

# 基于观测的臭氧污染研究方法

吴琳，薛丽坤，王文兴

山东大学环境研究院，济南 250100

**摘要：**总结了国内外研究中常用的基于外场观测的臭氧污染成因分析方法。区域传输和本地生成的相对贡献以及臭氧与前体物的非线性关系是研究臭氧污染和制定控制对策的两个关键科学问题。基于对观测数据的分析，常见的量化区域传输和本地生成贡献的方法包括背景点测量法、TCEQ 区域背景臭氧估算法和主成分分析区域背景臭氧估算法；用于诊断臭氧光化学生成机制的方法包括光化学指示剂比值法和基于观测的化学模型。本文对上述方法的原理和应用情况进行了总结，并对其优缺点和适用条件进行了评述，以期为环境监测资料的深入科学分析提供参考和借鉴。

**关键词：**臭氧污染；外场观测；区域背景臭氧；臭氧前体物关系；光化学指示剂；臭氧生成效率；基于观测的模型；空气质量监测

## Review on the observation-based methods for ozone air pollution research

WU Lin, XUE Likun, WANG Wenxing

Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, China

**Abstract:** *Background, aim, and scope* Ozone ( $O_3$ ) is among the most important trace gases in the atmosphere. It plays a central role in the tropospheric chemistry as a major precursor of the hydroxyl radical, and is also a potent greenhouse gas and an important air pollutant. In the troposphere, ozone is mainly produced by photochemical reactions of nitrogen oxides ( $NO_x$ ) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of sunlight. Ozone air pollution was first recognized in the Los Angles smog in 1950s, and has since then become a major challenge of air quality management in developed countries. It is fundamental to quantify the relative contributions of both regional transport and local production and to diagnose the non-linear  $O_3$ -precursor relationships, to formulate the science-based control strategies. For decades, a large body of research has been conducted worldwide to understand the ozone pollution, from which dozens of effective methods based on field observations have been developed. In recent years, China has suffered from widespread and worsening  $O_3$  air pollution, and has strengthened the monitoring of  $O_3$  and its precursors nationwide since 2013. Therefore, it is necessary to summarize the commonly used observation-based methods for ozone pollution research, which would provide

---

收稿日期：2017-09-26；录用日期：2017-11-20

**Received Date:** 2017-09-26; **Accepted Date:** 2017-11-20

**基金项目：**国家自然科学基金项目（41675118）

**Foundation Item:** National Natural Science Foundation of China (41675118)

**通信作者：**薛丽坤，E-mail: xuelikun@sdu.edu.cn

**Corresponding Author:** XUE Likun, E-mail: xuelikun@sdu.edu.cn

**引用格式：**吴琳, 薛丽坤, 王文兴, 等. 2017. 基于观测的臭氧污染研究方法 [J]. 地球环境学报, 8(6): 479–491.

**Citation:** Wu L, Xue L K, Wang W X, et al. 2017. Review on the observation-based methods for ozone air pollution research [J]. *Journal of Earth Environment*, 8(6): 479–491.

reference for the future analysis of air quality monitoring data and better understanding the causes of ozone pollution in China. **Materials and methods** We systematically reviewed the available open literatures that utilized the observation-based approaches to understand O<sub>3</sub> pollution. Based on this, we choose several most commonly used methods for detailed description in this article. **Results** We introduced two kinds of observation-based approaches, including seven specific methods, corresponding to the above mentioned two fundamental scientific questions. Three methods, namely, “Observations at regional background sites”, “TCEQ (Texas Commission on Environmental Quality) method” and “Principal Component Analysis (PCA) method”, have been proved useful to determine the regional background ozone in a given area. Photochemical indicators and observation-based model (OBM) are effective tools for diagnosing the O<sub>3</sub> formation regimes, and the commonly used photochemical indicators include ozone production efficiency (OPE), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>) ratios, and satellite retrieved HCHO/NO<sub>2</sub> ratios. The principles and application cases of these methods are described in detail in this article. **Discussion** We also commented on the advantages, disadvantages and potential applications of these methods in the future research of O<sub>3</sub> air pollution in China. All of these methods have been proved useful and efficient by previous observation studies, and also have their own unique characteristics. Considering that China has developed an excellent national air quality monitoring network, the TCEQ and PCA methods can be easily adopted to quantify both regional background O<sub>3</sub> and locally produced O<sub>3</sub> for any given city/region, and the OPE method has prosperous applications to estimate the O<sub>3</sub> formation regimes in national/regional scales. Photochemical indicators based on satellite retrievals have evident advantages of wider spatial coverage and high continuous time resolution, but have inherent shortcomings of high uncertainties for satellite data. The OBM is the most sophisticated tool for diagnosing O<sub>3</sub> formation regimes as it can provide detailed information on the sensitivity of O<sub>3</sub> production to the variety of VOC precursors. **Conclusions** We reviewed the observation-based methods that have been widely applied to understand ozone air pollution previously. Seven common methods were documented in this paper, which can be combined with air quality monitoring data to quantify the relative contributions of both regional background and local production and to examine the non-linear relationships between O<sub>3</sub> and its precursors. In view of the worsening prospect of O<sub>3</sub> pollution and the fast development of air quality monitoring network in China, these methods have broad applications for O<sub>3</sub> air pollution research in the future and hence support the formulation of effective control measures. **Recommendations and perspectives** Based on the above analysis, the following specific recommendations can be made to support the future O<sub>3</sub> pollution control in China. First, TCEQ and/or PCA methods can be applied to analyze air quality monitoring data to quantify regional and local contributions of ozone pollution in major cities or city clusters, with which the regional coordinated control strategies can be established. Second, we suggest adding NO<sub>y</sub> measurements to the current air quality monitoring network to facilitate fast examination of O<sub>3</sub> formation regimes in regional scale through OPE analysis. Third, real-time measurements of ozone precursors, especially VOCs, should be performed to support OBM analysis, which can provide the most comprehensive information on O<sub>3</sub> formation regimes and key O<sub>3</sub> precursor species. Last but not least, the satellite-based photochemical indicators can provide information on O<sub>3</sub> formation regimes at higher spatial and temporal resolutions. It is thus recommended to further develop the capacity of satellite remote sensing of atmospheric constituents, particularly NO<sub>2</sub>, formaldehyde and glyoxal.

**Key words:** ozone pollution; field observations; regional background ozone; ozone-precursor relationship; photochemical indicators; ozone production efficiency; observation-based model; air quality monitoring

臭氧是地球大气中最重要的痕量气体之一。在平流层，臭氧可以吸收太阳短波辐射，是地球

生命的保护伞；而在对流层，臭氧却是一种重要的氧化剂、温室气体和污染物，在大气化学、空

气污染和气候变化中均扮演着关键角色 (National Research Council, 1991; IPCC, 2013)。高浓度臭氧可氧化橡胶等材料, 危害人体健康和农作物生长, 从而影响生态环境的可持续发展 (National Research Council, 1991)。对流层臭氧是一种典型的二次污染物 (Crutzen, 1973), 除少量来自平流层大气向下输送外, 主要由大气中的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 和挥发性有机物 (VOCs) 在阳光的照射下发生一系列复杂的化学反应而生成。随着内燃机的出现和石油等化石燃料的大量使用, 人类生产生活活动向大气中排放了大量的臭氧前体物, 对流层臭氧增加和地面臭氧污染逐渐成为人类所面临的重大区域性环境问题。

20世纪50年代, 美国洛杉矶地区发生光化学烟雾事件, 臭氧被确认为首要污染物, 自此成为发达国家空气质量管理的主要对象 (Haagensmit, 1952)。20世纪70年代末, 我国学者在兰州地区观测到高浓度的地面臭氧, 首次在我国发现了光化学污染的迹象 (张远航等, 1998), 但当时的污染主要与当地的工业结构 (石油化工) 有关, 尚未成为区域性环境问题。近二十年来, 随着城市化进程的不断加快, 臭氧污染已经成为困扰我国经济快速发展地区的主要环境问题之一, 并表现出明显的区域性特征。研究发现, 我国东部地区的对流层臭氧浓度在过去20年内呈现显著的升高趋势 (Shao et al, 2006; Xu et al, 2008; Wang et al, 2009; Xue et al, 2014a; Sun et al, 2016), 京津冀、珠三角、长三角、成渝等主要城市群目前普遍存在严重的光化学污染问题 (Xue et al, 2014b; Wang et al, 2017)。最新的空气质量监测结果显示, 2013年以来全国重点城市的PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等污染问题持续显著改善, 唯独臭氧问题呈现恶化态势 (中华人民共和国环境保护部, 2017), 可以断定, 臭氧污染将成为我国今后中长期空气质量改善的重要任务和挑战。

发达国家的控制经验表明, 臭氧污染是空气质量管理工作中最具挑战性的难题之一。臭氧污染防治困难主要源于两个方面: 第一, 臭氧的大气寿命较长, 可以远距离传输, 形成区域性污染, 控制臭氧污染必须厘清不同区域间的相互贡献, 实行区域联防联治 (Xue et al, 2014a); 第二, 臭氧的化学生成机制复杂, 与前体物 ( $\text{NO}_x$  和 VOCs) 的关系呈非线性, 削减臭氧前体物排放需符合一定的科学

比例且因地制宜, 不合理的减排反而可能导致局地臭氧污染的加重 (Sillman, 1999)。因此, 制定有效的臭氧污染防治对策必须弄清楚两个关键科学问题: ①区域传输和本地生成的相对贡献——区域协同控制的前提; ②臭氧与前体物的关系——核定  $\text{NO}_x/\text{VOCs}$  减排比例的基础。几十年来, 国内外学者开展了大量的研究工作以调查臭氧污染成因进而制定科学合理的防治对策。其中, 外场观测作为一种重要的研究手段可以直接给出臭氧及其前体物的分布和变化, 辅以一定的数据分析方法, 即可行之有效地回答上述两个关键科学问题, 因而被广泛应用 (Hidy, 2000; Kleinman, 2000)。与基于排放数据的数值模式相比, 基于外场观测的研究结果不确定性通常较小。因此, 十分有必要对经过国内外研究长期积累且已被验证效果的基于外场观测的臭氧污染研究方法进行梳理和总结, 从而为我国的臭氧污染防治工作提供借鉴。

为此, 本文在文献调研的基础上系统总结了当前国内外研究中常用的基于外场观测的臭氧污染研究方法, 对每一种方法的原理、应用、优缺点以及适用情况进行了分析和评述。本文的章节安排如下: 第1节将介绍三种基于监测数据量化区域背景臭氧和本地生成臭氧的分析方法; 第2节将介绍两类四种诊断臭氧与前体物关系的分析方法; 第3节对全文进行总结, 并对未来的臭氧污染监测和分析工作提出几点建议。2013年以来, 环境保护部门加强了对全国臭氧污染的监测工作, 希望本文所总结的研究方法能够为上述空气质量监测数据的深入发掘分析提供参考和借鉴, 从而为我国未来的臭氧污染防治工作做出力所能及的贡献。

## 1 区域背景臭氧的定量方法

任一特定地点的臭氧浓度均可看作区域背景臭氧浓度和本地光化学生成的臭氧浓度之和。“区域背景臭氧”是指在所研究区域没有臭氧前体物排放时(即没有本地生成)的臭氧浓度, 通常可通过在空气质量模式中关闭目标区域的臭氧前体物排放模拟获得 (Zhang et al, 2011)。本文的“区域背景臭氧”是指从目标区域外传输至目标区域的臭氧浓度。

“本地生成臭氧”被定义为本地排放的臭氧前体物经光化学反应生成的臭氧浓度, 通常可以由实际观测或模拟的臭氧浓度减去上述区域背景臭氧浓度获得 (Nielsen-Gammon, 2005)。本地生成臭氧取决于本地的污染物排放, 属局地可控因素; 而区域背

景臭氧则反映了更大区域尺度的污染状况，必需区域协同控制。因此，量化区域背景臭氧不仅有助于准确评估局地臭氧控制措施的最大潜力，也是制定区域联防联控策略的基础。本文重点介绍三种常用的量化区域背景臭氧浓度的方法。

### 1.1 背景点测量法

背景点测量法指选择区域背景站点进行监测，将测得的臭氧浓度作为区域背景浓度。该方法通常选择目标区域主导风向的上风向作为区域背景站点，假设上风向气团没有受到本地排放影响，可以反映外界输入的区域臭氧浓度。在实际应用中，通常在上风向背景点和目标区域的污染站点开展同步观测，将背景点的臭氧浓度作为区域背景臭氧，而污染站点与背景点的差值作为本地生成臭氧。例如，Wang et al (2010) 于2008年夏季奥运会期间在北京城区和南部郊区（河北涿州）开展了同步观测，通过分析南风影响时两个站点的臭氧日变化曲线，发现来自华北平原的区域传输对北京臭氧污染的贡献达34%—88%；Wang et al (2009) 分析了1994—2007年位于珠三角地区上风向的香港鹤嘴的地面臭氧浓度数据，发现珠江三角洲地区的区域背景臭氧浓度呈现显著上升趋势，增幅达 $0.58 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 。除地面观测站外，还可以利用移动平台（如车、无人机和飞机等）在较少受到本地排放影响的区域（如上风向郊区或高空）对区域背景臭氧进行测量，例如在德克萨斯空气质量研究计划（TexAQS 2006）中，美国学者多次利用飞机平台开展航测，对德克萨斯地区的区域背景臭氧进行定量研究（Kemball-Cook et al, 2009; Parrish et al, 2009; Senff et al, 2010）。

背景点测量法是最直接的基于观测的区域背景臭氧的定量方法，其最大的优点在于简便直接、运行成本较低且无需复杂的数据分析运算；其缺点在于受气象条件复杂多变影响，所选的区域背景点无法保证长期处于研究区域的上风向，因而研究结果的不确定性通常较大。基于移动平台的背景点测量法一定程度上可以减少风向变化的干扰，但运行成本相对较高，且同样受到气象条件的影响，如飞机航测法会受边界层高度变化的影响，此外区域臭氧垂直分布的差异也是其误差来源之一（Kemball-Cook et al, 2009）。

### 1.2 TCEQ 区域背景臭氧估算法

TCEQ法是美国德克萨斯州环境质量委员会

(Texas Commission on Environmental Quality) 在背景点测量法的基础上提出的，因而得名。它基于发展成熟的空气质量监测网络，通过对所有站点的空气质量监测数据进行统计分析来估算区域背景臭氧浓度。早期的TCEQ法通过判断风向，在目标区域所有监测站点中选择上风向非城区站点作为背景点，将该站点的臭氧浓度作为区域背景。Nielsen-Gammon et al (2005) 基于大数据统计分析的理念提出了更为简捷、应用更加广泛的TCEQ方法。该方法对日最大8小时臭氧均值(Daily maximum 8-h average O<sub>3</sub>, DMA8-O<sub>3</sub>)进行分析，考虑到发展成熟的空气质量监测网络在区域各个方面已经形成了良好的覆盖，假设无论风向如何变化，总有一个监测站点处于目标区域的上风向，可以捕捉到输入该地区的区域性气团，而其他站点则或多或少地受到了本地光化学生成的影响，因此可以将所有监测站点的DMA8-O<sub>3</sub>最小值作为区域背景臭氧，DMA8-O<sub>3</sub>最大值作为该区域的最大臭氧浓度，而DMA8-O<sub>3</sub>最大与最小值之差则可以反映本地前体物排放的臭氧生成能力。

TCEQ方法在美国得到了广泛应用，已被成功应用于德克萨斯州和加利福尼亚州等地的臭氧污染研究中(Greenhut, 1986; Rappenglueck et al, 2008; Langford et al, 2009)。在我国，Xue et al (2014a) 分析了2002—2013年香港11个空气质量监测站的监测数据，量化了区域背景臭氧和本地生成臭氧的相对贡献及长期趋势，发现区域背景臭氧约占香港地区臭氧浓度的70%左右；在香港政府的长期控制下，香港本地生成的臭氧在2002—2013年已经呈现显著下降趋势( $-0.25 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ )，但同期区域背景臭氧浓度增加更快( $0.52 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ )，导致香港地区的臭氧浓度保持上升。此外，Xue et al (2014a) 还比较了TCEQ法与背景点测量法（以香港鹤嘴站作为区域背景点（Wang et al, 2009））的分析结果，两种方法表现出了较高的一致性。

总体上，TCEQ法较背景点测量法更进一步，通过利用更多的监测站点大大降低了背景点测量法的不确定性，且同样简单便捷，充分体现了现代空气质量监测网络的科学价值。需要指出，受复杂气象条件和局地环流影响，空气质量监测网络在特定条件下并不一定能够完美捕捉到区域性气团，但基于大量监测数据（如季度、年际或多

年监测资料)的统计分析可以显著降低该不确定性。TCEQ法对于监测站点的数量、区域分布代表性以及监测数据的完整性都有较高的要求。实践表明以下几种情况也可能导致TCEQ分析结果出现偏差:①目标区域排放的臭氧前体物经大尺度气象条件影响再次回到该区域;②目标区域的部分地区受到局地环流(如海陆风或山谷风等)的影响(Berlin et al, 2013)。

### 1.3 主成分分析法

主成分分析法(Principal component analysis, PCA)也是一种基于空气质量监测网络(或多个监测站点)数据分析的区域背景臭氧评估方法。PCA是一种常见的多元统计分析方法,其在损失很少信息的前提下将多个指标转化为少数互不相关的综合因子,从而达到“降维”的目的(Vaidya et al, 2000),被广泛应用于气象学和空气污染来源解析研究中(Buhr et al, 1992; Sindosi et al, 2003; Guo et al, 2004; 安俊琳等, 2010)。运用PCA估算区域背景臭氧浓度,其核心思想在于假设研究区域中的任一站点都受到了区域性输入气团的影响,因此可以将区域背景臭氧作为一个因子提取出来。对多个站点的臭氧监测数据进行主成分分析,即可把代表区域背景臭氧的因子提取出来(实践证明“区域背景”通常是最主要的因子),其后可以根据因子载荷和因子得分等计算获得区域背景臭氧浓度,具体计算方法详见Langford et al (2009)。主成分分析法已被多次用于美国的臭氧污染研究中。Nielsen-Gammon et al (2005)率先利用PCA解析地面风矢量判断主导风向,并结合空气质量监测数据分析了德克萨斯地区的背景臭氧浓度变化;Suciu et al (2017)用主成分分析法分析了德克萨斯州近20 a的区域背景臭氧和氮氧化物的变化趋势;Langford et al (2009)利用主成分分析法研究了休斯顿地区的区域背景臭氧变化情况。在我国,目前尚无采用主成分分析法评估区域背景臭氧的相关研究发表。

如上所述,主成分分析法同样需要空气质量监测网络(或多个监测站点)的大量监测数据,作为一种典型的统计学分析方法,主成分分析法对样本量有较高要求,理论上站点数量和数据完整性越高越好,根据多元统计分析对数据量的要求,建议在实际运用中站点数量不要少于10个。此外,站点的区域分布也应尽量广泛,以在一定程度上排除复杂气象条件和局地环流的干扰。主成分分析法

的监测站点分析运算略显复杂,且受到PCA统计分析自身不确定性的影响。Langford et al (2009)对TCEQ和PCA进行了对比,发现通过两种方法获得的区域背景臭氧浓度总体上表现出高度的一致性,而PCA得到的浓度略高于TCEQ。

表1总结了背景点测量法、TCEQ和PCA法的优缺点和适用条件。总体上,三种方法都是行之有效的区域背景臭氧评估方法,各具特点。鉴于当前各地的空气质量监测网络正日趋完善,TCEQ和PCA方法将具有更为广阔的应用前景。本文分析了2012—2016年香港空气质量监测网络(12个一般站点)的监测数据,分别利用TCEQ和PCA对每日最大8小时总氧化剂( $O_x = O_3 + NO_2$ ;去除NO滴定效应对 $O_3$ 的影响)浓度进行分析,评估了两种方法所获得的区域背景臭氧浓度,结果如图1所示。2012—2016年,由外界输入的区域背景臭氧约占到香港臭氧浓度的17%—97%(平均达 $75\% \pm 12\%$ ) ;两种方法估算的区域背景臭氧浓度表现出很好的一致性,相关系数为0.91,RMA(Reduced major axis)斜率为0.90,PCA分析结果略高于TCEQ,与Langford et al (2009)的研究结果一致。

## 2 臭氧光化学生成机制诊断方法

对流层臭氧的化学生成机制非常复杂,与前体物 $NO_x$ 和VOCs的关系呈非线性,成为制约臭氧污染防治的最大挑战。随着臭氧前体物浓度及比例的变化,对流层大气光化学进程对臭氧的作用也存在明显差异。如图2所示,在极为清洁的偏远地区,大气中NO含量很低(通常小于几十 $pL \cdot L^{-1}$ ), $HO_x$ 自由基会与臭氧发生反应,大气化学反应可以消耗臭氧。在绝大多数地区,NO含量通常高于几十 $pL \cdot L^{-1}$ , $HO_x$ 自由基会与NO反应而促进臭氧生成,大气光化学反应过程表现为臭氧的净生成,但随着 $NO_x/VOCs$ 比例的变化,臭氧生成的控制机制却存在显著差异,由低到高依次为“ $NO_x$ 控制”、“ $NO_x$ 和VOCs共同控制”和“VOCs控制”。若 $NO_x$ 浓度过高,多余的NO则会与臭氧发生反应,即所谓的“NO滴定效应”,此时控制 $NO_x$ 排放反而会导致局地臭氧浓度的升高。查明臭氧的光化学生成机制是制定合理的臭氧前体物减排策略的科学基础。当前常用的诊断方法分为光化学指示剂法和基于观测的模型模拟两大类,下文依次进行介绍。

表 1 基于观测的区域背景臭氧定量方法对比

Tab.1 Comparison of the observation-based methods to quantify regional background ozone

方法 Methods	长处 Advantages	不足 Shortcomings	适用条件 Application conditions
背景点测量法 Observations at regional background sites	最为直接简便 Most convenient 运行成本较低 Low cost 无需复杂的数据运算 No complicated calculation	易受气象条件变化干扰 Easily influenced by meteorological conditions 不确定性较大 More uncertainty	无完善的区域空气质量监测网络 No mature observation network
TCEQ 方法 TCEQ Method	较为简单便捷 Convenient 结果较为可靠 Reliable results	受局地气象条件影响 Influenced by local meteorological conditions 对监测站点的数量、区域分布代表性、监测数据的完整性有较高要求 High requirements for distributions of observation sites and data	适用于发展成熟的空气质量监测网络，且有长期监测数据 Mature observation network and long-term observation data
主成分分析法 PCA	一定程度上可排除复杂气象条件和局地环流的干扰 Avoid influence of complicated weather and local circulation in some degree	分析运算略复杂 Complicated analysis and calculation 统计方法的不确定性 Uncertainty of the method itself	适用于发展成熟的空气质量监测网络，且有长期监测数据 Mature observation network and long-term observation data

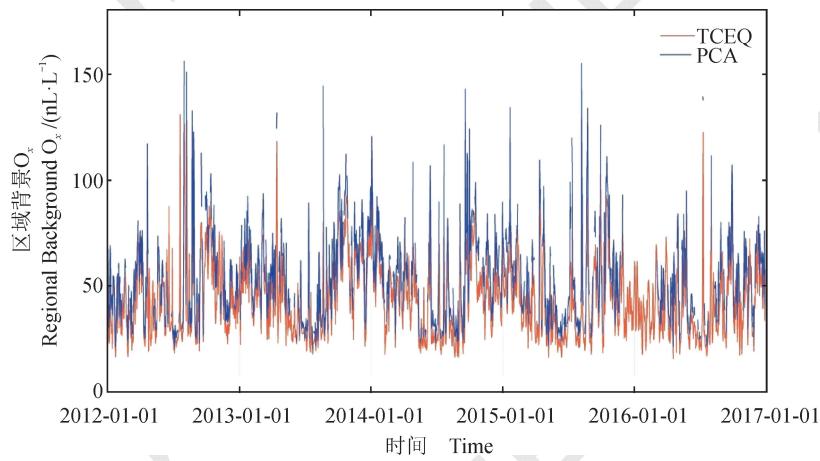


图 1 2012—2016 年香港地区区域背景臭氧浓度：TCEQ 与 PCA 方法对比

Fig.1 Comparison of regional background ozone determined from TCEQ method (red line) and PCA method (blue line) over Hong Kong during 2012—2016

## 2.1 光化学指示剂法

光化学指示剂法是基于已有的光化学理论，将光化学反应中某些特定的产物或中间体的比值与臭氧生成敏感性相关联，从而通过对这些产物或中间体开展外场观测来判断臭氧生成机制的方法。本文重点介绍三种常用的光化学指示剂。

### 2.1.1 臭氧生成效率

根据大气光化学理论，氮氧化物在大气中既可以通过“链循环反应”（即“NO<sub>x</sub>循环”）生成臭氧，又可以和自由基等发生“链终止反应”生成 HNO<sub>3</sub>、PANs 等更高氧化态的氮氧化物（即 NO<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub> 和 NO<sub>y</sub> 之和为总氮氧化物 NO<sub>y</sub>）。臭

氧生成效率 (Ozone production efficiency; OPE=  $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{NO}_x$ ) 定义为每生成一个  $\text{NO}_x$  分子所生成的  $\text{O}_3$  分子数 (Liu et al, 1987), 其可被形象地理解为每个  $\text{NO}_x$  分子在发生“链终止反应”退出“ $\text{NO}_x$  循环”之前所经历的“ $\text{NO}_x$  循环”次数。在 VOCs 控制区,  $\text{NO}_x/\text{VOCs}$  比例较高,  $\text{RO}_x$  自由基浓度 (主要由 VOCs 决定) 较低,  $\text{NO}_2$  分子发生“链终止反应”生成  $\text{NO}_x$  之前经历的“ $\text{NO}_x$  循环”次数较少, OPE 相对较低; 而在  $\text{NO}_x$  控制区,  $\text{NO}_x$  浓度成为限制性因子,  $\text{NO}_2$  分子所经历的循环次数相对较多, 因而 OPE 数值较高。在实际应用中, OPE 可以通过对  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  观测数据

做相关性分析获得, 其斜率即为 OPE 值。一般来说, 可以通过 OPE 数值的大小来判断臭氧生成的敏感性: 如 OPE<4, 臭氧生成通常处于“VOCs 控制区”; OPE>6, 臭氧生成通常处于“ $\text{NO}_x$  控制区”; 4≤OPE≤6 则对应于“共同控制区” (Trainer et al, 1993)。除  $\text{O}_3$  外, 考虑到污染地区 NO 滴定效应对  $\text{O}_3$  浓度的影响, 部分学者使用  $\text{O}_x$  ( $\text{O}_x=\text{O}_3+\text{NO}_2$ ) (Xue et al, 2014a; 奇奕轩等, 2017) 或者“ $\text{O}_x+\text{NO}_x$ ”代替  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_x$  进行 OPE 分析 (Chou et al, 2009; 徐晓斌等, 2009) 其原理与上述方法一致 (所计算的 OPE 数值略有不同)。

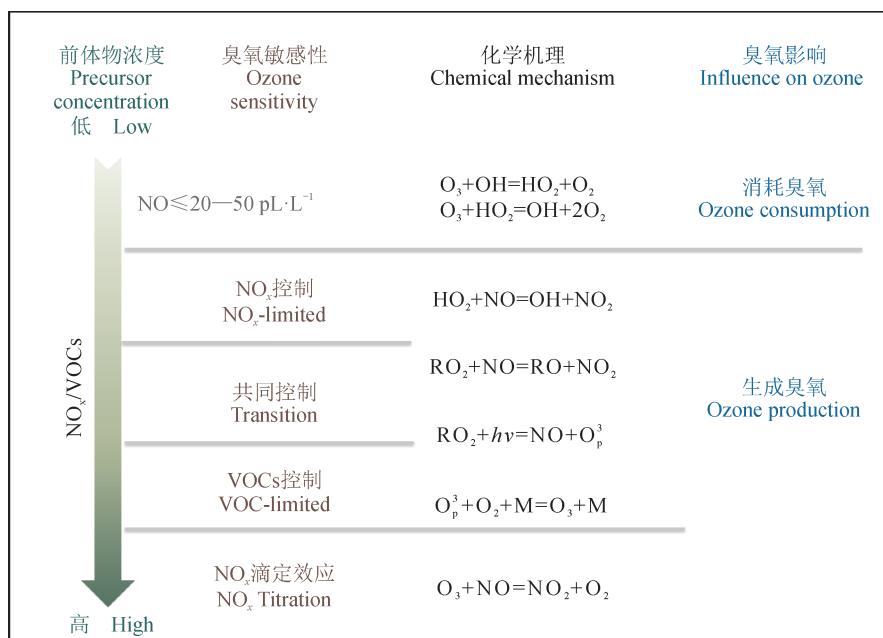


图 2 对流层臭氧与其前体物的非线性关系  
Fig.2 Non-linear relationship between tropospheric ozone and its precursors, i.e.,  $\text{NO}_x$  and VOCs

臭氧生成效率是迄今最常用的一种光化学指示剂, 在国内外研究中得到了广泛应用。Wang et al (2017) 已经对 OPE 方法在我国的应用情况进行了较为系统的总结, 本文不再赘述。由于  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  的测量较为简单, OPE 的指示结果也很准确, 使得 OPE 方法在诊断臭氧生成机制方面具有得天独厚的优势。当前的空气质量监测网络均配备有  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  的在线监测, 增加一台  $\text{NO}_y$  测量仪即可实现 OPE 的实时分析, 进而可以评估臭氧与前体物的非线性关系, 因此, OPE 方法预期将有十分广阔的应用前景。应当指出的是, OPE 方法在实

际应用中也存在一定的不确定性。首先上述反映臭氧生成机制的 OPE 阈值可能因地而异, 简单套用上述临界值可能会存在误差。其次, 在实际运用中, 研究者通常采用某一特定时间段 (如下午光化学反应最强烈时段) 的  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  数据进行分析, 也可能造成一定的不确定性。最后需指出的是, 目前部分商用的  $\text{NO}_x$  监测仪器 (如钼炉催化转化  $\text{NO}_2$  为  $\text{NO}$  的方法) 在测量  $\text{NO}_2$  时可能受到  $\text{NO}_x$  组分的干扰, 存在一定的测量误差, 因此要运用 OPE 诊断臭氧生成机制, 必须采用高准确度的  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_y$  分析仪 (Xu et al, 2013)。

### 2.1.2 过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 与氮氧化物 ( $HNO_3$ 或 $NO_2$ ) 比值

$H_2O_2/NO_2$  (或  $H_2O_2/HNO_3$ ) 作为一种光化学指示剂是由 Sillman 在 1995 年提出的, 其光化学理论依据在于不同化学环境条件下的自由基去除机制不同, 从而导致过氧化物 ( $H_2O_2$  和  $ROOH$ ) 与  $NO_2$  生成速率之间存在差异 (Sillman, 1995)。如图 3 所示, 在低  $NO_x/VOCs$  环境条件下 (此时臭氧生成通常受  $NO_x$  控制), 大气  $RO_x$  自由基主要通过自由基之间的反应 (如  $HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$ ;  $HO_2+RO_2=ROOH+O_2$ ) 去除, 主要生成  $H_2O_2$  和

有机过氧化物,  $H_2O_2/NO_x$  (或  $H_2O_2/HNO_3$ ) 比值相对较高; 而在高  $NO_x/VOCs$  条件下 (此时臭氧生成通常受 VOCs 控制), 自由基主要通过与  $NO_x$  反应而去除 (如  $OH+NO_2=HNO_3$ ;  $RO_2+NO=RONO_2$  等), 主要生成  $HNO_3$  和有机硝酸酯等  $NO_x$  组分, 因而  $H_2O_2/NO_x$  (或  $H_2O_2/HNO_3$ ) 比值相对较低。基于此, 对  $H_2O_2$  和  $NO_2$  (或  $HNO_3$ ) 开展同步在线监测并做相关性分析, 其斜率 ( $\Delta H_2O_2/\Delta HNO_3$  或  $\Delta H_2O_2/\Delta NO_2$ ) 大小即可用于诊断臭氧的光化学生成机制。

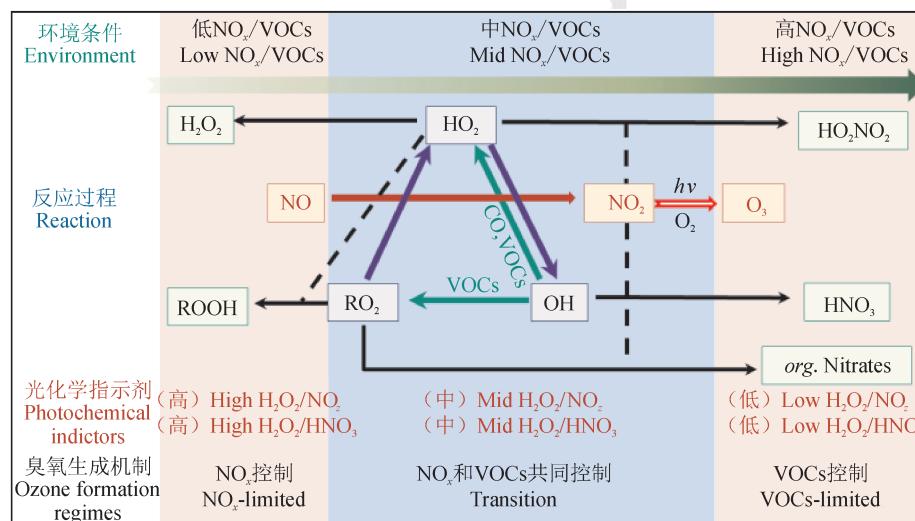


图 3 光化学指示剂  $H_2O_2/NO_x$  (或  $H_2O_2/HNO_3$ ) 与臭氧生成机制

Fig.3 Schematic diagram for the use of  $H_2O_2/NO_x$  or  $H_2O_2/HNO_3$  as indicators of ozone formation regimes

$H_2O_2/NO_x$  和  $H_2O_2/HNO_3$  等比值无论在原理还是技术方面都与臭氧生成效率非常类似, 诊断结果的准确性也较高, 是一种有效的光化学指示剂。与 OPE 方法类似,  $H_2O_2/NO_x$  和  $H_2O_2/HNO_3$  作为指示剂也存在一定的不确定性, 主要包括:

(1) 临界值因时因地而异, 简单套用会带来一定的误差; (2) 实际计算中, 所分析的数据如果由多个不同来源的气团混合构成, 会造成一定的不确定性。但与臭氧生成效率方法相比,  $H_2O_2$  (和  $HNO_3$ ) 的测量通常较  $O_3$  更为复杂, 从而在一定程度上制约了该方法的应用。Peng et al (2006) 利用  $H_2O_2/HNO_3$  作为指示剂研究了高雄、屏东和潮州的臭氧生成机制, 发现高雄和屏东的臭氧光化学生成总体为  $VOCs$  控制, 而潮州的臭氧生成在冬季受  $VOCs$  控制, 春季则为  $NO_x$  控制; Xie et al

(2014) 基于模式模拟的  $H_2O_2/NO_x$  和  $H_2O_2/HNO_3$  比值进行推断, 认为中国东部、南部地区的市区和工业区的臭氧生成主要处于  $VOCs$  控制区, 而西部和北部的臭氧生成多处于  $NO_x$  控制区。Wang et al (2017) 基于香港东涌站的强化观测数据, 对臭氧生成效率和  $H_2O_2/NO_x$  两种指示剂进行了对比, 发现二者得出的结论高度一致。

### 2.1.3 基于卫星遥感的 $HCHO/NO_2$ 比值

近年来, 卫星遥感技术取得了较快发展, 使得基于卫星遥感产品来诊断对流层臭氧的生成机制成为可能。当前, 与臭氧前体物相关的卫星遥感产品主要包括  $NO_2$ 、甲醛 ( $HCHO$ ) 和乙二醛 ( $CHOCHO$ ) (Burrows et al, 1999)。尽管卫星遥感无法直接反演大气中的  $VOCs$  成分, 但  $HCHO$  (和  $CHOCHO$ ) 不仅本身是一种重要的

VOC组分, 而且同时也是其他 VOCs 的重要氧化产物, 因而可以在一定程度上反映大气中 VOCs 的含量; 而对流层 NO<sub>x</sub> 柱浓度则可以反映大气 NO<sub>x</sub> 的含量。因此, 基于卫星遥感的 HCHO/NO<sub>2</sub> (或 CHOCHO/NO<sub>2</sub>) 柱浓度比值可以反映对流层大气中 VOCs/NO<sub>x</sub> 的比例, 从而用于诊断臭氧的光化学生成机制 (Martin et al, 2004a)。Martin et al (2004b) 将 Sillman (1995) 提出的光化学指示剂方法扩展到基于空间的观测中, 利用 GOME 卫星的 HCHO 和 NO<sub>2</sub> 对流层柱浓度产品, 分析了美国东南及德克萨斯地区的对流层生成机制, 发现基于卫星遥感的诊断方法与上述地基观测的指示剂方法得出的结果一致; Duncan et al (2010) 利用 OMI 卫星数据分析了 2005—2007 年美国对流层臭氧生成机制, 发现由于固定源 NO<sub>x</sub> 排放量的下降, 对流层 NO<sub>2</sub> 柱浓度呈现下降趋势, 而同期高反应活性的异戊二烯排放随温度升高而增加, 导致美国地区的臭氧生成总体为 NO<sub>x</sub> 控制型; Witte et al (2011) 利用 OMI 卫星遥感产品分析了 2008 年奥运会期间北京地区的臭氧生成机制, 发现管控初期的臭氧生成主要受 NO<sub>x</sub> 控制, 而在奥运会期间则主要由 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 共同控制。

与 OPE 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 等方法主要基于单个地面站点的观测资料进行分析相比, 基于卫星遥感的指示剂方法最大的优点在于卫星产品具有极高的区域覆盖面和较好的时间连续性, 可以给出区域甚至全球的每日的分析结果。此外, OPE 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 等指示剂通常基于地基测站只能提供近地层的大气光化学信息, 而基于卫星遥感的指示剂却可以反映对流层整层的臭氧化学生成机制。然而与地基观测相比, 卫星遥感数据的精度通常较低, 不确定性较大, 是卫星遥感产品指示剂方法的最大限制性因素, 因此该方法在实际应用中通常与数值模式研究结合进行 (Martin et al, 2004b)。当前, 卫星遥感技术发展很快, 监测数据的精度不断提高, 可以预期基于卫星遥感的臭氧生成机制诊断技术未来将有十分广阔的发展空间。

## 2.2 基于观测的模型 (Observation-Based Model)

基于观测的模型 (OBM) 是美国乔治亚理工学院 Cardelino 和 Chameides 在 1995 年开发的一个盒子模型, 它是根据 Carter 和 Atkinson 提出的相对增量反应活性 (Relative incremental reactivity, RIR) 的概念发展起来的 (Cardelino

and Chameides, 1995)。OBM 将碳氢化合物、NO、CO、O<sub>3</sub> 和气象条件的观测数据输入到盒子模型中, 假设污染物充分混合, 模拟大气光化学反应过程, 然后通过降低特定前体物的浓度 (模拟污染源的削减) 来计算不同臭氧前体物的相对增量反应活性, 据此可以判断臭氧生成对 NO<sub>x</sub> 以及不同种类 VOCs 的敏感性 (唐孝炎等, 2006)。相对增量反应活性 RIR 是 OBM 的核心概念, 它被定义为每削减单位浓度的臭氧前体物所导致的臭氧生成量 (或生成速率) 的变化。RIR 的值为正值, 表明削减该前体物排放可以减少臭氧生成, 且 RIR 的数值越大, 表明臭氧生成对该前体物越敏感; 如 RIR 的值为负值, 则说明减少该前体物会导致臭氧生成增加 (如 NO 滴定效应)。

OBM 与上述光化学指示剂方法的不同之处主要体现在以下几个方面: (1) 光化学指示剂是基于大气光化学反应的产物来反推臭氧光化学生成过程, 属于典型的“过去时”方法 (Past time frame), 一般用于诊断老化气团的臭氧生成机制, 而 OBM 不仅可以模拟臭氧的生成量还可以实时计算臭氧的生成速率, 是一种“现在时”方法 (Present time frame), 可以用于诊断臭氧的原位 (*In-situ*) 生成机制; (2) 光化学指示剂一般只能笼统地判定为“NO<sub>x</sub> 控制”或“VOCs 控制”, 而 OBM 除此以外还可进一步诊断臭氧生成对具体 VOCs 种类 (或物种) 的敏感性, 从而有助于更好地查清臭氧污染的主要来源, 这是 OBM 的最大优势;

(3) OBM 对观测数据的要求更高, 需要输入详细的 VOC 组分及其他相关参数, 且需要较高的专业知识和数值模拟能力, 因而操作相对复杂, 成本较高。此外, 与基于排放的数值模式相比, OBM 避免了由于排放清单不确定性所导致的误差, 从而更加客观地反映实际大气的污染状况 (Kleinman, 2000)。由于以上优点, OBM 在国内外得到了广泛应用, 本文在此仅举几例, 不再详尽。Xue et al (2014b) 利用 OBM 研究了北京、上海、广州和兰州的臭氧光化学生成机制, 发现不同城市的臭氧生成机制存在较大差异, 其中上海和广州为 VOCs 控制型, 北京郊区 (昌平) 为 NO<sub>x</sub> 控制型, 而兰州则为 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 共同控制型; 进一步分析发现, 广州最敏感的臭氧前体物是芳香烃, 兰州为烯烃, 上海则是芳香烃和烯烃。Wang et al (2016) 对 2014 年河北望都观测的数据进行了 OBM 分析, 发现烯烃是造成当地光化学污染的最主要前体物。

表2 汇总了上述几种臭氧生成机制诊断方法的优缺点及适用条件。上述方法均具有较高的准确度和可行性，且各具特点，可以满足不同观测实验条件下评估臭氧生成机制的需求。其中，OPE操作最为简便，而且当前我国的空气质量监测网络已经具备了一定的观测基础和能力；OBM提供的信息最为全面，有助于进一步查清臭氧污染的

关键前体物及其主要来源，更好地支撑污染控制决策；基于卫星遥感的光化学指示剂具有最佳的区域覆盖面（包括水平和垂直），在未来遥感技术不断进步的前提下可以更好地服务于区域臭氧污染防治。综上，这些分析方法与正在不断提升的大气污染监测能力相结合，将为我国未来中长期的臭氧污染防治工作提供技术支持。

表2 臭氧光化学生成机制诊断方法对比

Tab.2 Comparison of the observation-based methods to diagnose the ozone formation regimes

方法 Methods	长处 Advantages	不足 Shortcomings	适用条件 Application conditions
臭氧生成效率 OPE	测量简单方便 Convenient 结果可靠 Reliable results 现有空气质量监测网络已具备一定监测基础 Mature networks already	无法诊断臭氧对具体 VOCs 组分的敏感性 Cannot diagnose ozone production sensitivity to specific VOCs	同时具备 O <sub>3</sub> 、NO <sub>x</sub> 和 NO <sub>y</sub> 监测能力 Observation data of O <sub>3</sub> 、NO <sub>x</sub> and NO <sub>y</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	结果可靠 Reliable results	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和 HNO <sub>3</sub> 测量相对复杂 Measurement of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and HNO <sub>3</sub> is difficult 无法诊断臭氧对具体 VOCs 组分的敏感性 Cannot diagnose ozone production sensitivity to specific VOCs	同时具备 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、HNO <sub>3</sub> （或 NO <sub>x</sub> 和 NO <sub>y</sub> ）的监测能力 Observation data of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、HNO <sub>3</sub> (or NO <sub>x</sub> and NO <sub>y</sub> )
基于卫星遥感的 HCHO/NO <sub>2</sub> 比值 Satellite retrieved HCHO/NO <sub>2</sub> ratio	区域覆盖面广 Wide spatial coverage 时间连续性好 High continuous time resolution 可以反映对流层整层的臭氧生成机制 Can reflect ozone production regime of the whole troposphere	受制于卫星反演产品精度，不确定性较大 Subject to the resolution of satellite product 无法诊断臭氧对具体 VOCs 组分的敏感性 Cannot diagnose ozone production sensitivity to specific VOCs	具备发展成熟的卫星遥感产品； Have mature satellite products 区域臭氧生成机制的快速诊断； Quick diagnose of ozone production regime
基于观测的模型 OBM	可以诊断臭氧生成对具体 VOCs 组分的敏感性 Can provide detailed information on the sensitivity of ozone production to the specific VOCs 可以实时诊断臭氧原位生成的敏感性 Can diagnose <i>in-situ</i> ozone production sensitivity 避免排放清单不确定性的影响 Avoid the uncertainty of emission inventory 结果可靠 Reliable results	对观测数据的要求较高，需要输入详细的 VOC 组分及相关参数 High requirements of observation data, detailed VOC species and index are needed 需要较高的专业知识和数值模拟能力 Good ability of numerical simulation and professional knowledge 运行复杂，成本较高 Sophisticated and high cost	具备 O <sub>3</sub> 、NO <sub>x</sub> 和 VOCs 等参数的在线监测能力，且具有较高专业知识和数值模拟能力； Online observation of O <sub>3</sub> 、NO <sub>x</sub> and VOCs and good ability of numerical simulation and professional knowledge 臭氧生成机制的全面诊断分析 Comprehensive analysis of ozone production regime

需要指出的是, 本文仅介绍了几种比较常用的、可操作性强的基于观测的臭氧生成机制诊断方法。除此以外, 还有一些其他的分析方法, 如约束化学稳态计算 (Constrained steady state)、光稳态计算 (Photostationary state) 和自由基收支平衡法 (Radical budget method) 等 (Kleinman, 2000)。这些方法的大气光化学原理与上述方法基本类似, 但操作相对复杂, 通常需要较深的大气化学专业知识, 本文未作介绍。

### 3 结论与建议

本文调研了当前国内外研究中常用的基于外场观测的臭氧污染成因分析方法, 针对臭氧污染研究的两大关键科学问题, 从“区域背景臭氧定量评估方法”和“臭氧光化学生成机制诊断方法”两个方面进行了总结。当前, 臭氧污染问题已经在我国主要城市群集中显现并呈加重趋势, 成为今后中长期我国空气质量管理的重大挑战。与此同时, 我国空气质量监测网络也日臻完善, 基于大量监测数据的深入分析查明臭氧污染成因, 将在未来我国臭氧污染防治工作中发挥关键作用, 希望本文总结的研究方法对此能有所助益。基于本文的分析, 对空气质量监测数据的挖掘分析和臭氧污染防治工作提出几项具体建议如下:

(1) 结合我国环境空气质量监测网络的监测数据, 可以利用TCEQ或主成分分析等方法量化不同区域以及主要城市的区域背景臭氧和本地生成臭氧浓度的相对贡献, 评估其历史及实时变化, 进而制定区域臭氧污染联防联治的科学策略。

(2) 鉴于我国环境空气质量监测网络已经普遍具备O<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>的监测能力, 建议增加NO<sub>y</sub>的在线监测能力, 以广泛开展臭氧生成效率分析, 实时掌握我国主要城市及区域的臭氧生成机制, 为制定臭氧前体物的减排策略提供科学依据。

(3) OBM对于查清臭氧生成机制及其来源具有重要的科学价值, 建议开展针对臭氧前体物(特别是VOCs)的区域在线监测, 结合OBM模型可以实时解析臭氧的光化学生成机制、关键前体物及其来源。

(4) 进一步发展针对大气污染物的卫星遥感监测能力, 利用基于卫星遥感的光化学指示剂可以提供具有更高时空分辨率的臭氧生成机制信息, 为臭氧污染防治提供更多数据支持。

**致谢:** 本文下载分析了香港环保署发布的2012—2016年空气质量监测数据, 在此表示感谢!

### 参考文献

- 安俊琳, 王跃思, 朱彬. 2010. 主成分和回归分析方法在大气臭氧预报的应用——以北京夏季为例 [J]. 环境科学学报, 30: 1286—1294. [An J L, Wang Y S, Zhu B. 2010. Principal component and multiple regression analysis predicting ozone concentrations: Case study in summer in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30: 1286—1294.]
- 奇奕轩, 胡君, 张鹤丰, 等. 2017. 北京市郊区夏季臭氧重污染特征及生成效率 [J]. 环境科学研究, 30: 663—671. [Qi Y X, Hu J, Zhang H F, et al. 2017. Pollution characteristics and production efficiency of ozone in summertime at rural site in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 30: 663—671.]
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 2006. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社: 236—238. [Tang X Y, Zhang Y H, Shao M, et al. 2006. *Atmospheric environmental chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press: 236—238.]
- 徐晓斌, 葛宝珠, 林伟立. 2009. 臭氧生成效率(OPE)相关研究进展 [J]. 地球科学进展, 24: 845—853. [Xu X B, Ge B Z, Lin W L. 2009. Progresses in the research of ozone production efficiency (OPE) [J]. *Advance in Earth Sciences*, 24: 845—853.]
- 张远航, 邵可声, 唐孝炎. 1998. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 34: 392—400. [Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y. 1998. The Study of urban photochemical smog pollution in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 34: 392—400.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2017. 2016中国环境状况公报 [R/OL]. (2017-06-05) [2017-09-20]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201706/W020170605812243090317.pdf>. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2017. Report on the state of the environment in China [R/OL]. (2017-06-05)[2017-09-20]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201706/W020170605812243090317.pdf. \]](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201706/W020170605812243090317.pdf)
- Berlin S R, Langford A O, Estes M, et al. 2013. Magnitude, decadal changes, and impact of regional background ozone transported into the Greater Houston, Texas, Area [J]. *Environmental Science & Technology*, 47: 13985—13992.

- Buhr M P, Trainer M, Parrish D D, et al. 1992. Assessment of pollutant emission inventories by principal component analysis of ambient air measurements [J]. *Geophysical Research Letters*, 19: 1009–1012.
- Burrows J P, Weber M, Buchwitz M, et al. 1999. The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56: 151–175.
- Cardelino C A, Chameides W L. 1995. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45: 161–180.
- Chou C C K, Tsai C Y, Shui C J, et al. 2009. Measurement of NO<sub>x</sub> during campaign of air quality research in Beijing 2006 (CAREBeijing-2006): Implications for the ozone production efficiency of NO<sub>x</sub> [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114: 328–334.
- Crutzen P J. 1973. Gas-phase nitrogen and methane chemistry in the atmosphere [M]. Dordrecht: Springer.
- Duncan B N, Yoshida Y, Olson J R, et al. 2010. Application of OMI observations to a space-based indicator of NO<sub>x</sub> and VOC controls on surface ozone formation [J]. *Atmospheric Environment*, 44: 2213–2223.
- Greenhut G K. 1986. Transport of ozone between boundary-layer and cloud layer by cumulus clouds [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 91: 8613–8622.
- Guo H, Wang T, Louie P K K. 2004. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. *Environmental Pollution*, 129: 489–498.
- Haagensmit A J. 1952. Chemistry and physiology of Los-Angeles smog [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44: 1342–1346.
- Hidy G M. 2000. Ozone process insights from field experiments Part I : Overview [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 2001–2022.
- IPCC. 2013. Climate Change 2013: The Assessment Reports of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge: Cambridge University Press.
- Kemball-Cook S, Parrish D, Ryerson T, et al. 2009. Contributions of regional transport and local sources to ozone exceedances in Houston and Dallas: Comparison of results from a photochemical grid model to aircraft and surface measurements [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114. DOI: 10.1029/2008JD010248.
- Kleinman L I. 2000. Ozone process insights from field experiments - part II: Observation-based analysis for ozone production [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 2023–2033.
- Langford A O, Senff C J, Banta R M, et al. 2009. Regional and local background ozone in Houston during Texas air quality study 2006 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114. DOI: 10.1029/2008JD011687.
- Liu S C, Trainer M, Fehnsefeld F C, et al. 1987. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 92: 4191–4207.
- Martin R V, Fiore A M, Van Donkelaar A. 2004a. Space-based diagnosis of surface ozone sensitivity to anthropogenic emissions [J]. *Geophysical Research Letters*, 31. DOI: 10.1029/2004GL019416.
- Martin R V, Parrish D D, Ryerson T B, et al. 2004b. Evaluation of GOME satellite measurements of tropospheric NO<sub>2</sub> and HCHO using regional data from aircraft campaigns in the southeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109. DOI: 10.1029/2004JD004869.
- National Research Council. 1991. Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution [M]. Washington DC: National Academy Press.
- Nielson-Gammon J, Tobin J, Mcneel A, et al. 2005. A conceptual model for eight-hour ozone exceedances in Houston, Texas Part I : background ozone levels in Eastern Texas [M]. College Station: Texas A&M University.
- Parrish D D, Allen D T, Bates T S, et al. 2009. Overview of the second Texas air quality study (TexAQS II) and the Gulf of Mexico atmospheric composition and climate study (GoMACCS) [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114. DOI: 10.1029/2009JD011842.
- Peng Y P, Chen K S, Lai C H, et al. 2006. Concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> and O-3-VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity in ambient air in southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 6741–6751.
- Rappenglueck B, Perna R, Zhong S, et al. 2008. An analysis

- of the vertical structure of the atmosphere and the upper-level meteorology and their impact on surface ozone levels in Houston, Texas [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113. DOI: 10.1029/2007JD009745.
- Senff C J, Alvarez II R J, Hardesty M, et al. 2010. Airborne lidar measurements of ozone flux downwind of Houston and Dallas [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115. DOI: 10.1029/2009JD013689.
- Shao M, Tang X, Zhang Y, et al. 2006. City clusters in China: air and surface water pollution [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 4: 353–361.
- Sillman S. 1995. The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub> as indicators for ozone-nox-hydrocarbon sensitivity in urban locations [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100: 14175–14188.
- Sillman S. 1999. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric Environment*, 33: 1821–1845.
- Sindosi O A, Katsoulis B D, Bartzokas A. 2003. An objective definition of air mass types affecting Athens, Greece; The corresponding atmospheric pressure patterns and air pollution levels [J]. *Environmental Technology*, 24: 947–962.
- Suci L G, Griffin R J, Masiello C A. 2017. Regional background O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> in the Houston-Galveston-Brazoria (TX) region: a decadal-scale perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17: 6565–6581.
- Sun L, Xue L, Wang T, et al. 2016. Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16: 10637–10650.
- Trainer M, Parrish D D, Buhr M P, et al. 1993. Correlation of ozone with NO<sub>y</sub> in photochemically aged air [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 98: 2917–2925.
- Vaidya O C, Howell G D, Leger D A. 2000. Evaluation of the distribution of mercury in lakes in Nova Scotia and Newfoundland (Canada) [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 117: 353–369.
- Wang T, Nie W, Gao J, et al. 2010. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 7603–7615.
- Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. 2009. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994–2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 6217–6227.
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, et al. 2017. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 575: 1582–1596.
- Wang Y, Chen Z, Wu Q, et al. 2016. Observation of atmospheric peroxides during Wangdu Campaign 2014 at a rural site in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16: 10985–11000.
- Witte J C, Duncan B N, Douglass A R, et al. 2011. The unique OMI HCHO/NO<sub>2</sub> feature during the 2008 Beijing Olympics: Implications for ozone production sensitivity [J]. *Atmospheric Environment*, 45: 3103–3111.
- Xie M, Zhu K, Wang T, et al. 2014. Application of photochemical indicators to evaluate ozone nonlinear chemistry and pollution control countermeasure in China [J]. *Atmospheric Environment*, 99: 466–473.
- Xu X, Lin W, Wang T, et al. 2008. Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991–2006: enhanced variability [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 2595–2607.
- Xu Z, Wang T, Xue L K, et al. 2013. Evaluating the uncertainties of thermal catalytic conversion in measuring atmospheric nitrogen dioxide at four differently polluted sites in China [J]. *Atmospheric Environment*, 76: 221–226.
- Xue L, Wang T, Louie P K K, et al. 2014a. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: a case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 48: 10769–10775.
- Xue L K, Wang T, Gao J, et al. 2014b. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 13175–13188.
- Zhang L, Jacob D J, Downey N V, et al. 2011. Improved estimate of the policy-relevant background ozone in the United States using the GEOS-Chem global model with 1/2 degrees x 2/3 degrees horizontal resolution over North America [J]. *Atmospheric Environment*, 45: 6769–6776.