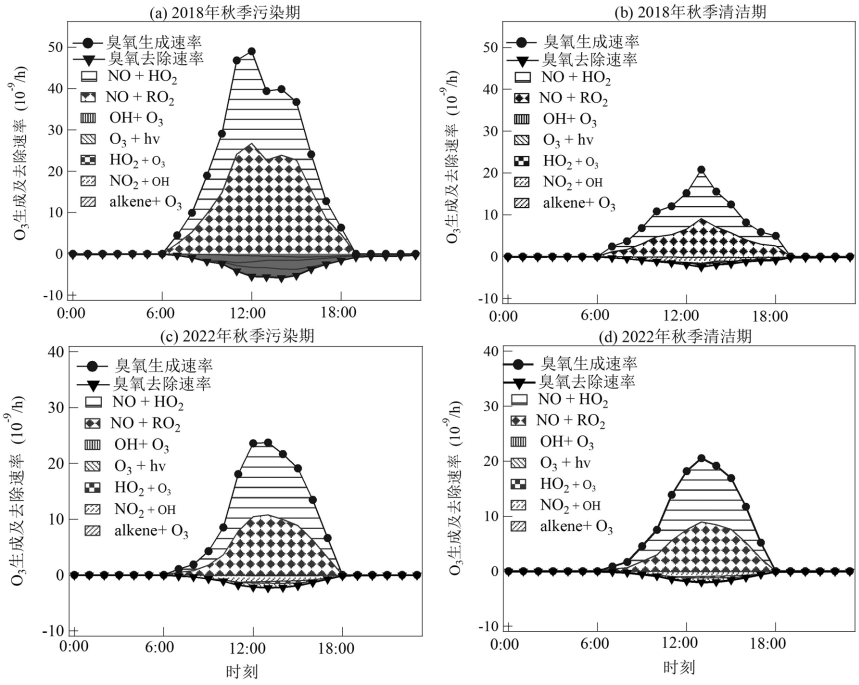


图 10 2018 年和 2022 年秋季污染期与清洁期臭氧生成与去除途径速率对比

Fig.10 The comparison of ozone production and loss rates during polluted and clean periodsin theautumn of 2018 and 2022

2.5 TVOCs 浓度与活性减排模拟分析

上述分析结果表明 VOCs 减排有利于臭氧浓度的下降,因此本研究针对不同 VOCs 组分及高活性 VOCs 物种在不同时期进行减排模拟,以确定不同物种减排对臭氧生成的影响.针对芳香烃、烯烃、烷烃以及占比前 10 的 VOCs 浓度物种、OFP 物种(未包含异戊二烯)进行 20%减排模拟,并与初始情景进行对比,计算各类 VOCs 的相对增量反应活性(RIR),结果如图 11 所示.

针对单一 VOCs 组分进行模拟减排时,从月均情况来看,2018 年秋季臭氧生成对烯烃减排变化最敏感,RIR 为 0.74%/%;2022 年秋季对芳香烃减排变化最敏感,RIR 为 0.49%/%.该减排敏感性变化可能与模拟过程主要考虑的是 VOCs 与 OH 自由基降解反应,而不是根据 MIR 进行模拟反应有关.2022 年秋季芳香烃减排与烯烃减排敏感性差距变小.依据单

一 VOCs 组分减排的情景表明活性较强的芳香烃和烯烃是 VOCs 减排过程中需重点关注物种.针对贡献占比前 10 的 VOCs 浓度物种、OFP 物种进行模拟减排,发现 2018 年和 2022 年秋季情况类似,臭氧生成对 OFP 占比前 10 的物种减排敏感性均最高,RIR 分别为 0.85%/%和 0.81%/%.针对浓度占比前 10 的物种减排在 2018 年和 2022 年的秋季分别为 0.20%/%和 0.37%/%,低于 OFP 占比前 10 的物种和单独针对烯烃、芳香烃减排的敏感性.这与 OFP 贡献占比前 10 的物种主要是活性较高的芳香烃和烯烃,而浓度贡献占比前 10 的 VOCs 物种主要是活性较低的烷烃有关.

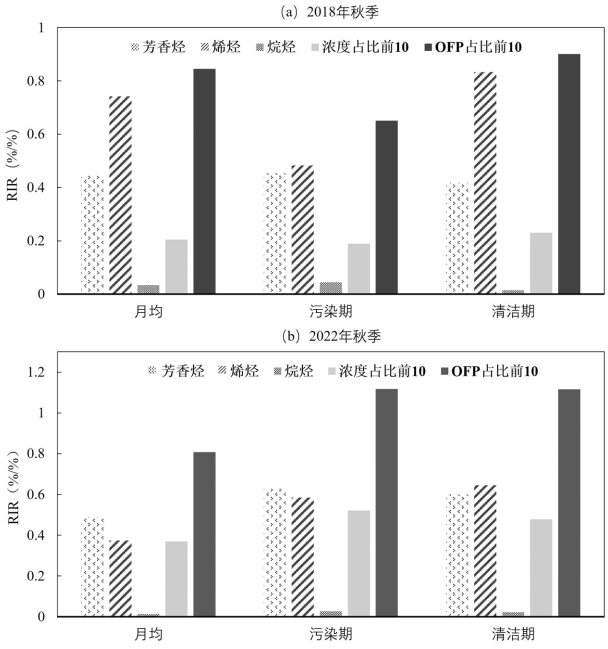


图 11　2018 年秋季和 2022 年秋季不同 VOCs 组分减排效果对比

Fig.11　The comparison of different VOCs reduction scenarios simulated by box model in the autumnof 2018 and 2022

2018 年秋季和 2022 年秋季污染期与清洁期针对 VOCs 组分进行减排的敏感性特征一致,均表现为对 OFP 占比前 10 的物种减排敏感性最高,针对烷烃物种减排敏感性最低,同时发现污染期芳香烃与烯烃物种减排敏感性接近,这主要是因为二者的 OFP 活性高.2018 年污染期芳香烃浓度增加显著,相应的是 2022 年污染期烯烃的浓度增加显著,浓度和活性的叠加导致二者的减排始终是臭氧浓度控制的有效途径.

减排模拟的结果为臭氧污染发生时行业企业减排措施的制定提供了一定的指导思路,即在减排过程中,可针对活性较高的 VOCs 物种进行有针对性的精细化减排,而不是针对某个行业整体减排,针对活性较高物种的减排方式可以使臭氧浓度显著下降,同时也可减少相关企业的生产应对压力.

3　结论

3.1　珠三角地区东莞市 2022 年秋季臭氧观测浓度高于 2018 年秋季,2018 年和 2022 年相对较高的温度和中等湿度,以及静稳的气象条件,均有利于臭氧的二次化学生成,但 2022 年秋季受远距离传输贡献相对高于 2018 年秋季.

3.2　2022 年秋季 NO_x 和 TVOCs 浓度均低于 2018 年秋季,除异戊二烯外,2022 年秋季其他 VOCs 组分也均低于 2018 年秋季.TVOCs 组分中的烷烃浓度和占比均是最高的,其次是芳香烃;根据 MIR 特征,芳香烃和烯烃的 OFP 在 2018 年和 2022 年秋季贡献占比均较高,要着重关注芳香烃和烯烃这两类活性较高的物种.BVOCs(异戊二烯)的 OFP 贡献呈现增加趋势,从 2018 年的 6.0%增至 2022 年的 12.1%,表明 BVOCs 对臭氧潜在生成贡献也不容忽视.

3.3　基于盒子模式模拟结果,2018 年秋季臭氧的日间光化学平均生成速率(17.4×10^{-9}/h)高于 2022 年秋季(11.6×10^{-9}/h),表明前体物浓度下降促进了臭氧本地生成降低.2018 年秋季臭氧的生成偏 VOCs 敏感区,随着 TVOCs 和 NO_x 浓度下降,2022 年秋季臭氧的生成向过渡区偏移.

3.4　2018 年污染期 TVOCs 的总浓度与增长率均显著高于 2022 年,其中的主要贡献组分是烷烃和芳香烃,2018 年污染期 OFP 相对增长率最大的是烷烃,2022 年污染期则是芳香烃的 OFP 活性增长最显著.模拟结果发现 2018 年污染期臭氧的本地光化学生成速率明显高于 2022 年,这与 2018 年污染期高浓度的烷烃和芳香烃促进 RO_2 和 HO_2 自由基生成有关;相比于 2018 年污染期的臭氧生成偏 VOCs 控制,2022 年污染期臭氧生成已经向过渡区转移.

3.5　针对不同 VOCs 组分进行臭氧减排模拟,2018 年秋季和 2022 年秋季对 OFP 占比前 10 的物种减排效果均优于单独针对烯烃和芳香烃的减排效果,表明针对 VOCs 活性物种减排可更精准应对臭氧

污染防控.污染期芳香烃与烯烃减排的敏感性差异减小,污染期要注重芳香烃类 VOCs 相关行业的污染防控.

参考文献:

[1] 唐孝炎,张远航,邵 敏.大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006:102-105.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006:102-105.

[2] 刘 峰,朱永官,王效科.我国地面臭氧污染及其生态环境效应 [J]. 生态环境, 2008,17(4):1674-1679.
Liu F, Zhu Y G, Wang X K. Surface ozone pollution and its eco-environmental impacts in China [J]. Ecology and Environment, 2008,17(4):1674-1679.

[3] Wang T, Xue L, 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.

[4] Shao M, Wang W, Yuan B, et al. Quantifying the role of $PM_{2.5}$ dropping in variations of ground-level ozone: Inter-comparison between Beijing and Los Angeles [J]. Science of The Total Environment, 2021,788:147712.

[5] Li X B, Yuan B, Parrish D D, et al. Long-term trend of ozone in southern China reveals future mitigation strategy for air pollution [J]. Atmospheric Environment, 2022,269:118869.

[6] 谢晓栋,胡建林,张远航.我国臭氧污染研究热点与趋势的文献计量分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6513-6521.
Xie X D, Hu J L, Zhang Y H, et al. Research topic and trend analysis of ozone pollution in China based on bibliometric review [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6513-6521.

[7] 丁嘉豪,谢晓栋,龚康佳,等.2014~2020 年夏季高温热浪期间臭氧变化特征——以长三角地区典型城市为例 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(12):6549-6558.
Ding J H, Xie X D, Gong K J, et al. Characteristics of ozone variations during summer heat waves in typical cities in the Yangtze River Delta Region from 2014 to 2020 [J]. China Environment Science, 2024,44 (12):6549-6558.

[8] Gong C, Liao H. A typical weather pattern for ozone pollution events in North China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(22): 13725-13740.

[9] 范绍佳,王海潮,卢 骁,等.20 世纪 90 年代以来粤港澳大湾区臭氧污染研究进展 [J]. 环境科学学报, 2023,43(1):1-18.
Fan S J, Wang H C, Lu X, et al. Progresses on ozone pollution inthe Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area since 1990s [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(1):1-18.

[10] Wang N, Lyu X, Deng X, et al. Aggravating O_3 pollution due to NO_x emission control in eastern China [J]. Science of The Total Environment, 2019,677:732-744.

[11] 赵 伟,高 博,卢 清,等.2006~2019 年珠三角地区臭氧污染趋势 [J]. 环境科学, 2021,42(1):97-105.
Zhao W, Gao B, Lu Q, et al. Ozone pollution trend in the Pearl River Delta Region during 2006~2019 [J]. Environmental Science, 2021,42 (1):97-105.

[12] 黄鹤雯,沙青娥,朱曼妮,等.珠三角 2010~2017 年主要工业源 VOCs 排放结构与组分变化 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4641-4651.
Huang H W, Sha Q E, Zhu M N, et al. Evolution of emission characteristics and species of industrial VOCs emission in Pearl River Delta Region, 2010~2017 [J]. China Environmental Science, 2020,40 (11):4641-4651.

[13] Fang X, Fan Q, Liao Z, et al. Spatial-temporal characteristics of the air quality in the Guangdong - Hong it Kong - Macau Greater Bay Area of China during 2015~2017 [J]. Atmospheric Environment, 2019, 210:14-34.

[14] 苏 彦,沈 劲.广东秋季臭氧污染过程敏感性分析 [J]. 环境科学导刊, 2023,42(6):32-37.
Su Y, Shen J. Sensitivity analysis of ozone pollution process in autumn in Guangdong [J]. Environmental Science Survey, 2023,42 (6):32-37.

[15] 沈 劲,刘瑀菲,晏平仲,等.2018 年国庆前后广东省臭氧污染过程分析 [J]. 安全与环境工程, 2020,27(1):75-80.
Shen J, Liu Y F, Yan P Z, et al. Analysis of ozone pollution process in Guangdong Province around the National Day in 2018 [J]. Safety and Environmental Engineering, 2020,27(1):75-80.

[16] 陈 珺,龚道程,廖 彤,等.珠三角大气挥发性有机物的国庆效应及其源解析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3265-3280.
Chen J, Gong D C, Liao T, et al. National Day effect and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in the Pearl River Delta region [J]. China Environmental Science, 2023,43(7):3265-3280.

[17] 洪莹莹,翁佳烽,谭浩波,等.珠江三角洲秋季典型 O_3 污染的气象条件及贡献量化 [J]. 中国环境科学, 2021,41(1):1-10.
Hong Y Y, Weng J F, Tan H B, et al. Meteorological conditions and contribution quantification of typical ozone pollution during autumn in Pearl River Delta [J]. China Environmental Science, 2021,41(1):1-10.

[18] 蔡日东,沈 劲,林子锋,等.广东省不同天气类型下的臭氧生成敏感性分析 [J]. 广东化工, 2023,50(23):95-99.
Cai R D, Shen J, Lin Z F, et al. Sensitivity analysis of ozone generation under different weather types in Guangdong Province [J]. Guangdong Chemical Industry, 2023,50(23):95-99.

[19] 梁碧玲,张 丽,赖 鑫,等.深圳市臭氧污染特征及其与气象条件的关系 [J]. 气象与环境学报, 2017,33(1):66-71.
Liang B L, Zhang L, Lai X, et al. Analysis of the characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological conditions in Shenzhen [J]. Journal of Meteorology and Environment, 2017,33(1): 66-71.

[20] 沈 劲,黄晓波,汪 宇,等.广东省臭氧污染特征及其来源解析研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(12):4449-4457.
Shen J, Huang X B, Wang Y, et al. Study on ozone pollution characteristics and source apportionment in Guangdong Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(12):4449-4457.

[21] 尉晴晴,杨威强,裴成磊,等.珠三角夏秋转换季臭氧污染成因及前体物减排策略分析 [J]. 环境科学, 2024,45(10):5695-5705.
Wei Q Q, Yang W Q, Pei C L, et al. Analysis of ozone pollution and precursor control strategies in the Pearl River Delta during summer and autumn transition season [J]. Environmental Science, 2024,45 (10):5695-5705.

[22] 黄继章,高　健,余美芳,等.广州市 2022 年臭氧污染特征与成因分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3100−3110.
Huang J Z, Gao J, Yu M F, et al. Analysis of characteristics and cause of ozone pollution in Guangzhou in 2022 [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3100−3110.

[23] Fang X Q, Fan Q, Liao Z H, et al. Spatial−temporal characteristics of the air quality in the Guangdong − Hong it Kong − Macau Greater Bay Area of China during 2015~2017 [J]. Atmospheric Environment, 2019, 210:14−34.

[24] 沈　劲,杨土士,晏平仲,等.广东省臭氧污染特征及其成因分析 [J]. 环境科学与技术, 2020,43(12):90−95.
Shen J, Yang T S, Yan P Z, et al. Characteristics and causes of ozone pollution in Guangdong Province [J]. Environmental Science & Technology, 2020,43(12):90−95.

[25] Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground−level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009,90(1):512−518.

[26] 游志强.东莞市大气复合污染特征及区域排放贡献研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
You Z Q. Research on the characteristics of atmospheric composite pollution and regional emission contributions in Dongguan [D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.

[27] Carter W. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. Riverside: Center for Environmental Research and Technology, University of California, 2010.

[28] Wolfe G M, Marvin M R, Roberts S J, et al. The Framework for 0−D Atmospheric Modeling (F0AM) v3.1 [J]. Geoscientific Model Development, 2016,9(9):3309−3319.

[29] Olson J R, Crawford J H, Chen G, et al. A reevaluation of airborne HOx observations from NASA field campaigns [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006,111(D10301):1−12.

[30] Zhang K, Huang L, Li Q, et al. Explicit modeling of isoprene chemical processing in polluted air masses in suburban areas of the Yangtze River Delta region: radical cycling and formation of ozone and formaldehyde [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021,21(8): 5905−5917.

[31] Zhu J, Wang S, Wang H, et al. Observationally constrained modeling of atmospheric oxidation capacity and photochemical reactivity in Shanghai, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20 (3):1217−1232.

[32] 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.

[33] Jenkin M E, Wyche K P, Evans C J, et al. Development and chamber evaluation of the MCM v3.2degradation scheme for β−caryophyllene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(11):5275−5308.

[34] Jenkin M E, Young J C, Rickard A R. The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15 (20):11433−11459.

[35] Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(3):1541−1569.

[36] Hofzumahaus A. Measurement of photolysis frequencies in the atmosphere [M]. Analytical Techniques for Atmospheric Measurement, 2006:471−472.

[37] Bahe F C, Schurath U, Becker K H. The frequency of NO_2 photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer [J]. Atmospheric Environment, 1980,14(6):711−718.

[38] Cardelino C, 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.

[39] Pei C, Yang W, Zhang Y, et al. Decrease in ambient volatile organic compounds during the COVID−19 lockdown period in the Pearl River Delta region, south China [J]. Science of the Total Environment, 2022,823:153720.

[40] He Z, Wang X, Ling Z, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19:8801−8816.

[41] Fu S, Guo M, Luo J, et al. Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city ofSouth China through measurement and emission inventory [J]. Science of The Total Environment, 2020,744:140825.

[42] Tan Z, Lu K, Dong H, et al. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone−NO_x−VOC sensitivities [J]. Science Bulletin, 2018,63(16):1067−1076.

[43] Womack C C, McDuffie E E, Edwards P M, et al. An odd oxygen framework for wintertime ammonium nitrate aerosol pollution in urban areas: NO_x and VOC control as mitigation strategies [J]. Geophysical Research Letters, 2019,46(9):4971−4979.

[44] Wang W, Li X, Cheng Y, et al. Ozone pollution mitigation strategy informed by long−term trends of atmospheric oxidation capacity [J]. Nature Geoscience, 2024,17(1):20−25.

作者简介：杨素霞(1986−),女,河南安阳人,工程师,博士,研究方向为大气环境、大气复合污染成因与防治.发表论文 20 余篇.yang_sx18@163.com.