

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024102601 CSTR:32061.14.hjhx.2024102601

王名斌, 李宇笑, 尤子昇, 等. 清洁空气区域海口冬季 O₃ 和 PM_{2.5} 协同污染成因分析[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 890-902.

WANG Mingbin, LI Yuxiao, YOU Zisheng, et al. Analysis of the causes of winter O₃ and PM_{2.5} co-pollution in the clean air region[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 890-902.

清洁空气区域海口冬季 O₃ 和 PM_{2.5} 协同污染成因分析*

王名斌^{1,3} 李宇笑^{2,3} 尤子昇^{1,3} 倪远喆⁴ 罗笠^{3,5,6}**

(1. 海南大学环境科学与工程学院, 海口, 570228; 2. 海南大学生态学院, 海口, 570228; 3. 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口, 570228; 4. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100; 5. 海南大学海洋科学与技术协同创新中心, 海口, 570228; 6. 海南大学海洋科学与工程学院, 海口, 570228)

摘要 海口市在全国 168 个重点城市中空气质量常居首位, 为典型的清洁空气区域. 但是, 2023 年 12 月 31 日海口发生了大气复合污染事件, 臭氧 (O₃) 的日最大 8 h 平均浓度值为 196.96 μg·m⁻³, PM_{2.5} 日均浓度为 47.29 μg·m⁻³, 分别超过世界卫生组织制定的污染标准限值. 为探明此次 O₃ 和 PM_{2.5} 协同污染事件的成因, 本研究开展了小时尺度的在线污染物观测和受体模型分析. 结果表明: 污染日降低的风速、增强的太阳辐射以及增高的氮氧化物 (NO_x) 和挥发性有机污染物 (VOCs) 浓度是导致 O₃ 和 PM_{2.5} 浓度同时增加的主要原因. 臭氧生成潜势 (OFP) 分析显示, 含氧挥发性有机污染物 (含氧 VOCs) 是本次污染事件中 O₃ 生成的主要贡献者. EKMA(empirical kinetics modeling approach) 曲线揭示此次 O₃ 污染主要受到氮氧化物 (NO_x) 浓度的控制. 而对于 PM_{2.5} 污染, SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺(SNA) 为其最关键的组分 (占 PM_{2.5} 的 65.8%), 氮氧化率 (NOR) 在污染日出现峰值表示大气氧化程度较高. 本研究结果表明, 改善空气质量需重视对 VOCs 和 NO_x 排放控制.

关键词 冬季污染, O₃, VOCs, PM_{2.5}, 水溶性离子, 海口市.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Analysis of the causes of winter O₃ and PM_{2.5} co-pollution in the clean air region

WANG Mingbin^{1,3} LI Yuxiao^{2,3} YOU Zisheng^{1,3} NI Yuanzhe⁴ LUO Li^{3,5,6}**

(1. School of Environmental Science and Engineering Hainan University, Haikou, 570228, China; 2. School of Ecology, Hainan University, Haikou, 570228, China; 3. State Key Laboratory of Marine Resources Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou, 570228, China; 4. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China; 5. Collaborative Innovation Center of Marine Science and Technology, Hainan University, Haikou, 570228, China; 6. College of Engineering, Hainan University, Haikou, 570228, China)

Abstract Haikou ranks first in air quality among 168 key cities in China and is a typical clean air region. However, on December 31, 2023, a case of PM_{2.5} and O₃ combined pollution event occurred, with the maximum daily 8-hour average concentration of ozone (O₃) reaching 196.96 μg·m⁻³ and the daily average concentration of PM_{2.5} was 47.29 μg·m⁻³, both exceeded the pollution standard limits

2024 年 10 月 26 日收稿 (Received: October 26, 2024).

* 海南省重点研发项目 (ZDYF2022SHFZ095), 国家自然科学基金 (42263001) 和海南大学协同创新中心基金 (XTVC2022HYB06) 资助.

Supported by Hainan Province Science and Technology Special Foundation (ZDYF2022SHFZ0950), the National Natural Science Foundation of China (42263001), and the Collaborative Innovation Center Fund of Hainan University (XTVC2022HYB06).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: l.luo@hainanu.edu.cn

set by the World Health Organization. To investigate the causes of the O₃ and PM_{2.5} co-pollution event, the hour-scale online pollutant observation and receptor model analysis were carried out. The results showed that the decreased wind speed, enhanced solar radiation, and increased concentrations of nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) were the main drivers for the simultaneous increase of O₃ and PM_{2.5} concentrations. The analysis of Ozone Formation Potential (OFP) revealed that oxygenated volatile organic compounds were the main contributors to O₃ production in this pollution case. The EKMA (Empirical Kinetics Modeling Approach) curve results showed that O₃ pollution was mainly controlled by NO_x concentrations. The SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ (SNA) contribute 65.76% PM_{2.5} composition, were the most abundant components. The highest nitrogen oxidation ratio (NOR) occurred during the pollution day, indicating the strong atmospheric oxidation capacity. Our findings suggested that improving air quality requires prioritizing the control of VOCs and NO_x emissions in Haikou.

Keywords winter pollution, O₃, VOCs, PM_{2.5}, water-soluble ions, Haikou City.

对流层中的 O₃ 和细颗粒物(PM_{2.5}, 空气动力学直径小于 2.5 μm 的颗粒物)是重要的二次空气污染物^[1-2]. 其中, 挥发性有机化合物(VOCs)的大量排放会导致氮氧化物(NO_x)与 O₃ 之间的平衡被破坏, 进而增加了 O₃ 的生成^[3], PM_{2.5} 主要通过二氧化硫(SO₂)、NO_x、氨气(NH₃)和 VOCs 的二次反应生成^[4]. 研究表明, 短期暴露于高浓度 O₃ 和 PM_{2.5} 可能会增加呼吸系统和心血管疾病的死亡率, 并对人类健康产生不良影响^[1,5-6].

从 2013 年至 2020 年, 空气质量改善措施实施后, 全国 PM_{2.5} 浓度大幅下降. 然而, 这些措施主要针对 PM_{2.5}, 未充分考虑 O₃ 的控制, 导致 O₃ 污染增加. O₃ 污染逐渐成为我国大多数地区的大气污染问题^[7-9]. 研究发现, 与中高纬度地区相比(30° N 以北), 珠江三角洲地区在冬季易出现 O₃ 和 PM_{2.5} 同时高发的情况, 这可能与该地区冬季较高的温度有关^[7]. PM_{2.5} 和 O₃ 之间的关系复杂, 除了拥有共同的前体物(VOCs 和 NO_x)外, 它们在大气中还会相互作用^[10-11]. 例如, 气溶胶的光解和辐射反馈^[12], 以及 PM_{2.5} 表面的非均相反应(如吸附活性气体 HO₂、O₃ 等)都会影响对流层底层 O₃ 浓度^[10,14]. 大气的氧化能力影响 PM_{2.5} 中二次成分(硝酸盐、非海盐硫酸盐和二次有机气溶胶(SOA)等)的形成^[4]. PM_{2.5} 和 O₃ 会在特定的环境中相互作用, 导致共同污染. 此外, PM_{2.5} 和 O₃ 的浓度不仅相互影响, 还受到天气条件和污染物传输的影响^[13,15]. 高温、适中的湿度、低大气压和低风速促进 O₃ 的形成^[16], 而低温和平静的天气条件有利于 PM_{2.5} 的积累^[17]. 因此, 为了进一步改善空气质量, 需首先了解 PM_{2.5} 和 O₃ 同时污染背后的影响因素.

目前对 PM_{2.5} 和 O₃ 同时污染主要是集中在它们的相关性、地理分布以及气象影响等方面^[7,18-20]. 在共同污染的情况下, 同时对它们的前体物和组成成分(如 VOCs、水溶性离子等)的特性研究相对较少^[21]. 每种 VOCs 对 O₃ 的形成具有不同的贡献, 最大增量反应性(MIR)被用来量化 VOCs 的反应性, 以识别关键 VOCs 对 O₃ 产生的贡献. Wang 等的研究发现上海冬季 O₃ 生成潜势(OFP)的关键物种是烯烃^[22]. Liang 等发现北京市区 O₃ 污染事件中芳烃和烯烃对 OFP 的贡献最大^[23]. 此外, 在不同的大气条件下, O₃ 的形成机制可以分为 VOCs 限制区、NO_x 限制区和混合限制区^[24]. 例如, Chu 等的研究表明, 我国 NO_x 的减排量相对较大, 而 VOCs 的减排量不足, 导致国内一些城市地区(华北平原以及长江三角洲等地区)的 O₃ 形成敏感性从 VOCs 限制机制转向混合限制机制或 NO_x 限制机制^[25].

然而, 多数研究主要关注中高纬度地区夏季 O₃ 污染的成因, 而忽视了冬季 O₃ 污染^[18]. 冬季(尤其是中高纬度地区)太阳辐射较弱、气温较低, 不利于光化学反应, 从而减少了 O₃ 的生成. 另一方面, 这些地区冬季较低的温度有利于 PM_{2.5} 的形成, 而高浓度的 PM_{2.5} 对 O₃ 形成的抑制作用显著. 相较于中高纬度地区, 人们对于冬季低纬度空气洁净地区的研究较少. 了解冬季在清洁区域的 PM_{2.5} 和 O₃ 共同污染问题, 能更好地支持《空气质量持续改善行动方案》在清洁空气地区的实施, 以及帮助该地区制定更加领先的空气质量标准.

海南岛地处热带地区, 年均气温高且空气质量优异, 2023 年海口市在全国 168 个重点城市中空气

质量居于首位(生态环境部公布 2023 年 1—12 月全国环境空气质量状况). 冬季的高气温(平均气温约 20 °C)、强烈太阳辐射及偶尔的天气静止条件, 有利于 O₃ 和 PM_{2.5} 的形成和积累, 可能导致在海口市冬季出现 O₃ 和 PM_{2.5} 浓度双高的现象. 前人研究表明, 海口市的高浓度 O₃ 和 PM_{2.5} 污染主要集中在秋冬季节, 其浓度变化与气象条件密切相关, 如温度、湿度、风速、降水以及气团来源等的影响是导致 O₃ 和 PM_{2.5} 浓度升高的主要原因^[26-28]. 然而, 对特殊污染事件的系统研究仍欠缺. 为了探明造成这种现象背后的因素, 本研究选取了海口市一个典型冬季污染事件作为分析案例. 通过使用在线监测设备对海口市空气中的气体污染物、颗粒物及其水溶性离子和气象因素进行了监测. 分析了 O₃ 和 PM_{2.5} 污染的影响因素, 包括污染事件中的气象因素、前体物特征以及离子浓度, 以响应海南省颁布的污染防控政策(如《海南省“十四五”生态环境保护规划》、《海南省深入打好污染防治攻坚战行动方案》等政策), 并为防控措施的实施提供更多的数据支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样本采集和数据分析

本研究依托位于海口市(110.330°E, 20.062°N)的海南大学大气环境监测移动实验室进行样本采集和数据分析. 仪器的采样位置较高(5 m), 周围无明显排放源, 能有效反映海口市的污染水平. 本研究选取了 2023 年 12 月 30 日至 2024 年 1 月 1 日的样本数据, 采样时间分辨率为 1 h.

如图 1 所示, 其中, O₃、PM_{2.5}、NO_x、NH₃、SO₂、一氧化碳(CO)的数据通过空气质量监测站(49i、5030iQ、17i、43i 和 48i, Thermo Scientific)获得. 为保证数据准确, 对气体污染物分析仪器每周进行空白校准和量程校准, 对颗粒物监测仪器每季度进行流量和隔膜校准. 相关的气象参数(包括太阳辐射、风速、风向、温度和相对湿度)来自康姆德润达的自动换膜采样器(PNS16T)记录的数据.

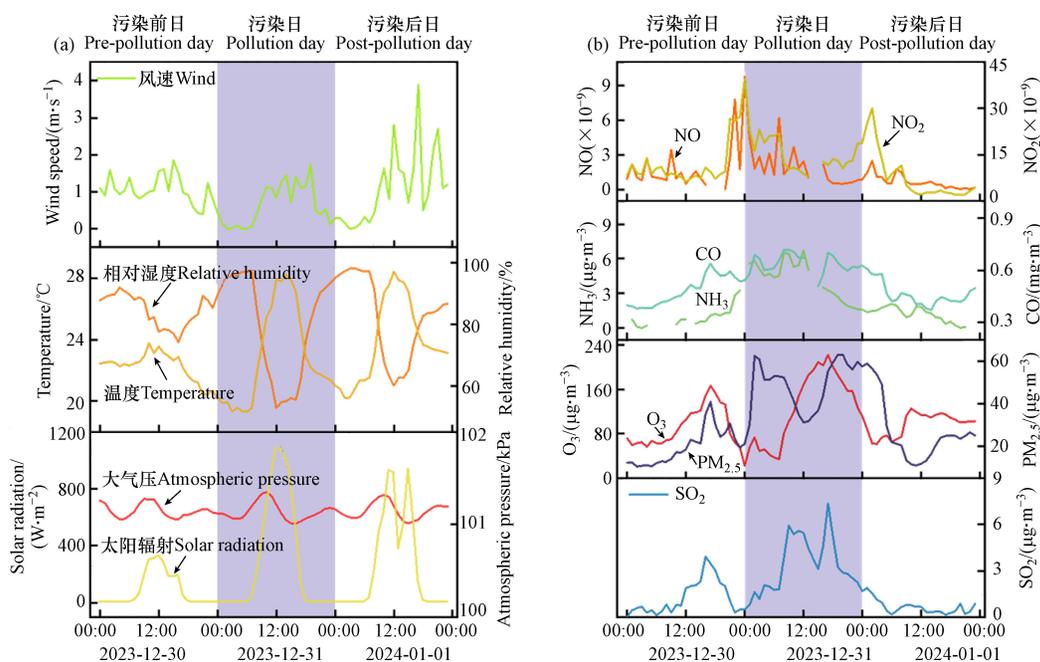


图 1 气象条件 (a) 和 PM_{2.5} 和气体污染物浓度的时间变化 (b)

Fig.1 Temporal changes in meteorological parameters (a) and PM_{2.5} and gaseous pollutant concentrations (b)

VOCs 通过气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(GC-FID/MS, Trace 1600-ISQ 7610, Thermo Scientific)进行 1 h 分辨率在线测量. 使用氢火焰离子化检测器(FID)对分离出的低碳(C₂—C₅) VOCs 进行检测, 同时通过质谱(MSD)检测高碳(C₆—C₁₂) VOCs. 对包括烷烃、烯烃、芳烃、卤代烃、炔烃和含氧 VOCs 等 116 种物质进行分析, 检测限为: C₂—C₅ 碳氢化合物(≤0.02×10⁻⁹); C₆—C₁₂ 碳氢化合物(≤0.01×10⁻⁹); 卤代烃类(≤0.01×10⁻⁹); 含氧(氮)类(≤0.2×10⁻⁹); 硫化物类(≤0.01×10⁻⁹). 校准曲线的相关

系数(R^2)均高于 0.98, 每日检查每小时数据中内标响应变化(要求内标响应在 50%—150% 之间), 超出该范围需对设备进行维护或校准, 分析结果如图 2.

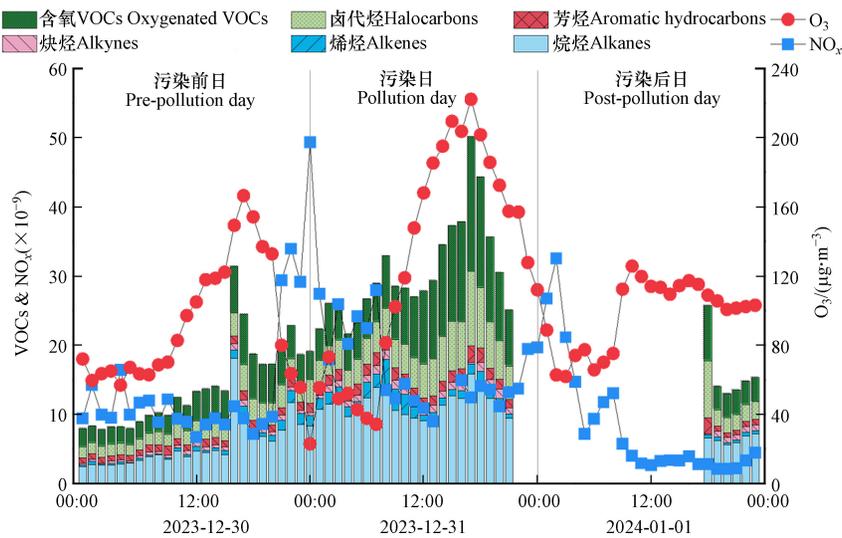


图 2 研究期间 VOCs、NO_x 和 O₃ 的浓度

Fig.2 Concentrations of VOCs, NO_x and O₃ during the study period

水溶性离子基于在线监测仪器 IGAC(S-611 型, 章嘉企业有限公司)对 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺进行分析. 采样流速为 16.67 L·min⁻¹, 24 h 全自动分析气溶胶中水溶性离子. 每周进行质控校准. 离子检测限: Cl⁻(0.05 μg·m⁻³)、NO₃⁻(0.04 μg·m⁻³)、SO₄²⁻(0.05 μg·m⁻³)、Na⁺(0.04 μg·m⁻³)、NH₄⁺(0.04 μg·m⁻³)、K⁺(0.03 μg·m⁻³)、Mg²⁺(0.02 μg·m⁻³)、Ca²⁺(0.04 μg·m⁻³).

1.2 臭氧生成潜势(OFP)

臭氧生成潜势(OFP)用于反映不同 VOCs 物种参与大气化学反应的能力. 本研究采用最大增量反应性(MIR)方法估计 OFP, 如下所示:

$$\text{OFP}_i = \text{VOCs}_i \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

其中, VOCs_{*i*} 代表 VOCs 中化合物 *i* 的浓度(×10⁻⁹V/V), MIR_{*i*} 是 VOCs_{*i*} 物种的 MIR 系数(无量纲), 表示 O₃ 形成能力的参考尺度. MIR 系数详见 Carter 等的研究^[29].

1.3 EKMA

EKMA(empirical kinetics modeling approach)曲线是使用基于观测的模型(observation-based model, OBM)获得的. Cardelino 和 Chameides^[30]详细描述了 OBM 的原理和模拟过程. 本研究中结合使用 MCM 机制(Master Chemical Mechanism 3.3.1 版本; <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>)模拟和预测 O₃ 的形成, 该模型的输入数据包括实测的 VOCs、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、O₃、CO 等污染物的浓度和气象参数.

1.4 硫转化率(SOR)和氮转化率(NOR)

硫转化率(SOR)和氮转化率(NOR)一般用来表示气体污染物 SO₂ 和 NO₂ 的二次转化程度. SOR 和 NOR 可以通过以下方程来计算^[31]:

$$\text{SOR} = [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]) \quad (2)$$

$$\text{NOR} = [\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]) \quad (3)$$

其中, [SO₄²⁻] 和 [NO₃⁻] 是 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的摩尔浓度(μmol·m⁻³), [SO₂] 和 [NO₂] 是气相中 SO₂ 和 NO₂ 的摩尔浓度(μmol·m⁻³).

1.5 气团后向轨迹

使用基于地理信息系统(GIS)的软件(MeteoInfo)和轨迹统计插件(Trajstat v1.5.3)对采样期间的气

团后向轨迹进行了分析. MeteoInfo 模型分析基于美国国家环境预报中心(NCEP, <https://ftp.arl.noaa.gov>)提供的全球数据同化系统(GDAS)数据. 根据前人的研究^[32], 本研究中的气团后向轨迹的起始高度设置为 100 m, 回追起止时间为 2023 年 12 月 30 日 0 时至 2024 年 1 月 1 日 23 时, 每小时回追一次, 每次回追时间设置为 72 h.

2 结果与讨论(Results and discussion)

海南是中国自由贸易港的先行区, 需要与国际接轨的试验区. 因此, 本文定义大气污染物的依据是世界卫生组织 2021 年制定的空气质量指导值及标准. 2023 年 12 月 31 日, 海口市出现了 O_3 和 $PM_{2.5}$ 同时污染的现象, 如图 1 所示, O_3 日最大 8 h 平均值为 $196.96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于世界卫生组织《全球空气质量指南》中的限值($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 在 O_3 污染的当日, $PM_{2.5}$ 的 24 h 平均值($47.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)同样远超过了该指南的限值($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 因此本研究将 2023 年 12 月 31 日定义为污染日, 将 2023 年 12 月 30 日定义为污染前日和 2024 年 1 月 1 日定义为污染后日. 此外, 根据 2023 年海口市生态环境状况公报(https://sthb.haikou.gov.cn/ztlm_7241/zdlyxxgk/hjzlk/hjnb/202406/t1361897.shtml), 海口市 2023 年的 $PM_{2.5}$ 年平均浓度为 $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 臭氧日最大 8 h 年平均第 90 百分位数为 $127 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 认为此次的大气污染事件是严重的 O_3 和 $PM_{2.5}$ 协同污染事件.

2.1 臭氧污染成因分析

2.1.1 气象驱动

气象条件显著影响 O_3 浓度^[33-35]. 图 3 显示了 O_3 与不同气象因素的关系. 结果表明, 当 O_3 浓度大于 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 通常出现在较低的相对湿度(50% 至 70% 之间, 图 3a), 而随着相对湿度的升高 O_3 浓度反而更低(图 3a). 因为过高的相对湿度会使 O_3 的生成受到抑制^[36].

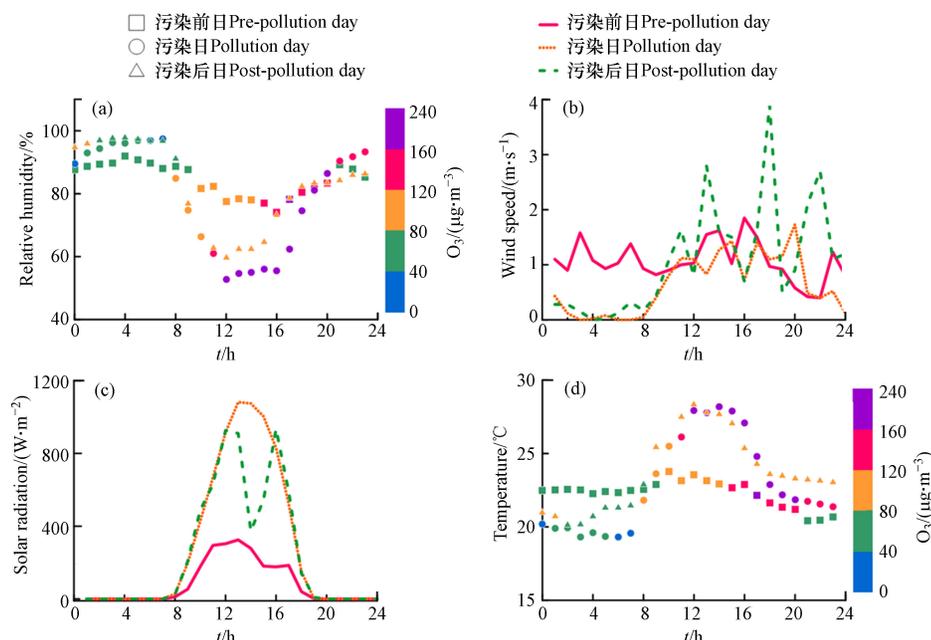


图 3 相对湿度(a)、风速(b)、太阳辐射(c)和温度(d)对臭氧的影响

Fig.3 Effects of relative humidity (a), wind speed (b), solar radiation (c) and temperature on ozone (d)

在 O_3 浓度较高的污染日, 其风速($0.64 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)明显低于污染前后两日同一时刻(12:00—20:00, 污染前日为 $1.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 污染后日为 $1.08 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 图 3b). 较低的风速为 O_3 的长时间停留提供了有利的动力学条件^[37]. 如图 3c 所示, 污染前日的日间太阳辐射平均值为 $156.24 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 污染日和污染后日分别为 $531.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $444.29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, 伴随着最高 O_3 ($222.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)浓度出现在污染日. 相似地, 当 O_3 污染超过 $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 通常出现在较高温度下(31 日 12:00—20:00, 平均温度 $25.62 \text{ }^\circ\text{C}$), 而低 O_3 浓度则与低温有关(图 3d). 这表明, 在污染日, 发生光化学反应的条件充足, 有利于 O_3 的产生.

2.1.2 臭氧生成潜势(OFP)

除了气象条件之外, VOCs 物种性质也显著影响 O₃ 的形成. 从物种浓度上看, 相较于污染前日和污染后日, 污染日的含氧 VOCs、烯烃、芳烃、烷烃、炔烃和卤代烃的浓度都有明显增加(图 2), 分别是污染前日的 2.3 倍(含氧 VOCs)、2.9 倍(烯烃)、1.6 倍(芳烃)、2 倍(烷烃)和 2.1 倍(炔烃). 此外, 在物种对臭氧的贡献上, 通过量化 VOCs 物种对 O₃ 的贡献, 6 类 VOCs 对 OFP 的贡献表现出以下趋势(图 4): 总体上, 在污染前日、污染日和污染后日, 含氧 VOCs 的贡献最大分别为 $(16.60 \pm 4.43) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(27.87 \pm 10.03) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(17.74 \pm 5.09) \times 10^{-9}$ (V/V), 其次是芳烃 $(5.80 \pm 0.77) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(9.18 \pm 1.55) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(6.66 \pm 6.42) \times 10^{-9}$ (V/V), 烯烃 $(5.82 \pm 4.73) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(15.84 \pm 8.87) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(4.55 \pm 0.95) \times 10^{-9}$ (V/V), 烷烃 $(3.70 \pm 2.93) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(8.63 \pm 1.83) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(3.46 \pm 0.42) \times 10^{-9}$ (V/V), 炔烃 $(0.48 \pm 0.19) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(1.02 \pm 0.32) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(0.67 \pm 0.27) \times 10^{-9}$ (V/V), 卤代烃 $(0.01 \pm 0.002) \times 10^{-9}$ (V/V)、 $(0.2 \pm 0.002) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(0.01 \pm 0.001) \times 10^{-9}$ (V/V). 在污染日, 含氧 VOCs 对 OFP 的贡献达到 $(27.87 \pm 10.03) \times 10^{-9}$ (V/V), 明显高于烯烃 $(15.84 \pm 8.87) \times 10^{-9}$ (V/V)、芳烃 $(9.18 \pm 1.55) \times 10^{-9}$ (V/V)、烷烃 $(8.63 \pm 1.83) \times 10^{-9}$ (V/V)、炔烃 $(0.48 \pm 0.19) \times 10^{-9}$ (V/V) 和卤代烃 $(0.2 \pm 0.002) \times 10^{-9}$ (V/V). 尽管所有的物种都表现出明显的增加(浓度和 OFP), 但是由于其浓度低或 OFP 低, 这些物种都不及含氧 VOCs 重要.

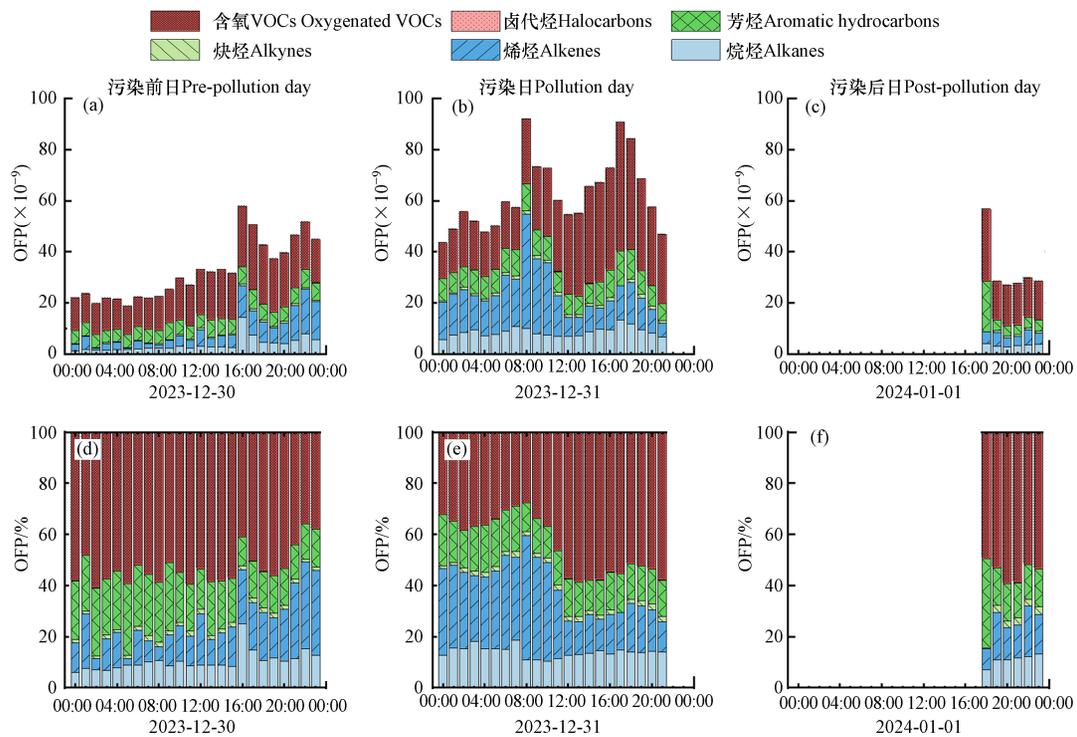


图 4 6 类 VOCs 对 OFP 百分比(a—c)贡献和浓度贡献(d—f)的时间变化

Fig.4 Temporal changes in the percentage contribution to OFP (a—c) and volume fraction contribution (d—f) by the six VOCs

并且在研究期间, 对 OFP 贡献前 15 种 VOCs 主要是乙醛 (Acetaldehyde)、乙烯 (Ethylene)、甲苯 (Toluene)、丙烯 (Propylene)、间/对-二甲苯 (m/p-Xylene)、正丁烷 (n-Butane)、异丁烷 (Isobutane)、丙烷 (Propane)、丙醛 (Propionaldehyde)、1-丁烯 (1-Butene)、丙酮 (Acetone)、2-丁酮 (2-Butanone)、乙炔 (Acetylene)、异戊烷 (Isopentane) 和乙烷 (Ethane) (图 5). 这 15 种关键活性物质, 在污染前日、污染日和污染后日都占 OFP 总量的 80% 以上(图 5), 基本上反映了研究区域 VOCs 对 O₃ 污染的潜在影响. 尽管, 污染前日和污染后日与污染日的主要 OFP 化合物类似, 均以乙醛为主贡献者(分别为 13.97×10^{-9} 和 13.61×10^{-9} 与 21.81×10^{-9}). 但值得注意的是, 在污染日乙醛的 OFP 贡献分别高出污染前日 1.5 倍和污染后日 1.6 倍. 强调了乙醛排放对 O₃ 污染的重要影响.

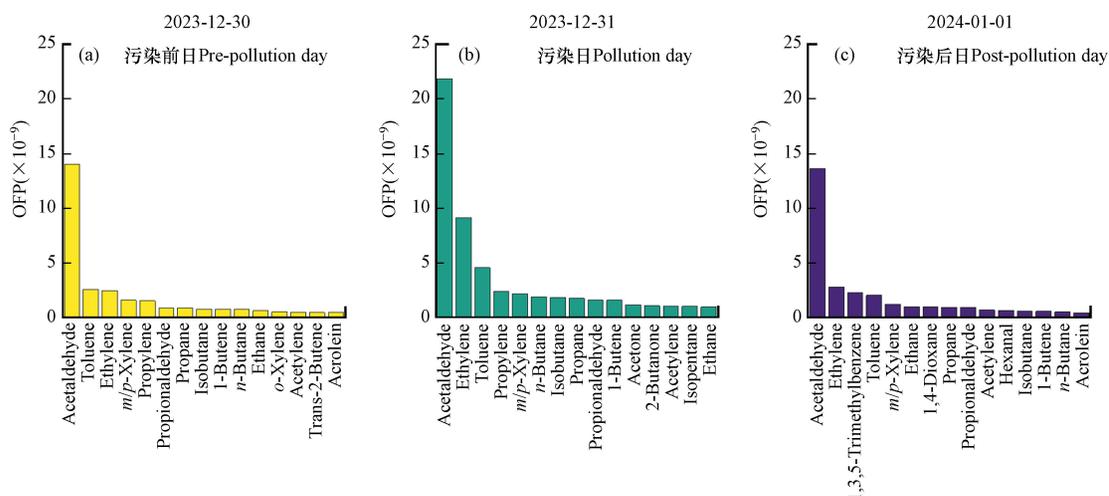


图 5 VOCs 中 15 种关键活性物质对 OFP 的贡献

Fig.5 Contribution of 15 key reactive substances in VOCs to OFP

2.1.3 传输对 O₃ 的影响

气团后向轨迹结果表明(图 6), 2023 年 12 月 30 和 31 日的气团传输路径主要从东北向西南沿海岸线传输到海口, 而 2024 年 1 月 1 日海口明显受到来自北方的大陆气团的影响. 为了验证区域传输对 O₃ 的影响, 本研究收集了污染日气团传输路径途中的汕头、深圳、珠海和海口站点气象(图 7a—c)和 O₃ 的小时平均值的数据(图 7d). 各个站点的 O₃ 数据来自中国环境监测总站的全国城市空气质量实时发布平台 (<https://air.cnemc.cn:18007/>), 温度、相对湿度、风速和天气情况数据来自国家气候数据中心 (<http://cdc.cma.gov.cn>).

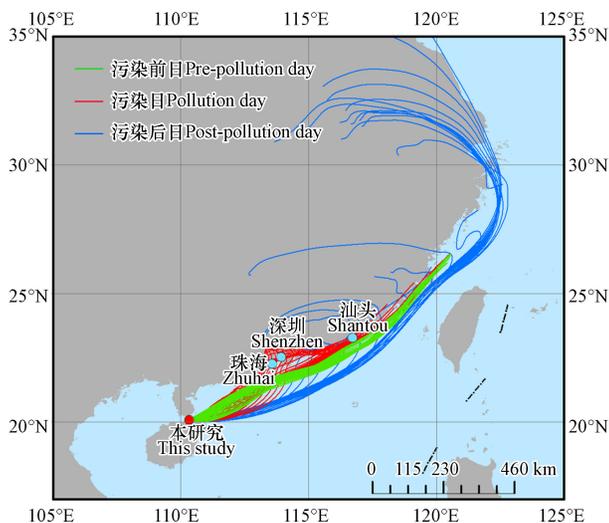


图 6 气团后向轨迹分析

注: 该图基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号 GS(2019)1822 的标准地图制作, 底图无修改.

Fig.6 Backward trajectory analysis of air mass

如图 7d 所示, 在污染前日和污染日, 海口市的 O₃ 浓度明显较高, 特别是在污染日其浓度在所有站点中最高. 除了 O₃ 本身的传输, 前体物的传输也可能对 O₃ 有影响. 因此, 本文对比分析了对本研究中 O₃ 贡献最高的 VOCs 物种, 即乙醛、乙烯和甲苯在其他站点的浓度. 其中, 深圳冬季乙醛的浓度为 2.05×10^{-9} ^[38]; 而在珠江三角洲冬季的研究显示乙醛浓度 $< 1.5 \times 10^{-9}$ (V/V)、乙烯为 2.49×10^{-9} (V/V) 和甲苯为 4.18×10^{-9} (V/V)^[39]. 本研究中, 乙醛、乙烯和甲苯的平均浓度分别为 2.62×10^{-9} (V/V)、 0.58×10^{-9} (V/V) 和 0.62×10^{-9} (V/V). 根据乙醛、乙烯和甲苯的浓度及对 OFP 的贡献表明, 本次 O₃ 污染前体物传输造成影响很小. 此外, 气象条件如温度、相对湿度和风速也显著影响光化学反应. 例如, Wang 等^[40] 在广州的

研究表明,较高的温度、适中的相对湿度和温和的风速促进 O₃ 的形成和积累.符传博等^[41]在海口的研究表明,海口市平均气温在 18—28 ℃,相对湿度位于 65%—80%,太阳辐射日总量在 6—23 MJ·m⁻²,日照时数位于 4—10 h·d⁻¹,受 4—6 m·s⁻¹ 之间的东北风影响时, O₃-8 h 质量浓度容易超标.图 7a、b 和 c 显示了本研究和气团途径的站点温度、相对湿度和风速的数据,总体上未有显著性差异,但是乙醛的浓度低于本研究.除了一次来源,非甲烷 VOCs(例如>C3 烷烃,>C2 烯烃和乙烷)的光降解是大气中乙醛的另一个重要来源^[42].珠海、深圳和汕头等地 12 月和 1 月丙烯(2×10⁻⁹(V/V))和丁二烯(1.6×10⁻⁹(V/V)等浓度^[43-44]明显高于海口(丙烯(0.17×10⁻⁹(V/V))、丁二烯(0.013×10⁻⁹(V/V))),海口高浓度的乙醛可能是与丙烯和丁二烯在大气传输过程中光解生成乙醛有关.乙醛是 O₃ 生成潜能贡献最大的 VOCs 物种,本研究认为海口高的 O₃ 污染是珠海、深圳和汕头等地释放的丙烯和丁二烯等在跨海的大气传输过程中转化成乙醛,到达海口后由于风速的减弱,导致海口大气中乙醛浓度累积.海口冬季强的太阳辐射,促进了乙醛的光化学生成 O₃.

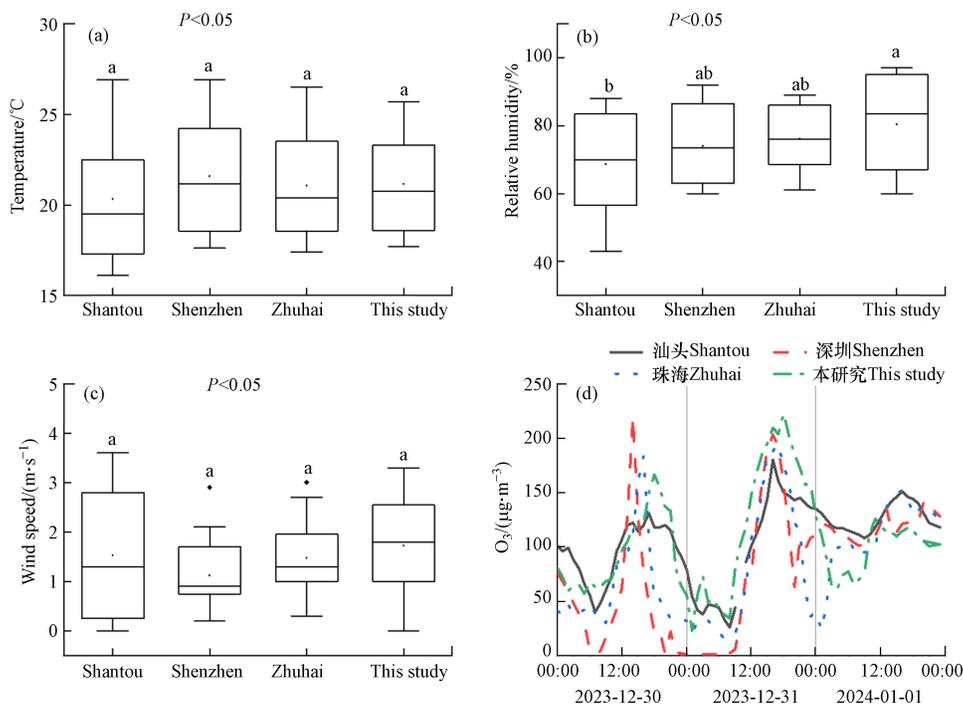


图 7 在研究期间汕头、深圳、珠海和本研究的温度 (a) 相对湿度 (b) 风速 (c) O₃ 小时浓度 (d) (图 a—c 中,字母相同的类别表示无显著性差异,显著性设为 0.05)

Fig.7 Temperature (a), humidity (b), wind speed (c), O₃-hour concentrations (d) in Xiamen, Shantou, Shenzhen, Zhuhai, and This study during the study period

(In Figures a—c, categories with the same letter indicate no significant difference, significance is set at 0.05)

2.1.4 EKMA 曲线

O₃ 控制策略应考虑 O₃ 形成对其前体的敏感性,以确定哪种污染物控制对减少区域 O₃ 更为有效.本研究使用了基于观测的模型(observation-based model, OBM)模拟了通过经验动力学建模方法(EKMA)获得的曲线(图 8).EKMA 曲线展示了局部最大 O₃ 浓度,脊线将图分成两个区域,左上(VOCs 限制)和右下(NO_x 限制)区域分别表示不同限制条件下 O₃ 的形成^[24].从图 8 中可以看出,总体上,低浓度 O₃ 主要分布在脊线的上方,而高浓度 O₃ 主要分布在脊线下方(图 8),表明高浓度 O₃ 受到 NO_x 的限制.

2.2 PM_{2.5} 成因分析

2.2.1 气象条件和气体污染物对 PM_{2.5} 的影响

气象条件显著影响空气污染物的浓度,尤其是风速和风向^[45-47].在观测期间,海口市的风速大多低于 2 m·s⁻¹,平均风速为 0.93 m·s⁻¹,污染日的平均风速降低至 0.64 m·s⁻¹(图 1).观测期间较低的风速,降

低了污染物从排放源迁移到观测地点的可能性,与此同时,也限制了本地源所排放气体和颗粒态污染物的扩散,进而促成污染物的局地积累.相对湿度是另一个关键的气象因素.较高的相对湿度,促进污染物在气溶胶液态水中的溶解加快化学反应^[48-49].此外,低温条件下也有利于抑制颗粒物中硝酸铵的分解,加剧硝酸盐的积累.研究期间相对湿度和PM_{2.5}浓度无显著相关性,而温度与PM_{2.5}浓度呈负相关关系(相关系数为-0.38)(图9),这表明,在本研究期间,温度和相对湿度对PM_{2.5}浓度的直接影响较为有限.

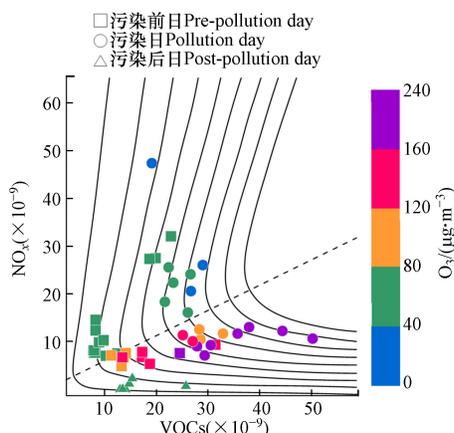


图8 本研究的EKMA结果(虚线为脊线)

Fig.8 EKMA results in this study (The dashed line represents the ridge line)

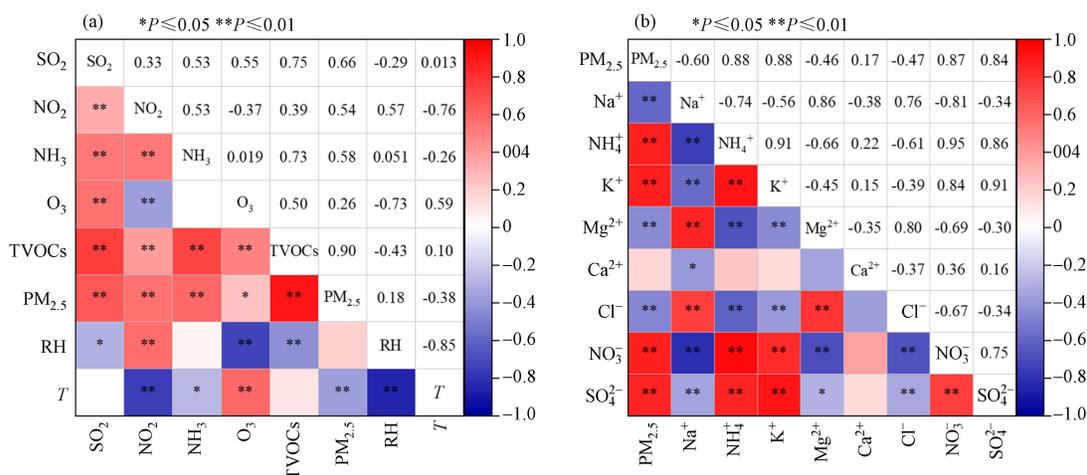


图9 PM_{2.5}与(a)气体污染物、相对湿度(RH)和温度(T)以及(b)水溶性离子的相关性分析

Fig.9 Correlation analysis of PM_{2.5} with (a) gas pollutants, relative humidity (RH) and temperature (T), and (b) water-soluble ions

气体污染物对海口市PM_{2.5}也存在着重要影响^[47].观测期间污染前日、污染日和污染后日的NO₂平均浓度分别达到21.39 μg·m⁻³、30.28 μg·m⁻³和14.93 μg·m⁻³,SO₂的平均浓度分别为1.25 μg·m⁻³、3.34 μg·m⁻³和0.66 μg·m⁻³.其中,污染日的NO₂和SO₂浓度分别约达到污染前日和污染后日的1.4—2.0倍和2.7—5.1倍.并且,SO₂和NO₂与PM_{2.5}的相关性系数分别为0.66和0.54,均具有显著相关性(P<0.01,图9a).说明PM_{2.5}的增加与SO₂和NO₂局地积累密切相关,并且为颗粒态硫酸盐和硝酸盐的形成提供了更多的前体.

VOCs作为SOA的重要前体物,并通过参与光化学反应增强大气的氧化能力,其对PM_{2.5}的生成也具有重要影响.在污染日,观察到总挥发性有机化合物(TVOCs)的浓度明显升高(图2),并且TVOCs与PM_{2.5}呈显著正相关关系(P<0.01,r=0.90,图9a),说明TVOCs的累积为SOA的生成提供了更多的反应物,从而增加了PM_{2.5}浓度.

O₃ 与 PM_{2.5} 的相关性, 冬季在华北平原为-0.36, 长江三角洲为 0.08^[7]. 而本研究为 0.26(图 9a). 与中高纬度区域的污染事件相比, 本研究中 O₃ 与 PM_{2.5} 的正相关性较强, 表明高浓度的 O₃ 加剧了大气的氧化能力, 促进了二次颗粒物的形成, 这有利于 PM_{2.5} 的形成.

2.2.2 PM_{2.5} 中的水溶性离子

本研究通过在线离子色谱仪分析了 PM_{2.5} 样品中的水溶性离子浓度(图 10). 结果表明, 污染前日的总水溶性离子日均浓度为 11.57 μg·m⁻³, 污染日达到 33.14 μg·m⁻³, 污染后日降至 15.37 μg·m⁻³. 其中, SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的浓度之和(SNA)在污染前日、污染日和污染后日的日均浓度分别为 9.26 μg·m⁻³, 31.51 μg·m⁻³ 和 14.46 μg·m⁻³, 分别占当日总离子浓度的 80.07%、95.08% 和 94.04%, 和 PM_{2.5} 质量的 47.41%、65.76% 和 52.30%, 同时 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 与 PM_{2.5} 的相关性系数分别为 0.84、0.87 和 0.88($P < 0.01$, 图 9b). 这表明 SNA 是水溶性离子及 PM_{2.5} 中最关键的成分, 在污染事件中大量积累.

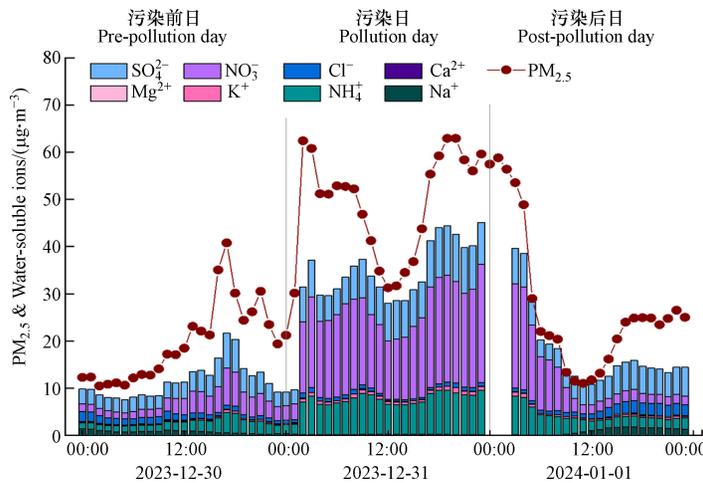


图 10 研究期间 PM_{2.5} 和水溶性离子的小时浓度变化

Fig.10 Hourly variation of concentrations of PM_{2.5} and water-soluble ions during the study period

SO₄²⁻和 NO₃⁻在大气中的生成与积累与其前体物 SO₂ 和 NO₂ 的大气氧化程度密切相关, 本研究计算了硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR), 以表征 SO₂ 和 NO₂ 的大气氧化程度. 一般而言, SOR 和 NOR 越高, 表示气体污染物的氧化程度越高, 越有利于 SO₄²⁻和 NO₃⁻的生成. 在观测期间, SOR 在污染前日、污染日和污染后日的值分别为 0.73、0.63 和 0.87; NOR 的值分别为 0.11 和 0.32 和 0.27(图 11). 并且 NOR 在污染日相比于污染前日高, NO₃⁻的浓度是污染前日的 5 倍. 这表明, 污染日的 NO₂ 向 NO₃⁻二次转化更加明显. 上述结果进一步印证了基于气体污染物的累积在较高的大气氧化能力下二次生成导致了本次 PM_{2.5} 的污染.

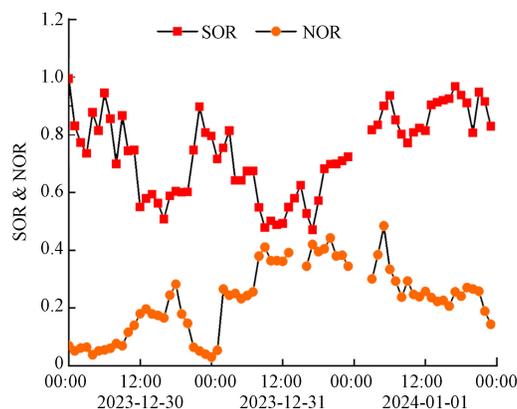


图 11 研究期间的 SOR 和 NOR 的变化趋势

Fig.11 Trends of SOR and NOR during the study period

3 结论(Conclusion)

(1)本次污染过程分析表明,当冬季风速下降,湿度在 50%—70%、太阳辐射达到 $531.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、且 NO_x 和 VOCs 浓度同步升高时,易促进海口 O_3 污染,且 NO_x 是 O_3 生成的主要控制因素. $\text{PM}_{2.5}$ 累积则受到低风速和高的 SOR 与 NOR 的影响,二次转化过程明显.

(2)在污染日的低相对湿度和强太阳辐射以及相对较高的温度条件下, VOCs 浓度的上升促成了 O_3 污染的发生. OFP 分析显示,含氧 VOCs 在整个事件中起着主导作用,其在污染前日、污染日和污染后日贡献的浓度分别为 $16.60\times 10^{-9}(V/V)$ 、 $27.87\times 10^{-9}(V/V)$ 和 $17.74\times 10^{-9}(V/V)$,其中乙醛是最关键的化合物. 与气团传输路径下的沿海站点对比发现,乙醛前体物的外源输入对本次 O_3 污染有重要的影响. EMKA 曲线分析表明,本次 O_3 污染受到 NO_x 的控制.

(3)低风速有利于 $\text{PM}_{2.5}$ 的积累,而相对湿度和温度对 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度没有明显影响. 关键气体前体物 NO_2 和 SO_2 在污染日的浓度上升显著,促进了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的形成,高 SOR 和 NOR 值也指示了大气中二次转化现象明显. TVOCs 和 O_3 的浓度在污染日最高,这为二次有机气溶胶的生成提供了更多的前体物和增强了污染日的大气氧化能力,有利于进一步形成 $\text{PM}_{2.5}$. 在污染日,水溶性离子中 SNA 占总离子平均质量浓度的 95.08%,占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的 65.76%.

(4)应将 VOCs 和 NO_x 的来源解析和排放源控制作为海口大气污染治理的重点,通过深入分析其排放源和传输路径,实施精准的源头管控措施,推动 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的协同治理,从而有效改善区域空气质量.

参考文献 (References)

- [1] MONKS P S, ARCHIBALD A T, COLETTE A, et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(15): 8889-8973.
- [2] SU D, CHEN L, WANG J, et al. Long-and short-term health benefits attributable to $\text{PM}_{2.5}$ constituents reductions from 2013 to 2021: A spatiotemporal analysis in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 168184.
- [3] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [4] HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218-222.
- [5] PUI D Y H, CHEN S C, ZUO Z. $\text{PM}_{2.5}$ in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation[J]. *Particuology*, 2014, 13: 1-26.
- [6] KAN H, CHEN R, TONG S. Ambient air pollution, climate change, and population health in China[J]. *Environment International*, 2012, 42: 10-19.
- [7] WANG L, ZHAO B, ZHANG Y, et al. Correlation between surface $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in eastern China during 2015–2019: Spatiotemporal variations and meteorological impacts[J]. *Atmospheric Environment*, 2023, 294: 119520.
- [8] 姜华, 高健, 李红, 等. 我国大气污染协同防控理论框架初探 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 601-610.
JIANG H, GAO J, LI H, et al. A preliminary exploration of the theoretical framework for coordinated air pollution prevention and control in China[J]. *Environmental Science Research*, 2022, 35(3): 601-610(in Chinese).
- [9] CHU B, MA Q, LIU J, et al. Air pollutant correlations in China: secondary air pollutant responses to NO_x and SO_2 control[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(10): 695-700.
- [10] LOU S, LIAO H, ZHU B. Impacts of aerosols on surface-layer ozone concentrations in China through heterogeneous reactions and changes in photolysis rates[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 85: 123-138.
- [11] LIU Q, LIU T, CHEN Y, et al. Effects of aerosols on the surface ozone generation via a study of the interaction of ozone and its precursors during the summer in Shanghai, China[J]. *Science of the total environment*, 2019, 675: 235-246.
- [12] GAO J, ZHU B, XIAO H, et al. Effects of black carbon and boundary layer interaction on surface ozone in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(10): 7081-7094.
- [13] 杨欣, 杨元琴, 李红, 等. 基于气象条件指数的我国重点区域 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧复合污染气象影响评估 [J]. *环境科学*, 2023, 44(12): 6433-6440.
YANG X, YANG Y Q, LI H, et al. Meteorological impact assessment of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 complex pollution in key regions of China based on meteorological conditions index[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(12): 6433-6440(in Chinese).
- [14] XUE L K, WANG T, GAO J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous

- processes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(23): 13175-13188.
- [15] ZOU Y, DENG X J, ZHU D, et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(12): 6625-6636.
- [16] XU Y, SHEN A, JIN Y, et al. A quantitative assessment and process analysis of the contribution from meteorological conditions in an O₃ pollution episode in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2023, 303: 119757.
- [17] CHEN Z, CHEN D, ZHAO C, et al. Influence of meteorological conditions on PM_{2.5} concentrations across China: A review of methodology and mechanism[J]. *Environment international*, 2020, 139: 105558.
- [18] LI Y, WANG T, LI M, et al. Exploring the role of aerosol-ozone interactions on O₃ surge and PM_{2.5} decline during the clean air action period in Eastern China 2014–2020[J]. *Atmospheric Research*, 2024: 107294.
- [19] WANG L, LIU B, LI R, et al. Prediction of daily PM_{2.5} and ozone based on high-density weather stations in China: Nonlinear effects of meteorology, human and ecosystem health risks[J]. *Atmospheric Research*, 2023, 293: 106889.
- [20] DAI H, LIAO H, WANG Y, et al. Co-occurrence of ozone and PM_{2.5} pollution in urban/non-urban areas in eastern China from 2013 to 2020: Roles of meteorology and anthropogenic emissions[J]. *Science of The Total Environment*, 2024: 171687.
- [21] ZHAN J, ZHENG F, XIE R, et al. The role of NO_x in Co-occurrence of O₃ and PM_{2.5} pollution driven by wintertime east Asian monsoon in Hainan[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345: 118645.
- [22] WANG S, ZHAO Y, HAN Y, et al. Spatiotemporal variation, source and secondary transformation potential of volatile organic compounds (VOCs) during the winter days in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 286: 119203.
- [23] LIANG S, GAO S, WANG S, et al. Characteristics, sources of volatile organic compounds, and their contributions to secondary air pollution during different periods in Beijing, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 858: 159831.
- [24] SILLMAN S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(12): 1821-1845.
- [25] CHU W, LI H, JI Y, et al. Research on ozone formation sensitivity based on observational methods: Development history, methodology, and application and prospects in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 138: 543-560.
- [26] 唐家翔, 符传博, 杨仁勇, 等. 海口市 PM_{2.5} 演变特征及其与气象因素的关系 [J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(4): 445-449, 454.
- TANG J, FU C, YANG R, et al. Evolution characteristics of PM_{2.5} and its relationship with meteorological factors in Haikou[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2018, 40(4): 445-449, 454.
- [27] 汤驰, 韩静, 李雨珊, 等. 海口市臭氧污染及气象条件特征 [J]. *中国环境监测*, 2022, 38(6): 125-132.
- TANG C, HAN J, LI Y, et al. Ozone pollution and meteorological characteristics in Haikou[J]. *China Environmental Monitoring*, 2022, 38(6): 125-132.
- [28] 蔡今子, 王韶辉, 胡佳欣. 海口市臭氧污染特征及影响因素分析数据集 (2016–2020)[J]. *全球变化数据学报 (中英文)*, 2022, 6(3): 448-458, 625-635.
- CAI J, WANG S, HU J. Ozone pollution characteristics and influencing factors in Haikou: A dataset (2016–2020)[J]. *Journal of Global Change Data and Science*, 2022, 6(3): 448-458, 625-635(in Chinese).
- [29] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [30] CARDELINO C A, CHAMEIDES W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 45(3): 161-180.
- [31] KHODER M I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(6): 675-684.
- [32] 罗笠, 高树基, 肖化云, 等. 台湾彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子源解析 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(12): 4452-4459.
- LUO L, GAO S J, XIAO H Y, et al. Analysis of water-soluble ion sources in spring TSP on Pengjiayu Island, Taiwan[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(12): 4452-4459(in Chinese).
- [33] 符传博, 丹利, 徐文帅, 等. 2019 年 9 月海南省持续臭氧污染天气的气象条件分析 [J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3726-3737.
- FU C B, DAN L, XU W S, et al. Analysis of meteorological conditions for persistent ozone-polluted weather in Hainan Province in September 2019[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3726-3737.
- [34] WANG T, XUE L, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1582-1596.
- [35] ZHANG X, XIAO X, WANG F, et al. Observed sensitivities of PM_{2.5} and O₃ extremes to meteorological conditions in China and implications for the future[J]. *Environment International*, 2022, 168: 107428.
- [36] LI M, YU S, CHEN X, et al. Large scale control of surface ozone by relative humidity observed during warm seasons in China[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19: 3981-3989.
- [37] ZEREN Y, ZHOU B, ZHENG Y, et al. Does Ozone Pollution Share the Same Formation Mechanisms in the Bay Areas of China?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(20): 14326-14337.

- [38] HUANG X F, WANG C, ZHU B, et al. Exploration of sources of OVOCs in various atmospheres in southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 831-842.
- [39] LOUIE P K K, HO J W K, TSANG R C W, et al. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric environment*, 2013, 76: 125-135.
- [40] WANG Z, TIAN X, LI J, et al. Quantitative evidence from VOCs source apportionment reveals O₃ control strategies in northern and southern China[J]. *Environment International*, 2023, 172: 107786.
- [41] 符传博, 丹利, 佟金鹤, 等. 海口市臭氧污染变化特征及潜在源区分析 [J]. *生态环境学报*, 2023, 32(02): 331-340.
FU C B, DAN L, TONG J H, et al. Characteristics of ozone pollution changes and analysis of potential source areas in Haikou[J]. *Journal of Ecology and Environment*, 2023, 32(02): 331-340(in Chinese).
- [42] FISCHER E V, JAOB D J, YANTOSCA R M, et al. Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(5): 2679-2698.
- [43] 颜敏, 黄晓波, 张文忠, 等. 深圳大气挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(02): 57-65.
YAN M, HUANG X B, ZHANG W Z, et al. Characteristics of VOC pollution and ozone formation potential in Shenzhen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(02): 57-65.
- [44] 云龙, 李成柳, 张明棣, 等. 珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 [J]. *环境科学*, 2021, 42(9): 4191-4201.
YUN L, LI C L, ZHANG M D, et al. Characteristics and sources of atmospheric VOCs in the coastal background area of the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4191-4201.
- [45] 武高峰, 王丽丽, 董洁, 等. 国庆前后北京城区 PM_{2.5} 组分污染及来源特征分析 [J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3721-3732.
WU G F, WANG L L, DONG J, et al. Pollution and source characteristics of PM_{2.5} components in Beijing urban area around National Day[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3721-3732(in Chinese).
- [46] XU L, DUAN F, HE K, et al. Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 296-305.
- [47] 严梦园, 程燕, 田杰, 等. 西安城区冬季污染天单颗粒气溶胶的化学组分特征及混合状态 [J]. *环境化学*, 2022, 41(3): 823-833.
YAN M Y, CHENG Y, TIAN J, et al. Characteristics of chemical components and mixing state of single-particle aerosols on winter polluted days in Xi'an city[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(3): 823-833(in Chinese).
- [48] LELIEVELD J, BUTLER T M, CROWLEY J N, et al. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest[J]. *Nature*, 2008, 452(7188): 737-740.
- [49] 符传博, 徐文帅, 丹利, 等. 2015—2020 年海南岛大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的时空分布特征 [J]. *环境化学*, 2023, 42(2): 522-531.
FU C B, XU W S, DAN L, et al. Characteristics of temporal and spatial distribution of atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ in Hainan island, Hainan Province from 2015 to 2020[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(2): 522-531(in Chinese).