张靖雯,韦丽艳,李韵唯,等.2015~2023 年京津冀地区的羟基自由基浓度变化特征 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):627-635.
Zhang J W, Wei L Y, Li Y W, et al. Characteristics of hydroxyl radical concentration variations in the Beijing-Tianjin-Hebei region from 2015 to 2023 [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):627-635.

2015~2023 年京津冀地区的羟基自由基浓度变化特征

张靖雯[1],韦丽艳[2],李韵唯[1],刘绍臣[1,3],刘 润[1,3*] (1.暨南大学环境与气候学院,广东 广州 511443；2.北京大学环境科学与工程学院,北京 100871；3.粤港环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443)

摘要：羟基自由基(·OH)作为决定大气氧化性的关键因子,主导着一次污染物的去除和二次污染物的生成.本研究基于地面污染物观测数据及再分析气象数据,采用参数化方法估算了 2015~2023 年京津冀地区的·OH 浓度.结果表明:·OH 日间浓度(08:00~18:00)呈现单峰型分布,夏季浓度高而冬季低.·OH 日间年均浓度呈现显著的上升趋势($0.05\times10^6 cm^{-3}a^{-1}$).空间分布上,邯郸市和唐山市的增速最大,天津市的增速相对较小.季节年际变化上夏季·OH 浓度的增速最为显著($0.07\times10^6 cm^{-3}a^{-1}$).当前京津冀地区的·OH 浓度处于其对二氧化氮(NO_2)浓度非线性响应曲线的下降支,在现有的 NO_2 浓度水平下,其持续降低削弱了·OH 的主要汇反应,是驱动·OH 净浓度上升的关键化学过程.

关键词：羟基自由基(·OH)；京津冀地区；参数化方法；二氧化氮(NO_2)
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0627-09

Characteristics of hydroxyl radical concentration variations in the Beijing-Tianjin-Hebei region from 2015 to 2023.

ZHANG Jing-wen[1], WEI Li-yan[2], LI Yun-wei[1], LIU Shao-chen[1,3], LIU Run[1,3*] (1.College of Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China；2.College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China；3.Guangdong-Hong Kong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 511443, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：627~635

Abstract：As a key determinant of atmospheric oxidation capacity, the hydroxyl radicals (·OH) govern the removal of primary pollutants and the formation of secondary pollutants. This study estimated ·OH levels from 2015 to 2023 using a parameterization approach based on surface air pollutant observations and reanalysis meteorological data. The results showed that daytime ·OH concentration (08:00~18:00) exhibited a single-peak seasonal pattern, with the highest levels occurring in summer and the lowest in winter. The annual mean daytime ·OH concentration displayed a significant upward trend ($0.05\times10^6 cm^{-3}a^{-1}$). Spatially, the most rapid increases were found in Handan and Tangshan, while Tianjin exhibited relatively smaller increases. Among seasons, the summertime trend was the most pronounced ($0.07\times10^6 cm^{-3}a^{-1}$). At present, ·OH concentrations in the BTH region lie on the declining branch of the nonlinear response curve to nitrogen dioxide (NO_2). Under the present NO_2 levels, continued reductions in NO_2 weaken the dominant ·OH sink reactions, constituting the key chemical mechanism driving the net increase in ·OH concentrations.

Key words：hydroxyl radicals (·OH)；Beijing-Tianjin-Hebei region；parameterization method；nitrogen dioxide (NO_2)

大气氧化性是大气化学过程的核心驱动力,主导着一次污染物的去除和二次污染物的生成[1-3].大气氧化剂,如羟基自由基(·OH)、硝酸根自由基、氯自由基和臭氧(O_3)等,是决定大气氧化性的关键物种,·OH 贡献了约 90%的大气全天氧化能力[4-6].·OH 通过高效氧化主要一次污染物,如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x=NO+NO_2)和挥发性有机化合物等决定大多数人为及自然源排放痕量气体的大气化学寿命,进而驱动形成 O_3 和二次有机气溶胶等二次污染物[3],因此·OH 浓度对区域大气复合污染、区域及全球气候变化、近地面 O_3 污染、酸沉降等重大环境问题具有决定性影响[7].然而,由于·OH 反应活性极高(~1s 量级),其现场直接测量技术难度大、成本高昂,导致其观测在全国范围内有限[8].目前在我国已开展的观测集中在华北平原[9-16]、珠三角[1,10,17-19]、长三角[20-21]和四川盆地[22],观测分析·OH 的时空分布特征、化学收支平衡及影响因素等[8-11].然而现有观测多针对特定污染事件或单一季节[23],难以揭示·OH 浓度的长期变化趋势.

鉴于直接观测的局限性,当前研究主要通过模型模拟、指示物反演和参数化等方法估算·OH 浓度.

收稿日期：2025-07-06
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFC3706104,2023YFC3706204)
* 责任作者, 副研究员, liurun@jnu.edu.cn

大气化学模型通过模拟复杂的化学反应机制估算·OH 浓度,但其准确性高度依赖于前体物排放清单的可靠性,且计算成本高昂[24-25];基于指示物(如甲基氯仿)浓度反演·OH 的方法对理论机制的依赖相对较低,但其应用受限于指示物对·OH 反应的选择性、敏感性以及其排放源强估算的不确定性[25-28].参数化方法是一种基于观测数据构建的经验模型,通过污染物浓度、气象参数等与·OH 浓度的统计或关联估算·OH 浓度[29].相关研究表明,参数化方法的估算结果与观测数据具有较好的一致性.在污染区域,对比观测数据,该方法所得估算值在合理的范围内[30].在郊外或背景观测站点,该方法的不确定性分析表明,其误差范围通常在 50%以内[31],进一步支持了该方法在复杂大气条件下的稳健性.相比于大气化学模型和指示物反演的方法,基于参数化方法估算·OH 浓度无需输入复杂的 VOCs 组分、排放清单和详细的化学反应参数,仅依赖于易获取的常规观测数据,兼顾估算精度的同时能显著提升计算效率.全球范围内关于·OH 浓度长期趋势的研究结论尚存分歧,部分研究认为其浓度相对稳定,未表现出显著的变化趋势[26-27,32-33].现有模拟研究表明,全球尺度上·OH 浓度总体呈现微弱增长态势,但存在显著的区域差异[25].夏季模拟结果显示中国大部分区域的·OH 浓度呈上升趋势,其中华北平原地区的·OH 浓度增长较为显著,而珠三角等地区增长相对较小[34].在污染较为突出的区域,如北京,·OH 浓度的增长幅度尤为明显[35].目前对·OH 浓度的变化特征研究聚焦于一个季节或某个城市,对于污染区域如京津冀地区的·OH 浓度变化特征仍需深入探究.

京津冀地区是中国人口和经济活动高度密集的区域,长期面临严峻的大气复合污染挑战[36-37].为揭示该地区·OH 浓度的时空变化规律,本研究采用参数化方法估算·OH 浓度,分析其长期趋势,利用统计模型探讨这些趋势及主要污染物浓度的关联,以期为该地区空气质量改善和大气污染治理提供科学依据.

1 数据资料与方法

1.1 数据来源

本研究时段为 2015 年 1 月 1 日~2023 年 12 月 31 日.使用的污染物浓度数据包括 O_3、CO、$PM_{2.5}$、SO_2 和 NO_2 来源于中国环境监测总站(http://www.cnemc.cn/),覆盖京津冀地区 13 个城市(北京、天津、石家庄、唐山、秦皇岛、邯郸、保定、张家口、承德、廊坊、沧州、衡水和邢台).O_3 数据采用日最大 8h 滑动平均浓度($MDA8O_3$).气象数据中的地表太阳短波辐射(SSRD)来源于欧洲中期天气预报中心(European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF)的 ERA5 再分析数据集,其空间分辨率为 0.25°×0.25°,时间分辨率为 1h,选取的网格范围覆盖京津冀地区(36°N~43°N,113°E~120°E),各城市对应的网格数据根据其经纬度范围进行裁剪提取,采用城市内多个网格的平均值代表城市整体水平.

1.2 参数化方法

Ehhalt 等[29]基于·OH 与光解速率(JO^1D、JNO_2)和 NO_2 浓度的依赖关系,提出了计算·OH 的参数化方法.该方案最初基于 NO_x 浓度相对较低的农村地区观测数据开发.然而,Ehhalt 等[29]的参数化方案在 NO_x 浓度较高的城市地区常被低估[38].为此,Tan 等[38]基于北京地区的·OH 实测数据,发展了适用于高污染环境的修正参数化方案(公式 1).研究表明,该方案估算的·OH 浓度与观测值具有良好的一致性(r=0.89),能够有效表征光解速率与 NO_2 浓度之间的非线性相互作用,并在不同季节和污染水平下均表现出较好的预测能力[38].鉴于本研究关注的高污染特性,采用 Tan 等[38]发展的参数化方案计算·OH 浓度.

$$[\cdot OH]=\frac{2.4\times10^{9}\times\left(JO^{1}D\right)^{0.76}\times(80.8\times[NO_2]+1)}{\left(0.18\times[NO_2]^{2}+6.6\times[NO_2]+1\right)} \quad (1)$$

由于缺乏长期、连续的光解速率直接观测数据,JO^1D 需通过计算获得[39]:

$$J=6.073\times10^{-5}\times\left(\cos(Z)\right)^{1.743}\exp\left(-0.474\times\sec(Z)\right) \quad (2)$$

式中:Z 为太阳天顶角.该式参数通过拟合晴空条件下的观测数据得到,以往研究表明臭氧的光解速率(JO^1D)与太阳辐射(SSRD)存在显著的强相关性[17],基于这一关系,本文以校正因子 r_t(公式 3)来修正理论光解速率.

$$r_t=\frac{SSRD_t}{SSRD_{t-\max}} \quad (3)$$

式中:r_t 代表每个季节每个时刻的矫正因子;$SSRD_t$ 代表每个季节每个时刻的太阳辐射值;$SSRD_{t-\max}$ 代

表每个季节每个时刻的太阳辐射最大值.最终,经校正后的每个时刻的实际光解速率计算为:

$$J_t = J \cdot r_t \quad (4)$$

表 1 汇总了本研究计算的 JO^1D 日最大值范围,并与京津冀地区文献报道的观测值进行了对比.结果显示,本研究计算的保定市春季峰值均值高于 Zeng 等[40]的观测值,但峰值范围覆盖观测区间,两者的差异可能因本研究覆盖更广空间范围所致.而本研究其他季节的计算值与观测值峰值均值以及峰值范围具有较好的一致性,同时以往的研究表明夏季光解速率大而冬季较小,本研究能很好捕捉此季节变化特征,验证了本研究所采用光解速率计算方法的合理性.

表 1　文献报道 JO^1D 观测值与本研究计算值对比

Table 1　Comparison of measured JO^1D from literature and calculated values in this study

季节	观测时间	观测地点	JO^1D 峰值均值或范围($\times10^{-5}s^{-1}$)	本研究 JO^1D 峰值均值或范围($\times10^{-5}s^{-1}$)	参考文献
春	2019 年 3~5 月	保定市	1.50(1.3~1.7)	2.13(1.37~2.89)	[40]
夏	2017 年 5~6 月	北京市	2.4(1.00~3.00)	2.83(0.31~3.38)	[41]
	2018 年 7~8 月	廊坊市	2.10(1.00~4.00)	1.95(0.40~3.10)	[42]
秋	2021 年 10~11 月	保定市	0.70	0.70(0.08~1.43)	[40]
冬	2016 年 12 月	北京市	0.35	0.33(0.20~0.40)	[16]
	2016 年 1~3 月	北京市	0.30~1.50	0.96(0.31~2.08)	[13]
	2016 年 11~12 月	北京市	0.20~0.80	0.38(0.13~0.66)	[12]
	2017 年 11 月~12 月	北京市	清洁期:0.40;污染期:0.28(0.20~0.60)	0.39(0.23~0.68)	[11]

2　结果与讨论

2.1　京津冀·OH 浓度估算验证

图 1 显示 08:00~18:00 的日变化呈现典型单峰型分布:·OH 浓度约在 08:00 开始上升,于正午前后达到峰值,随后逐渐下降.这与先前在京津冀和珠三角等地区观测到的·OH 浓度日变化规律一致,峰值通常出现在正午附近[41-42].从各季节的日变化来看,峰值出现时间存在差异:春季和夏季的峰值出现在 13:00,平均峰值浓度分别为$(6.04\pm2.07)\times10^6 cm^{-3}$ 和$(6.91\pm2.00)\times10^6 cm^{-3}$;秋季和冬季的峰值则提前至 12:00,平均峰值浓度分别为$(3.37\pm1.92)\times10^6 cm^{-3}$ 和$(2.12\pm1.03)\times10^6 cm^{-3}$.从季节尺度分析日间平均·OH 浓度,夏季最高,达到$(4.23\pm2.59)\times10^6 cm^{-3}$,春季和秋季次之,冬季最低.

图 2 中的日变化均为北京市.对比显示,针对同一区域开展的跨季节、系统性·OH 观测研究相对较少,春季观测数据尤其匮乏.本研究参数化方法估算的京津冀地区春季·OH 峰值浓度范围为 $3.51\times10^6 cm^{-3}$~$8.90\times10^6 cm^{-3}$,峰值均值为 $6.16\times10^6 cm^{-3}$.夏季估算的·OH 日最大浓度均值为 $7.02\times10^6 cm^{-3}$,略低于在北京和河北望都的观测值[9,14,16,41,43],估算峰值范围为 4.60×10^6~$8.88\times10^6 cm^{-3}$,相对以往在京津冀地区的观测,本研究的估算的范围相对集中,且完全落在历史观测值所涵盖的范围内.秋冬季参数化估算的·OH 浓度显著低于春夏季节.秋季峰值均值为 $3.40\times10^6 cm^{-3}$,冬季为 $2.14\times10^6 cm^{-3}$,与北京(PKU)在污染期观测到的秋冬季·OH 浓度水平较为接近[11].历史观测数据同样表明秋冬季·OH 峰值浓度存在较大波动[12-13,19].

对比同区域同时期的日变化特征,结果显示本研究估算值与观测值均呈现单峰型日变化模式,峰值出现在 12:00~14:00 时.在春夏季,本研究估算的小时均值略低于观测值[41],但在 1 个标准差范围内重叠性高.在冬季,本研究的估算值低于 Slater 等[12]在 2016 年 11~12 月的观测值,与该研究用未经 HO_2·约束 MCM 模型模拟值接近,验证了该方法对复杂大气过程具有一定的响应.另外本研究的估算值 Tan 等[13]在 2016 年 1~3 月及 Ma 等[11]在 2017 年 11~12 月的观测值有良好的一致性,日变化对比的结果表明本研究的估算值总体可观.

总体而言,与文献报道的观测峰值浓度相比,本研究的参数化计算结果普遍存在一定程度的低估.

造成这种低估的可能原因包括:1.参数化方案对复杂大气化学反应路径的简化,可能导致·OH 生成效率的模拟偏差[29];2.本研究在时空尺度(区域平均)上与以往单点观测存在差异,区域平均过程可能平滑掉局地高·OH 浓度热点,导致整体估算值偏低.值得注意的是,基于观测约束的箱式模型模拟也常出现对·OH 浓度的低估现象[9,34].尽管如此,本研

究估算的·OH 浓度与观测值处于同一数量级,重现了典型的日变化规律和显著的季节特征,且估算的峰值浓度范围与历史观测值范围具有较好的重叠度,表明本研究采用的参数化方法及计算流程能够合理地再现京津冀地区·OH 浓度的基本时空分布特征.

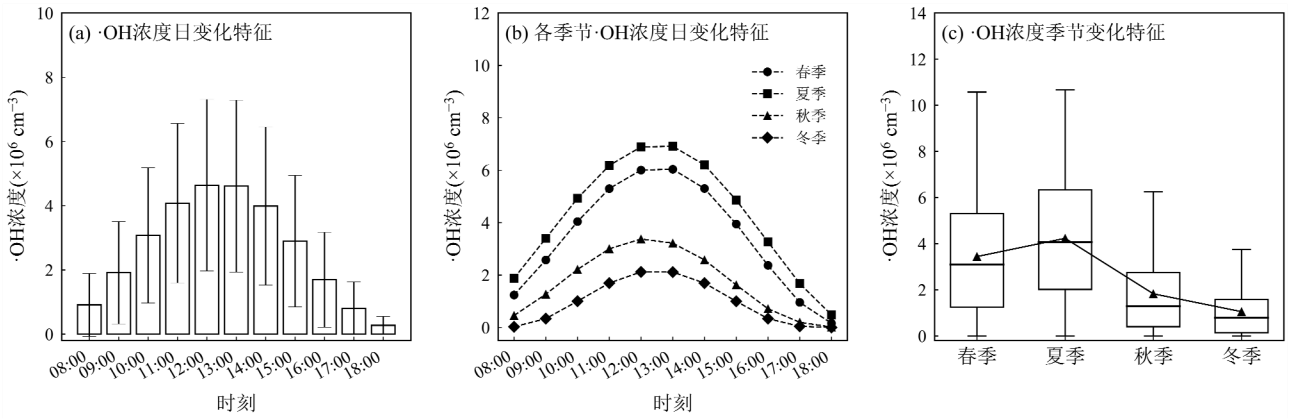


图 1 2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度日间小时均值变化和季节特征

Fig.1 Daily hourly mean and seasonal characteristics of ·OH concentrations in the Beijing−Tianjin−Hebei region from 2015 to 2023

误差棒为 1 个标准差,▲表示季节的均值

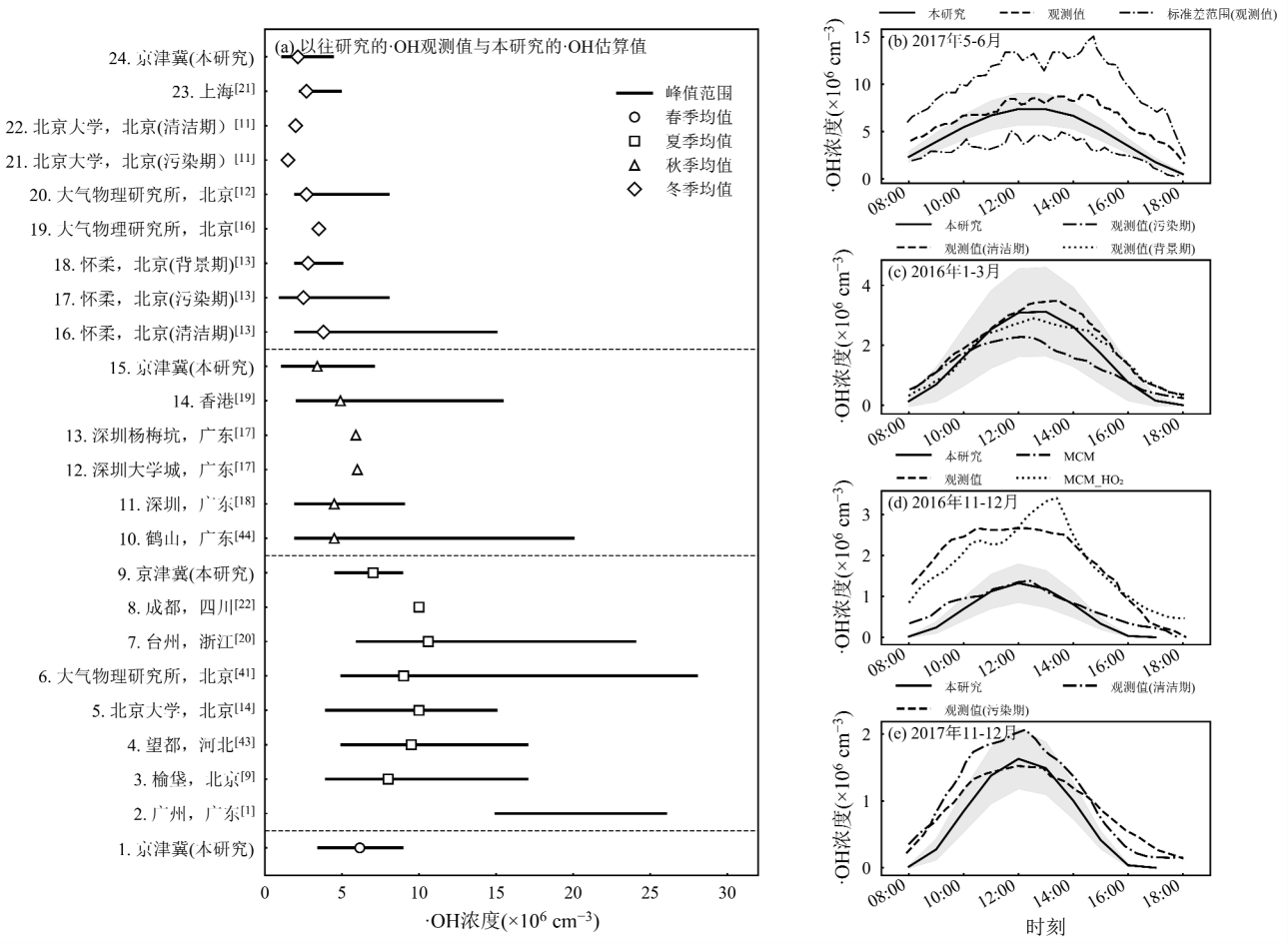


图 2 以往研究的·OH 观测值与本研究的·OH 估算值对比

Fig.2 Comparison between ·OH observed values from previous studies and ·OH estimated values from this study

阴影表示 1 个标准差

2.2 ·OH 浓度的变化趋势

图 3 显示,京津冀地区·OH 浓度在 2015~2023 年

间呈现显著的上升趋势(P<0.01),线性增长速率为0.05×10^6/(cm^3·a).13 个城市的·OH 年均浓度均呈上升趋势,但增幅存在空间差异.各城市的上升速率范围在(0.02~0.08)×10^6/(cm^3·a)之间,其中邯郸市和唐山市的上升趋势最为显著,而天津市的增速最小.进一步分析区域各季节·OH 浓度的变化趋势,发现每个季节的·OH 日间平均浓度均呈现增加趋势,夏季增幅最大(0.07×10^6/(cm^3·a)),冬季增幅最小(0.01×10^6/(cm^3·a)).从各城市分季节的变化来看,所有城市均表现为夏季·OH 浓度的增幅最大,其中唐山市、邢台市和邯郸市夏季·OH 浓度的增幅超过 0.10×10^{6}cm^{-3}a^{-1}.

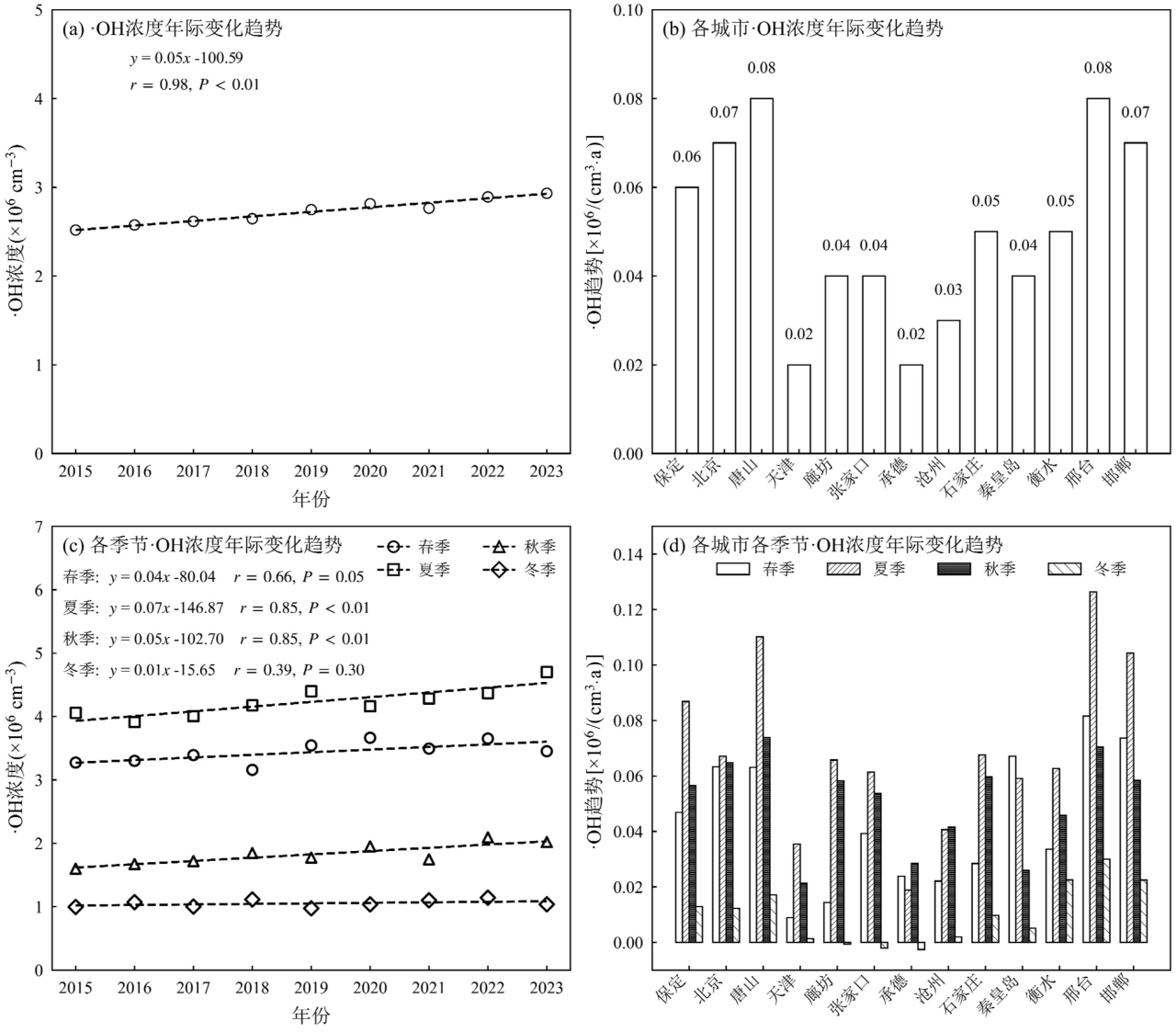


图 3　2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度日间年均值和季节均值的时间演变及不同城市年际与季节变化趋势

Fig.3　Temporal evolution of daytime annual and seasonal mean ·OH concentrations and inter−city trends in annual and seasonal variations in the Beijing−Tianjin−Hebei region from 2015 to 2023

2.3　·OH 浓度与其他污染物的关系分析

张丹瑜婷等[34]的研究指出,2014~2017 年夏季华北平原·OH 浓度的上升主要受人为排放减少的影响,其中 NO_x 排放的减少影响尤为显著.NO_x 排放减少一方面降低了·OH 汇,另一方面,伴随 O_3 浓度的持续上升,为 O_3 光解提供了更丰富的前体物,进而通过 $O(^1D)+H_2O\rightarrow 2\cdot OH$ 路径促进了·OH 的生成.本研究进一步探究了 2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度对 NO_2 的响应关系.

图 4 中,Lu 等[2]基于稳态模型计算,Wei 等[45]则分别采用观测约束的 OBM 和区域化学传输模型(WRF−Chem)进行模拟.这些研究一致表明,·OH 浓

度对 NO_2 水平的响应呈现非线性特征:在低 NO_2 浓度区域,·OH 浓度随 NO_2 浓度升高而升高;而在高 NO_2 浓度区域,·OH 浓度随 NO_2 浓度升高而下降.京津冀地区仍处于·OH−NO_2 响应非线性曲线的下降支(即高 NO_x 区).值得注意的是,本研究·OH 估算值并非随 NO_2 的减少而单调上升,出现了偏离理论值的点,可能的原因如下:1.本研究值是多个小时的均值,当 NO_2 浓度因湍流稀释、局地减排等接近拐点或低于拐点对应的浓度时,会影响·OH 浓度均值导致整体趋势出现偏离理论趋势的异常点;2.参数化公式还依赖于 JO^1D,JO^1D 的异常以及模拟偏差会导致估算值与理论趋势的偏差.尽管出现了异常点,但从整体趋势而言(r=−0.96,P<0.01),本研究的结果仍偏向符合处于·OH−NO_2 响应非线性曲线下降支(高 NO_x 区).当前排放结构下,·OH 浓度随着 NO_2 浓度的减少而上升.然而,如果 NO_2 浓度继续下降至接近或低于该非线性响应的拐点,·OH 浓度可能会转而随 NO_2 的进一步降低而减少.

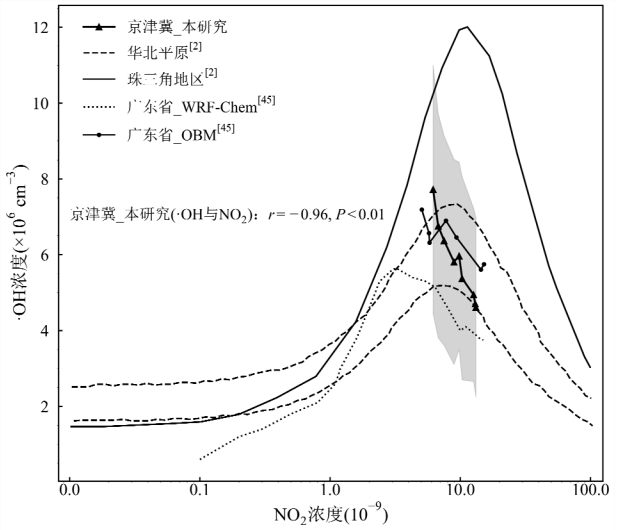


图 4 午间平均(11:00~13:00)·OH 浓度对 NO_2 的响应关系

Fig.4 Dependence of the average noontime (11:00~13:00) ·OH concentration on NO_2

阴影表示 1 个标准差

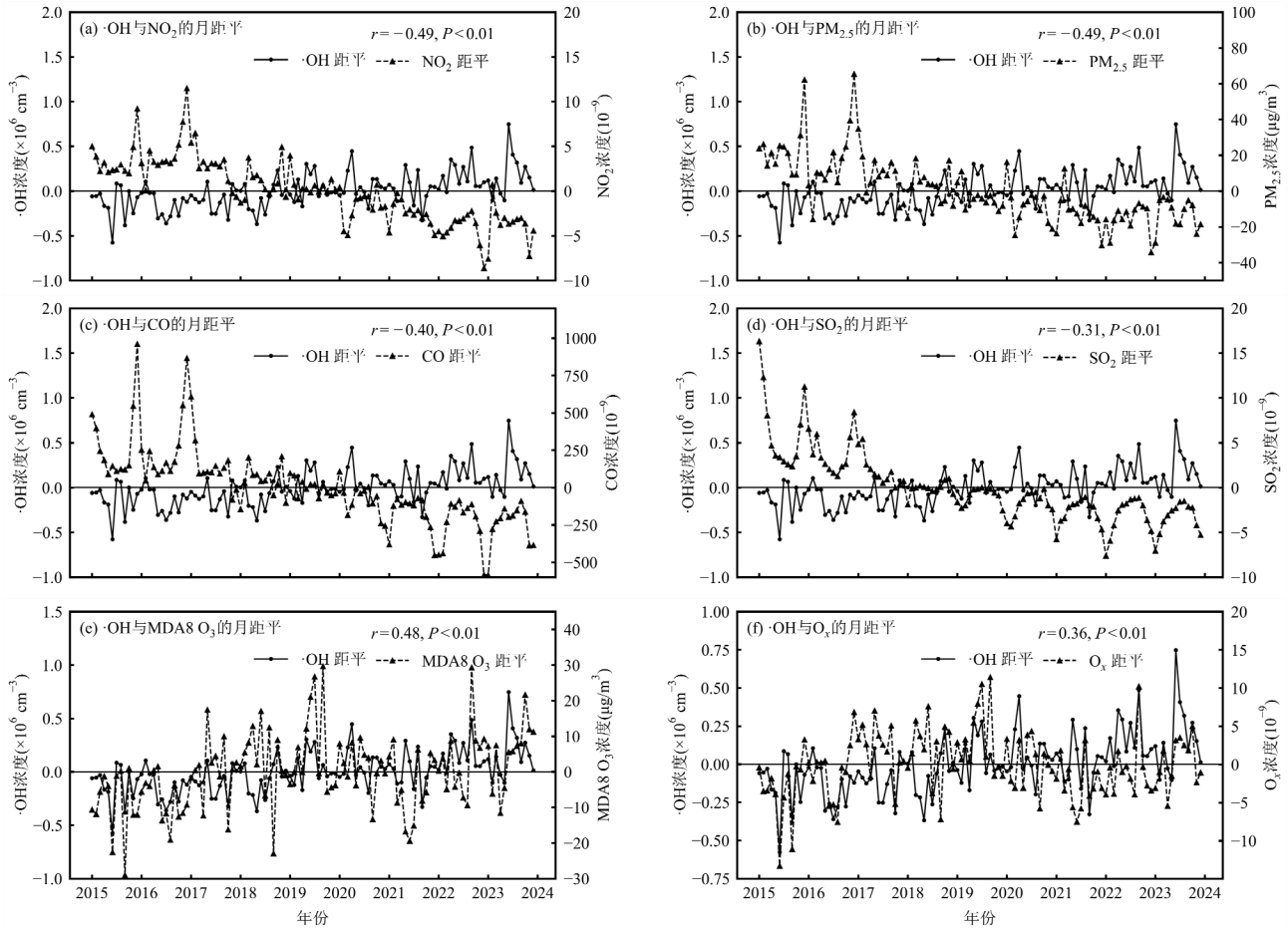


图 5 2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度与主要污染物(NO_2、$PM_{2.5}$、CO、SO_2、O_3、O_x)浓度的月距平

Fig.5 Monthly anomalies of ·OH concentrations and major pollutants (NO_2、$PM_{2.5}$、CO、SO_2、O_3、O_x) concentrations in the BTH region from 2015 to 2023

图 5 表明·OH 浓度与各类污染物之间存在复杂的相互作用.·OH 与 NO_2 之间存在显著的负相关性(r=−0.49,P<0.01).这种负相关性直接反映了 NO_2 作为·OH 的关键汇的作用(·OH+NO_2→HNO_3)[20].自 2019 年以来,NO_2 浓度持续呈现负距平,而·OH 浓度则呈现正距平,表明区域减排政策(特别是 NO_x 控制措施)在显著降低京津冀地区 NO_2 浓度的同时,也通过削弱·OH 汇有效提升了·OH 浓度水平[46].此外,·OH 与 $MDA8O_3$ 以及 O_x(O_3+NO_2)呈正相关,O_3 通过光解作用生成 $O(^1D)$,进而与水蒸气反应产生·OH,这是推动·OH 生成的关键机制[47].O_x 相比于 O_3 能更好地反映区域氧化剂的变化特征,也是反应大气污染防治效果的一个关键指标[48].O_x 与·OH 的正相关(r=0.36)虽略低于 O_3(r=0.48),但仍表明 NO_2 在·OH 生成中的双重作用:一方面,NO_2 光解(NO_2+hv→NO+O_3)补充 O_3 来源,间接促进·OH 生成;另一方面,NO_2 在高 NO_x 环境下会通过反应(NO_2+·OH→HNO_3)消耗·OH,导致 O_x 与·OH 的相关性略低于 O_3.这一差异反映了城市地区光化学过程的复杂性,即 NO_2 既是·OH 的间接来源,也是其汇.·OH 与 CO 呈显著负相关.CO 是·OH 重要的汇,通过反应直接消耗·OH(·OH+CO→HO_2·+ CO_2)[1,23,49].·OH 与 SO_2 之间也观察到显著的负相关.主要来自化石燃料燃烧的 SO_2,通过与·OH 反应形成硫酸气溶胶,构成了·OH 的另一重要汇[12].此外,·OH 与 $PM_{2.5}$ 之间存在显著的负相关性.这可能是由于细颗粒物的积累一方面通过散射和吸收太阳辐射降低地表光解速率,削弱·OH 的生成[4];另一方面,气溶胶表面可能参与异相化学反应,提供额外的自由基汇[50].随着污染物的减排,大气透明度增加,如 $PM_{2.5}$ 浓度的持续下降有效减少了对太阳辐射的散射和吸收,使得大气透明度明显增加[51-52],在大气透明度提高的情况下,O_3 光解速率加快[53],对·OH 生成的贡献显著提升.Wang 等[35]利用敏感性分析探究了·OH 上升的驱动因素,结果表明光解速率对·OH 上升有较大的正贡献.总体而言,2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度的上升趋势是区域大气污染物减排与光化学活性增强共同作用的结果.

3　结论

3.1　2015~2023 年京津冀地区·OH 浓度呈现典型单峰日变化(正午峰值)与显著季节差异(夏季最高,冬季最低).同时,年均浓度呈现显著上升趋势(0.05×$10^6 cm^{-3}a^{-1}$),夏季增速最大,空间上邯郸市和唐山市增速领先.京津冀地区的·OH 浓度年均值上升趋势与同期 NO_2 浓度的显著下降高度相关.

3.2　京津冀地区仍处于·OH−NO_2 非线性响应曲线的下降支,表明 NO_2 浓度降低削弱了·OH 主要汇,是驱动·OH 净浓度升高的关键化学机制.

3.3　·OH 浓度长期变化与 NO_2、CO、SO_2、$PM_{2.5}$ 呈显著负相关,这些污染物的区域减排通过降低·OH 汇强度促进了·OH 积累.同时,·OH 与 O_3 的正相关性凸显了光化学生成的紧密联系.

参考文献：

[1] 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.

[2] Lu K D, Guo S, Tan Z F, et al. Exploring atmospheric free−radical chemistry in China: the self−cleansing capacity and the formation of secondary air pollution [J]. National Science Review, 2019,6(3):579−594.

[3] Stone D, Whalley L K, Heard D E. Tropospheric OH and HO_2radicals: field measurements and model comparisons [J]. Chemical Society Reviews, 2012,41(19):6348−6404.

[4] Nan J L, Wang S S, Guo Y L, et al. Study on the daytime OH radical and implication for its relationship with fine particles over megacity of Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2017,154:167−178.

[5] 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.

[6] Elshorbany Y, Zhu Y T, Wang Y F, et al. Seasonal dependency of the atmospheric oxidizing capacity of the marine boundary layer of Bermuda [J]. Atmospheric Environment, 2022,289:119326.

[7] 杨新平,王海潮,谭照峰,等. OH 自由基总反应性的实地测量 [J]. 化学学报, 2019,77(7):613−624.
Yang X P, Wang H C, Tan Z F, et al. Observations of OH Radical reactivity in field studies [J]. Acta Chimica Sinica, 2019,77(7):613−624.

[8] 马雪飞,谭照峰,陆克定,等.复合污染大气环境中 OH 自由基测量干扰的定量研究 [J]. 科学通报, 2022,67(31):3724−3736.
Ma X F, Tan Z F, Lu K D, et al. Quantitative study on the interference of OH radical measurement in the air pollution complex [J]. Chinese Science Bulletin, 2022,67(31):3724−3736.

[9] Lu K D, Hofzumahaus A, Holland F, et al. Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO_2 concentrations in summer 2006 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(2):1057−1080.

[10] Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Nighttime observation and

chemistry of HO_x in the Pearl River Delta and Beijing in summer 2006 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014,14(10):4979−4999.

[11] Ma X F, Tan Z F, Lu K D, et al. Winter photochemistry in Beijing: Observation and model simulation of OH and HO_2 radicals at an urban site [J]. Science of the Total Environment, 2019,685:85−95.

[12] Slater E J, Whalley L K, Woodward−Massey R, et al. Elevated levels of OH observed in haze events during wintertime in central Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(23):14847−14871.

[13] Tan Z F, Rohrer F, Lu K D, et al. Wintertime photochemistry in Beijing: observations of RO_x radical concentrations in the North China Plain during the BEST−ONE campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(16):12391−12411.

[14] Tan Z F, Ma X F, Lu K D, et al. Direct evidence of local photochemical production driven ozone episode in Beijing: A case study [J]. Science of the Total Environment, 2021,800:148868.

[15] Williams J, Kessel S U, Nölscher A C, et al. Opposite OH reactivity and ozone cycles in the Amazon rainforest and megacity Beijing: Subversion of biospheric oxidant control by anthropogenic emissions [J]. Atmospheric Environment, 2016,125:112−118.

[16] Woodward−Massey R, Slater E J, Alen J, et al. Implementation of a chemical background method for atmospheric OH measurements by laser−induced fluorescence: characterisation and observations from the UK and China [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2020,13(6): 3119−3146.

[17] 唐梦雪,黄晓锋,程 勇,等.广东省夏秋季光化学反应活性空间分布表征 [J]. 中国环境科学, 2023,43(1):1−6.
Tang M X, Huang X F, Cheng Y, et al. Study on characterizing the spatial distribution of activity of photochemistry in summer and autumn in Guangdong Province, China [J]. China Environmental Science, 2023,43(1):1−6.

[18] Yang X P, Lu K D, Ma X F, et al. Radical chemistry in the Pearl River Delta: observations and modeling of OH and HO_2 radicals in Shenzhen in 2018 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22 (18):12525−12542.

[19] Zou Z, Chen Q, Xia M, et al. OH measurements in the coastal atmosphere of South China: possible missing OH sinks in aged air masses [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023,23(12):7057−7074.

[20] Ma X F, Tan Z F, Lu K D, et al. OH and HO_2 radical chemistry at a suburban site during the EXPLORE−YRD campaign in 2018 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(10):7005−7028.

[21] Zhang G X, Hu R Z, Xie P H, et al. Observation and simulation of HO_x radicals in an urban area in Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2022,810:152275.

[22] Yang X P, Lu K D, Ma X F, et al. Observations and modeling of OH and HO_2 radicals in Chengdu, China in summer 2019 [J]. Science of the Total Environment, 2021,772:144829.

[23] Yang X P, Li Y, Ma X F, et al. Unclassical radical generation mechanisms in the troposphere: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(36):15888−15909.

[24] Anderson D C, Duncan B N, Fiore A M, et al. Spatial and temporal variability in the hydroxyl (OH) radical: understanding the role of large−scale climate features and their influence on OH through its dynamical and photochemical drivers [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021,21(8):6481−6508.

[25] Liu M X, Song Y, Matsui H, et al. Enhanced atmospheric oxidation toward carbon neutrality reduces methane's climate forcing [J]. Nature Communications, 2024,15(1):3148.

[26] Voulgarakis A, Naik V, Lamarque J F, et al. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(5):2563−2587.

[27] Lelieveld J, Gromov S, Pozzer A, et al. Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(19):12477−12493.

[28] He J, Naik V, Horowitz L W. Hydroxyl radical (OH) response to meteorological forcing and implication for the methane budget [J]. Geophysical Research Letters, 2021,48(16):e2021GL094140.

[29] Ehhalt D H, Rohrer F. Dependence of the OH concentration on solar UV [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2000,105(D3):3565−3571.

[30] Zhang Y, Zheng F, Feng Z, et al. Concentration and source changes of nitrous acid (HONO) during the COVID−19lockdown in Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024,24(15):8569−8587.

[31] Zheng J, Hu M, Zhang R, et al. Measurements of gaseous H_2SO_4 by AP−ID−CIMS during CAREBeijing 2008 campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(15):7755−7765.

[32] Naik V, Voulgarakis A, Fiore A M, et al. Preindustrial to present−day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13 (10):5277−5298.

[33] Thompson R L, Montzka S A, Vollmer M K, et al. Estimation of the atmospheric hydroxyl radical oxidative capacity using multiple hydrofluorocarbons (HFCs) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024,24(2):1415−1427.

[34] 张丹瑜婷,廖 宏,李 柯,等.“大气污染防治行动计划”执行以来我国夏季大气 OH 浓度变化的数值模拟 [J]. 大气科学, 2023,47(3): 713−724.
Zhang D Y T, Liao H, Li K, et al. Numerical simulation of summertime OH concentrations in China since the implementation of the air pollution prevention and control action plan [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2023,47(3):713−724.

[35] 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.

[36] 张瑞杰,周春艳,陈 辉,等.基于 GF−5B 卫星的随机森林模型反演京津冀地区 $PM_{2.5}$ [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):5961−5970.
Zhang R J, Zhou C Y, Chen H, et al. Inversion of $PM_{2.5}$ in the Beijing−Tianjin−Hebei region using a random forest model based on GF−5B satellite [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):5961−5970.

[37] 黄子健,段文娇,亓浩雲,等.京津冀区域 $PM_{2.5}$ 和 O_3 污染特征及协同控制分区 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):5971−5979.
Huang Z J, Duan W J, Qi H Y, et al. The spatiotemporal characteristics of $PM_{2.5}$ and O_3 in the Beijing−Tianjin−Hebei region and the health−based regional cooperative control strategy [J]. China Environmental

Science, 2024,44(11):5971−5979.

[38] Tan Z, Ma X, Lu K, et al. Reproducing strong urban oxidation capacity in Beijing using an empirical parametrization [J]. Environmental Science & Technology, 2025,59:13343−13351.

[39] 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.

[40] Zeng J H, Xu W Y, Kuang Y, et al. The impact of agroecosystems on nitrous acid (HONO) emissions during spring and autumn in the North China Plain [J]. Toxics, 2024,12(5):331.

[41] Whalley L K, Slater E J, Woodward−Massey R, et al. Evaluating the sensitivity of radical chemistry and ozone formation to ambient VOCs and NO_x in Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(3):2125−2147.

[42] Yang Y, Wang Y H, Zhou P T, et al. Atmospheric reactivity and oxidation capacity during summer at a suburban site between Beijing and Tianjin [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(13): 8181−8200.

[43] 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_2 and RO_2 radicals [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(1):663−690.

[44] Tan Z F, Lu K D, Hofzumahaus A, et al. Experimental budgets of OH, HO_2, and RO_2 radicals and implications for ozone formation in the Pearl River Delta in China 2014 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(10):7129−7150.

[45] Wei L Y, Liu R, Liao C G, et al. An observation−based analysis of atmospheric oxidation capacity in Guangdong, China [J]. Atmospheric Environment, 2024,318:120260.

[46] Dai J N, Brasseur G P, Vrekoussis M, et al. The atmospheric oxidizing capacity in China−Part 2: Sensitivity to emissions of primary pollutants [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024,24(22): 12943−12962.

[47] Lelieveld J, Dentener F J, Peters W, et al. On the role of hydroxyl radicals in the self−cleansing capacity of the troposphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004,4(44):2337−2344.

[48] Tong J, Hu R, Hu C, et al. A portable instrument for measurement of atmospheric O_x and NO_2 based on cavity ring−down spectroscopy [J]. Atmospheric and Oceanic Science Letters, 2024,17(6):100493.

[49] Lou S, Holland F, Rohrer F, et al. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta−China in summer 2006: measurement and model results [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010,10(22):11243−11260.

[50] Jia C H, Tong S R, Zhang X R, et al. Atmospheric oxidizing capacity in autumn Beijing: Analysis of the O_3 and $PM_{2.5}$ episodes based on observation−based model [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 124:557−569.

[51] Lin Y, Zou J, Yang W, et al. A review of recent advances in research on $PM_{2.5}$ in China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018,15(3):438.

[52] 延 昊,刘桂青,曹 云,等.2000~2023 年京津冀蓝天等级日数遥感研究 [J]. 应用气象学报, 2024,35(5):606−618.
Yan H, Liu G Q, Cao Y et al. Remote sensing study on blue−sky days in Beijing, Tianjin and Heibei during the period of 2000~2023 [J]. Journal of Applied Meteorological Science, 2024,35(5):606−618.

[53] Gao J, Li Y, Xie Z, et al. The impact of the aerosol reduction on the worsening ozone pollution over the Beijing−Tian−Hebei region via influencing photolysis rates [J]. Science of the Total Environment, 2022,821:153197.

作者简介：张靖雯(2000–),女,广东开平人,暨南大学硕士研究生,主要研究方向为大气氧化性.发表论文 1 篇.zjw13680501233@163.com.