

刘莹莹,陈赛赛,栾和润,等.典型城市光化学污染在不同气象条件聚类下的特征与机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2413-2422.

Liu Y Y, Chen S S, Luan H R, et al. Characteristics and mechanisms of photochemical pollution in typical urban areas under different meteorological clusters [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2413-2422.

典型城市光化学污染在不同气象条件聚类下的特征与机制

刘莹莹^{1,2},陈赛赛^{1,2},栾和润³,林洲月^{1,2},尼霞次仁⁴,袁跃甫⁴,魏巍^{1,2*} (1.北京工业大学环境科学与工程学院,北京 100124; 2.北京工业大学,区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124; 3.北京工业大学计算机学院,北京 100124; 4.西藏自治区生态环境监测中心,西藏 拉萨 850000)

摘要: 围绕北京市夏季局地光化学污染特征与机制开展研究.首先,基于该市历年夏季气象观测数据,利用 K-means 方法得到了典型的气象聚类 M1~M4,发现其对光化学污染形成影响的重要差异.在该市 2021 年排放条件下,利用箱式反应模型,开展了各气象聚类的局地光化学污染过程模拟.模拟显示:各气象聚类下 O₃ 产率昼间均值为 7.91×10⁻⁹(M1), 7.58×10⁻⁹(M2), 7.18×10⁻⁹(M3), 3.55×10⁻⁹(M4)·h⁻¹, O₃ 生消途径十分相似,均处于 VOCs 敏感区,但对 VOCs 的敏感度呈递减趋势,而 HCHO 与 CH₃CHO 的模拟浓度、产率、生消途径、及对 VOCs 线性响应均未呈现显著的气象聚类差异,显示了很好的 VOCs 示踪性.最后,计算了各聚类下 65 个 VOCs 组分的 O₃ 增量反应 IR,发现低活性组分与高活性组分的 IR 差异在 M1 条件显著变小,暗示了 O₃ 污染日加强低活性组分控制对 O₃ 浓度改善的重要性.

关键词: 臭氧(O₃); 甲醛(HCHO); 乙醛(CH₃CHO); 气象条件; 生成机制

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)05-2413-10

Characteristics and mechanisms of photochemical pollution in typical urban areas under different meteorological clusters.

LIU Ying-ying^{1,2}, CHEN Sai-sai^{1,2}, LUAN He-run³, LIN Zhou-yue^{1,2}, NYIXIA Tstring⁴, YUAN Yue-fu⁴, WEI Wei^{1,2*} (1.College of Environment Sciences and Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3.College of Computer Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 4.Ecological Environment Monitoring Center of Tibet Autonomous Region, Lhasa 850000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2413~2422

Abstract: This paper studied the characteristics and formation mechanisms of local photochemical pollution in Beijing during summer. Firstly, based on the meteorological observations, we obtained four typical meteorological clusters (M1~M4) based on the meteorological observations by using the K-means clustering algorithm and found the significant O₃ pollution difference among M1~M4. Then, under 2021 emissions of this city, we further simulated the local photochemical evolution of Beijing urban plumes respectively for four meteorological clusters, via a 0-D box model with the MCM (v3.3.1). The simulation results showed the daytime-averaged net O₃ production rate was 7.91×10⁻⁹(M1), 7.58×10⁻⁹(M2), 7.18×10⁻⁹(M3), 3.55×10⁻⁹(M4)·h⁻¹, but O₃ formation & loss pathways were very similar. O₃ formation was in the VOCs-limited regime, but its sensitivity to VOCs apparently decreased from M1 to M4. However, the simulated HCHO and CH₃CHO had a little differences between various meteorological conditions, as well as their production rates and formation & loss pathways. The linear response of HCHO to VOCs indicated it could be as the good tracer for VOCs level. Finally, we calculated the O₃ increment reactivity (IR) of 65 VOCs species for each meteorological cluster, and found the differences in IR between low-reactivity and high-reactivity VOCs became significantly smaller under the M1 compared to M4, implying the importance of strengthening the control of low-reactivity components VOCs in on O₃ pollution days.

Key words: O₃; HCHO; CH₃CHO; meteorological conditions; formation mechanism

大气中的挥发性有机物(VOCs)与氮氧化物(NO_x)是生成近地面臭氧(O₃)和大气细颗粒物(PM_{2.5})的关键前体物,PM_{2.5}组分主要是由 VOCs 等一次污染物通过大气氧化过程、成核过程、凝结和气/粒分配过程及非均相反应等化学过程生成^[1-3],光化学 O₃ 是由 VOCs 反应引起 HO_x 循环,HO_x 循环继而驱动 NO_x 循环,再基于 NO₂ 不断光解而累积形成的^[4].近

年来,我国先后实施“大气污染防治行动计划”、“打赢蓝天保卫战三年行动计划”和“空气质量持续改善行动计划”,取得了一次污染物的显著改善^[5].就首都北京市而言,2023 年一氧化碳(CO)、二氧化硫(SO₂)、

收稿日期: 2024-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U23A2031)

* 责任作者, 教授, weiwei@bjut.edu.cn

二氧化氮(NO_2)的年均浓度较 2015 年下降 48.0%~77.8%,同时 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度较 2015 年下降 60.3%,均达到我国环境空气质量二级标准(GB 3095-2012)^[6];但夏季北京市 O_3 日均值上升 12.1%,2023 年夏季北京市 O_3 超标天数为 64d,以 O_3 为代表的光化学污染形势仍然严峻, O_3 污染控制成为了我国大气污染防治的重要工作和主要内容。

光化学污染是 VOCs 和 NO_x 在光照条件下,经过一系列光化学反应,形成 O_3 、甲醛(HCHO)、乙醛(CH_3CHO)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)等二次污染物的过程,故不仅受前体物浓度的影响,还对气象条件十分依赖。诸多研究关注了 2015 年以来我国重点地区 O_3 年际变化受气象波动的影响,结果认为:在 2013~2020 年中国大部分城市 O_3 上升主要受气温和太阳辐射等气象要素的影响,气象波动可解释约 57%~80%的 O_3 变化^[7];在华北地区, O_3 日最大 8h 滑动平均(MDA8 O_3)在 2015~2019 年夏季平均上升 20.7%,气象波动贡献了其中的 6.4%^[8-9];在华南地区,MDA8 O_3 在 2015~2021 年以 4.29 $\mu\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{a})$ 速度增长^[10],气象变化主导了地表臭氧的增加^[11],其可解释 64.3%的 O_3 增加趋势^[10]。可见,气象因素对 O_3 浓度变化具有重要的影响。在诸气象要素中,温度(T)和太阳短波入地辐射(SR)通过影响化学反应与光解反应速率影响光化学污染过程,风速(WS)、边界层高度(BLH)通过影响前体物与产物的稀释扩散而影响光化学污染强度,相对湿度(RH)、降水量(PR)主要基于水汽对 SR 的吸收作用,通过辐射强迫影响而间接影响光化学污染,此外,RH 可基于水分子与 O_3 或其他物质的反应生成 OH 自由基而影响光化学污染^[12-14]。而我国东部受东亚季风影响^[15],这些气象要素不仅存在显著的季节差异,且在一个季节内也存在很大的逐日波动。如,根据北京市 54433 气象站点地面气象观测,2015~2023 年夏季 T 、WS、RH 的日均值分别在 17.7~33.6 $^\circ\text{C}$ 、1.1~4.0m/s、18.1%~91.8% 的范围内,其相对标准偏差(CV)为 11.4%~30.3%。这也直接导致了光化学污染水平的逐日波动,如 2015~2023 年夏季北京市 MDA8 O_3 平均浓度(体积分数)在 32.1 $\times 10^{-9}$ ~165.8 $\times 10^{-9}$ 范围内。因此,在一个 O_3 污染季开展不同气象条件下的光化学污染特征及形成机制研究,具有十分重要的意义。

本文以北京市城区气团光化学污染过程为研

究对象,采用 K-means 分类方法,获得了夏季典型的气象条件特征;而后构建包含 MCM(v3.3.1)机制的箱式反应模式,探究不同气象条件下该城区气团老化过程的光化学污染特征,重点构建 O_3 、HCHO、 CH_3CHO 的生消机制、对前体物的响应,并估算了 VOCs 主要组分的 O_3 增量反应。本文研究成果可为我国城市光化学污染的特征机制理解与控制策略制定提供参考和支撑。

1 方法与数据

1.1 研究区域概况

本文所选取的研究区域为北京市城六区。该区域全年地区生产总值达 32246.7 亿元,常住人口总量为 1094.8 万人(<https://www.stats.gov.cn>),人口密集,污染物排放负荷高。据 Li 等^[16]研究计算的京津冀区域大气污染物排放清单数据,该区域 1km \times 1km 网格 VOCs、 NO_x 、CO 排放强度的均值 \pm 标准偏差分别为 (0.24 \pm 0.15), (0.13 \pm 0.16), (0.40 \pm 0.34)t/d,VOCs/ NO_x 排放比值达(2.0 \pm 0.8)t/t。并且观测数据表明,该研究区域夏季 NO_2 月均浓度(体积分数)为 11.2 $\times 10^{-9}$ ~16.0 $\times 10^{-9}$,比周边区域高 6.4 $\times 10^{-9}$ ~10.7 $\times 10^{-9}$,属于高 NO_x 大气条件^[17-18]。而 VOCs 排放中,烷烃、烯烃、芳香烃和含氧组分的质量占比分别为 30.2%, 18.6%, 35.9%, 9.7%,前十组的物种分别为甲苯、苯、乙烯、间,对二甲苯、异戊烷、1,2,4-三甲基苯、乙烷、邻二甲苯、丙烯、乙醛,其排放强度均值分别为 1.9 $\times 10^{-2}$, 1.3 $\times 10^{-2}$, 1.2 $\times 10^{-2}$, 1.0 $\times 10^{-2}$, 8.5 $\times 10^{-3}$, 7.6 $\times 10^{-3}$, 6.5 $\times 10^{-3}$, 6.4 $\times 10^{-3}$, 5.8 $\times 10^{-3}$, 4.7 $\times 10^{-3}$ t/d。上述污染物的排放强度均值,将应用于后续的局地光化学污染过程模拟研究中。

1.2 气象及常规污染物浓度的数据收集

本文所使用的气象数据来自中国气象中心(<https://data.cma.cn/>)的 54433 气象站点(39.95 $^\circ\text{N}$, 116.50 $^\circ\text{E}$),收集气象要素包括 T ,RH,WS 和 PR;同时基于 ECMWF ERA5 再分析数据(<https://cds.climate.copernicus.eu/>),提取研究区域范围内的 SR 数据。常规空气污染物(O_3 、CO、 NO_2)地面浓度数据来自国家环境观测中心空气质量实时发布平台(<http://106.37.208.233:20035>)的万寿西宫、东四、天坛、农展馆、官园、海淀区万柳、奥体中心站,并以 7 个站点的均值代表研究区域大气污染水平。上述气象和

空气质量观测站位置如图 1(b)所示,其数据时间分辨率均为 1h.

1.3 光化学前体物 VOCs 观测

VOCs 组分不包括在常规空气质量观测中.本研究采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)在线分析系统,于 2023 年 6 月在北京东南城区(39.88°N, 116.48°E)开展 HCs 组分观测,观测点位置如图 1(b)所示.该分析系统包含了 GC 5000VOCs、GC 5000BTX 两套分析仪,可满足 1h 分辨率的 HCs 组分观测.两类分析仪检出组分共

包括 28 种 C2~C12 烷烃、10 种 C2~C6 烯烃、1 种炔烃(乙炔)、及 16 种 C6~C9 芳香烃,其检出限为 $0.01 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$.观测期间使用 PAMS 混合标气(Linde Gas North America LLC 公司)以外标法绘制标准曲线,其线性相关系数(r)多大于 0.95,并每周以 $10 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ 的 PAMS 标气进行两次仪器稳定性检测.实验结果表明,绝大多数组分的准确度在 -8.9%~9.2%,精密度在 1.2%~9.0%,满足环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求(HJ 1010-2018)^[19].

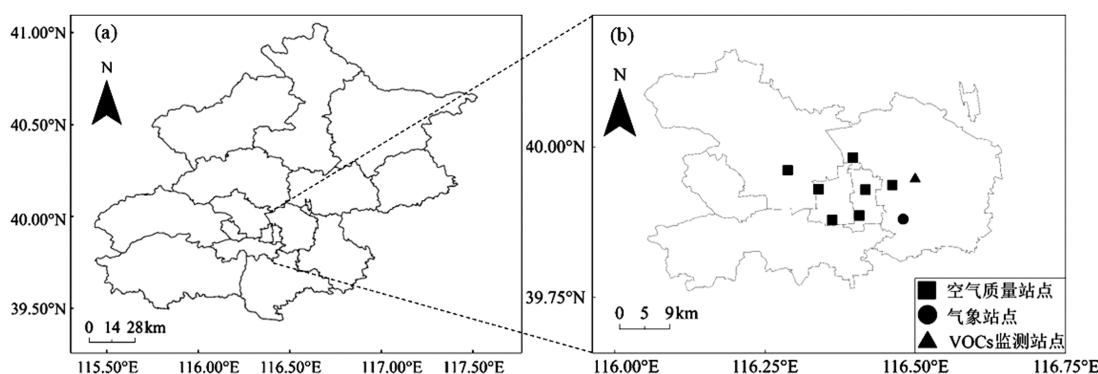


图 1 研究区域及气象与空气质量观测点位置

Fig.1 Study area and meteorological and air quality monitoring stations

1.4 基于 K-means 模型的气象聚类

K-means 是最常见的一种聚类方法,具有操作简单、聚类效果较好等优点,在大气环境数据分类研究中得到了广泛应用^[20].算法首先需要确定最佳分类簇数(K),计算每个样本(x)与其各自的聚类质心点(u)之间的欧氏距离,即损失函数,如公式(1);而后循环迭代运算,使得各个簇的组内误差平方和最小,组间误差平方和最大;当损失函数获得最小值时,即为最优运算结果^[21-22].本研究基于 SPSS 软件采用 K-means 聚类方法,对 2015~2023 年北京市夏季 6 月的气象条件进行分类,通过肘部图分析,得到最佳簇数 K 为 4,迭代 7 次后,找到气象数据之间的类簇,从而得到四个类型的气象条件(M1~M4).

$$J = \sum_{K=1}^K \sum_{i=1}^n |x_i - u_K|^2 \quad (1)$$

式中: K 为分类簇; n 为分类样本; x_i 为第 i 个样本; u_K 为与第 K 个分类簇的聚类中心.

1.5 耦合 MCM 机制的箱式反应模式

本研究采用耦合了 MCM(v3.3.1)机制的零维拉

格朗日箱式模式,探究研究地区大气污染物排放气团老化过程的局地光化学反应过程.所提取的 MCM 机制包含了 143 种初级 VOCs 前体物,及 O_3 、 NO_2 、 HONO 、 NO 、 CO 、 SO_2 等 46 种无机前体物,共涉及 11864 个反应.此外,本文补充了 NO_2 在气溶胶和地面上的非均相反应^[23],并基于 SR 进行了 35 个主要光解反应的光解速率系数修正^[24].物理过程方面,主要依据 BLH 设计箱体高度^[25],体现垂直扩散对箱体大气组分浓度的影响;而鉴于研究区域前体物排放强度和浓度显著偏高,约为周边水平的 3.5~6.5 倍,故还增加了水平风场扩散对箱内前体物的稀释,该稀释过程依据公式(2~3)构建^[24].

$$K_d = \frac{WS}{D(\alpha - 1)} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{C_{out}}{C_{in}} \quad (3)$$

式中: K_d 为稀释系数, s^{-1} ; WS 为地面风速, m/s ; D 为箱体水平尺寸, m ; α 为箱体内外体积浓度比, mol/mol ,由前体物在周边的浓度 C_{out} 与研究区域的浓度 C_{in} 获

得;对于前体物 CO 与 NO_x浓度来自空气质量站点观测,对于前体物 VOCs,箱体内外浓度差来自 TROPOMI 的对流层大气 HCHO 柱浓度数据.

模型分别依据 K-means 获得的各类气象条件开展运行,以理解不同气象下城区气团老化过程的光化学污染特征.运行中,前体物和 O₃ 初始条件均来自相应气象聚类日 0:00 时的平均观测浓度,其中 O₃ 初始条件(体积分数)为 $34.4 \times 10^{-9} \sim 56.6 \times 10^{-9}$,该值反映了 O₃ 的背景水平,OVOCs 初始浓度,参考本团队前期 2021 年夏季北京市城区观测结果^[26-27].前体物的逐时排放数据源自 Li 等^[16],其排放强度在各类气象条件下保持一致.

2 结果与讨论

2.1 基于 K-means 聚类分析的典型气象条件特征 2015~2023 年北京城区 O₃ 昼间(6:00~18:00)均

值(体积分数) $\varphi(\text{O}_3\text{-obs})$ 呈 6 月($54.9 \times 10^{-9} \sim 76.0 \times 10^{-9}$)>7 月($47.3 \times 10^{-9} \sim 60.3 \times 10^{-9}$)、8 月($42.6 \times 10^{-9} \sim 61.0 \times 10^{-9}$),所以本文选择 6 月为代表月进行夏季研究.本文基于北京市 2015~2023 年 6 月 270 个有效天的 *T*、RH、WS、SR 日均数据,利用 K-means 聚类分析模型,获得了该市夏季代表月典型的四类气象条件.对 O₃ 污染影响较大的气象要素有 *T*、RH、WS、SR、风向(WD)、BLH^[28-30],因本文聚焦于局地光化学反应贡献的 O₃,不考虑远距离 O₃ 输送,故在气象聚类中未包含 WD;BLH 无直接观测数据,所以本文在气象聚类时亦未引入 BLH.各类型的天数占比及主要气象要素的日变化曲线如图 2(a~e)所示.聚类得到的 *T*、RH、WS、SR 组间均方差分别为 44.8℃、58.9%、51.3m/s、52.9J/m²,组内均方差分别为 0.5℃、0.3%、0.4m/s、0.4J/m²,组内均方差均低于组间均方差,显著性 $P < 0.05$,分类结果可信度高,聚类合理.

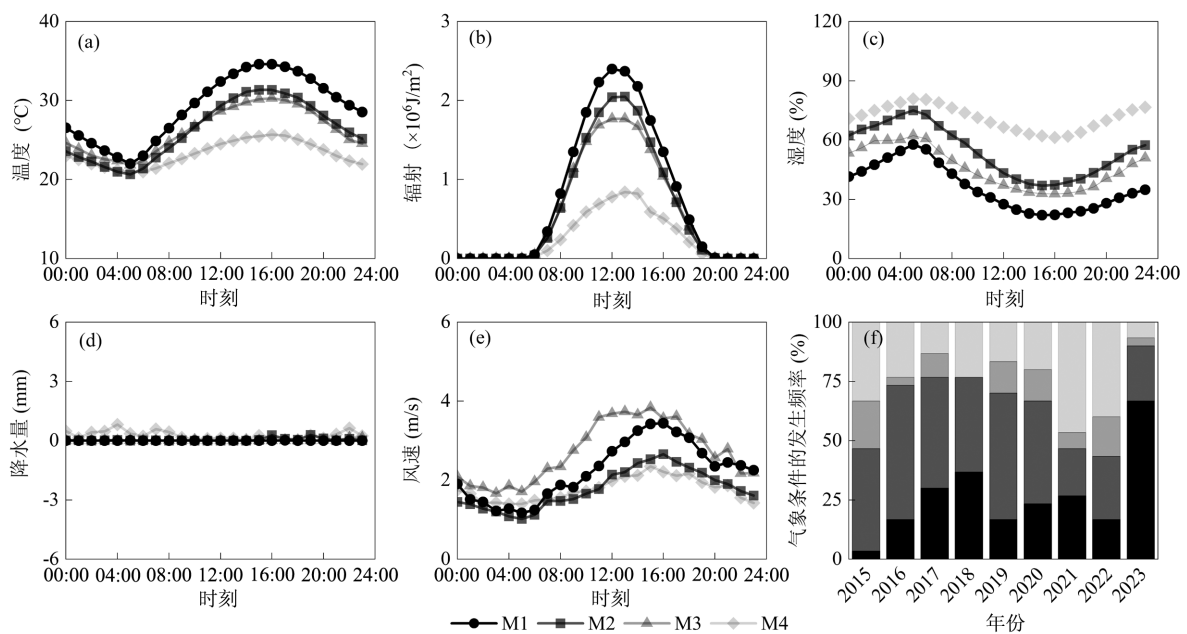


图2 四类聚类条件下不同气象参数日变化曲线及各年份不同气象条件发生频率

Fig.2 Diurnal variation of meteorological parameters under four clusters and their frequency over 2015~2023 years

其中,第一类气象条件(M1)9年期间的出现频率为 26.3%,呈现强辐射、高温、低湿与高风速的气象特征;第二类气象条件(M2)出现频率为 39.3%,呈现较强辐射、较高温、中湿与低风速的气象特征;第三类气象条件(M3)出现频率为 9.6%,呈现较强辐射、较高温、中湿与高风速的气象特征;第四类气象条件(M4)出现频率为 24.8%,呈现低辐射、低温、高湿与

低风速的气象特征.鉴于近年来北京市及周边地区进行了强有力的大气污染排放控制,大气污染物浓度具有显著的年际差异,本文重点考察典型气象特征下的光化学污染特征及形成机制,故仅关注了 2022~2023 年四类气象聚类日的光化学污染前体物及产物浓度.观测显示, $\varphi(\text{O}_3\text{-obs})$ 分别为 74.9×10^{-9} 、 69.8×10^{-9} 、 58.7×10^{-9} 、 51.4×10^{-9} ;NO₂ 昼间均值(体积

分数) $\varphi(\text{NO}_2\text{-obs})$ 分别为 11.7×10^{-9} , 10.0×10^{-9} , 8.4×10^{-9} , 11.9×10^{-9} , HCs 昼间均值(体积分数) $\varphi(\text{HCs_obs})$ 分别为 14.8×10^{-9} , 12.1×10^{-9} , 15.8×10^{-9} , 18.2×10^{-9} , 前体物浓度差异低于 O_3 浓度差异, 显示了不同气象条件对光化学污染形成的重要影响. 其中 $\varphi(\text{O}_3\text{-obs})$ 呈现 $\text{M1} > \text{M2} > \text{M3} > \text{M4}$ 的趋势, 所以对于光化学污染形成的影响, M1 是最有利的, 其次是 $\text{M2}, \text{M3}$; 而 M4 为光化学污染形成的最不利条件.

2.2 不同气象聚类条件下的局地光化学反应过程模拟

继而, 本文基于 K-means 获得的各气象聚类下的 T 、RH、WS、SR 条件(图 2), 利用箱式反应模型分别开展了典型气象条件下, 研究城区气团老化过程的光化学污染过程模拟, 其模拟结果见表 1. 鉴于箱式反应模型未包含 O_3 输送物理过程、不反映真实 O_3 浓度, 本文仅依据前体物进行模型效果评估. 在 $\text{M1} \sim \text{M4}$ 四类气象条件模拟情景下, VOCs 和 NO_x 的昼间平均模拟浓度分别为 $13.1 \times 10^{-9} \sim 15.7 \times 10^{-9}$ 和 $9.7 \times 10^{-9} \sim 16.2 \times 10^{-9}$, 平均偏差(MB)分别为 $-2.5 \times 10^{-9} \sim +1.8 \times 10^{-9}$ 和 $+0.1 \times 10^{-9} \sim +1.7 \times 10^{-9}$, 标准化平均偏差(NMB)分别为 $-13.0\% \sim +14.3\%$ 和 $+0.7\% \sim +11.5\%$. 模型系统很好地反映了四类气象聚类下的北京市城区 VOCs 和 NO_x 前体物水平, 可准确体现前体物链式反应引发的局地光化学污染演化过程.

模式模拟中, $\text{M1} \sim \text{M4}$ 四类气象聚类下, OH 自由基

的昼间均值 $\varphi(\text{OH_sim})$ 分别为 4.9, 4.8, 3.3, $1.8 \times 10^6 \text{ molecule/cm}^3$, HO_2 自由基的昼间均值 $\varphi(\text{HO}_2\text{-sim})$ 分别为 1.2, 1.2, 1.4, $0.3 \times 10^8 \text{ molecule/cm}^3$. 而华北地区有限的自由基观测发现 $\varphi(\text{OH})$ 与 $\varphi(\text{HO}_2)$ 的昼间均值分别为 4.9×10^6 , $1.1 \times 10^8 \text{ molecule/cm}^3$ ^[31], 本研究模拟结果与观测基本在同一数量级水平. 自由基水平在四个聚类下呈 $\text{M1} > \text{M2} > \text{M3} > \text{M4}$ 的趋势, 与辐射强度的趋势相似, 这主要源于自由基生成主要源于光解反应, 对辐射强度较为敏感^[13-14, 31-34].

就光化学污染产物而言, 四个气象聚类条件下 O_3 昼间平均模拟浓度(体积分数) $\varphi(\text{O}_3\text{-sim})$ 分别为 56.2×10^{-9} , 53.0×10^{-9} , 49.3×10^{-9} , 25.5×10^{-9} , 较其相应的观测浓度 $\varphi(\text{O}_3\text{-obs})$ 分别偏差 -18.7×10^{-9} , -16.9×10^{-9} , -9.5×10^{-9} , -25.9×10^{-9} , 均显示了 $\text{M1} \sim \text{M4}$ 条件下周边对该市 O_3 污染的传输贡献. 对于化学消耗更快、寿命更短的醛类中间产物, HCHO 昼间平均模拟浓度(体积分数) $\varphi(\text{HCHO_sim})$ 在四类气象条件下分别为 5.2×10^{-9} , 5.3×10^{-9} , 5.4×10^{-9} , 5.1×10^{-9} , CH_3CHO 的昼间平均模拟浓度(体积分数) $\varphi(\text{CH}_3\text{CHO_sim})$ 分别为 2.9×10^{-9} , 2.9×10^{-9} , 2.9×10^{-9} , 3.2×10^{-9} . 本文对于 $\text{C1} \sim \text{C2}$ 醛类的模拟结果与其观测水平相近, 根据文献研究, 在夏季, 北京城区 HCHO、 CH_3CHO 的观测浓度(体积分数)分别为 $4.1 \times 10^{-9} \sim 16.0 \times 10^{-9}$ 、 $1.0 \times 10^{-9} \sim 9.2 \times 10^{-9}$ ^[27, 34-39]. 体现了 HCHO 与 CH_3CHO 大气寿命短、不易远距离输送的特性.

表 1 光化学前体物与产物的昼间观测、模拟结果

Table 1 Daytime observation and simulation results of photochemical precursors and products

物质	气象条件	Sim	Obs	MB	ME	NMB(%)	NME(%)
HCs ($\times 10^{-9}$)	M1	13.1	14.8	-1.2	1.6	-7.3	10.0
	M2	13.2	12.1	1.8	3.0	14.3	23.6
	M3	13.4	15.8	-0.9	3.2	-5.9	20.2
	M4	15.7	18.2	-2.5	3.2	-13.0	16.2
NO_x ($\times 10^{-9}$)	M1	13.8	13.0	0.1	2.6	0.7	17.5
	M2	12.3	11.0	0.7	2.8	5.5	22.0
	M3	9.7	9.5	0.6	1.4	5.9	13.9
	M4	16.2	13.7	1.7	4.3	11.5	28.9
$\text{OH} (\times 10^6 \text{ molecule/cm}^3)$	$\text{M1} \sim \text{M4}$	1.8~4.9	4.9*	-3.1~-0.1	0.1~3.1	-62.7~-0.5	0.5~62.7
$\text{HO}_2 (\times 10^8 \text{ molecule/cm}^3)$	$\text{M1} \sim \text{M4}$	0.3~1.4	1.1*	-0.8~0.3	0.1~0.8	68.8~24.5	4.7~68.8

注:* 基于文献观测, 不具备时空同性.

2.3 不同气象聚类下的局地光化学污染形成机制

2.3.1 O_3 、HCHO 及 CH_3CHO 的生消机制

在上述四类典型气象条件下, 研究城区局地光化学污染过程

模拟基础上, 本文计算了 O_3 、HCHO 及 CH_3CHO 的生消机制, 计算结果如图 3 所示. 对 O_3 而言, $\text{M1} \sim \text{M4}$ 四类气象条件下其生成速率昼间均值分别为 $10.42 \times$

10^{-9} , 9.87×10^{-9} , 8.90×10^{-9} , $4.70 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,均以 $\text{RO}_2 + \text{NO}$ 和 $\text{HO}_2 + \text{NO}$ 反应贡献为主;而 O_3 损失速率的昼间均值分别为 2.52×10^{-9} , 2.29×10^{-9} , 1.72×10^{-9} , $1.15 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,均以 $\cdot\text{OH} + \text{NO}_2$ 反应贡献为主.最终,四类气象条件下, O_3 化学净产率的昼间均值分别为 7.91×10^{-9} , 7.58×10^{-9} , 7.18×10^{-9} , $3.55 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,数值差异较大,但 O_3 生消途径并无显著变化.

M1~M4 四类气象条件下,HCHO 生成速率昼间均值分别为 1.80×10^{-9} , 1.70×10^{-9} , 1.56×10^{-9} , $0.84 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ 与 $\text{RO} + \text{O}_2$ (Alkenes)反应是主要生成路径;M1~M3 的 HCHO 生成速率为 M4 的 1.65~1.79 倍,该差异主要源于 M4 条件下 $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ 反应贡献的显著下降.相比于 M1~M3,M4 的 $\phi(\text{CH}_3\text{O}_2)$ 下降了 71.24%~75.70%,其与 $\phi(\text{OH})$ 的显著降低有关.与此同时, $\text{RO} + \text{O}_2$ (Alkenes)反应在 M1~M4 差异较小,这主要源于烯烃化学反应活性强,具有 OH 消耗竞争优势,故在 M4 自由基较低的情况下,其反应的 HCHO 贡献变化不大.HCHO 损失速率的昼间均值分别为 1.49×10^{-9} , 1.40×10^{-9} , 1.27×10^{-9} ,

$0.60 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,以 OH 氧化和光解为主.最终,四类气象条件下化学净产率的昼间均值分别为 0.31×10^{-9} , 0.30×10^{-9} , 0.30×10^{-9} , $0.24 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$.对于 CH_3CHO , M1~M4 四类气象条件下其生成速率昼间均值分别为 0.75×10^{-9} , 0.72×10^{-9} , 0.67×10^{-9} , $0.40 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,M1~M3 条件下 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$ 是最主要的贡献者,M4 条件下基于烯烃贡献的 $\text{RO} + \text{O}_2$ 反应成为了最大的贡献者,这主要源于烯烃的 OH 消耗竞争优势, $\text{RO} + \text{O}_2$ (Alkenes)反应变化较小, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$ 反应贡献随着自由基浓度的减少呈显著下降趋势. CH_3CHO 损失速率的昼间均值分别为 0.74×10^{-9} , 0.72×10^{-9} , 0.65×10^{-9} , $0.32 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,由于乙醛直接光解,其光解速率系数较低,对辐射敏感性较弱,故 CH_3CHO 主要的损失路径始终为 $\cdot\text{OH}$ 氧化为主.最终,四类气象条件下 CH_3CHO 化学净产率的昼间均值分别为 0.01×10^{-9} , 0.01×10^{-9} , 0.02×10^{-9} , $0.08 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$.总体上,甲醛和乙醛产率受气象影响的差异较小,且呈现了午前为正、午后为负或趋于零的趋势,体现了两类产物化学消耗快、浓度不易累积、日变化幅度不明显的特征.

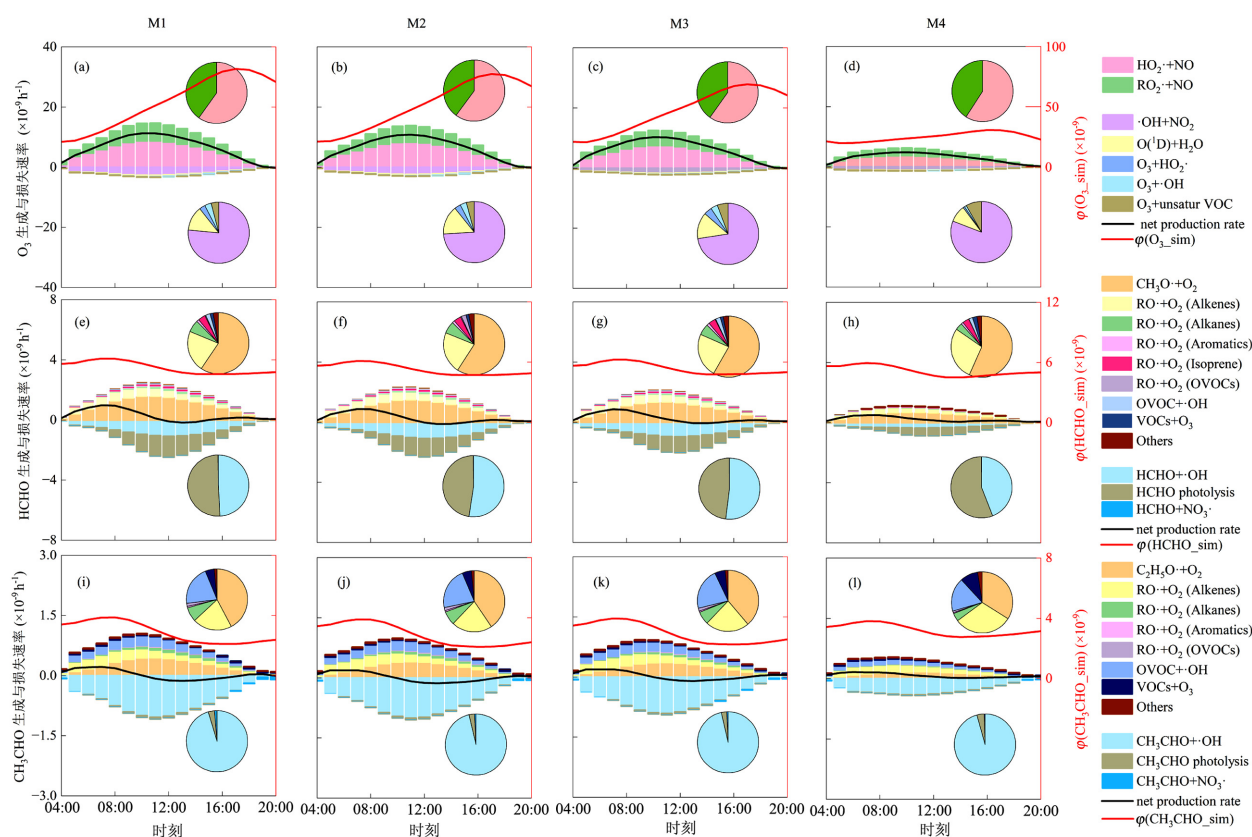


图3 四类气象条件下北京城区大气 O_3 , HCHO, CH_3CHO 的生消速率计算

Fig.3 Calculation of production and loss regarding O_3 , HCHO and CH_3CHO in urban Beijing under four meteorological cluster conditions

2.3.2 对前体物的响应机制 基于四个基础情景模拟,本文进一步通过改变前体物初始条件与排放速率,研究三类光化学污染主要产物对前体物的响应机制。 O_3 模拟结果如图 4(a-b)所示,在 M1~M4 四类气象条件下,当削减 NO_x 时, $\varphi(\text{daytime } O_3)$ 呈先上升后下降趋势,拐点在 45%(M1~M3)和 60%(M4)的 NO_x 削减处;当削减 VOCs, $\varphi(\text{daytime } O_3)$ 呈持续下降趋势,且同等削减比例下其变幅高于 NO_x 的变幅,可见四类气象条件下局地光化学 O_3 均处于 VOCs 控制区,这主要源于各气象类型下前体物 VOCs 和 NO_x 比值大体相近(1.0~1.4mol/mol),故 O_3 生消机制相似。但四类气象条件下 O_3 对 VOCs 变化的敏感性呈现 M1>M2,M3>M4 的趋势,可见 VOCs 削减对于 O_3 污染日的 O_3 浓度改善效果将更为显著。HCHO 和 CH_3CHO 对前体物的响应曲线如图 4(c-h)所示,因 VOCs 排放包含了两类醛组分的排放,故设计了 VOCs 全组分削减情景(图 4d,

图 4g)、HCHO 除外的 VOCs 组分削减情景(图 4e)、 CH_3CHO 除外的 VOCs 组分削减情景(图 4h)。模拟结果显示,醛对 NO_x 变化不甚敏感,在 NO_x 75% 削减内, $\varphi(\text{daytime HCHO})$ 与 $\varphi(\text{daytime } CH_3CHO)$ 分别在 -8.5%~3.5% 和 -14.2%~-1.7% 范围内波动;而两类醛均对 VOCs 线性响应($R^2>0.99$),且响应斜率在四类不同气象条件下差异很小,可见醛的浓度对气象条件不敏感,HCHO 与 CH_3CHO 可以作为示踪剂反映 VOCs 水平^[40-42]。图 4d 与图 4e 对比发现,在 <45% 削减内,后者模拟值较前者高出 4.3%~31.9%;而在 >75% 削减下,后者模拟值约为前者的 1.8~3.9 倍,两者差异在 M4 条件显著高于其他气象条件。同样,图 4g 与图 4h 的对比,也呈现了相同的趋势。可见,当前排放条件下大气环境 C1~C2 醛的水平主要受化学过程控制;而当 VOCs 大幅削减后,排放对于甲醛和乙醛大气浓度的作用将越来越重要。

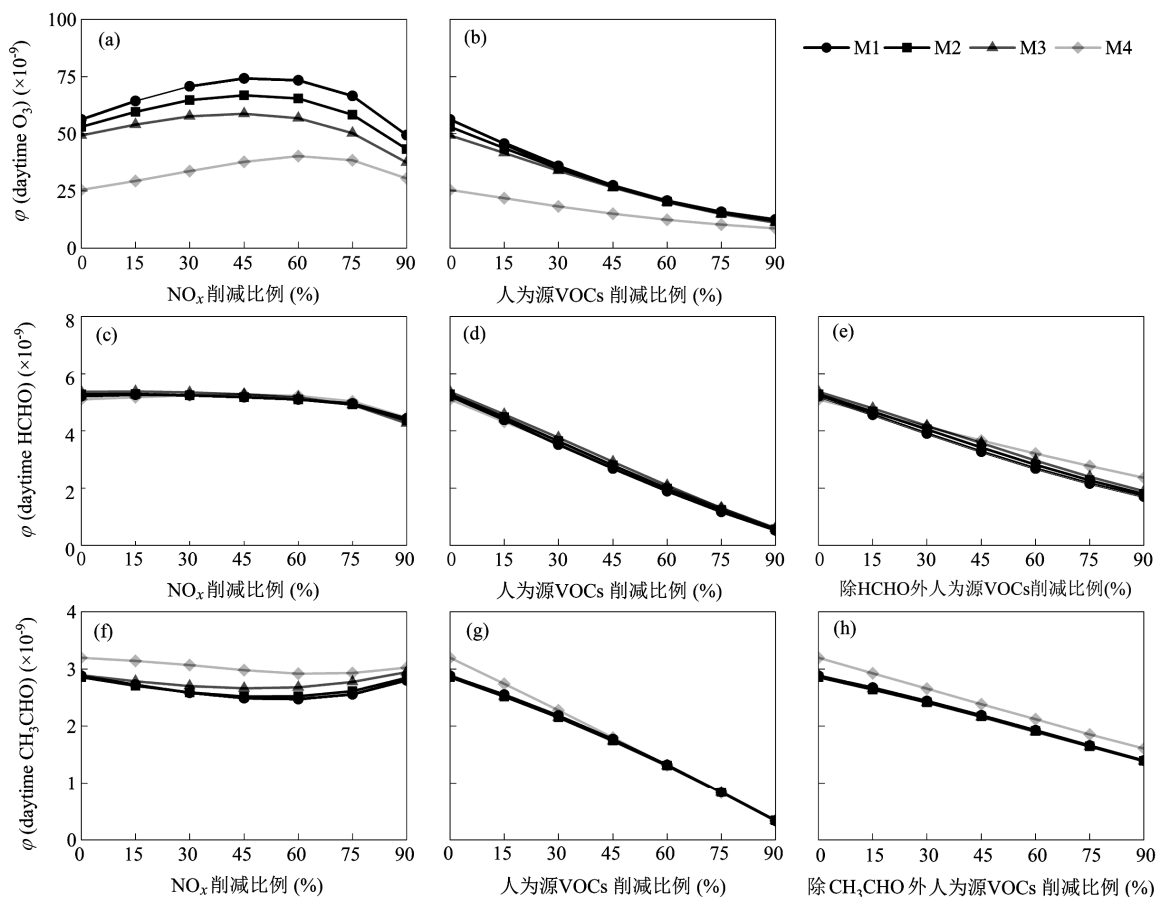


图 4 四类气象条件下北京城区气团局地反应下 O_3 , HCHO, CH_3CHO 对前体物的响应

Fig.4 Response of simulated daytime O_3 , HCHO and CH_3CHO to precursor reduction under four meteorological cluster conditions for Beijing urban plumes

2.4 VOCs 主要组分的 O_3 增量反应计算

最后,鉴于 O_3 对 VOCs 前体物响应受气象条件

的重要影响,本文利用箱式反应模型分别计算了四类典型气象条件下 65 种 VOCs 主要组分的 O₃ 增量反应 IR(O₃).IR(O₃)是指单位 VOCs 浓度变化所带来的 O₃ 峰值变化.在本文计算 IR 时主要为以下步骤:①依据 KR 确定相应的 VOCs 浓度增量(ΔVOCs),VOCs 浓度变化(MOLRCT)以 VOCs 反应额外增加 0.5×10⁻⁹ 为准,如公式(6)所示;②在模式中依据 KR 与 Final(TRACE)确定额外增加的 VOCs 组分排放强度(VOC_{added}),以获得所需的 ΔVOCs 增量,如公式(5)所示;③观测模拟 O₃ 峰值变化 ΔO₃,基于公式(7)获得 VOCs 组分的 O₃ 增量反应值.其中 KR 与 Final(TRACE)的计算方法如下,在四类基础情景中依次添加与 65 种目标 VOCs 有相同初始条件和排放速率,但不参与任何反应的示踪组分(TRACE),从而得到 VOCs 组分的化学反应损失率(KR),如公式(4)

所示.在基准情景中加入只有 1mol/(m²·d)排放数据的 TRACE,最后得到 TRACE 浓度即为转换系数 Final(TRACE).

$$KR = 1 - \frac{C_{VOCs \text{ at } 18:00}}{C_{TRACE \text{ at } 18:00}} \quad (4)$$

$$VOC_{added} = \frac{MOLRCT}{Final(TRACE) \cdot KR} \quad (5)$$

$$\Delta VOCs = \frac{0.5}{KR} \quad (6)$$

$$IR = \frac{\Delta O_3}{\Delta VOCs} \quad (7)$$

式中:TRACE 为与 VOCs 初始条件和排放速率相当,但不参与反应的示踪组分;KR 为 VOCs 的反应降解率,mol/mol;Final(TRACE)为累积浓度对排放速率的转化系数,10⁻⁹ mol/(m²·d);MOLRCT 为已反应的 VOCs 总量(体积分),本文设为 0.5×10⁻⁹.

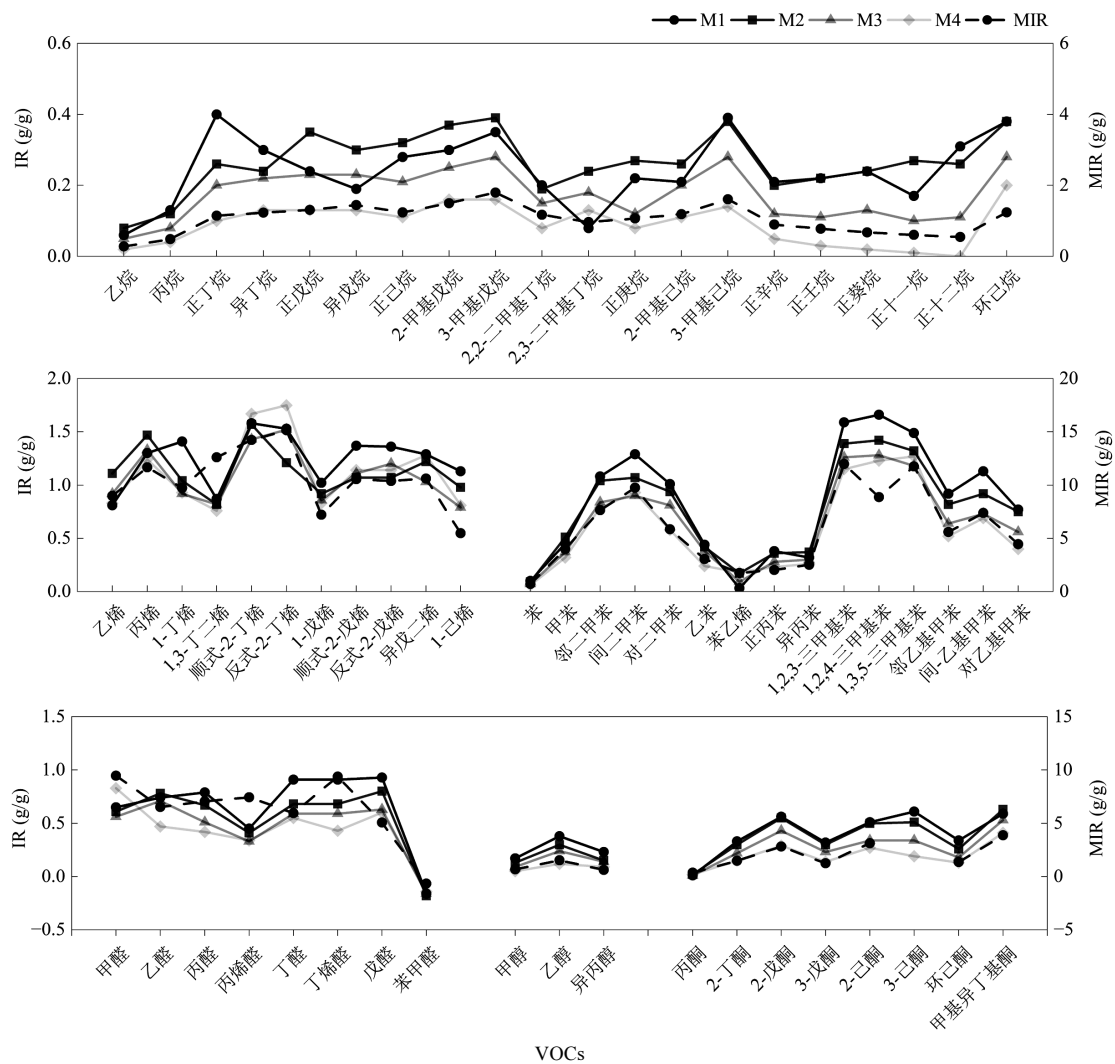


图 5 四类气象条件下主要 VOCs 组分的 O₃ 增量反应活性

Fig.5 The IR scales for major VOCs species under four meteorological cluster conditions

图 5 详细介绍了主要 VOCs 组分的 IR。大体上, 乙烷、C3~C12 烷烃、C2~C8 烯烃、苯、C7~C9 芳香烃、C1~C3 醇、C1~C5 醛、丙酮、C4~C6 酮, 在 M1 条件下其 IR 分别为 0.06, 0.08~0.40, 0.03~1.58, 0.10, 0.32~1.66, 0.17~0.38, 0.45~0.93, 0.01, 0.32~0.61g/g, 上述各类组分在 M2 条件下将分别变化 44.0%, -36.4%~194.9%, -26.7%~498.3%, -7.5%, -18.1%~15.2%, -37.4%~-19.7%, -24.6%~5.0%, 216.3%, -22.1%~7.3%, 并在 M3 条件下下降 20.0%, 62.8%~16.5%, 30.0%~0.8%, 29.8%, 34.8%~5.9%, 47.1%~36.7%, 35.0%~4.1%, -139.9%(丙酮 IR 值较低, 可能存在模拟误差), 45.1%~10.2%, 而 M4 条件下上述组分的 IR 值将分别变为 M1 条件的 0.36, 0.08~0.69, 0.65~0.96, 0.64, 0.53~0.85, 0.31~0.40, 0.47~0.75, 1.66, 0.31~0.69 倍。可见, VOCs 组分的 IRs 整体呈 M1>M2>M3>M4 趋势, 而从 M1 到 M4 条件各组分 IR 的相对变幅则呈烯烃类<芳香烃类<醛类<醇酮类<烷烃类趋势。这主要源于烷烃类和醇酮类与 OH 自由基反应速率常数偏小, 反应活性偏低, 对各类气象条件下的 OH 自由基浓度变化更为敏感。与最大增量反应活性(MIR)^[43]相比, 本文计算的 IRs 为 MIRs 的 0.10~0.13 倍, 低活性组分与高活性组分间的 IR 差异在 M4 条件下与 MIRs 更为接近, 但在 M1、M2、M3 条件下, 其差异有所减小。这意味着在 O₃ 污染日, 基于低活性组分减排的 O₃ 控制策略应得到重视。

3 结论

3.1 通过 K-means 方法识别出研究城市夏季四种典型的气象条件(M1~M4), 发现四类条件下该市 O₃ 浓度显著不同, 而前体物浓度却未表现较大的聚类差异, 暗示了典型气象条件下的局地光化学污染演化特征的差异性。

3.2 昼间 O₃ 模拟浓度为观测浓度的 0.50~0.84 倍, 局地反应对该市 O₃ 污染贡献突出, 在 M1~M3 条件偏高, 在 M4 条件偏低。

3.3 O₃、HCHO、CH₃CHO 的生消途径未呈现明显的气象聚类差异, 但 O₃ 产率在 M1~M3 条件下偏高, 为 M4 的 2.02~2.23 倍; 而醛类产率在四个气象聚类下十分相近, 受气象波动影响较小。很好地解释了夏季 O₃ 浓度较大的日波动变化, 与醛类浓度较小的日

波动变化。

3.4 M1~M4 四类气象条件下 O₃ 均处于 VOCs 控制区, 但对 VOCs 变化的敏感性呈现 M1>M2, M3>M4 的趋势差异。而四类气象条件下 HCHO 与 CH₃CHO 均对 NO_x 不甚敏感, 对 VOCs 高度敏感, 且对 VOCs 的敏感性不受气象条件影响, 显示了醛类作为 VOCs 示踪剂的可靠性。

3.5 烷烃类和醇酮类低活性组分的 IR 值对气象变化更为敏感, M1~M3 条件下低活性与高活性组分的 IR 差异显著低于 M4 条件, 因此在 O₃ 污染日, 基于低活性 VOCs 组分减排的 O₃ 污染控制应得到重视。

参考文献:

- [1] Fan W L, Chen T, Zhu Z L, et al. A review of secondary organic aerosols formation focusing on organosulfates and organic nitrates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128406.
- [2] Wang J F, Ye J H, Zhang Q, et al. Aqueous production of secondary organic aerosol from fossil-fuel emissions in winter Beijing haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(8): e2022179118.
- [3] Bianchi F, Kurtén T, Riva M, et al. Highly oxygenated organic molecules (HOM) from gas-phase autoxidation involving Peroxy radicals: A key contributor to atmospheric aerosol [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(6): 3472-3509.
- [4] 李睿, 魏巍, 王兴锋, 等. 基于 Brute-Force 方法的京津冀区域夏季臭氧反应机制 [J]. *环境科学*, 2023, 44(10): 5400-5409.
Li R, Wei W, Wang X F, et al. Summer ozone mechanism and control strategy in Beijing-Tianjin-Hebei region using Brute-Force method [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(10): 5400-5409.
- [5] 林文鹏, 郭欣瞳. 中国城市群臭氧时空分布特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2481-2494.
Lin W P, Guo X T. Spatial and temporal distribution characteristics of ozone in Urban agglomerations in China [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(6): 2481-2494.
- [6] GB 3095-2012 环境空气质量标准 [S].
GB 3095-2012 Ambient air quality standards [S].
- [7] Gong S L, Zhang L, Liu C, et al. Multi-scale analysis of the impacts of meteorology and emissions on PM_{2.5} and O₃ trends at various regions in China from 2013 to 2020. 2. Key weather elements and emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 824: 153847.
- [8] Hu T T, Lin Y, Liu R, et al. What caused large ozone variabilities in three megacity clusters in eastern China during 2015-2020? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2024, 24(3): 1607-1626.
- [9] Ou S J, Wei W, Cheng S Y, et al. Exploring drivers of the aggravated surface O₃ over North China Plain in summer of 2015-2019: Aerosols, precursors, and meteorology [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 127: 453-464.
- [10] 郭双双, 陈梓超, 薛鑫, 等. 基于 KZ 滤波分析气象对珠三角臭氧趋势的影响 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(4): 1905-1911.
Wu S S, Chen X C, Xue X, et al. Analysis of meteorological effects on the trend of ozone in the Pearl River Delta using the KZ filtering method [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(4): 1905-1911.
- [11] Lu Z D, Wang J, Wang Y, et al. Aggravated surface O₃ pollution primarily driven by meteorological variations in China during the 2020 COVID-19 pandemic lockdown period [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2024, 24(13): 7793-7813.

- [12] Cho C M, Fuchs H, Hofzumahaus A, et al. Experimental chemical budgets of OH, HO₂, and RO₂ radicals in rural air in western Germany during the JULIAC campaign 2019 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023,23(3):2003–2033.
- [13] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: A case study based on box model simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(6):3493–3513.
- [14] Tan Z F, Lu K D, Hofzumahaus A, et al. Experimental budgets of OH, HO₂, and RO₂ radicals and implications for ozone formation in the Pearl River Delta in China 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(10):7129–7150.
- [15] 王 婷,祝从文,马双梅.东亚夏季风和中国雨季的趋势变化和关键区气温和海温的影响 [J]. *大气科学*, 2024,48(3):1217–1232.
Wang T, Zhu C W, Ma S M. Changes in the East Asian summer monsoon and rainy season in China and critical impacts of regional air and sea surface temperature anomalies [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2024,48(3):1217–1232.
- [16] 李奥哲.典型区域大气污染源清单更新完善及天然源 VOCs 对空气质量影响研究 [D]. 北京:北京工业大学, 2023.
Li A Z. Study on updating and improving the inventory of air pollution sources in typical regions and impact of natural source VOCs on air quality [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2023.
- [17] Li X, Zhang F, Ren J Y, et al. Rapid narrowing of the urban–suburban gap in air pollutant concentrations in Beijing from 2014 to 2019 [J]. *Environmental Pollution*, 2022,304:119146.
- [18] He T, Tang Y, Cao R, et al. Distinct urban–rural gradients of air NO₂ and SO₂ concentrations in response to emission reductions during 2015–2022 in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2023,333:122021.
- [19] HJ 1010–2018 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法 [S].
HJ 1010–2018 Specifications and test procedures for ambient air quality continuous monitoring system with gas chromatography for volatile organic compounds [S].
- [20] Khorshidi N, Parsa M, Lentz D R, et al. Identification of heavy metal pollution sources and its associated risk assessment in an industrial town using the K-means clustering technique [J]. *Applied Geochemistry*, 2021,135:105113.
- [21] Chen Z C, Liu R, Wu S S, et al. Diurnal variation characteristics and meteorological causes of autumn ozone in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,908:168469.
- [22] 翁佳烽,梁晓媛,谭浩波,等.基于 K-means 聚类分析法的肇庆市干季 PM_{2.5} 污染天气分型研究 [J]. *环境科学学报*, 2020,40(2):373–387.
Weng J F, Liang X Y, Tan H B, et al. Objective synoptic classification on PM_{2.5} pollution during dry season based on K-means in Zhaoqing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020,40(2):373–387.
- [23] Zhang X R, Tong S R, Jia C H, et al. The levels and sources of Nitrous Acid (HONO) in Winter of Beijing and Sanmenxia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022,127(10): e2021JD036278.
- [24] Wei W, Yao B B, Yang X M, et al. Severe photochemical pollution was found in large petrochemical complexes: A typical case study in North China [J]. *Environmental Pollution*, 2024,344:123343.
- [25] Lv Z, Wei W, Cheng S Y, et al. Mixing layer height estimated from AMDAR and its relationship with PMs and meteorological parameters in two cities in North China during 2014–2017 [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020,11(3):443–453.
- [26] 陈 康.基于卫星遥感 HCHO 柱浓度的北京市 VOCs 特征反演 [D]. 北京:北京工业大学, 2023.
Chen K. Inversion of VOCs Characteristics in Beijing based on satellite remote sensing of HCHO column concentration [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2023.
- [27] Chen K, Wei W, Zhou C Y, et al. Spatiotemporal mapping of atmospheric aldehydes over Beijing in summer during 2019–2021 via their source apportionment study [J]. *Atmospheric Research*, 2023, 288:106723.
- [28] Weng X, Forster G L, Nowack P. A machine learning approach to quantify meteorological drivers of ozone pollution in China from 2015 to 2019 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(12):8385–8402.
- [29] Zhang L, Wang L L, Ji D, et al. Explainable ensemble machine learning revealing the effect of meteorology and sources on ozone formation in megacity Hangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,922:171295.
- [30] Liu B Y, Li Y Y, Wang L L, et al. Evaluating the effects of meteorology and emission changes on ozone in different regions over China based on machine learning [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2025,16(3):102354.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Yang X P, Lu K D, Ma X F, et al. Observations and modeling of OH and HO₂ radicals in Chengdu, China in summer 2019 [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,772:144829.
- [34] 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.
- [35] Huang X F, Zhang B, Xia S Y, et al. Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China [J]. *Environmental Pollution*, 2020,261:114152.
- [36] Chai W X, Wang M, Li J Y, et al. Pollution characteristics, sources, and photochemical roles of ambient carbonyl compounds in summer of Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2023,336:122403.
- [37] 张 鑫.大气醛酮类化合物来源定量分析及其对臭氧生成的贡献评估 [D]. 济南:山东大学, 2022.
Zhang X. Sources apportionment of atmospheric carbonyls and evaluation of their contribution to ground-level ozone [D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [38] Liu Y F, Song M D, Liu X G, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020,257:113599.
- [39] Qian X, Shen H Q, Chen Z M. Characterizing summer and winter carbonyl compounds in Beijing atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,214:116845.
- [40] Wu T, Hu R Z, Xie P H, et al. A mid-infrared quantum cascade laser ultra-sensitive trace formaldehyde detection system based on improved dual-incidence multipass gas cell [J]. *Sensors*, 2023,23 (12):5643.
- [41] Hong Q Q, Liu C, Hu Q H, et al. Evaluating the feasibility of formaldehyde derived from hyperspectral remote sensing as a proxy for volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Research*, 2021,264:105777.
- [42] Wang Y P, Wang Z F, Yu C, et al. Validation of OMI HCHO products using MAX-DOAS observations from 2010 to 2016 in Xianghe, Beijing: Investigation of the effects of aerosols on satellite Products [J]. *Remote Sensing*, 2019,11(2):203.
- [43] Carter W P L. Development of the SAPRC-07chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*. 2010,44(40):5324–5335.

作者简介: 刘莹莹(2001–),女,山东菏泽人,北京工业大学硕士研究生,主要研究方向为环境规划与区域污染防治.发表论文 1 篇. 15668390863@163.com.