西安市大气臭氧污染光化学特征与敏感性分析

关茜妍¹, 陆克定^{1*}, 张宁宁², 李歆¹, 马雪飞¹, 杨新平¹, 董华斌¹, 陈仕意¹, 曹军骥², 曾立民¹, 张远航^{1*}

1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871;

2. 中国科学院地球环境研究所, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

* 联系人, E-mail: k.lu@pku.edu.cn; yhzhang@pku.edu.cn

2021-05-09 收稿, 2021-09-17 修回, 2021-09-19 接受, 2021-09-23 网络版发表

国家自然科学基金(91644108, 91844301)和国家重点研发计划(2017YFC0209400)资助

摘要 汾渭平原是我国综合交通枢纽,也是重要的产业基地,但2017~2019年间臭氧均值浓度达到 $184\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. 西安市作为汾渭平原上的特大型城市,自2018年以来臭氧年均浓度始终超过国家二级标准. 2019年夏季在西安市选择一段典型臭氧污染过程,将其分为起始、加重和清除3个阶段,利用基于观测模型(observation based model, OBM)对各阶段的臭氧污染特征与敏感性进行分析. 结果发现,在污染加重阶段出现强辐射、高温、低湿和低压等有利于臭氧产生的气象条件,并且该阶段的高温和高辐射提高了异戊二烯与含氧挥发性有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)的占比. 敏感性分析表明浐灞站点处于过渡区,中国科学院地球环境研究所(简称“地环所”)站点处于挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)控制区,秦岭站点处于 NO_x 控制区,且3个站点在污染过程的3个阶段中臭氧控制区类型未发生变化. 将源解析方法与敏感性分析相结合,发现臭氧生成在起始阶段对各个排放源的敏感性要高于加重阶段;在臭氧污染加重阶段的局地臭氧产生速率要显著高于起始和清除阶段,浐灞、地环所和秦岭臭氧产生速率最大值分别为 17.7 、 33.9 和 $14.9\text{ ppbv}/\text{h}$. 综上,对于持续时间较长的臭氧污染过程,其臭氧浓度控制策略应该适当将时间提前到起始阶段,此时臭氧对前体物的敏感性更强,控制前体物浓度对降低臭氧生成的效率最高.

关键词 臭氧, 基于观测的模型, O_3 - NO_x -VOCs敏感性, 相对增量反应活性, 源解析

臭氧是对流层大气中非常重要的高氧化性痕量气体,在近地面大气光化学、全球气候变化以及生态环境中扮演着极为重要的角色. 臭氧作为一种温室气体,其浓度的上升会导致全球气候发生变化^[1,2],造成的区域污染可以远距离跨区域进行传播,并且高浓度的臭氧还会对人体健康造成一定危害,强烈刺激人体的眼睛和呼吸道,并影响心肺功能^[3-5]. 此外,臭氧浓度升高还会使植被生长受到损伤,造成农作物减产^[6,7]. 20世纪50年代,Haagen-Smit^[8]发现汽车排放的VOCs和 NO_x 在

强烈光照条件下会产生有刺激性气味的气体——臭氧,并首次提出光化学烟雾理论. 我国在20世纪80年代首次报道了兰州西固地区出现光化学烟雾污染^[9],此后北京、长江三角洲(简称长三角)和珠江三角洲(简称珠三角)等地区也陆续发生光化学污染事件^[10-12],至此我国对光化学污染的研究拉开了序幕.

截至2013年,我国地面监测网络逐渐完善,开始对大气臭氧进行大规模监测. 同年《大气污染防治行动计划》在全国开始实施,此后我国多地大气颗粒物浓

引用格式: 关茜妍, 陆克定, 张宁宁, 等. 西安市大气臭氧污染光化学特征与敏感性分析. 科学通报, 2021, 66: 4561-4573

Guan X Y, Lu K D, Zhang N N, et al. Analysis of the photochemical characteristics and sensitivity of ozone pollution in Xi'an (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4561-4573, doi: 10.1360/TB-2021-0436

度明显下降^[13,14],但与此同时我国臭氧浓度却持续增加,现阶段臭氧浓度甚至已经超过了20世纪80年代美国的臭氧污染水平,并且我国臭氧污染事件发生的频率远超美国、日本和韩国等其他工业化国家^[15]。此外,我国臭氧污染区域性明显,京津冀、长三角、珠三角、四川盆地和汾渭平原臭氧污染问题日益突出^[16~19]。

为了有效控制近地面大气臭氧浓度,开展对臭氧污染光化学特征和影响因素的解析是目前该领域研究的重点。而光化学盒子模型以实际观测数据作为输入条件,不依赖源清单和气象场,且化学机制详细,被广泛应用于局地臭氧生成敏感性研究^[20]。基于观测的模型方法(observation based model, OBM)是目前评估O₃-NO_x-VOCs敏感性的方法,被广泛应用于京津冀、长三角、珠三角及其他地区。模型研究表明,我国多数城市地区属于VOCs控制区,郊区和乡村地区则以NO_x控制区和过渡区为主^[21~23]。北京市在2006年夏季对北京大学(城市)和榆堡(郊区)站点的分析表明,两站点分别处于VOCs控制区和过渡区^[24]。上海市在2005年监测的太仓站点以及2012年夏季监测的徐汇(城市)、青浦(郊区)和南汇(郊区)站点均处于VOCs控制区^[25,26]。南京市在2013年夏季和2014年秋季,分别在城市、郊区和工业区开展臭氧观测实验,结果发现3种站点均处于VOCs控制区^[27,28]。广州市在2004年秋季,于广州市中心和新垦(乡村)各设置观测站点,经OBM模型分析后均处于VOCs控制区,且存在NO_x滴定效应^[29]。在2006年夏季开展的大型综合观测实验中,广州市区(城市)和后花园(郊区)两站点分别处于VOCs控制区和NO_x控制区^[30]。成都市在2016年秋季的观测实验中,除彭州(工业站点)受NO_x控制外,其余3个城市及郊区站点均处于VOCs控制区^[21]。而天津武清、河北望都、山东泰山、河北燕山等乡村和郊区地区多处于NO_x控制区^[31~34]。

汾渭平原是我国重要的农业产业基地和交通文化枢纽,随着人类活动排放污染物的增加,该地区的臭氧污染日益严重。2017~2019年,汾渭平原臭氧日最大8 h浓度(Max 8 h O₃)第90百分位年均浓度3年的均值甚至高达184 μg/m³。西安是汾渭平原的特大城市,在快速城市化和工业化进程中能源快速消耗的同时,也伴随着大量污染物排放进入大气,导致越来越严重的臭氧污染问题。通过对西安市2014~2020年常规污染物浓度数据的分析,发现西安市Max 8 h O₃第90百分位年均浓度在2017年以前逐年上升,在2017年达到峰值

187 μg/m³,随后臭氧浓度开始下降,但在2018~2020年间,臭氧的浓度始终超过160 μg/m³这一国家标准,超标率一直在12%左右。为了厘清西安市臭氧生成机理及其与前体物的关系,本研究在2019年夏季6~7月在西安市开展为期1个月的连续在线监测,利用OBM模型对臭氧局地光化学产生速率、收支分析以及影响臭氧生成的主控因子进行探讨,并且使用基于排放的盒子模型对臭氧生成控制区进行辅助分析。此外,利用正交矩阵因子模型(positive matrix factorization, PMF)进行VOCs来源解析,并将其与相对增量反应活性(relative incremental reactivity, RIR)相结合,判断影响臭氧生成的关键VOCs排放源。

1 数据和方法

1.1 观测实验

本研究在西安地区进行了3个在线监测点位的设置,根据往年的气象分析,西安市夏季主导风向为东北风,根据风向轨迹在西安市范围内沿东北-西南方向布设3个观测点位。结合西安市已有的监测点位分布,考虑周边源影响以及供电要求,最终确定上风向点位于沣灞永宁坝(简称“沣灞”)、市区点位于中国科学院地球环境研究所(简称“地环所”)老址和下风向点位于秦岭站(简称“秦岭”)。观测站点的地理位置信息如图S1所示。沣灞站点位于灞桥区的国家环境空气质量城市监测站,靠近西安主要交通干道三环。地环所站点位于雁塔区中国科学院地球环境研究所,靠近二环。秦岭站点位于周至县,毗邻秦岭国家植物园。观测时间为2019年6月22日~7月18日。

沣灞站点和地环所站点的CO和O₃数据来自国控点,秦岭站点设置了CO和O₃的在线检测设备,并且秦岭站点还对HONO浓度进行了测量。采用热电49i、热电48i和热电42i对O₃、CO、NO/NO₂进行测量,其中O₃和CO测量的时间分辨率为5 min,NO/NO₂测量的时间分辨率为1 min,观测参数的测量及仪器性能见表1。VOCs的在线监测使用在线气相色谱-质谱连用技术(GC-MS/FID),时间分辨率为1 h,每日凌晨对PAMS标样进行自动标定。本项目在线监测的VOCs组分共100种,包括烷烃29种、烯烃13种、芳香烃16种、含氧挥发性有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)13种以及卤代烃29种。使用光谱辐射计对各站点光解速率参数进行测量。

表 1 西安市观测参数的测量及仪器性能^{a)}

Table 1 Overview of observed parameters and instrumentation in Xi'an

参数	测量仪器	不确定性	检测限
O ₃	热电49i	±5%	0.5 ppb
CO	热电48i	±5%	4 ppb
NO	热电42i	±10%	50 ppt
NO ₂	热电42i	±10%	50 ppt
VOCs	GC-MS/FID	±5%	0.2~90 ppt
HONO	LOPAP	±20%	12 ppt
光解速率常数	光谱辐射计	±5%	
HCHO	Hantzsch法甲醛仪	±2%	50 ppt

a) 1 ppb=1×10⁻⁹ g/g; 1 ppt=1×10⁻¹² g/g

1.2 基于观测的盒子模型

基于观测的模型方法(OBM)使用实际观测数据对模型进行约束, 与实际观测资料紧密结合, 不依赖于源清单, 运行速度快, 是近年来研究臭氧生成及其敏感性的重要方法之一。本研究中OBM模型采用RACM2机理, 并结合更新的异戊二烯降解机理(LIM1)^[35]。以实际测量的O₃、NO₂、NO、CO、HONO和VOCs等痕量气体浓度, 光解速率常数, 温度、气压、湿度和风速等气象参数为模型约束条件, 并将所有数据进行5 min分辨率的处理。

NO₂光解是对流层大气中臭氧光化学生成的唯一来源。在清洁的大气环境中, O₃、NO₂和NO之间存在稳定动态平衡关系, 光化学反应过程为

由于在城市地区大量排放的NO会将O₃迅速转化成NO₂, 为了消除NO排放的影响, 一般用总氧化剂(O_x=O₃+NO₂)对臭氧污染进行描述^[36,37]。实际大气环境中, OH自由基会氧化VOCs和CO, 生成过氧自由基(RO_x=RO₂+HO₂), 过氧自由基会不断氧化NO, 与基本光化学反应中产生的O₃竞争(R(3)), 使大气中的O₃被不断积累(R(4)~R(6)):

因此, O_x的生成速率F(O_x)可以近似用HO₂和RO₂与

NO的反应速率来代替:

$$F(\text{O}_x) = k_4 \text{HO}_2 \cdot \text{NO} + k_5 \text{RO}_2 \cdot \text{NO}. \quad (1)$$

O_x的去除反应主要包括O₃的光解反应、O₃与烯烃的反应、O₃与自由基的反应以及NO₂与OH自由基的终止反应, 由R(7)~R(12)表示:

因此, O_x的损失速率D(O_x)可以表示为

$$D(\text{O}_x) = k_8[\text{O}^1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] + k_9[\text{O}_3][\text{OLE}] + k_{10}[\text{O}_3][\text{OH}] + k_{11}[\text{O}_3][\text{HO}_2] + k_{12}[\text{NO}_2][\text{OH}]. \quad (2)$$

臭氧瞬时净生成速率P(O_x)就是臭氧生成速率F(O_x)与损失速率D(O_x)之差:

$$P(\text{O}_x) = F(\text{O}_x) - D(\text{O}_x). \quad (3)$$

相对增量反应活性(RIR)是OBM模型中十分重要的概念之一^[38], 最早在1995年由Cardelino和Chameides^[39]使用盒子模型对不同情境下的臭氧对前体物浓度变化的响应关系进行计算。RIR定义为臭氧瞬时产生速率的百分比与特定物种浓度变化百分比的比率:

$$\text{RIR}(\text{X}) = \frac{\Delta P(\text{O}_3)(\text{X})/P(\text{O}_3)}{\Delta C(\text{X})/C(\text{X})}, \quad (4)$$

其中X代表某种初级污染物, P(O₃)代表由OBM模型计算的臭氧瞬时产生速率, ΔP(O₃)(X)/P(O₃)代表初级污染物X浓度变化引起的臭氧瞬时产生速率的变化率, C(X)代表某种初级污染物的浓度, ΔC(X)/C(X)代表某种初级污染物浓度的相对变化量, RIR(X)代表初级污染物X的相对增量反应活性。本研究对初级污染物分别设置5%、10%、20%、30%和40%的削减量, 以测试不同削减比例对结果产生的影响。结果发现, 削减量低于20%时RIR的变化不明显, 而高于20%时结果偏离真实情况太严重, 因此本研究在后续的RIR分析中将削减量定为20%。

1.3 基于排放的盒子模型

本研究使用的基于排放速率的模型方法(emission rate based model, ERBM)参考了Womack等人^[40]的研究。该模型以实际观测值为初始条件, 仅受光解速率常数

和温度、气压、相对湿度等气象参数的约束,通过在模型中输入恒定的排放速率,从而实现 O_x 、 NO_x 和VOCs的模拟.模型基于RACM2-LIM1机理建立,在对模型运行前需要不断调整归并后的VOCs物种和 NO_x 的排放速率,使其模拟值和实际观测值的偏差小于10%,重现臭氧污染过程中的平均浓度,其中VOCs物种的排放速率需要通过观测值计算得到.同时,为了防止模型在运行过程中出现物种过度积累的现象,还引入了恒定的稀释速率,稀释速率等同于8 h的寿命,以此代表物种由于在水平方向的传输作用和垂直方向的沉积作用所引起的损失.为了表示臭氧区域背景浓度对模拟结果的影响,还在模型中添加了虚拟的臭氧来源项.

1.4 正交矩阵因子分析法受体模型

目前常用的VOCs源解析技术是基于观测的“自上而下”的受体模型,包括正交矩阵因子分析(positive matrix factorization, PMF)和化学质量平衡模型(chemical mass balance, CMB).PMF模型不依赖于气象数据,不需要源谱信息,只需要根据已知VOCs排放源的物质组成特征对模型解析后的各个因子进行解释,从而判断该因子的源属性,并且还可以得出各类排放源对VOCs浓度的贡献.

20世纪90年代中期,Paatero和Tapper^[41]最先提出正交矩阵因子分析法这一数字分析方法,早期应用在颗粒物的来源解析^[42].PMF受体模型通过计算数据中各组分的误差来解决一个加权最小二乘线性模型的矩阵分解法(其原理见式(5)和(6)),通过最小二乘法计算出污染源及其对VOCs浓度的贡献率后,再对目标函数 $Q(E)$ 进行优化,使其尽可能小:

$$e_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{jk}, \quad (i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m; k = 1, \dots, p), \quad (5)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2, \quad (6)$$

式中, e_{ij} 代表第*i*个检测样品中所含*j*种物质的残差, X_{ij} 代表第*i*个检测样品中所含*j*种物质的浓度,是一个大小为*i*×*j*的矩阵,*p*为污染源的数目, g_{ik} 表示第*k*个污染源对第*i*个检测样品的贡献,是一个大小为*i*×*k*的矩阵, f_{jk} 代表第*j*种物质在第*k*个污染源中的比重,是一个大小为*k*×*j*的矩阵, s_{ij} 代表检测样品 X_{ij} 的标准偏差.

本文使用美国环境保护署公布的PMF5.0对3个站

点的VOCs进行源解析,不确定度*U*的计算公式如下:

$$U = \sqrt{(EF \times \text{conc.})^2 + (\text{MDL})^2}, \quad (\text{conc.} > \text{MDL}), \quad (7)$$

$$U = \frac{5}{6} \text{MDL}, \quad (\text{conc.} \leq \text{MDL}), \quad (8)$$

其中,MDL为检测物种*j*的检测限,conc.为*j*种物质的浓度,EF为误差比例.

2 结果与讨论

2.1 臭氧及其前体物污染概述

在观测期间,浐灞站点、地环所站点和秦岭站点的 NO_x 、 O_3 以及其他光化学参数的时间序列如图1所示.大气光化学反应以太阳辐射为重要驱动力,并且太阳辐射强度是影响气体分子光解速率常数的关键因素.7月16~18日西安市处于多云或阴雨天气,太阳的辐射强度较低,使光解速率常数下降.在大气对流层的光化学反应中 NO_2 的光解反应是 O_3 化学生成的唯一来源,其产物NO可与 O_3 结合重新生成 NO_2 .由于在城市地区NO的排放可以将 O_3 转化成 NO_2 ,因此通常用 O_x (总氧化剂, $O_x = O_3 + NO_2$)来描述城市臭氧污染,以此来消除NO排放的影响. O_3 作为一种重要的空气质量指数其浓度对人体健康有重要影响.根据国家空气质量标准(GB3095~2012),臭氧小时浓度的一级和二级标准限值在温度为25℃、气压为1013 kPa的夏季平均条件下分别为160和200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,分别相当于75和93 ppbv的体积混合比.

从 O_3 浓度的时间序列可以看出,7月8~15日是浐灞站点、地环所站点和秦岭站点共同经历的 O_3 浓度逐渐升高直至超标的光化学污染过程.在此期间,浐灞站点和地环所站点 O_3 小时浓度值最高均约为125 ppbv,秦岭站点 O_3 小时浓度值最高为98 ppbv.从7月16日开始 O_3 浓度逐渐下降并保持在较低水平.根据光化学污染特征,将此次臭氧污染过程进一步划分为3个阶段以便于后续深入分析,其中7月8~11日称为臭氧污染起始阶段,7月12~15日称为臭氧污染加重阶段,7月16~18日称为臭氧污染清除阶段.与 O_3 浓度的变化情况相似,3个站点 O_x 浓度在污染加重阶段均较起始阶段显著上升.秦岭站点的 NO_2 浓度在整个臭氧污染过程中一直维持在较低水平,浐灞站点和地环所站点的 NO_2 在夜间显示出了较高的浓度值,并且在臭氧污染起始阶段和加重阶段的浓度值明显高于臭氧污染清除阶段.

浐灞站点、地环所站点和秦岭站点的光化学参数

图1 浐灞站点(CB, 红色)、地环所站点(DHS, 蓝色)和秦岭站点(QL, 黑色)的 $J(\text{NO}_2)$ 、 O_3 、 O_x 、 NO_2 、NO和AHC的时间序列. 阴影部分分别表示臭氧污染起始阶段(蓝色)、臭氧污染加重阶段(粉色)和臭氧污染清除阶段(绿色)

Figure 1 Time series of observed $J(\text{NO}_2)$, O_3 , O_x , NO_2 , NO and AHC at CB site (red), DHS site (blue) and QL site (black). The shaded areas denote initial period (blue), polluted period (red) and sweep period (green)

日变化如图S2~S4所示. 在臭氧污染加重阶段, 3个站点均表现出有利于臭氧光化学生成的强辐射、低湿、高温、低压的气象特征. 浐灞站点和地环所站点的 NO_2 浓度在臭氧污染加重阶段的日间下降明显, 约在午后14:00达到一天中的最低值, 夜间浓度上升, 但在臭氧污染清除阶段日变化则较为平缓. O_3 浓度呈单峰分布, 在日出后浓度迅速上升, 在午后14:00~16:00达到峰值, 在臭氧污染加重阶段, 浐灞站点、地环所站点和秦岭站点 O_3 浓度峰值出现的时间依次顺延. 3个站点人为源挥发性有机化合物(AVOCs)日变化趋势较为平缓, 且在臭氧污染过程的3个阶段, 浓度变化较小, 其中浐灞站点和地环所站点日间AVOCs的浓度范围在10~20 ppbv, 而秦岭站点AVOCs的浓度稍低, 日间浓度在10 ppbv左

右. 地环所站点和秦岭站点含氧挥发性有机物(OVOCs)日间浓度略高于夜间, 浐灞站点OVOCs浓度基本保持不变, 3个站点中秦岭站点OVOCs浓度最低, 地环所站点OVOCs浓度最高. 3个站点CO的浓度变化均较为平缓, 浐灞站点和地环所站点CO的日平均浓度保持在0.6 ppmv附近, 秦岭站点CO的日平均浓度保持在0.3 ppmv附近.

2.2 活性VOCs物种排放特征

本研究将3个站点观测到的活性VOCs物种划分为5组进行统计和分析, 分类组别为: 烷烃(alkanes)、烯烃(alkenes)、芳香烃(aromatics)、异戊二烯(isoprene)和含氧挥发性有机物(OVOCs). 针对以上5组VOCs分别在

臭氧污染起始阶段、加重阶段和清除阶段的体积混合比、与OH自由基反应活性以及臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)占比这三方面指标进行分析讨论. VOCs与OH自由基的反应活性指单个物种*i*的OH自由基反应速率($K_{\text{OH}i}$, s^{-1}), 定义为单个VOC物种*i*在大气中的浓度($[\text{VOC}]_i$, mol cm^{-3})与OH自由基反应速率常数(K_i^{OH} , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)的乘积:

$$K_{\text{OH}i} = [\text{VOC}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (9)$$

此外, 通过最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)计算臭氧生成潜势(OFP), 其定义为单个VOC物种在大气中的实际浓度($[\text{VOC}]_i$)与其对应的最大增量反应活性(MIR_i)的乘积, 公式如下:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (10)$$

沪灞站点、地环所站点和秦岭站点各组VOCs的各指标占总VOCs的相对贡献如图2所示. 3个站点的烷烃和OVOCs的体积混合比占到了78%~86%, 芳香烃所占体积混合比总体在10%左右, 烯烃和异戊二烯所占比例最低. 虽然烷烃的体积混合比高, 但是由于其与OH自由基的反应活性较低, 因此烷烃对总OH自由基反应活性的贡献相对较低. 而OVOCs是5组VOCs中对总OH自由基反应速率贡献最大的物种, 总体占比在50%附近. 臭氧污染加重阶段的高温和强烈的紫外照射有利于植物产生异戊二烯和OVOCs. 除了植物排放以外, 加重阶段强烈的太阳辐射还会促进烷烃、烯烃和芳香烃等VOCs通过光化学反应进一步二次生成OVOCs, 3个站点OVOCs的浓度占比在污染加重阶段均出现上升趋势. 虽然烯烃的浓度占比较低, 但对总OH自由基反应活性和OFP的贡献却不容忽视. 芳香烃对总OH自由

基反应活性的贡献是5组VOCs中最低的, 但是由于芳香烃的高碳数和高MIR值, 其臭氧生成潜力较高, 因此在对OFP的贡献中仅次于OVOCs, 贡献率达到16%~24%. 在冷凝溶剂使用更多的珠三角地区^[43,44], 环境大气中芳香烃的OFP更高, 比如深圳地区的芳香烃对OFP的贡献率在47%~65%之间^[45], 广州地区更是高达70%^[46].

2.3 局地臭氧收支分析

局地臭氧浓度的变化既受化学过程影响, 也受物理过程影响. 化学过程指在日间发生的臭氧光化学生成作用, 该反应仅在日间发生并直接导致臭氧浓度的积累, 而水平和/或垂直方向的传输作用, 以及干湿沉降等则会在全天对局地臭氧浓度产生影响, 以上化学过程和物理过程共同作用将导致局地臭氧浓度发生改变. 本次研究利用观测浓度与基于观测的模型方法综合对站点的局地臭氧光化学生成作用进行计算, 并研究其与区域传输作用对臭氧相对贡献的大小. 首先可以利用式(11)计算观测得到的 O_x 浓度随时间的变化率 $R(\text{O}_x)_{\text{meas}}$:

$$R(\text{O}_x)_{\text{meas}} = \frac{d(\text{O}_x)}{dt} \quad (11)$$

用 O_x 代替 O_3 是为了避免NO排放对浓度的干扰. 用OBM模型计算得到臭氧局地瞬时产生速率 $P(\text{O}_x)$, 计算方法见式(3), $R(\text{O}_x)_{\text{meas}}$ 与 $P(\text{O}_x)$ 的差值就是 O_x 的传输速率:

$$R(\text{O}_x)_{\text{trans}} = R(\text{O}_x)_{\text{meas}} - P(\text{O}_x) \quad (12)$$

差值大于0时说明站点发生的是以输入为主的传输作用, 差值小于0时说明站点发生的是以输出为主的传输作用.

图2 沪灞站点(CB)、地环所站点(DHS)和秦岭站点(QL)臭氧污染起始阶段、加重阶段和清除阶段各组VOCs的指标(混合比、与OH自由基反应活性和OFP)占总VOCs的比例

Figure 2 The breakdown of grouped VOCs mixing ratio, OH reactivity and OFPs at CB site, DHS site and QL site during the initial, polluted and sweep period, respectively

图3分别是沱灞站点、地环所站点和秦岭站点在整个臭氧污染过程期间局地 O_3 收支分析时间序列,其中黑色实线代表 $R(O_3)_{meas}$,红色填充代表 $P(O_3)$,蓝色填充代表 $R(O_3)_{trans}$ 。结果显示,3个站点在臭氧污染加重阶段的局地瞬时臭氧产生速率 $P(O_3)$ 要显著高于另外两个阶段。沱灞站点和地环所站点局地臭氧浓度的积累以光化学生成作用为主导,其中沱灞站点在日间的区域传入作用使其在臭氧污染加重阶段维持较高的臭氧浓度, $P(O_3)$ 大多在正午前后达到最大值。沱灞站点在臭氧污染加重阶段 $P(O_3)$ 最大值为17.7 ppbv/h,而地环所站点的 $P(O_3)$ 最大值可达33.9 ppbv/h,在臭氧污染清除阶段两个站点的 $P(O_3)$ 则通常小于15 ppbv/h。秦岭站点臭氧浓度的积累则不完全依赖于局地光化学产生作用,区域传输作用也占较大比重,特别是在臭氧污染清除阶段,该站点臭氧浓度的积累绝大部分来自物理传入作用。在臭氧污染加重阶段,秦岭站点 $P(O_3)$ 最高可达14.9 ppbv/h,而在臭氧污染清除阶段, $P(O_3)$ 则低于3 ppbv/h。与其他地区研究结果相比较,重庆的 $P(O_3)$ 为30~35 ppbv/h^[47],珠三角城区的 $P(O_3)$ 为40 ppbv/h^[30],北京城市和乡村的 $P(O_3)$ 分别为70和30 ppbv/h^[24],西安城区有较快的臭氧生成速率。

2.4 基于RIR的臭氧敏感性分析

本研究采用观测得到的实际测量值作为OBM模型的约束条件,计算得到 NO_x 、人为源VOCs(AHC)、天然源VOCs(NHC)以及CO对臭氧生成的敏感性。分别计算3个站点的前体物在臭氧污染起始阶段、加重阶段和清除阶段的平均RIR值,以此探究在臭氧污染过程的不同阶段影响臭氧光化学生成作用的因素,结果如图4所示。

沱灞站点所有前体物的RIR值均为正值,在臭氧污染起始阶段 RIR_{AHC} 稍高于 RIR_{NO_x} ,加重阶段 RIR_{NO_x} 有所上升,并且此阶段 RIR_{NO_x} 高于 RIR_{AHC} ,而在臭氧污染清除阶段,二者大小相当,因此可以判断该站点处于过渡区,减少 NO_x 或/和AHC均可以实现对臭氧污染的控制。地环所站点在臭氧污染起始阶段 RIR_{NO_x} 为负,臭氧生成受 NO_x 滴定效应影响, NO_x 的削减会对臭氧浓度的控制带来负面影响,在臭氧污染加重和清除阶段, RIR_{NO_x} 变为正值,但 RIR_{NO_x} 始终小于 RIR_{AHC} ,可以认为该站点处于VOCs控制区,降低AHC的浓度是减少臭氧生成的有效方式。秦岭站点所有前体物的RIR都为正

图3 臭氧污染起始阶段、加重阶段和清除阶段沱灞站点(CB)、地环所站点(DHS)和秦岭站点(QL)局地 O_3 收支分析。起始阶段:蓝色阴影,加重阶段:红色阴影,清除阶段:绿色阴影

Figure 3 Time series of the O_3 in-situ budget at CB site, DHS site and QL site during the initial (blue), polluted (red) and sweep (green) period, respectively

图4 臭氧污染起始阶段、加重阶段和清除阶段浐灞站点(a)、地环所站点(b)和秦岭站点(c)的NO_x、NHC、AHC和CO的平均RIR值
Figure 4 Averaged RIR values for NO_x, NHC, AHC and CO during the initial, polluted and sweep period at CB site (a), DHS site (b) and QL site (c)

值,但与浐灞站点不同的是, RIR_{NO_x} 始终大于 RIR_{AHC} , 因此该站点处于NO_x控制区,需要通过降低NO_x的浓度来控制臭氧污染,特别是在臭氧污染加重阶段, RIR_{NO_x} 更高,NO_x浓度的降低对臭氧浓度的影响效果更强。

2.5 基于ERBM模型的臭氧控制分区研究

在臭氧污染起始阶段和臭氧污染加重阶段出现强太阳辐射、高温以及低风速的特征。在此期间气团属性稳定,采用基于排放的盒子模型(ERBM),将物种恒定排放速率作为输入,模拟光化学污染过程。ERBM采用RACM-LIM1机理,包括有机物种和无机物种(NO、NO₂、NO_x、O₃、CO、HONO、CH₄和其他VOCs)。计算基于RACM2机理归并的VOCs物种与苯的相关性比率,并以此为基础计算各归并物种的恒定排放速率。模拟过程中需要对各物种设置恒定的排放速率,并不断对其进行调整使物种的模拟值与观测值之间的误差小于10%。VOCs的排放速率通过各归并物种相对于苯的比率与苯排放速率(0.029 ppbv/h)的乘积得到。

图5是基于ERBM模型绘制的浐灞站点、地环所站点和秦岭站点在臭氧污染起始阶段和加重阶段的

EKMA曲线。在其他参数不变的情况下,通过对模型中NO_x和VOCs的标准排放速率(实际情景为1,在0~2范围内增加或减少等步长)进行调整,得到O₃日最大8 h浓度(Max 8 h O₃)等值线。图5中黑点代表标准排放速率下所在站点的O₃日最大8 h浓度,可以看出浐灞站点处于过渡区,地环所站点处于VOCs控制区,秦岭站点处于NO_x控制区。此结果与上文基于OBM的RIR分析结果结论一致。

2.6 VOCs来源解析结果

根据PMF源解析结果,确认了西安市3个观测站点VOCs可能的主要排放源。浐灞站点的VOCs来源以工业源(33.3%)、机动车尾气及油气挥发源(30.9%)和溶剂使用源(26.8%)为主,其次是天然源(9.0%)。地环所站点源解析得到五类源,分别是机动车尾气机油气挥发源(24.9%)、燃烧源(24.3%)、天然源(22.9%)、工业源(14.4%)和溶剂使用源(13.5%)。秦岭站点源解析的结果显示VOCs来源主要包括燃烧源(23.9%)、溶剂使用源(23.8%)、机动车尾气机油气挥发源(23.2%)、老化源(20.5%)和天然源(8.7%)。

PMF源解析结果只给出了各类排放源对大气中VOCs的浓度贡献,但是,影响臭氧生成速率快慢的是VOCs的反应活性,而不是环境浓度.为了进一步诊断观测期间每个VOCs源对臭氧生成的贡献,找出影响臭氧生成的关键VOCs排放源,在此将PMF源解析结果与RIR相结合. RIR模型计算采用的是RACM2机理,因此,

首先需要根据RACM2机理对VOCs物种进行归并,计算每一类组分在各类源中的占比情况,然后对各类源中的每种VOCs进行20%的削减,计算各个排放源的RIR平均值. 3个站点排放源的RIR值和O₃日最大8 h浓度在整个臭氧污染过程的时间序列如图6所示. 沪灞站点工业源和溶剂使用源的RIR值较高,这两种排放源会

图5 沪灞站点、地环所站点和秦岭站点的O₃日最大8 h浓度(Max 8 h O₃)与前体物标准化排放速率的非线性响应关系

Figure 5 Non-linear response relationship between Max 8 h O₃ and the normalized emission rate of precursors at CB site, DHS site and QL site

图6 沪灞站点、地环所站点和秦岭站点各VOCs排放源的RIR和O₃日最大8 h浓度的时间序列

Figure 6 The time series of RIR values of VOCs emission sources and the Max 8 h O₃ at CB site, DHS site and QL site during the initial, polluted and sweep period

产生大量的烯烃和芳香烃类物质,因此工业生产和溶剂使用是影响泸灞站点臭氧生成的关键VOCs排放源.地环所站点各类排放源的RIR值较为接近,说明各类源对臭氧生成的影响作用大致相同.秦岭站点老化源的RIR值是所有VOCs排放源中最高的,说明秦岭站点的臭氧浓度很大程度上会受到区域传输的影响.从Max 8 h O₃和各排放源RIR值的时间序列上看,臭氧污染起始阶段排放源的RIR值要比臭氧污染加重阶段稍高,Max 8 h O₃的峰值与排放源RIR值的峰值并不在同一时间段出现,说明在污染起始阶段,臭氧生成对各个排放源的敏感性要高于污染加重阶段.

3 结论

本文对2019年夏季西安市开展的臭氧及其前体物观测结果进行分析发现,臭氧污染加重阶段(7月12~15日)出现有利于臭氧光化学生成的强辐射、高温、低压、低湿的气象特征,并且在该阶段局地瞬时臭氧产生速率要显著高于起始和清除阶段,泸灞、地环所和秦岭站点的 $P(O_3)$ 最大值分别为17.7、33.9和14.9 ppbv/h.

RIR结果表明,3个站点在臭氧污染过程的3个阶段所处的臭氧控制区类型不发生变化,泸灞站点处于过渡区,地环所站点处于VOCs控制区,并且地环所站点在臭氧污染起始阶段出现NO_x不利效应,秦岭站点处于NO_x控制区.ERBM对臭氧控制区研究的结果与RIR的结论一致.从各类VOCs占比来看,烷烃和OVOCs体积混合比占到78%~86%,芳香烃对OFP的贡献仅次于OVOCs,烯烃浓度低但对总OH自由基和OFP的贡献相对较高.臭氧污染加重阶段的高温 and 强辐射提高了异戊二烯和OVOCs的占比.

将PMF结果与RIR结合,发现泸灞站点工业源和溶剂使用源是影响臭氧生成的关键排放源,地环所站点各类排放源的RIR值接近,秦岭站点老化源的RIR值最高,该站点臭氧浓度受区域传输影响作用较大.并且臭氧生成在起始阶段对各个排放源的敏感性要高于加重阶段.

综上,在臭氧污染过程中,臭氧浓度控制策略的实施时间并非在臭氧浓度达到峰值的加重阶段,而应该适当将时间提前,此时控制前体物浓度对降低臭氧生成的效率最高.

致谢 感谢北京大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室对本研究的支持.

参考文献

- Unger N, Bond T C, Wang J S, et al. Attribution of climate forcing to economic sectors. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 3382–3387
- Unger N, Shindell D T, Koch D M, et al. Cross influences of ozone and sulfate precursor emissions changes on air quality and climate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 4377–4380
- Lim C C, Hayes R B, Ahn J, et al. Long-term exposure to ozone and cause-specific mortality risk in the United States. *Am J Respir Crit Care Med*, 2019, 200: 1022–1031
- Xie Y, Dai H, Zhang Y, et al. Comparison of health and economic impacts of PM_{2.5} and ozone pollution in China. *Environ Int*, 2019, 130: 104881
- Anenberg S C, Miller J, Minjares R, et al. Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets. *Nature*, 2017, 545: 467–471
- Feng Z, Kobayashi K, Li P, et al. Impacts of current ozone pollution on wheat yield in China as estimated with observed ozone, meteorology and day of flowering. *Atmos Environ*, 2019, 217: 116945
- Feng Z, Hu E, Wang X, et al. Ground-level O₃ pollution and its impacts on food crops in China: A review. *Environ Pollut*, 2015, 199: 42–48
- Haagen-Smit A J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 1342–1346
- Tang X Y, Li J L, Dong Z X. Photochemical pollution in Lanzhou, China—A case study. *J Environ Sci*, 1989, 58: 384–395
- Shao M, Tang X, Zhang Y, et al. City clusters in China: Air and surface water pollution. *Front Ecol Environ*, 2006, 4: 353–361
- Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production. *J Environ Manage*, 2009, 90: 512–518
- Zhang Q, Yuan B, Shao M, et al. Variations of ground-level O₃ and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 6089–6101
- Ding A, Huang X, Nie W, et al. Significant reduction of PM_{2.5} in eastern China due to regional-scale emission control: Evidence from SORPES in 2011–2018. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 11791–11801

- 14 Fan H, Zhao C, Yang Y. A comprehensive analysis of the spatio-temporal variation of urban air pollution in China during 2014–2018. *Atmos Environ*, 2020, 220: 117066
- 15 Lu X, Hong J, Zhang L, et al. Severe surface ozone pollution in China: A global perspective. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5: 487–494
- 16 Jiang M Q, Lu K D, Su R, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1130–1141 [蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群O₃污染成因和关键VOCs活性解析. 科学通报, 2018, 63: 1130–1141]
- 17 Verstraeten W W, Neu J L, Williams J E, et al. Rapid increases in tropospheric ozone production and export from China. *Nat Geosci*, 2015, 8: 690–695
- 18 Xue L, Gu R, Wang T, et al. Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: Analysis of a severe photochemical smog episode. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 9891–9903
- 19 Ma Z, Xu J, Quan W, et al. Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 3969–3977
- 20 Edwards P M, Brown S S, Roberts J M, et al. High winter ozone pollution from carbonyl photolysis in an oil and gas basin. *Nature*, 2014, 514: 351–354
- 21 Xue L, Wang T, Louie P K K, et al. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: A case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10769–10775
- 22 Ding A J, Fu C B, Yang X Q, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: An overview of 1 yr data at the SORPES station. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 5813–5830
- 23 Liu X F, Guo H, Zeng L W, et al. Photochemical ozone pollution in five Chinese megacities in summer 2018. *Sci Total Environ*, 2021, 801: 149603
- 24 Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Oxidant (O₃+NO₂) production processes and formation regimes in Beijing. *J Geophys Res-Atmos*, 2010, 115: D07303
- 25 Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: Precursors, regional transport and heterogeneous processes. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 13175–13188
- 26 Wang H L. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2015, 35: 1603–1611 [王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究. 环境科学学报, 2015, 35: 1603–1611]
- 27 An J, Zou J, Wang J, et al. Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 19607–19617
- 28 Xu Z, Huang X, Nie W, et al. Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China. *Atmos Environ*, 2017, 168: 112–124
- 29 Zhang Y H, Su H, Zhong L J, et al. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign. *Atmos Environ*, 2008, 42: 6203–6218
- 30 Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2010, 40: 407–420 [陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析. 中国科学: 化学, 2010, 40: 407–420]
- 31 Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. VOC reactivity and its effect on ozone production during the HaChi summer campaign. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 4657–4667
- 32 Kanaya Y, Pochanart P, Liu Y, et al. Rates and regimes of photochemical ozone production over Central East China in June 2006: A box model analysis using comprehensive measurements of ozone precursors. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 7711–7723
- 33 Wei W, Lü Z F, Cheng S Y, et al. Characterizing ozone pollution in a petrochemical industrial area in Beijing, China: A case study using a chemical reaction model. *Environ Monit Assess*, 2015, 187: 1–10
- 34 Tan Z F, Lu K D, Dong H B, et al. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities. *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1067–1076
- 35 Tan Z, Fuchs H, Lu K, et al. Radical chemistry at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: Observation and model calculations of OH, HO₂ and RO₂ radicals. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 663–690
- 36 Pan X, Kanaya Y, Tanimoto H, et al. Examining the major contributors of ozone pollution in a rural area of the Yangtze River Delta region during harvest season. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 6101–6111
- 37 Wood E C, Herndon S C, Onasch T B, et al. A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 2499–2516
- 38 Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric Environmental Chemistry (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006 [唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2006]
- 39 Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere. *J Air Waste Manage Assoc*, 1995, 45: 161–180

- 40 Womack C C, McDuffie E E, Edwards P M, et al. An odd oxygen framework for wintertime ammonium nitrate aerosol pollution in urban areas: NO_x and VOC control as mitigation strategies. *Geophys Res Lett*, 2019, 46: 4971–4979
- 41 Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics Intell Lab Syst*, 1993, 18: 183–194
- 42 Song Y, Shao M, Liu Y, et al. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4348–4353
- 43 Zheng J, Shao M, Che W, et al. Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8580–8586
- 44 Liu Y, Shao M, Lu S, et al. Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 1531–1545
- 45 Yu D, Tan Z, Lu K, et al. An explicit study of local ozone budget and NO_x -VOCs sensitivity in Shenzhen China. *Atmos Environ*, 2020, 224: 117304
- 46 Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: A case study based on box model simulation. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 3493–3513
- 47 Su R, Lu K D, Yu J Y, et al. Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model. *Sci China Earth Sci*, 2018, 61: 23–32 [苏榕, 陆克定, 余家燕, 等. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析. 中国科学: 地球科学, 2018, 48: 102–112]

补充材料

图S1 西安市夏季臭氧观测实验中点位布设情况

图S2 泸灞站点臭氧污染起始、加重和清除阶段相关光化学参数的平均日变化廓线

图S3 地环所站点臭氧污染起始、加重和清除阶段相关光化学参数的平均日变化廓线

图S4 秦岭站点臭氧污染起始、加重和清除阶段相关光化学参数的平均日变化廓线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “西安市大气臭氧污染光化学特征与敏感性分析”

Analysis of the photochemical characteristics and sensitivity of ozone pollution in Xi'an

Xiyan Guan¹, Keding Lu^{1*}, Ningning Zhang², Xin Li¹, Xuefei Ma¹, Xinping Yang¹, Huabin Dong¹, Shiyi Chen¹, Junji Cao², Limin Zeng¹ & Yuanhang Zhang^{1*}

¹ State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

* Corresponding authors, E-mail: k.lu@pku.edu.cn; yhzhang@pku.edu.cn

The Fenwei Plain is an important agricultural production base and transportation hub in China with a residential population of over 55 million. With rapid industrialization and urbanization, this area has experienced serious photochemical pollution in the summer season. In this study, a field campaign was conducted in summer 2019 with measurements of ozone and photochemical precursors in Xi'an, a megacity in the Fenwei Plain. An explicit case was performed to explore O₃-NO_x-VOCs sensitivity and the local ozone budget using an observation-based model. Results revealed that precursors significantly promoted ozone production. The positive matrix factorization (PMF) model combined with the relative incremental reactivity (RIR) method was applied to identify the key VOC sources that affect ozone formation.

An ozone pollution episode lasting 11 d was selected and divided into three periods: Initial (July 8–11), polluted (July 12–15), and sweep (July 16–18) periods. It was found that strong solar radiation intensity, high temperature, low relative humidity, and low pressure prevailed during the polluted period, which favored ozone production. The maximum O₃ concentrations at the upwind CB site and urban DHS site were found to be 125 ppbv during the polluted period, whereas at the QL site, the maximum O₃ concentrations were much lower (98 ppbv). The maximum local ozone production rate ($P(O_3)$) of the three sites during the polluted period was significantly higher than that in the initial and sweep periods. The $P(O_3)$ was 17.7, 33.9, and 14.9 ppbv/h for the CB, DHS, and QL sites, respectively. The *in situ* O_x budget demonstrated that ozone pollution at the CB and DHS sites was mainly attributed to local photochemical production, whereas the regional transportation effect could not be ignored at the QL site.

The O₃-NO_x-VOCs sensitivity analysis revealed that ozone production regimes were transitional, VOCs-limited, and NO_x-limited at the CB, DHS, and QL sites, respectively, and the regimes stayed unchanged for all the three sites during the entire ozone pollution episode. However, during the initial period at the DHS site, NO_x reduction led to a negative effect on ozone control. The ozone formation regime obtained from the emission rate box model was consistent with that of the RIR method. From the proportion of grouped VOCs, the alkane and OVOCs were the dominant species in the mixing ratio (78%–86%), whereas the contribution of aromatics to OFP (16%–24%) was second only to that of OVOCs.

Finally, by combining the PMF model and RIR method, ozone production was found to be more sensitive to precursors reduction in the initial period than in the polluted period at the three sites, which indicated that pollutants control measures for ozone pollution mitigation will be more effective in the initial than in polluted periods. Therefore, during an ozone pollution episode, the time to take action for ozone pollution control is not during the polluted period when the ozone concentrations peak, but should be brought forward, when controlling the concentration of precursors has the highest efficiency in reducing ozone production.

ozone, observation-based-model, O₃-NO_x-VOCs sensitivity, relative incremental reactivity, source apportionment

doi: [10.1360/TB-2021-0436](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0436)