谈 琰,张玉佳,荣毅阳,等.香港地区秋季臭氧污染特征及 VOCs 光化学反应的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):5980-5991.
Tan Y, Zhang Y J, Rong Y Y, et al. Characteristics of ozone pollution andphotochemical reactivity of VOCs in Hong Kong during autumn [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):5980-5991.

香港地区秋季臭氧污染特征及 VOCs 光化学反应的研究

谈 琰[1],张玉佳[1],荣毅阳[1],王一帆[1],李顺诚[2*],马子轸[1],刘 亭[1],张华伟[1],赵志飞[3],张永涛[3] (1.青岛理工大学环境与市政工程学院,山东 青岛 266520；2.香港科技大学(广州)功能枢纽地球与海洋大气科学学域,广东 广州 511453；3.山东鲁东交通建设集团有限公司,山东 东营 257100)

摘要：为探究粤港澳大湾区秋季高浓度臭氧(O_3)事件的污染特征及形成机制,本研究综合观测数据,利用基于观测的模型(OBM)和经验动力学方法(EKMA),以香港为例,分析该地区 3 次高浓度 O_3 污染事件中 O_3 浓度及前体物挥发性有机物(VOCs)的排放特征,评估 VOCs 对 O_3 生成敏感性机制的影响和对 O_3 生成的贡献.结果表明:在 3 次事件中,O_3 峰值分别为 382.65、302.67 和 301.76μg/m^3,对应的 VOCs 浓度均值分别为 23.6×10^{-9}、25.4×10^{-9} 和 32.1×10^{-9}.含氧挥发性有机物(OVOCs)在观测物种中占据主导地位,其中甲醇、甲醛和丙酮是体积分数前三的 VOCs.EKMA 曲线证实 O_3-氮氧化物(NO_x)-VOCs 之间的非线性关系取决于 NO_x 与 VOCs 的即时浓度,观测期间上午时段为 VOCs 控制区,下午时段为 NO_x-VOCs 协同控制区.光化学初始浓度(PIC)较实测值高 8.2×10^{-9},表明忽视实际消耗的 VOCs 会低估本地 VOCs 光化学反应对 O_3 生成的贡献.此外,由于 O_3 前体物和自由基的种类及浓度的差异,导致了 O_3 生成和损耗速率的不同,证实 VOCs 作为前体物对 O_3 净生成过程的促进效应.通过对臭氧生成潜势(OFP)与羟基消耗速率(L_{OH})的计算可知,对 OFP 贡献率最高的 VOCs 组分依次为 OVOCs(68.9%),烯烃(17.5%)和芳香烃(13.6%).甲醛和异戊二烯分别是香港秋季驱动 O_3 生成以及羟基(OH)消耗的优势物种,其中甲醛的 OFP 为 42.1~73.1μg/m^3,异戊二烯的 L_{OH} 为 1.35~2.12s^{-1}.基于后向轨迹聚类分析,香港背景点主要受东北风驱动的三类气团影响:长距离输送(52%)、短距离输送(28%)和本地源(20%).研究结果揭示本地 VOCs 光化学反应、不同 VOCs 对 O_3 生成敏感性的响应特征以及区域传输与本地排放的协同作用对香港秋季 O_3 污染具有重要影响.

关键词：臭氧；VOCs；污染特征；香港；基于观测的模型(OBM)
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-5980-12

Characteristics of ozone pollution andphotochemical reactivity of VOCs in Hong Kong during autumn. TAN Yan[1], ZHANG Yu-jia[1], RONG Yi-yang[1], WANG Yi-fan[1], LEE Shun-cheng[2*], MA Zi-zhen[1], LIU Ting[1], ZHANG Hua-wei[1], ZHAO Zhi-fei[3], ZHANG Yong-tao[3] (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China；2.Earth, Ocean and Atmospheric Sciences (EOAS) Thrust, Function Hub, The Hong Kong University of Science and Technology (Guangzhou), Guangzhou 511453, China；3.Shandong Ludong Transportation and Construction Group, Dongying 257100, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：5980~5991

Abstract：To investigate the pollution characteristics and formation mechanisms of ozone episodes in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (GBA) during autumn, ozone (O_3) concentrations and emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) were analyzed during three ozone episodesin Hong Kong.Observational data combined withobservation-based model(OBM) and the empirical kinetics modeling approach (EKMA) wasemployed to assess the impact of VOCs on O_3 formation sensitivity mechanisms and contribution to O_3 formation. The peak O_3 values recorded during the three episodes were 382.65, 302.67, and 301.76μg/m^3, with corresponding concentrations of VOCs measuring 23.6×10^{-9}, 25.4×10^{-9}, and 32.1×10^{-9}, respectively. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs)were the most dominant of the observed species, with methanol, formaldehyde, and acetone being the three most prevalent by volume fraction. EKMA curves confirmedthat the nonlinear relationship among O_3-nitrogen oxides (NO_x)-VOCs depends ontheir instantaneous concentrations. The morning hours were characterized as VOC-limited regimes, while the afternoon hourswerethe transitional regime. The photochemical initial concentration (PIC) was 8.2×10^{-9} higher than measured concentration, indicating that neglecting photochemically VOCs consumption may lead to an underestimation of the contribution of local VOCs photochemical reactions to O_3 formation. Furthermore, differences in the types and concentrations of O_3 precursors and radicals resulted in varying O_3 formation and loss rates, confirming the promoting effect of VOCs as precursors on net O_3 formation. Based on O_3 formation potential (OFP) and OH loss rate (L_{OH}) calculations, the VOCs with

收稿日期：2025-04-14
基金项目：山东省自然科学基金资助项目(ZR2022QD111);国家自然科学基金资助项目(22106081)
* 责任作者, 教授, shunchenglee@hkust-gz.edu.cn

the highest contribution to the OFP were OVOCs (68.9%), alkenes (17.5%), and aromatics (13.6%). Formaldehyde and isoprene were the dominant species driving O_3 formation and hydroxyl radical (OH) consumption in the autumn in Hong Kong, respectively. The OFP of formaldehyde ranged from 42.1 to 73.1μg/m^3, and the L_{OH} of isoprene varied from 1.35 to 2.12s^{-1}. Backward trajectory cluster analysis revealed that Hong Kong's background site was primarily influenced by three air mass types driven by northeasterly winds: long-range transport (52%), short-range transport (28%), and local sources (20%). Results reveal that the photochemical reactions of VOCs, the response characteristics of different VOCs to the sensitivity of O_3 formation, and the synergistic effect of regional transport and local emissions have a significant impact on the O_3 pollution in Hong Kong during autumn.

Key words：ozone；VOCs；pollution characteristics；Hong Kong；observation-based model (OBM)

作为重要的大气污染物之一,臭氧(O_3)是光化学烟雾的关键组成部分,主要源于挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x=NO+NO_2)等前体物在太阳辐射下发生的复杂光化学反应[1].O_3 浓度的增加会提升大气氧化能力,影响对流层中其他化学成分的平衡[2].此外,高浓度 O_3 还会对人体健康和作物生长造成危害[3-4].粤港澳大湾区(GBA)作为我国经济发展迅速且空气污染严重的区域之一,在过去 20a 中实施了多种减排措施,大气中的二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)和颗粒物的浓度有所下降,然而 O_3 的浓度仍然居高不下且处于上升趋势.2005~2014 年,香港 O_3 浓度的年均增长率约为 1.1μg/m^3[5]; 2017 年香港 O_3 年均浓度增长了 30%,高达 51μg/m^3,成为导致香港居民健康风险上升的首要污染物[6], O_3 污染问题不容乐观.

作为 O_3 生成的关键前驱体, VOCs 和 NO_x 的排放比例会显著影响 O_3 生成敏感性.研究表明,不同地区的 O_3 生成敏感性存在显著差异.基于 F0AM 模型模拟的结果显示,银川市 O_3 污染过程主要受 VOCs 控制,烯烃是影响 O_3 生成的关键人为源 VOCs[7].采用 MCMv3.3.1 化学机制的研究表明,广州市 O_3 生成同样以 VOCs 控制为主, O_3 生成对芳香烃的敏感性较强[8].以上不同的研究结果表明,尽管我国多数城市 O_3 生成敏感性呈现 VOCs 控制型特征,但其关键驱动物种存在空间异质性.此外, VOCs 在大气中会与羟基自由基(OH)、硝酸根自由基(NO_3)等氧化剂发生快速反应,导致部分活性较高的 VOCs 因光化学降解而减少[9].若忽略 VOCs 的光化学消耗效应,将导致对 O_3 生成敏感性及净生成量的误判.因此,评估光化学过程对 VOCs 观测值的影响,对于明确 O_3 的形成机制及其前体物的控制至关重要.

O_3 的化学生成机制主要涉及 NO_2 光解产生的 O(^{3}P)与 O_2 的复合反应.由 OH 氧化 VOCs 产生的过氧自由基(HO_2 和 RO_2)可以有效地将一氧化氮(NO)转化为 NO_2,通过补偿 NO 对 O_3 的滴定,导致 O_3 的净生成[9].尽管针对 GBA 地区已开展了 O_3 及其前体物 VOCs 的野外观测研究[10-11],但现有工作多局限于基于实测数据的污染趋势分析缺乏对 O_3 污染事件中光化学原位生成机制的研究.除本地生成外, O_3 还受到区域传输的影响.例如,基于拉格朗日光化学轨迹模型对广州市 O_3 污染事件的解析表明[12],省外输送对 O_3 浓度的相对贡献高达 102.1%;在晋城市,西北和东南方向的气团输送导致 VOCs 浓度骤升 59μg/m^3[13].上述研究表明, O_3 污染受到本地生成收支与区域传输的共同影响,亟须建立多尺度 O_3 评估体系以提升污染治理效能.

目前关于 O_3 污染的研究多侧重于单一事件或特定时期的时空分布特征分析[14-15],通常这种分析方法受限于较强的偶然性和局部性,难以全面反映 O_3 污染的复杂性和多样性.随着 O_3 污染问题的日益严峻,在评估 VOCs 对 O_3 生成的贡献时,若缺乏真实大气条件下 VOCs 光化学损耗的计算,将导致本地 VOCs 光化学反应对 O_3 生成的贡献产生偏差.此外,由于 VOCs 反应活性的不同,精准解析不同 VOCs 组分通过特定自由基链反应路径对 O_3 生成机制的差异化贡献有助于深入理解 O_3 生成机制.

因此,本研究旨在深入剖析香港地区典型高浓度 O_3 事件的形成机制及前体物 VOCs 对 O_3 污染影响.首先,利用基于观测的模型(OBM)模拟的光化学初始浓度对香港秋季本地 O_3 生成过程进行了探究,讨论了 O_3-NO_x-VOCs 敏感性并对 O_3 生成速率进行了计算.其次,研究了 O_3 污染期间 VOCs 的光化学行为对原位 O_3 生成过程的影响,并对不同 VOCs 组分的臭氧生成潜势(OFP)水平和羟基自由基损失率(L_{OH})进行对比分析.此外,通过风玫瑰图和后向轨迹结果研究了区域传输对香港 O_3 污染的贡献.本研究为更加准确地评估 VOCs 光化学贡献和对 O_3 生成的影响提供了科学依据和数据支撑.

1 数据与方法

1.1 采样地点与方法

本研究使用的 VOCs 数据、常规污染物数据(例如 NO_x 和 O_3)以及气象参数数据(温度、相对湿度、风速和风向)均来自香港特别行政区环境保护署管理的鹤咀空气质量监测站(22.22°N,114.25°E,以下简称 HT 站点),各项数据的时间分辨率均为1min.该站点位于香港岛东南端郊区,距离地面 60m,周边无人为固定排放源,且位于 GBA 及香港的上风向,是研究大湾区及香港地区空气污染背景的理想背景点[16].监测时间为 2018 年 9 月 2 日~10 月 10 日,期间观测到 3 次高浓度 O_3 事件(高浓度 O_3 事件定义为 1h 平均 O_3 浓度超过 160μg/m^3,即达到并超出国家环境空气质量标准中一级标准的限值要求),分别发生在 9 月 11~12 日(简称 O_3 事件 A)、9 月 28~29 日(简称 O_3 事件 B)和 10 月 4~5 日(简称 O_3 事件 C).此外,清洁对照时段选定为 9 月 3 日(简称清洁期),该时段 O_3 浓度达标,气象条件稳定,且避开了超强台风“山竹”的登陆期[16],能够有效反映本地背景空气质量特征.

VOCs 数据利用高分辨率质子转移反应质谱仪(PTR-QMS 500, IONICON Analytik,奥地利)进行测量,并利用 PTR-MS Viewer version 3.2 软件对采集到的数据进行处理.在检测到的 22 种 VOCs 中,选择 14 种 VOCs 进行讨论,以便根据单个物种的数据完整性和方法检测限的筛选标准进一步分析,具体包括:(1)烯烃,如异戊二烯(*m*/*z* 69)和单萜烯(*m*/*z* 137);(2)芳香烃,如苯(*m*/*z* 79)、甲苯(*m*/*z* 93)和二甲苯(*m*/*z* 107);(3)OVOCs,如甲醛(*m*/*z* 31)、甲醇(*m*/*z* 33)、乙醛(*m*/*z* 45)、丙烯醛(*m*/*z* 57)、丙酮(*m*/*z* 59)、甲基乙烯基酮(MVK, *m*/*z* 71)+甲基丙烯醛(MACR, *m*/*z* 71)、甲乙酮(MEK, *m*/*z* 73)以及萜烯类臭氧裂解产物(Terpenes products, *m*/*z* 113);(4)其他,如乙腈(*m*/*z* 42).HONO 浓度采用长光程吸收光度计(LOPAP-03, QUMA 公司,德国)测定. NO_x、O_3、CO 和 SO_2 分别采用由美国 Thermo Fisher Scientific 公司提供的分析仪(型号:42i-TL、49i、48i、43i)进行监测.这些气体分析仪的采样口与 PTR-MS 的采样口均设于同一位置,流速为 1.5L/min. NO_2 光解速率(J_{NO_2})的实测数据采用 J_{NO_2} 光谱辐射计(Metcon 公司)通过连续测量 285~375nm 波长范围内的光化通量获得.

1.2 质量控制与保证

观测期间采用配备标准气体罐(RESTEK 标准气罐, IONICON Analytik,奥地利)的气体校准装置(GCU, IONICON Analytik,奥地利)对 PTR-MS 进行系统校准和质量控制.每日通入零空气进行 VOCs 基线检测,并使用五点曲线法对 VOCs 的浓度进行定量.所有观测物种都具有良好的相关系数(0.995~0.997).同时,通过定期仪器维护和在线监测平台检查,确保分析系统的稳定运行.

值得注意的是,由于甲醛的质子亲和能(170.4kcal/mol)略高于水分子(165.2kcal/mol),质子化甲醛与水分子发生的逆向反应会导致 PTR-MS 对甲醛浓度的低估.为此,采用 Cui 等[17]的方法通过湿度实验探究响应因子与环境湿度的函数来校准湿度影响.基于 VOCs 的体积混合比与其反应速率系数(k)呈反比关系的理论关系[18],本研究通过多次重复实验得到了甲醛反应速率系数与绝对湿度(AH)的关系曲线如图 1 所示.实验数据的函数方程 $k(\mathrm{AH})=0.0007\mathrm{AH}^2-0.0568\mathrm{AH}+1.8139$ 可获得最佳模拟效果(r=0.93),本研究利用该方程对 PTR-MS 测得的甲醛数据进行湿度校正以保证测量准确性.

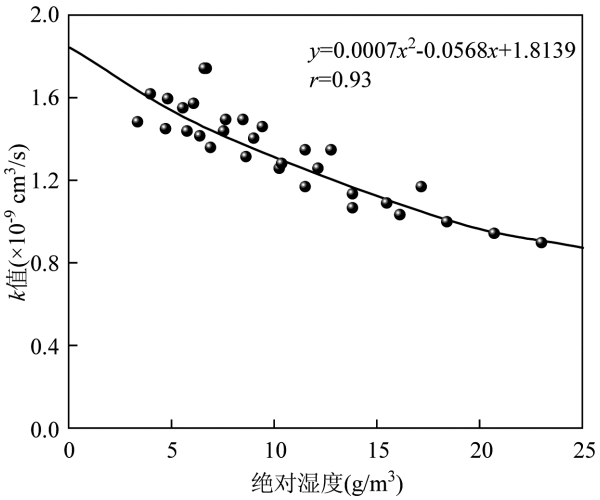


图 1 甲醛的 k 值与样品空气中绝对湿度的函数关系

Fig.1 Experimental k value of HCHO as af unction of absolute humidity in sample air

1.3 VOCs 光化学损失的计算

特定 VOC 的光化学损失通过以下公式计算[19]:

$$[\mathrm{VOC}_i]_t = [\mathrm{VOC}_i]_{t0} \cdot \mathrm{e}^{-k_i \cdot [\mathrm{OH}] \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{1}{[\mathrm{OH}]\cdot(k_A - k_B)}\cdot\{\ln(\frac{A_0}{B_0}) - \ln(\frac{A_t}{B_t})\} \quad (2)$$

式中:$[\mathrm{VOC}_i]_t$ 和 $[\mathrm{VOC}_i]_{t0}$ 分别表示挥发性有机物 i 的观测浓度和初始浓度;k_i 为物种 i 与 OH 的二级反应速率常数;[OH]为羟基自由基浓度;Δt Δt 为光化学老化时间;k_A 和 k_B 分别为二甲苯(18.7×10^{-12}cm^3/(molecule·s))和甲苯(5.63×10^{-12}cm^3/(molecule·s))与 OH 反应的速率常数;(A_0/B_0)表示二甲苯与甲苯的初始混合比;(A_t/B_t)为观测时段二甲苯与甲苯的混合比.

根据采样期间香港的日出日落时间,本研究 O_3 产生时间段为白天 06:00~18:00.为量化 OH 自由基暴露量,选取 04:00~05:00 时段二甲苯与甲苯的平均浓度作为其初始浓度,其选择依据为:(1)二甲苯与甲苯在大气中具有差异化的降解速率;(2)二甲苯与甲苯浓度呈现良好相关性(R^2=0.86),表明其具有同源排放特征.本研究 OH 自由基暴露量为(0.93~11.4)×10^6molecule·h/cm^3,日间(06:00~18:00)平均值为(6.1±1.9)×10^6molecule·h/cm^3.该方法仅考虑了白天 VOCs 与 OH 自由基的反应,排除了夜间与 NO_3 自由基和/或 O_3 的化学反应[20].

1.4　基于观测的模型

本研究使用内嵌 MCMv3.3.1 化学机制的盒模型(Observation−Based Model, OBM)来解析局地 O_3 生成和 RO_x 自由基(OH、HO_2 和 RO_2)收支特征.模型使用 NO_x、O_3、CO、SO_2、VOCs、J_{NO_2}、温度和相对湿度等实测数据为约束条件,模拟 O_3 的生成和消耗机制[21].本研究基于过氧自由基氧化 NO 生成 NO_2 的反应动力学计算 O_3 生成速率,并通过量化 O_3 与 OH 自由基、HO_2 自由基和 VOCs 发生的氧化反应来评估其损耗速率,同时基于 NO_2 与 OH 反应的非光解过程分析 O_3 的消耗机制.经验动力学方法(EKMA)常被用于评估 O_3 光化学生成对其前体物质变化的敏感性[22],通过绘制不同前体物(如 NO_x 和 VOCs)浓度情景对应的 O_3 浓度等值线,从而揭示 O_3 与其前体物之间的非线性关系[23]. EKMA 曲线中 O_3 浓度等值线的转折点连线称为脊线,脊线上方为 VOCs 控制区,即削减 VOCs 对控制 O_3 有显著效果;脊线下方为 NO_x 控制区,即削减 NO_x 对控制 O_3 效果明显;脊线附近区域为 NO_x−VOCs 协同控制区,削减 VOCs 和 NO_x 均对控制 O_3 有显著效果[24-25].

1.5　臭氧生成潜势与羟基自由基损失率

VOCs 是重要的大气光化学活性物质,不同的 VOCs 在生成 O_3 时具有不同的反应活性,导致不同程度的 O_3 生成.臭氧生成潜势(OFP)常用来描述在最佳反应条件下某 VOC 物种对 O_3 生成的最大贡献,并根据浓度和反应活性来确定 O_3 生成的关键物种.本研究采用最大增量反应活性(MIR)法估算不同 VOCs 的活性组分和关键物种的 O_3 生成潜势[26],计算公式:

$$\mathrm{OFP}_i = \mathrm{VOC}_i \cdot \mathrm{MIR}_i \quad (3)$$

式中:OFP_i 为物种 i 的 O_3 生成潜势,μg/m^3;VOC_i 为物种 i 的浓度,μg/m^3; MIR_i 为物种 i 的最大增量反应活性,无量纲.

VOCs 的 OH 自由基消耗速率(L_{OH})常用来量化大气中各种 VOCs 的反应活性贡献.化学反应活性由 VOCs 的混合比水平及其 OH 速率常数计算得到:

$$L_{\mathrm{OH}}(i) = \mathrm{VOCs}(i)\cdot K^{\mathrm{OH}}(i) \quad (4)$$

式中:$L_{\mathrm{OH}}(i)$ 为特定 VOCs(i)的 OH 损失率;VOCs(i)为 VOC 物种 i 的浓度,molecule/cm^3;$K^{\mathrm{OH}}(i)$ 是 VOC 物种 i(cm^3/(molecule·s))的 OH 损失率常数[27].

1.6　后向轨迹分析

HYSPLIT 后向轨迹常用于分析大气污染物传输扩散轨迹[28].本研究利用基于美国国家海洋和大气管理局(NOAA)空气资源实验室(ARL)和澳大利亚气象局提供的气象数据,模拟气团的运动轨迹(http://www.arl.noaa.gov/ready.html),计算气流到达接收点 HT (22.22°N,114.25°E)的后向轨迹,轨迹计算时长为 24h,模拟初始高度 250m,利用 TrajStat 软件对后向轨迹进行聚类,分析观测期间到达 HT 的输送气团来源.

2　结果与讨论

2.1　O_3 污染特征

本研究观测期间 3 次高浓度 O_3 事件(按照时间顺序分别为 O_3 事件 A、O_3 事件 B 和 O_3 事件 C)的 O_3 浓度和光辐射变化的时间序列如图 2 所示.观测期间,O_3 呈现出白天高夜晚低的整体变化趋势,浓度范围为 16.49~382.65μg/m^3,3 次事件的 O_3 平均浓度均高于我国《环境空气质量标准》中臭氧 1h 平均浓度的一级标准(160μg/m^3).随着太阳逐渐升起,紫

外线辐射强度增大, NO_x 和 VOCs 之间的光化学反应速率随之增强,使得大气中的 O_3 浓度从早晨的低水平开始逐渐升高,太阳辐射在正午达到峰值(887.65MJ/m^2),此时光化学反应速率最高, O_3 得到快速积累.由于 O_3 浓度的动态变化并非完全同步于太阳辐射,而是受到一系列光化学与物理输送过程的综合影响,因此 O_3 峰值出现在约 16:30~18:00,滞后于太阳辐射峰值 3~5h,这与沿海背景大气观测站一致[29].随着时间的推移,太阳落山后光辐射接近于零,光化学生成通道逐渐关闭,再加上晚高峰时段机动车排放的 NO 浓度显著升高,由于 NO 对 O_3 的滴定作用[30], O_3 浓度逐渐降低.

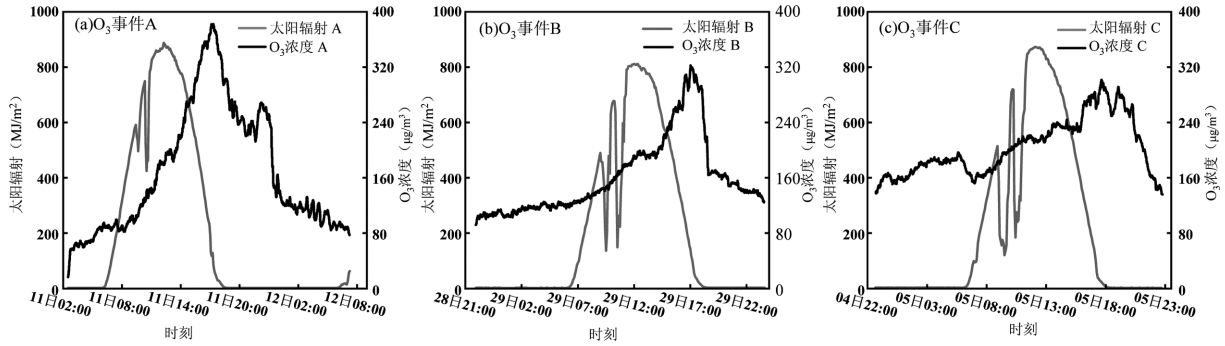


图 2 香港秋季高浓度 O_3 事件 O_3 浓度和光辐射变化特征

Fig.2 Characteristics of O_3 concentration and solar radiation changes during autumn O_3 episodes in Hong Kong

具体来说,O_3 事件 A 的峰值首次出现在 17:30,峰值浓度高达 382.65μg/m^3.与其他两次事件不同的是,事件 A 于 22:00 出现了浓度为 269.02μg/m^3 的第二个峰值,其白天积累的高浓度 O_3 导致夜间残留层存在 O_3 气团,结合较低的 NO_2 浓度,这表明存在残留层富氧气团的向下混合过程[31].同时,事件 A 期间的低风速以及西南风促使海陆风环流形成.源自南海的风及离岸海域上空的气团将海上生成的 O_3 带回近海的边界层中上部,并以 1.30~2.94m/s 的速度维持了数小时,加剧了事件 A 期间相对湿度的升高并导致了夜间较小 O_3 峰值的出现.而由于夜间光化学作用的消失, NO 对 O_3 的滴定作用逐渐增强,污染回流持续时间较短,其对 O_3 浓度的影响通常表现为短时波动[32].由此可见,在海陆风循环作用下,沿海地区 O_3 污染表现为叠加性和反复发生.O_3 事件 B 的 O_3 浓度从当天午后迅速升高,并在 17:00 达到最大值 302.67μg/m^3,随后浓度迅速下降.O_3 事件 C 表现为从清晨 06:00 的 152.09μg/m^3 逐渐升高,至 11:00 达到 200μg/m^3,随后持续攀升,在 17:00 达到 301.76μg/m^3 的峰值后并未立即下降,而是在 17:00~21:00 期间浓度始终维持在 200μg/m^3 以上,累计形成长达 10h 的高浓度状态.相较而言,事件 A 和 B 分别在 13:30~20:30、14:00~19:00 期间维持了 7 与 5h 的高浓度状态,且两者均在达到峰值后的 2h 内快速降低.尽管事件 C 的峰值浓度低于事件 A 和 B,但其高浓度状态持续时间较长,且平均浓度(203.84μg/m^3)高于事件 A(167.24μg/m^3)和事件 B(160.26μg/m^3),呈现明显的累积效应和缓慢的消退特征.

三次秋季高浓度 O_3 事件期间其他常规气态污染物如 CO、SO_2、NO 和 NO_2 的时间序列如图 3 所示.在 O_3 浓度上升的同时,其他四种污染物的浓度也表现出显著的波动性和一些狭窄的峰.以事件 B 为例, NO_2 和 CO 的日变化均呈现先减后增的趋势,较高浓度的 CO(0.38×10^{-6})和 NO_2(30.41μg/m^3)与 O_3 峰值在 17:00 同时出现. NO 和 NO_2 作为光化学 O_3 生成的前体物质,其浓度波动影响 O_3 的光化学生成速率[33].尽管 CO 和 SO_2 不直接参与 O_3 生成,但分别通过缓慢氧化 NO 为 NO_2 和生成硫酸盐气溶胶改变光化学辐射通量,间接调控 O_3 生成[34]. O_3 污染期间 O_3、NO_x 和 CO 的平均浓度均高于清洁期(见表 1),这些结果进一步证实了香港秋季 O_3 浓度的升高也受到常规气态污染物的影响.

对比香港秋季高浓度 O_3 事件期间与清洁期间的气象要素可以发现, O_3 污染期间太阳辐射强度比清洁期间高 77MJ/m^2,风速和相对湿度则分别低于清洁期 34.1%和 30.7%.这一结果与 GBA 地区高浓度 O_3 的生成机制一致,即该区域的 O_3 浓度通常在相对湿度 40%~70%的区间达到高峰[35].此外,观测期

间的风速在 1.10~5.02m/s 之间,平均风速为 2.73m/s,且 O_3 峰值出现时段的风速显著降低(图 3),表明该区域大气相对稳定性较高,而较缓速的风使得污染物的扩散能力受到限制.

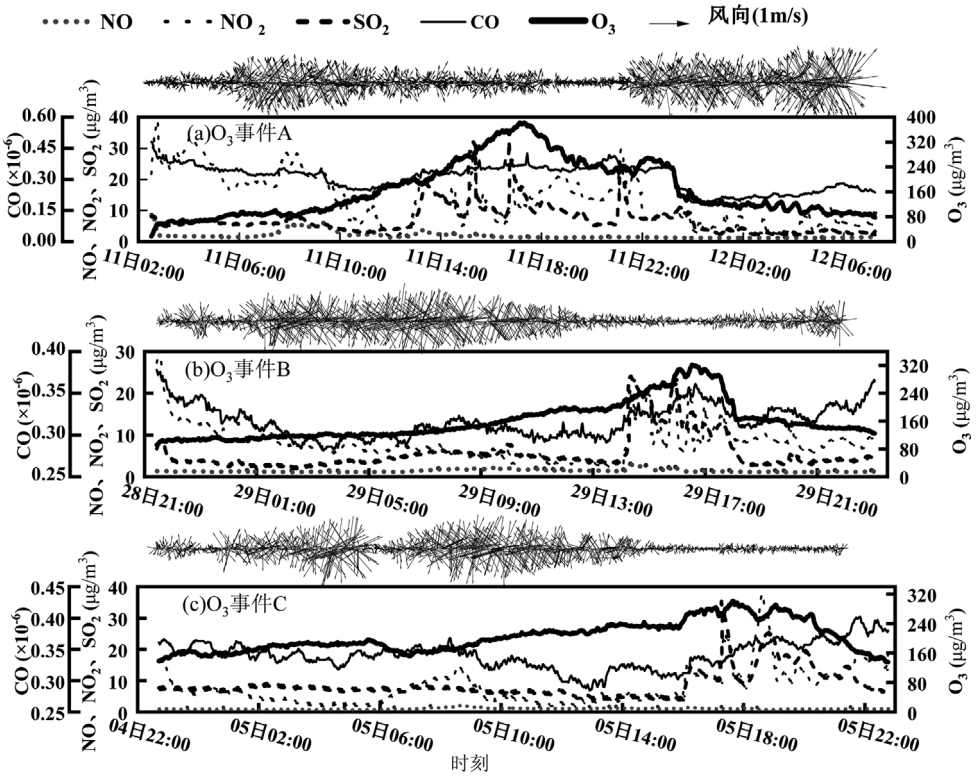


图 3　香港秋季高浓度 O_3 事件中大气污染物气体 CO, SO_2, NO, NO_2, O_3 时间序列图

Fig.3　Time series of air pollutant gases, CO, SO_2, NO, NO_2, O_3 during autumn O_3 episodes in Hong Kong

表 1　香港高浓度 O_3 事件期间及清洁时期气象要素对比

Table 1　Comparison of meteorological parameters during O_3 episodes and clean period in Hong Kong

时期	日期	平均温度 (℃)	最大温度 (℃)	相对湿度 (%)	太阳辐射 (MJ/m^2)	风速 (m/s)	NO (μg/m^3)	NO_2 (μg/m^3)	SO_2 (μg/m^3)	CO (×10^{-6})	O_3 (μg/m^3)
O_3 事件 A	9 月 11~12 日	27.7	32.3	72.4	213	1.80	2.09	9.27	7.11	0.31	167.24
O_3 事件 B	9 月 28~29 日	27.8	32.5	63.5	185	3.40	1.73	10.67	5.85	0.32	160.26
O_3 事件 C	10 月 4~5 日	26.0	30.2	42.8	211	3.00	1.65	10.27	9.01	0.34	203.85
三次事件平均值	-	27.2	31.7	59.8	203	2.73	1.82	10.07	7.32	0.32	177.11
清洁时期	9 月 2~3 日	26.1	30.7	80.5	126	4.14	1.97	5.10	3.54	0.18	46.61

2.2　VOCs 浓度与组分特征

表 2 按浓度从高到低展示了采样期间三次高浓度 O_3 事件和清洁时期的 14 种 VOCs 的体积分数.O_3 污染事件 A、B、C 期间 VOCs 浓度均值分别为 23.6×10^{-9}、25.4×10^{-9} 和 32.1×10^{-9}.事件 C 的 VOCs 浓度最高,其对应的 O_3 平均浓度亦为最高(203.84μg/m^3);而具有相近 VOCs 浓度水平的事件 A 和事件 B 对应的 O_3 浓度差异较小,分别为 167.24 和 160.26μg/m^3.总体来说, OVOCs 的占比最大,在事件 A、B、C 中的浓度占比分别为 85.4%、82.4%、84.3%,说明 OVOCs 是影响 VOCs 变化的主要成分;其次是芳香烃(7%、10.5%、8.42%)、烯烃(4.56%、5.42%、4.50%)和其他物种(2.63%、1.73%、2.72%).与 O_3 污染期间相比,清洁期的 VOCs 平均值较低(16.26×10^{-9}),各组分体积分数依次为:OVOCs (13.5×10^{-9})>烯烃(1.3×10^{-9})>芳香烃(1.08×10^{-9})>其他物种(0.39×10^{-9}).三次 O_3 事件 VOCs 的平均浓度为 27.21×10^{-9},比清洁期增加了 67.3%.各事件关键物种为甲醇、甲醛和丙酮,基本一致.事件 B 和 C 中大多数 VOCs 浓度明显高于事件 A.例如,芳香烃的典型代表苯在事

件 A 中的浓度为 0.49×10^{-9},而在事件 B 和事件 C 中分别为 0.65×10^{-9} 和 0.72×10^{-9}.这与 O_3 在 3 次事件中的平均浓度变化呈现相似的趋势,进一步说明 VOCs 浓度对 O_3 污染的重要性.

表 2 高浓度 O_3 事件和清洁时期中 14 种 VOCs 的体积浓度

Table 2 Concentrations of 14 VOCs in O_3 episodes and clean period

O_3 事件 A	平均值($\times10^{-9}$)	O_3 事件 B	平均值($\times10^{-9}$)	O_3 事件 C	平均值($\times10^{-9}$)	清洁期	平均值($\times10^{-9}$)
甲醇	8.97±1.57	甲醇	9.19±1.53	甲醇	11.41±1.18	甲醇	4.41±1.07
甲醛	4.42±0.80	甲醛	3.97±0.76	甲醛	6.29±0.64	甲醛	3.56±0.45
丙酮	2.96±1.01	丙酮	3.60±0.67	丙酮	4.37±0.49	MEK	2.16±0.76
乙醛	1.58±0.36	乙醛	2.14±0.36	乙醛	2.35±0.39	乙醛	1.17±0.31
MEK	0.77±0.32	甲苯	1.09±0.58	甲苯	1.02±0.40	丙酮	1.12±0.13
丙烯醛	0.73±0.17	二甲苯	0.98±0.46	MEK	0.99±0.18	异戊二烯	0.74±0.36
甲苯	0.71±0.28	MEK	0.93±0.24	二甲苯	0.97±0.55	单萜烯	0.56±0.05
乙腈	0.62±0.06	异戊二烯	0.88±0.50	乙腈	0.87±0.02	丙烯醛	0.44±0.12
二甲苯	0.55±0.17	丙烯醛	0.72±0.16	异戊二烯	0.86±0.36	乙腈	0.39±0.03
异戊二烯	0.55±0.06	苯	0.65±0.09	丙烯醛	0.72±0.13	Terpenes products	0.38±0.02
单萜烯	0.53±0.03	单萜烯	0.53±0.03	苯	0.72±0.11	甲苯	0.37±0.15
苯	0.49±0.07	Terpenes products	0.45±0.06	单萜烯	0.58±0.04	二甲苯	0.36±0.06
Terpenes products	0.39±0.06	乙腈	0.45±0.02	Terpenes products	0.54±0.05	苯	0.35±0.03
MVK + MACR	0.34±0.08	MVK + MACR	0.38±0.07	MVK + MACR	0.39±0.06	MVK + MACR	0.23±0.04

2.3 VOCs 光化学损耗

为准确量化 GBA 地区 O_3-NO_x-VOCs 之间的非线性关系,本研究采用 EKMA 曲线识别香港地区的 O_3 主控区.图 4 为基于 HT 站点代表性较强的 O_3 污染事件 C 监测数据绘制的 EKMA 曲线,其中红色圆形和三角形分别代表上午(09:00~10:00)和下午(15:00~16:00)观测到的 NO_x 与 VOCs 浓度,蓝色符号则为相应时段的光化学初始浓度(PIC)值.O_3 事件 C 的 PIC 平均值为 40.3×10^{-9}. PIC 值较 VOCs 实测浓度(OBS)高出 8.2×10^{-9},表明当前 VOCs 本地光化学过程对 O_3 的贡献可能被低估.

基于实测数据分析, O_3 生成在上午呈现 VOCs 控制性特征,而下午为 NO_x-VOCs 协同控制的过渡状态.黑色实线箭头表示 NO_x 与 VOCs 浓度从 09:00~16:00 呈递减趋势, O_3 生成机制相应地从上午的 VOCs 控制区转变为下午的 NO_x-VOCs 协同控制区,该现象与京津冀地区的研究结果相似[36].基于 PIC 的分析表明(黑色虚线箭头),上午时段的 O_3 生成机制从观测值对应的 VOCs 控制区转变为 NO_x-VOCs 协同控制区.而在考虑了光化学消耗的 VOCs 后,下午时段 O_3 生成进一步显著地向 NO_x 控制区转变.这反映若忽视实际大气环境中 VOCs 的消耗过程,不仅将造成对 O_3 生成机制的误判,更将制约 O_3 污染防治措施制定的精准性.

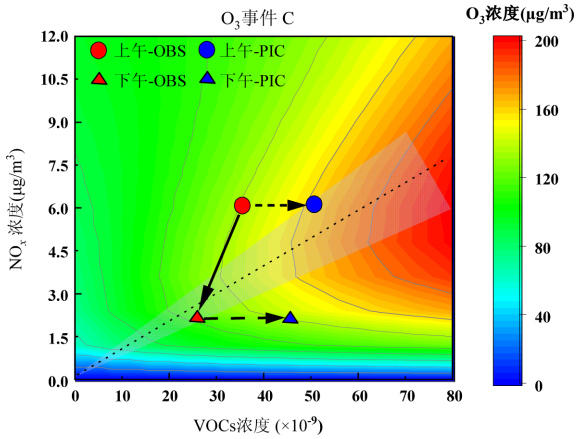


图 4 香港秋季高浓度 O_3 事件 C 的 EKMA 曲线

Fig.4 EKMA curve of O_3 episode Cduring autumnin Hong Kong

2.4 VOCs 对 O_3 生成的贡献

2.4.1 光化学 O_3 生成收支 为了进一步明确不同类别 VOCs 对 O_3 生成的敏感性,本研究利用 OBM 模型对 O_3 生成/损耗速率进行了计算. O_3 生成/损耗速率指 $O_x(O_3+NO_2)$氧化剂而非单独 O_3 的生成/损耗速率,以校正 NO 对 O_3 的滴定[36]. O_3 生成过程主要来源于 RO_2+NO 和 HO_2+NO 两类反应途径.根据 VOCs 官能团的不同,本研究将 RO_2 自由基分为烯烃衍生、芳香烃衍生以及 OVOCs 衍生三种,并单独列出 HO_2P 自由基类别;损耗途径则包含 NO_2+OH、O_3+OH/HO_2、O_3 光解以及其他反应(VOCs+O_3、

VOCs+NO_3).净 O_3 生成速率通过生成与损耗速率的差值计算得出[36].图 5 对比了三次 O_3 污染事件和清洁期的 O_3 原位光化学产生速率和损失速率.在 HT 站点,三次 O_3 事件白天(06:00~18:00)净 O_3 产生速率分别为 7.81×10^{-9}/h、9.44×10^{-9}/h 和 10.89×10^{-9}/h,分别是清洁期的 1.23 倍、1.49 倍和 1.72 倍.结果表明,相较于清洁期, O_3 污染期间的光化学生成过程贡献了更高比例的 O_3 生成.在白天, O_3 的生成速率明显高于 O_3 的损耗速率,表明原位 O_3 的快速积累是高浓度 O_3 事件发生的因素之一.此外,O_3 事件 A 的 O_3 平均浓度略高于事件 B,但净 O_3 产生速率明显低于事件 B,说明受 VOCs 本底浓度制约的光化学反应对 O_3 生成/损耗的重要性.若不考虑 VOCs 本底浓度,将会对 O_3 的收支平衡计算产生误差.

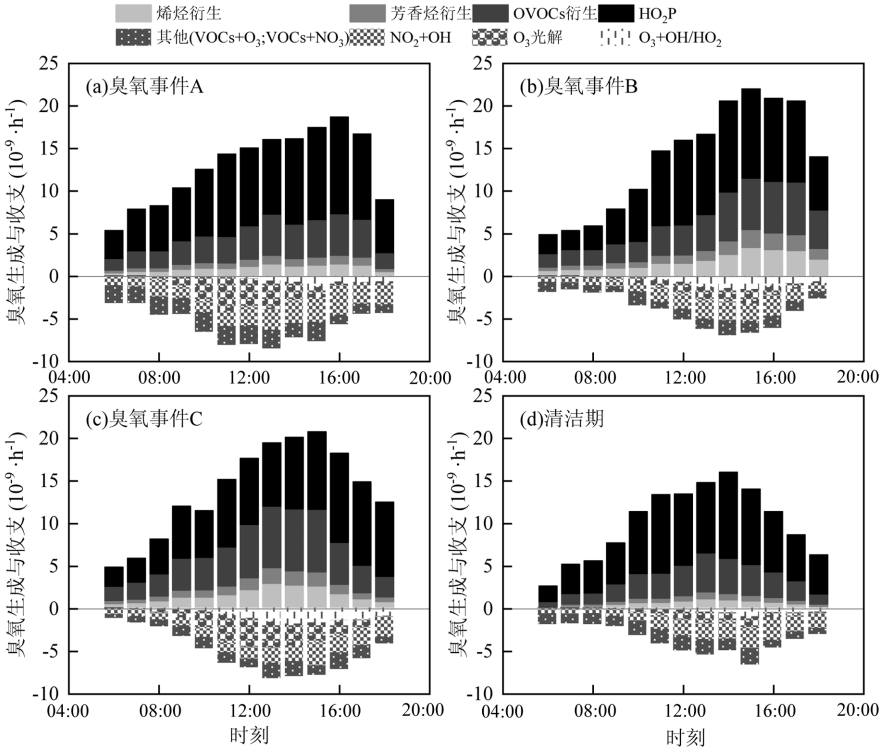


图 5　由 OBM 模拟的高浓度 O_3 事件与清洁期的 O_3 平均光化学收支

Fig.5　Average photochemical budget of O_3 for O_3 episodesand clean period modelled by OBM

在 O_3 事件中, HO_2+NO 反应(51.3%)占 O_3 光化学生成的主导地位,其次是与 OVOCs (31.7%)、烯烃(9.8%)和芳烃(7.2%)相关的 RO_2 路径.具有高反应活性的 OVOCs 组分通过 RO_2+NO 链式反应展现出仅次于 HO_2 的第二大 O_3 生成贡献源.这一梯度差异凸显活性 VOCs 组分的氧化潜势差异是决定 O_3 生成效率的关键.从清洁期到 O_3 污染天,3 种组分 O_3 产生途径的产生速率增加了 19%~47%,这可能与各类 VOCs 组分浓度的普遍升高有关[37](表 2). NO_2+OH 的终止反应始终是 O_3 事件中的主导性损耗途径(42.6%).VOCs+O_3/NO_3(31.1%)途径在 O_3 损失中占次要地位, O_3+OH/HO_2 反应和 O_3 光解过程进一步构成了氧化剂再分配的重要渠道(26.3%).尽管 VOCs 通过光化学反应贡献近三分之一的 O_3 损耗,但其作为 O_3 生成核心前体物的正向驱动效应更为显著.

2.4.2　臭氧生成潜势和大气反应活性

由于不同 VOCs 在大气中的反应活性不尽相同,因此对 O_3 生成的贡献亦有所差异.为了进一步探究不同 VOCs 对 O_3 生成的贡献,本研究对不同 VOCs 组分的 OFP 和 L_{OH} 进行了计算.

图 6 显示了在 HT 站点计算的 3 次高浓度 O_3 事件与清洁期不同 VOCs 类别的 OFP.事件 C 期间的 OFP 最高,为 234μg/m^3;其次为事件 B(200μg/m^3),事件 A 最低,为 187μg/m^3.3 次事件的 OFP 值均高于清洁时期的 OFP 平均值(171μg/m^3).3 次 O_3 事件中,OVOCs 分别贡献了约 123,130 和 164μg/m^3 的 OFP.这可能与 OVOCs 较高的 OH 自由基损失率常数有

关[38].相比之下,烯烃(分别占事件 A、事件 B 和事件 C 总 OFP 的 16.7%、19.1%和 16.6%)和芳香烃(11.5%、15.9%和 13.2%)的 OFP 贡献较低.进一步分析三次 O_3 事件的 OFP 平均值,结果显示芳香烃、烯烃和 OVOCs 对 O_3 形成的平均贡献率分别为 13.6%、17.5%和 68.9%,这一结果强调 OVOCs 是背景点 O_3 生成的重要前体物,在 O_3 污染事件中的作用不容忽视.

如图 7 所示,3 次高浓度 O_3 事件期间与清洁时期相比,不同 VOCs 的 L_{OH} 和 OFP 表现出显著差异.在 3 次事件的 VOC 物种 L_{OH} 排名中,异戊二烯、甲醛、单萜烯均位于前 3 名;OFP 排名中,甲醛、MEK、异戊二烯均出现在前 3 名.异戊二烯是 OH 自由基损失的最大贡献者,其 L_{OH} 为 1.35~2.16s^{-1};甲醛对 O_3 生成贡献最大,其 OFP 达到 42.1~73.1μg/m^3.这是因为在所有目标 VOCs 中,异戊二烯的 K^{OH} 和甲醛的 MIR 常数均为最高.3 次事件中甲醛的 OFP 峰值出现在事件 C,这主要归因于事件 C 期间居高不下的甲醛浓度.异戊二烯的 L_{OH} 峰值出现在事件 B 中,为 2.16s^{-1},占 L_{OH} 总量的 38.1%.之前的研究表明,如果仅考虑异戊二烯,生物排放仍然是 O_3 形成的主要贡献者[39].

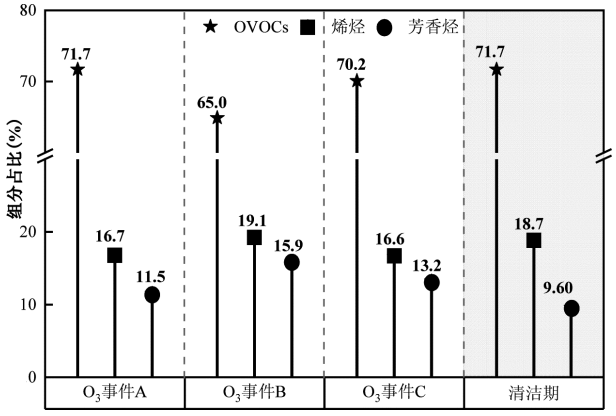


图 6 高浓度 O_3 事件与清洁时期 VOCs 组分对 OFP 的占比

Fig.6 The proportion of VOCs componentsin O_3 episodes and clean period to OFP

总体而言,O_3 事件期间 VOCs 对 O_3 的生成潜势及其反应活性均显著高于清洁时期,尤其是在事件 C 期间(10 月 4~5 日).该事件期间,由于 OVOCs 浓度较高,其 OFP 值比其他两个事件及清洁时期高 1.17~1.37 倍.这表明,VOCs 在 O_3 生成过程中发挥了重要作用,需加强监测和控制,以有效降低 O_3 污染水平.特别是 OVOCs,作为 OFP 和 L_{OH} 的重要贡献者,应在未来的源排放控制政策中得到优先考虑.

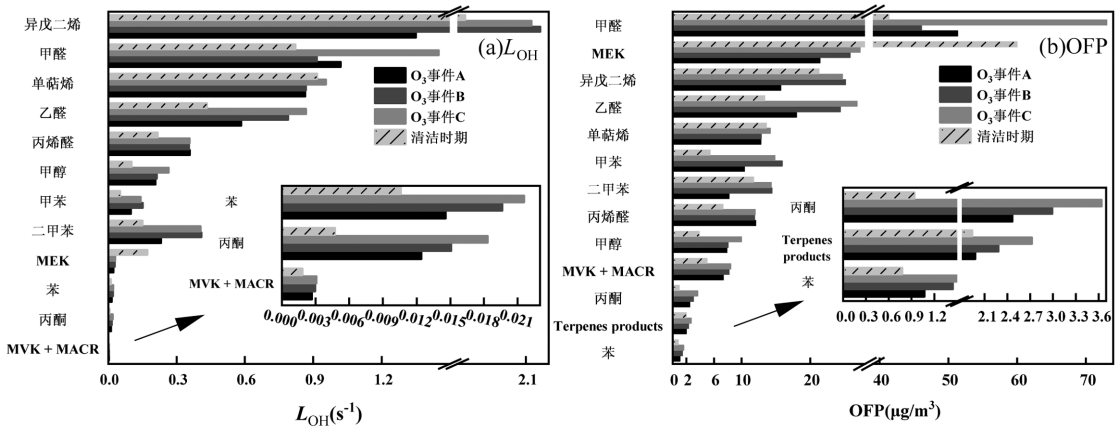


图 7 高浓度 O_3 事件与清洁时期 VOCs 的 L_{OH} 和 OFP

Fig.7 VOCs with L_{OH} and OFPinO_3 episodes and clean period

2.5 区域传输路径

为探究区域传输对 HT 站点 O_3 浓度的影响,图 8 为 3 次污染事件期间的风玫瑰图.高浓度 O_3 事件发生时,香港盛行东北风,说明区域传输的污染物主要来自于东北方向的内陆地区.这些污染物经过人口较密集、工业较发达的内陆城市,伴随着天气晴朗、风速较小等气象条件,更易促进 O_3 生成和积累.

利用基于 HYSPLIT 模型得到三次 O_3 事件期间的气团后向轨迹,如图 9 所示.气团聚类主要分为 3 类,第一类经华中地区向华南沿海输送的长距离传输(约占总轨迹的 52%,3 次事件的平均值);第二类为局地积累型短距离输送(28%);第三类为本地源主导型(20%).传输轨迹与上游地区空气质量存在时空关联性,当气团途经上游污染区域时,会携带大量 O_3 前

体物,经过 10~16h 的传输和光化学反应后,导致香港 O_3 浓度增幅达 34%~58%.监测周期内,上游地区湖北省(武汉监测站)和湖南省(湘潭监测站)臭氧日最大 8h 平均浓度第 90 百分位值呈现不同程度的超标情况,分别为 8.12%~13.1%和 1.88%~20%(https://sthjt.hunan.gov.cn;https://sthjt.hubei.gov.cn),同期珠三角地区的空气质量指数达标率降至 66.7%,印证区域传输对 HT 站点的实质性影响.

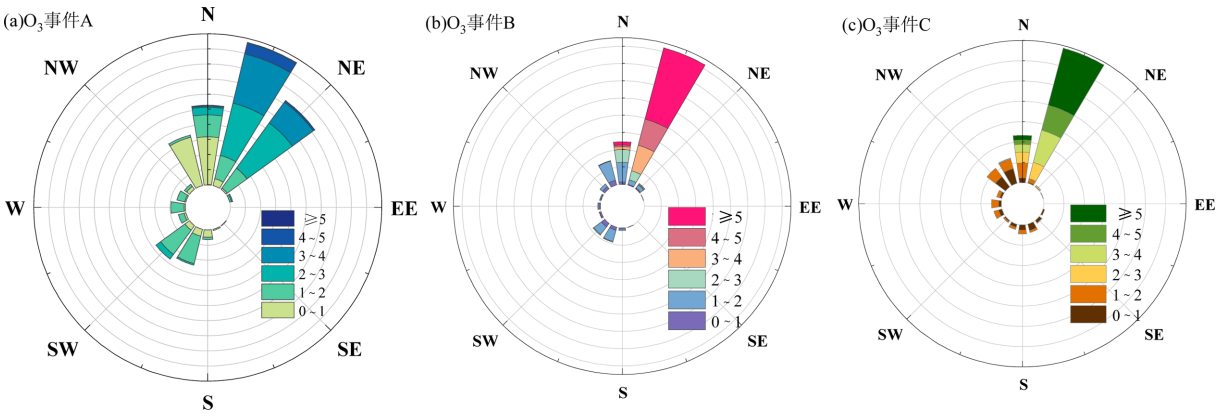


图 8　香港秋季高浓度 O_3 事件的风玫瑰图

Fig.8　Windrose diagram for O_3 episodesduringautumn in Hong Kong

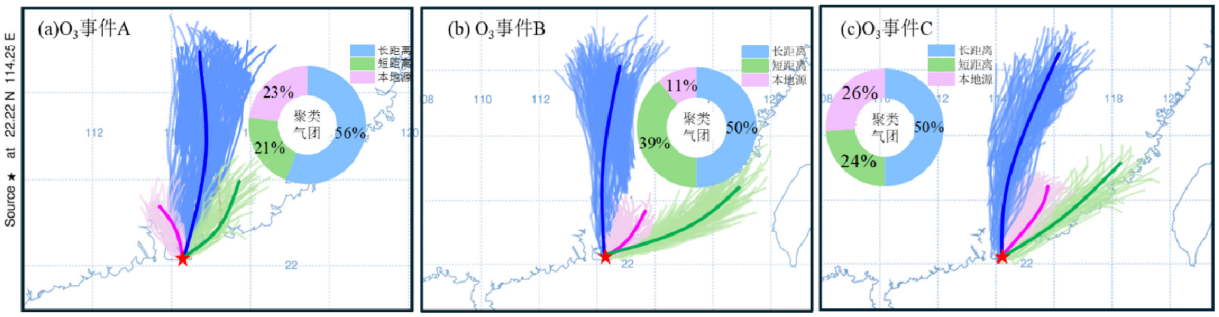


图 9　香港秋季高浓度 O_3 事件期间 24h 后向轨迹

Fig.9　24−hours backward trajectories for O_3 episodesduringautumn in Hong Kong

由此可见,香港的 O_3 高污染现象不仅受到局地光化学反应的影响,更是区域污染物输送的结果.外来空气污染物的持续输入与本地排放产生的非线性协同效应,为局部光化学反应生成 O_3 提供了重要的“燃料”,从而导致了严重的 O_3 事件[40].因此,粤港澳大湾区空气污染治理需强化区域协同治理策略,特别是对污染物传输通道的精细化管控.

3　结论

3.1　观测期间,香港背景点 O_3 呈现出白天高夜晚低的整体变化趋势,浓度范围为 8.40~382.65μg/m^3. O_3 浓度峰值受太阳辐射的滞后效应、O_3 局地的累积效应以及区域传输气团的持续输送的共同驱动.3 次 O_3 事件的 O_3 平均浓度分别为 167.24,160.26 和 203.84μg/m^3.

3.2　O_3 污染事件 A、B、C 的 VOCs 浓度均值分别为 23.6×10^{-9}、25.4×10^{-9} 和 32.1×10^{-9}.从组分来看,OVOCs 在 3 次污染事件中占据主导地位,其次为芳香烃(7.0%~10.5%)、烯烃(4.50%~5.42%)及其他物种(1.73%~2.72%).

3.3　EKMA 曲线表明, O_3−NO_x−VOCs 之间的非线性关系取决于 NO_x 与 VOCs 的即时浓度,上午时段为 VOCs 控制区,下午时段为 NO_x−VOCs 协同控制区.若不考虑实际消耗的 VOCs,O_3 生成敏感性机制可能被误判.

3.4　采用 OBM 模型得到 HT 站点 3 次 O_3 污染事件白天时段的净 O_3 生成速率为$(7.81\sim10.89)\times10^{-9}$/h. O_3 生成的主导路径是 HO_2 路径(53.3%),其次是与 OVOCs (29.7%)、烯烃(9.8%)和芳烃(7.2%)相关的 RO_2 路径.NO_2+OH 反应(42.6%)与 VOCs+O_3/NO_3 反

应(31.1%)为 O_3 消耗的主要途径.

3.5 对于臭氧生成潜势:事件 C(234μg/m^3)>事件 B(200μg/m^3)> 事 件 A(187μg/m^3)> 清 洁 期 (171μg/m^3).3 次事件的 OFP 平均值依次为 OVOCs (68.9%)>烯烃(17.5%)>芳香烃(13.6%),说明 OVOCs 和烯烃是产生 O_3 的主要前体组分.

3.6 香港背景点秋季 O_3 污染高发期主要受东北方向的气团影响.来自华中地区的长距离污染气团(占 52%)和珠三角地区的短距离污染气团(占 28%)在输送过程中通过光化学反应生成 O_3,与本地排放的污染气团(占 20%)发生叠加效应,导致香港 O_3 浓度显著升高 34%~58%.

参考文献:

[1] 钟博闻,周 俊,王 燕,等.我国臭氧生成敏感性研究进展 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6522-6537.
Zhong B W, Zhou J, Wang Y, et al. Review of ozone formation sensitivity in China [J]. China Environmental Science, 2024,44(12): 6522-6537.

[2] 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.

[3] Liu H, Liu S, Xue B, et al. Ground-level ozone pollution and its health impacts in China [J]. Atmospheric environment, 2018,173:223-230.

[4] Guo C, Wang X N, Wang Q, et al. Plant defense mechanisms against ozone stress: Insights from secondary metabolism [J]. Environmental and Experimental Botany, 2024,217:105553.

[5] Wang Y, Wang H, Guo H, et al. Long-term O_3–precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(18):10919-10935.

[6] HKSAR (the Hong Kong Special Administrative Region). Air quality in Hong Kong 2018 [R]. Hong Kong, China: The Government of the Hong Kong Special Administrative Region, 2018.

[7] 杨丽蓉,许 萌,徐学哲,等.银川市大气臭氧生成敏感性与 VOCs 来源解析 [J]. 环境科学, 2024,45(8):4419-4431.
Yang L R, Xu M, Xu X Z,et al. Sensitivity analysis of atmospheric ozone and source apportionment of volatile organic compounds in Yinchuan city [J]. Environmental Science, 2024,45(8):4419-4431.

[8] 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.
Yu 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.

[9] 周婕萍,袁 斌,彭钰雯,等.珠三角冬季臭氧污染成因分析—以 2020 年 1 月一次污染过程为例 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2198-2209.
Zhou J P, Yuan B, Peng Y W, et al. Causes of ozone pollution in the Pearl River Delta in Winter - A case study of pollution process in January 2020 [J]. China Environmental Science, 2023,43(5):2198-2209.

[10] Feng X, Guo J, Wang Z, et al. Investigation of the multi-year trend of surface ozone and ozone-precursor relationship in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2023,315:120139.

[11] Wang F, Ho S S H, Man C L, et al. Characteristics and sources of oxygenated VOCs in Hong Kong: Implications for ozone formation [J]. Science of The Total Environment, 2024,912:169156.

[12] 裴成磊,牟江山,张英南,等.广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光化学轨迹模型的案例分析 [J]. 环境科学, 2021,42(4):1615-1625.
Pei C L, Mu J S, Zhang Y N, et al. Source apportionment of ozone pollution in Guangzhou: case study with the application of lagrangianphotochemical trajectory model [J]. Environmental Science, 2021,42(4):1615-1625.

[13] 张鹏辉,胡冬梅,彭 林,等.晋城市大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(9):4525-4533.
Zhang P H, Hu D M, Peng L, et al. Characteristics and sources of atmospheric VOCs pollution in Jincheng [J]. China Environmental Science, 2023,43(9):4525-4533.

[14] Zeng P, Lyu X P, Guo H, et al. Causes of ozone pollution in summer in Wuhan, Central China [J]. Environmental Pollution, 2018,241:852-861.

[15] Xu J, He Y J, Li M Z, et al. A high ozone event over Beijing after the May 2017 Belt and Road Forum [J]. Atmospheric Pollution Research, 2021,12(3):334-344.

[16] Tan Y, Han S W, Chen Y, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) at a coastal site in Hong Kong [J]. Science of The Total Environment, 2021,777: 146241.

[17] Cui L, Zhang Z, Huang Y, et al. Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field intercomparisons [J]. Atmospheric measurement techniques, 2016,9 (12):5763-5779.

[18] De Gouw J, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. Mass spectrometry reviews, 2007,26(2):223-257.

[19] McKeen S A, Liu S C, Hsie E Y, et al. Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: A model perspective [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996,101(D1):2087-2109.

[20] Liu B S, Gu Y, Wu Y T, et al. Review of source analyses of ambient volatile organic compounds considering reactive losses: methods of reducing loss effects, impacts of losses, and sources [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024,24(22):12861-12879.

[21] 张英南,薛丽坤,陈天舒,等.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 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(3):621-632.
Zhang Y N, Xue L K, Chen T S, et al. Development history of observation-based Model (OBM) and its application and prospect in atmospheric chemistry studies of China [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35(3):621-632.

[22] Liu TT, Hong Y W, Li M R, et al. Atmospheric oxidation capacity and

ozone pollution mechanism in a coastal city of southeastern China: analysis of a typical photochemical episode by an observation-based model [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(3):2173-2190.

[23] Dodge M C. Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships [C] // International conference on photochemical oxidant pollution and its control: Proceedings. US Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research Laboratory Research Triangle Park, NC, 1977,2: 881-889.

[24] 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.

[25] Chen D Y, Zhou L, Wang C, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds during spring O_3 pollution episode in Chengdu, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,114:115-125.

[26] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(40):5324-5335.

[27] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical reviews, 2003,103(12):4605-4638.

[28] Shan W P, Yin Y Q, Lu H X, et al. A meteorological analysis of ozone episodes using HYSPLIT model and surface data [J]. Atmospheric Research, 2009,93(4):767-776.

[29] 林尤静,颜为军,徐文帅,等.海南区域背景点光化学污染特征及 VOCs 来源解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(5):2418-2430.
Lin Y J, Yan W J, Xu W S, et al. Characteristics of photochemical pollution and sources analysis of atmospheric volatile organic compounds in the regional background station of Hainan [J]. China Environmental Science, 2024,44(5):2418-2430.

[30] Wang H, Lyu X P, Guo H, et al. Ozone pollution around a coastal region of South China Sea: interaction between marine and continental air [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(6):4277-4295.

[31] He C, Lu X, Wang H L, et al. The unexpected high frequency of nocturnal surface ozone enhancement events over China: characteristics and mechanisms [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(23):15243-15261.

[32] 麦健华,于玲玲,邓　涛,等.海陆风对环珠江口地区臭氧污染的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1198-1209.
Mai J H, Yu L L, Deng T, et al. Impact of sea-land breezes on the ozone pollution over the Pearl River Estuary [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1198-1209.

[33] Yu D, Tan Z F, Lu K D, et al. An explicit study of local ozone budget and NO*x*-VOCs sensitivity in Shenzhen China [J]. Atmospheric Environment, 2020,224:117304.

[34] Kovač-Andrić E, Radanović T, Topalović I, et al. Temporal variations in concentrations of ozone, nitrogen dioxide, and carbon monoxide at Osijek, Croatia [J]. Advances in Meteorology, 2013,2013(1):469786.

[35] 王　玫,郑有飞,柳艳菊,等.京津冀臭氧变化特征及与气象要素的关系 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):2689-2698.
Wang M, Zheng Y F, Liu Y J, et al. Characteristics of ozone and its relationship with meteorological factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. China Environmental Science,2019,39(7):2689-2698.

[36] Ma W, Feng Z M, Zhan J L, et al. Influence of photochemical loss of volatile organic compounds on understanding ozone formation mechanism [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(7): 4841-4851.

[37] Li Y, Ye C, Ma X F, et al. Radical chemistry and VOCs-NO*x*-O_3-nitrate sensitivity in the polluted atmosphere of a suburban site in the North China Plain [J]. Science of The Total Environment, 2024, 947:174405.

[38] Liu Y, Yuan B, Li X, et al. Impact of pollution controls in Beijing on atmospheric oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) during the 2008 Olympic Games: observation and modeling implications [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(6):3045-3062.

[39] Xie X, Shao M, Liu Y, et al. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(24):6000-6010.

[40] 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.

作者简介：谈　琰(1992-),女,副教授,博士,主要研究方向为大气中挥发性有机物特征的研究.发表论文 30 余篇.tanyan@qut.edu.cn.