大气氧化性及其对二次污染物形成的贡献

王芃¹, 朱盛强², 张梦媛², 邵田², Qi Ying³, 张宏亮^{2,4*}

1. 复旦大学大气与海洋科学系, 上海 200438;

2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200438;

3. Zachry Department of Civil Engineering, Texas A&M University, College Station TX 77843, USA;

4. 崇明生态研究院, 上海 200062

* 联系人, E-mail: zhanghl@fudan.edu.cn

2021-07-29 收稿, 2021-10-21 修回, 2021-10-22 接受, 2021-10-27 网络版发表

国家自然科学基金(42077194)和国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(42061134008)资助

摘要 大气氧化性(atmospheric oxidation capacity, AOC)是指大气化学过程对一次污染物的氧化能力, 一般用氧化剂的浓度或者总反应速率来表征. AOC对二次污染的形成起重要的作用, 是研究二次污染物的指标. 本研究利用三维空气质量模式(Community Multi-scale Air Quality model, CMAQ)模拟了2013和2020年我国主要大气氧化剂(HO₂、OH和NO₃自由基)与二次污染物(臭氧和二次颗粒物)及其前体物, 并结合观测数据, 综合讨论了AOC对二次污染物生成的作用. 结果表明, 从2013~2020年, 颗粒物浓度显著下降, 而AOC水平并未明显降低, 甚至在华北平原(NCP)和珠江三角洲(PRD)地区还略有上升. 主要氧化剂浓度呈现一定的区域特征, HO_x(OH+HO₂)在四川盆地浓度水平较高, 而NO₃自由基在华北平原的浓度水平较高. O₃光解过程是生成AOC最主要的来源, 而OH自由基和二氧化氮生成硝酸的过程是AOC最主要的汇. AOC与二次污染物浓度关系密切, 在O₃重污染情况下, AOC的浓度水平与年均值相比增幅明显(最高可达475%); 同时, 在高AOC水平下, 二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的浓度也有显著升高. 因为二次无机气溶胶(secondary inorganic aerosol, SIA)的生成过程包含气相和其他相位过程, 并且受排放的季节性变化影响较大, 因此总浓度与AOC关系不直接. 此外, 通过情景模拟分析了AOC和二次污染物浓度对不同污染物减排的响应. 在夏季, 减少氮氧化物(NO_x)排放可以降低AOC, 而在冬季AOC对排放调整的响应较为复杂, 呈现较强的区域差异性特征. 研究表明, 在减少一次排放的同时要控制AOC的升高, 才能高效地实现空气质量的提升和细颗粒物(PM_{2.5})与O₃协同控制的目标.

关键词 大气氧化性, 二次污染物, 三维空气质量模式, 臭氧, 减排政策

为应对严重的空气污染, 中国政府自2013年起颁布了《大气污染防治行动计划》等一系列法规措施, 并取得了显著成效^[1-3]. 截至2018年, 主要的人为源污染物二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)和一次颗粒物(particulate matter, PM)的排放量均有明显降低, 平均降低率达35%以上^[4]. 基于此, 细颗粒物(PM_{2.5}, 空气动力学直径≤2.5 μm)的一次组分和总浓度得到了有效控

制, 2017年全国平均PM_{2.5}浓度相比2013年下降幅度为30%~40%^[5-7]. 然而, 二次污染物的浓度下降却并不明显, 甚至有所上升, 尤其是在高度城市化的区域, 如长江三角洲(简称长三角, YRD)和珠江三角洲(简称珠三角, PRD)等^[8-10]. 二次污染物主要包括气态污染物臭氧(O₃)、二次无机组分(secondary inorganic aerosol, SIA, 包括硫酸盐、硝酸盐和铵盐)和二次有机气溶胶(sec-

引用格式: 王芃, 朱盛强, 张梦媛, 等. 大气氧化性及其对二次污染物形成的贡献. 科学通报, 2022, 67: 2069-2078

Wang P, Zhu S Q, Zhang M Y, et al. Atmospheric oxidation capacity and its contribution to secondary pollutants formation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2069-2078, doi: 10.1360/TB-2021-0761

ondary organic aerosol, SOA)等PM_{2.5}的重要组分. 高浓度O₃会引发严重的健康和生态系统风险^[11,12]. 前期研究表明, 在中国仅由O₃污染引发的慢性阻塞性肺疾病过早死亡人数一年就可达 8.03×10^4 ^[13]. 而高浓度的SOA和SIA也给进一步降低PM_{2.5}浓度带来挑战^[14,15].

二次污染物的生成取决于前体物的排放和复杂的大气物理化学过程. 作为大气化学过程的一个指标, 大气氧化性^[1]与二次污染物的生成有密切的关系^[16,17]. AOC被定义为一次污染物(如挥发性有机物, volatile organic compounds, VOCs)和大气氧化剂反应速率的总和, 也可以用氧化剂的总浓度来表征^[18,19]. 大气中氧化剂主要包括氢氧自由基($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$)和氮氧自由基(NO_3)^[20,21]. 研究发现, 我国大气污染中二次污染物的增加与AOC关系密切. 近年来, 伴随着PM_{2.5}浓度的下降而O₃浓度的升高, 被认为是因为HO₂等自由基的汇减少而AOC升高导致的^[8,9]. 特别是主要氧化剂中的OH自由基, 一方面可以与VOCs反应生成过氧自由基(如HO₂)继续与一氧化氮(NO)反应生成二氧化氮(NO₂), 并在光解反应后参与O₃的生成, 导致O₃的升高^[22-24]. 另一方面, OH等自由基浓度升高, 提高了对SO₂、NO_x和VOCs的氧化速率, 加快了硫酸盐和硝酸盐的气相生成^[9]; 而与VOCs的反应加速, 促进了更多半挥发有机物(semi-volatile organic compounds, SVOCs)的生成, 从而导致SOA累积^[25]. 目前, AOC的重要性已逐渐得到认识, 有更多的研究分析了其变化和大气污染物的生成关系^[26,27]. Tan等人^[17]结合观测和模式手段对我国大型城市群的研究表明, AOC和二次污染的关系紧密. Zhu等人^[28]在YRD的研究证实, AOC和O₃的浓度有显著的正相关性. 此外, 多个研究表明, 新型冠状病毒肺炎(COVID-19)疫情期间, 在排放大幅降低的情况下出现的二次污染物浓度的升高与AOC有重要关系. Huang等人^[29]的研究表明, COVID-19疫情期间NO_x排放减少导致了AOC的升高, 从而促进了二次气溶胶的增加. Zhu等人^[30]发现, COVID-19疫情期间, AOC增强区域与O₃增加区域具有高度一致性, 表明AOC的上升可能是导致O₃污染的重要原因.

由于AOC与二次污染物的生成有复杂的大气化学关系, 深入探究二者之间的关系, 对我国“十四五”阶段实现PM_{2.5}和O₃的协同控制有重要的意义. 本研究采用改进的三维空气质量模式Community Multi-scale Air Quality(CMAQv5.0.2^[31])模型, 结合改进的SAPRC-11(S11)光化学反应机理^[32-34], 研究了全国及包括华北平

原(NCP)、YRD、PRD和四川盆地(SCB)在内的大气污染防治关键区域的AOC特征和二次污染物变化; 还比较了AOC和二次污染物在我国大气污染深入控制期间(2013~2020年)的浓度变化及相互关系, 并探讨了AOC和二次污染物对不同减排策略的响应, 旨在对我国下一阶段空气质量政策的制定提供参考.

1 研究方法

1.1 CMAQ模式设置

本研究采用加入改进后的S11光化学机理的CMAQ模式5.0.2版本^[31,34,35], 模拟了2013和2020年1、4、7和10月的代表性二次污染物及主要氧化剂的浓度. 模拟区域选用水平分分辨率36 km, 覆盖中国及周边地区^[30]. 在4个大气调控关键区域(NCP、YRD、PRD和SCB)分别采用嵌套的12 km分辨率的子区域进行模拟, 嵌套区域的具体设置分别参考Chen等人^[36]、Wang等人^[18]、Wang等人^[37]和Qiao等人^[38]的研究. 模拟所需的气象输入文件经由The Weather Research and Forecasting model(WRFv3.6.1)生成, 初始驱动文件来自National Centers for Environmental Prediction (NCEP) FNL Operational Model Global Tropospheric Analyses数据库. 人为源排放清单使用MEIC(<http://meicmodel.org/>)^[39]. 生物源排放使用The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature(MEGAN, 版本2.1)生成^[40].

表S1和S2分别展示了2013和2020年主要气象参数包括温度(2 m高度)、风速、风向(均为10 m高度)和相对湿度. 整体来说, WRF模式预测略微低估了温度(平均低估约0.43°C), 但平均偏差大部分均在参考标准或略微超出参考标准. 风速模拟均存在不同程度的高估, 对后续污染物的传输过程可能存在一定不确定性. 本研究的气象模拟与前期研究结果较为接近^[41], 可以为后续CMAQ的模拟提供可靠的输入文件.

表S3和S4分别展示了2013和2020年CMAQ模拟的主要污染物的评测结果. 整体来看, 作为二次污染物的代表, O₃模拟结果的平均归一化偏差均在参考标准范围内^[42,43]. 二次无机气溶胶的主要前体物NO₂和SO₂的模拟结果与观测结果也较为接近. 这些都为后续AOC与二次污染物研究提供了坚实的基础.

1.2 AOC的源和汇计算

由于氧化剂的浓度可用来表征AOC的强度, 量化

主要氧化剂的源和汇,并辨识出对AOC贡献最大的反应过程和相应的氧化剂,可对探讨AOC的特征和理解二次污染物生成过程提供重要参考.前期对AOC的研究通常使用箱式模式(box-model),并在观测的光解速率、气象条件等约束下对主要氧化剂(如 HO_x)的源和汇进行定量分析^[44,45].Wang等人^[18]率先利用CMAQ模式中的过程分析模块(process analysis, PA)对氧化剂的源和汇从区域尺度上进行了分析.本研究参考了Wang等人^[18]的方法,对PA模块和化学反应分析过程(integrated reaction rate, IRR)进行设置完成氧化剂的源和汇分析. IRR程序可直接计算每个自由基化学反应的实时速率变化.通常自由基的源一般来自污染物的光解反应,而汇反应一般通过生成稳定产物的方式来移除自由基.本研究通过对 HO_x (包括 HO_2 和 OH 自由基)源汇的定量分析,探究AOC的特征,从而更全面地讨论其与二次污染物的相互关系. HO_x 的源(生成)过程包括亚硝酸(HONO)、 O_3 和甲醛(HCHO)的光解反应. HO_x 的汇(移除)主要包括 OH 与 NO_2 生成硝酸(HNO_3)这类稳定的化合物反应.具体涉及的反应总结在文献^[18]的表2中.

2 结果与讨论

2.1 AOC浓度特征和源汇过程

图1展示了我国及大气污染防治关键区域主要氧化剂的浓度.从2013~2020年,尽管我国主要人为源排放得到明显的控制,但主要氧化剂(OH 、 HO_x 和 NO_3)的浓度并未发生显著下降,从而导致二次污染物呈上升趋势.在NCP和YRD区域,2020年的主要氧化剂浓度相较2013年仍略有上升(除7月的NCP).尤其在冬季(1月)的NCP,主要氧化剂(HO_2 和 NO_3 自由基)的浓度平均上升率超过70%,这与前期研究一致,虽然 NO_x 排放明显下降,但硝酸盐浓度却持平或略有上升^[9].由于近年NCP冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降(下降率可达40%),导致 HO_2 自由基的汇过程减少,浓度上升^[8].这表明在冬季控制大气氧化性水平将成为NCP降低冬季污染水平的有效途径.

从不同重点区域来看,氧化剂的浓度水平变化具有不同的区域特征. PRD和SCB的 HO_x (HO_2 + OH)浓度较高,年均浓度水平可以达到7 ppt(parts per trillion, 1 ppt= $10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^3$)以上. NCP的 NO_3 自由基浓度较高,年平均浓度水平可达3 ppt以上,可能与该地区较高的 NO_x 排放量有关,而SCB的 NO_3 浓度最低.从季节变化看,全国和

重点区域变化趋势较为一致,主要氧化剂浓度均呈现冬季最低,而春季和夏季较高,同时该时段的 O_3 浓度水平也较高,可能说明 O_3 升高与AOC有关^[30]. HO_x 的浓度水平在夏季最高,这可能与夏季温度升高,同时活性较强的植物源VOCs排放量较大从而促进了 HO_x 的生成有关.从全国均值看, NO_3 的浓度在春季较高,因为 NO_3 的主要生成途径是夜间 O_3 氧化 NO_2 ,春季的 O_3 浓度水平较高,造成这一时段 NO_3 水平升高.同时 NO_3 自由基浓度呈现不同的区域性季节变化.在NCP, NO_3 的峰值出现在夏季,而在南方的重点区域(YRD、PRD)夏季则是一年中最 NO_3 浓度最低的时段.

为了进一步探究AOC与污染物浓度升高的关系,本研究还关注了不同 O_3 污染水平下,主要氧化剂在全国及重点区域的浓度变化(图2).根据我国生态环境部制定的《环境空气质量标准》(GB3095-2012),将 O_3 8 h平均浓度限值在100~160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 定义为轻污染,将超过160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的情况定义为重污染.在 O_3 轻、重污染的情况下, HO_x 的浓度水平有了显著提升;在重污染的情况下,上升尤为明显. HO_x 自由基可将 NO 氧化为 NO_2 , NO_2 是 O_3 生成的重要前体物,可在光解反应后参与 O_3 的生成^[22].从全国平均水平来看, HO_x 在 O_3 重污染情况下浓度可达21 ppt,对比年平均值(5.5 ppt)上升率为218%,这也与之前COVID-19疫情期间的研究结果较为接近^[18,30].在重点区域,NCP的 HO_x 在 O_3 重污染情况下上升最高,从4 ppt可上升到23 ppt,增幅率高达475%.在 O_3 轻污染情况下, HO_x 的平均增长率可达100%左右. O_3 的轻、重污染一般发生在白天光化学强度较高的时段,而 NO_3 自由基的生成一般发生在夜间.因此, NO_3 自由基的浓度变化在 O_3 轻、重污染情况下没有明显升高(除珠三角的重污染情况).

鉴于 HO_x 对 O_3 污染的重要贡献,有必要厘清 HO_x 的源、汇过程.图3展示了我国及重点区域 HO_x 的源、汇过程.从整体来看, O_3 的光解($\text{O}_3+h\nu$)过程是 HO_x 生成的最主要途径,对 HO_x 的贡献约为40%~50%. HONO 的光解($\text{HONO}+h\nu$)成为NCP的 HO_x 生成的主要途径,与文献^[18]报道相符.尤其在NCP的冬季,约50%的 HO_x 来自 HONO 的光解.因此,降低 HONO 的排放(如交通源中 HONO 的排放),将有利于控制我国NCP冬季的二次污染过程.但在PRD和SCB, HONO 光解过程对 HO_x 生成的贡献较少.从季节变化看,夏季的 HO_x 生成速率最高,可超过1 ppb(part per billion, 1 ppb= $10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3$)/h(YRD);由于夏季温度较高,辐射条件较强,VOCs和 O_3 的浓度

图1 全国及重点区域(NCP、YRD、PRD、SCB)2013与2020年各季度代表月份主要氧化剂浓度

Figure 1 Concentrations of major oxidants in China and key regions (NCP, YRD, PRD, and SCB) in representative months in 2013 and 2020

图2 全国及重点区域在O₃轻、重污染情况下, 主要氧化剂浓度

Figure 2 Concentrations of major oxidants in China and key regions under mild and high-O₃ episodes

也处于较高水平, 提升了HO_x的生成速率. 从2013~2020年, 珠三角地区的HO_x生成速率有所提高, 在夏季从0.58提升到0.72 ppb/h, 将会对这一地区夏季O₃的污染控制带来挑战. 综上, 从HO_x的源过程来看, 合理有效控制VOCs的浓度仍将成为后续AOC控制的主要途径. VOCs是O₃生成的必要前体物, 同时HO_x中HCHO(主要VOCs的一种)光解过程也是主要的贡献者^[46,47]. 降低重点行业的VOCs排放, 可降低HO_x的生成速率, 从而减少二次污染.

从HO_x的汇过程可以看出(图3(b)), OH+NO₂的途径是HO_x主要的汇, 50%以上的HO_x通过此途径生成稳定的HNO₃产物被移除, 与之前的研究结果相符合^[18]. 在NCP, 此路径贡献了大于90%的HO_x汇过程. 在夏季, HO₂+HO₂(生成较为稳定的H₂O₂和O₂)途径也是HO_x重要的汇过程, 约40%的HO_x移除来自此过程. 目前(2020年结果), 此过程已经成为夏季我国最主要的HO_x汇过程, 这可能与我国近年来由于PM_{2.5}降低导致夏季HO₂浓度上升有紧密的关系^[8]. 在PRD和SCB, HO₂+HO₂途径在全年都是HO_x的主要汇过程, 约占整体汇过程的30%. 结果表明, 未来随着人为源排放和PM_{2.5}的进一步

图3 全国及重点区域平均主要HO_x源和汇过程

Figure 3 Comparison of averaged primary sources and sinks of HO_x radicals in China and key regions

降低, HO₂+HO₂途径将有可能在HO_x的汇过程中占有更重要的地位。

2.2 AOC与二次污染物的关系

探讨AOC与二次污染物生成的关系, 对理解二次污染物的生成以及控制都有重要意义。因此, 本节讨论了主要氧化剂(HO_x)和以O₃与二次气溶胶(SIA和SOA)为代表的二次污染物浓度的相关性。分析使用了AOC、SIA和SOA的月平均浓度, 而O₃浓度为最大8 h浓度(maximum daily 8-hour O₃, MDA8 O₃)的月平均值。从图4及图S1~3可以看出, HO_x浓度与O₃浓度具有一定的正相关性。从全国平均结果看(图4(a)), 当HO_x的浓度从2上升至4 ppt时, MDA8 O₃从39上升到46 ppb, 增幅率可达18%。此时O₃浓度处于轻污染水平, 为了实现O₃污染控制的目标, HO_x的浓度应控制在较低水平内。当HO_x浓度高于10 ppt时, O₃浓度增幅减缓。但在NCP和YRD, O₃与HO_x表现出更明显的正相关关系。在NCP, 当HO_x处于较高浓度水平时(>10 ppt), O₃浓度仍有较为明显的增加, 说明在此区域降低HO_x浓度水平可有效控制O₃重污染。在YRD, O₃最明显的增幅发生在HO_x浓度水平大于8 ppt时, 增幅可达14%。而在PRD和

SCB地区, O₃与HO_x的浓度并未表现出明显的正相关性。这是由于AOC直接影响O₃的化学生成, 而其总浓度还包括区域传输的背景值。更进一步的研究需要区分O₃的本地生成和区域传输贡献。

与O₃的结果不同, 当HO_x的浓度水平较低时(<2 ppt), SIA的浓度较高。SIA的生成比较复杂, 既有气相和液相硫酸的生成, 还有气相硝酸的生成, 更与硫酸盐、硝酸盐和铵盐的气液分配密切相关。另外, SIA的高值多发生在冬季, 虽然我国冬季的AOC水平近年来有上升的趋势, 但与春夏相比仍处于较低水平。因为SO₂排放下降, 硫酸盐的生成并未与AOC有明显的关系。但是, 因为硝酸盐生成的第一步是NO_x被氧化后生成硝酸, 近年我国冬季持续的高硝酸盐也与AOC水平的升高有关^[9]。因此, 控制AOC仍然是控制冬季高浓度污染的重要一环。对于SOA, 从全国平均值看, 当HO_x浓度小于10 ppt时, SOA浓度并未发生明显变化。然而, 当HO_x的浓度处于高水平时(>10 ppt), SOA的浓度发生了明显的上升, 平均值从0.4上升到1.8 μg/m³, 增幅率达350%。HO_x中的OH自由基可氧化VOCs生成SVOCs从而生成SOA, 同时生成HO₂自由基, 是大气链式反应和二次污染生成的关键环节。在全国重点区域, 除珠三角

图4 2020年MDA8 O₃(a)、SIA(b)和SOA(c)与HO_x浓度相关性分析
Figure 4 The correlation between MDA8 O₃ (a), SIA (b), and SOA (c) with HO_x in 2020

外均有类似的相关性趋势,即在高浓度HO_x时,SOA浓度显著升高.在YRD地区,在高浓度HO_x时,SOA的最高值可从1.7上升到7.2 μg/m³.因此,控制AOC有利于控制SOA的污染,尤其是未来植被排放增加背景下的二次污染物生成.

2.3 AOC与减排的响应

为了更好地制定减排措施,一定要研究AOC和二次污染物对不同前体物减排的响应.通过多个人为源NO_x和VOCs减排的情景模拟,本研究还对AOC(OH和NO₃)和二次污染物的减排响应进行了分析^[48].图S4~S7展示了我国重点区域冬季和夏季主要AOC对NO_x与VOCs的减排响应.在夏季,减排NO_x对AOC浓度的减少有着积极的作用,高浓度的AOC一般都在较高NO_x排放水平时生成.相较而言,在大幅度减排NO_x的作用下(40%的NO_x排放),AOC对VOCs排放的变化响应不明显.当VOCs的减排比例小于40%时候,AOC的浓度未发生明显变化.在进行人为源减排时,要注意合理的

NO_x和VOCs的减排比例,当NO_x的减排比例大于60%时,VOCs的减排比例应控制在40%之内.否则,继续大幅度减排VOCs排放,将会引起AOC浓度的上升.在冬季,AOC对NO_x的减排响应相较复杂.在NCP和YRD,降低NO_x的排放,反而引起AOC水平的进一步上升,这之前文献^[48]报道的情况相符合.因此,冬季NO_x的减排反而会导致这两个区域的AOC进一步上升,造成冬季的灰霾和O₃污染.在NCP,当冬季的NO_x有明显减排时,应同时大幅度减少VOCs的排放,降低OH自由基的浓度.而在YRD,同时大幅度减排NO_x和VOCs反而会导致OH与NO₃自由基浓度的进一步上升.相反,在PRD和SCB,NO_x的减排降低AOC的浓度,有利于冬季二次污染的控制.在AOC的控制过程中,应该充分考虑区域和季节特点,制定行之有效的减排政策.

从二次污染物(O₃、SIA和SOA)的减排响应来看(图5),在我国的重点区域同时减少NO_x和VOCs排放对O₃的控制都有一定的积极作用.在SIA方面,NO_x减排降低了SIA的浓度,VOCs的减排对SIA的浓度没有显著影响.在SOA方面,SOA的浓度主要取决于VOCs的排放,降低VOCs的排放可以有效地控制SOA的浓度.为实现PM_{2.5}和O₃的协同减排,应合理调控VOCs/NO_x的减排比例.

3 结论

本研究利用改进后的CMAQ模式模拟了我国AOC和二次污染物浓度的变化,深入探究了AOC对二次污染物生成的重要作用及其对一次排放降低的响应,对我国下一阶段实现PM_{2.5}和O₃的协同控制有重要的意义.从2013~2020年,PM_{2.5}浓度下降的同时,AOC的浓度在全国及重点控制区域(NCP、YRD、PRD和SCB)未发生明显的降低,在某些区域还略有上升,这一结果也导致二次污染物浓度的上升.AOC与O₃的浓度水平呈一定的正相关性,在O₃重污染时,AOC的增幅明显,在NCP这一增幅率可达475%.AOC的最主要生成途径为O₃的光解过程.通过对AOC的控制可以对目前我国的二次污染逐渐加剧的情况进行改善.在夏季,减排NO_x可以降低AOC的浓度水平,但同时要控制VOCs和NO_x减排的合理比例,避免造成AOC的上升,导致二次污染的加剧.在冬季,应该根据不同区域对AOC进行控制,合理调控NO_x和VOCs的排放浓度.尤其是在NCP和YRD地区,应该避免单一的减少NO_x排放的控制手段,采取协同减排措施来控制AOC的浓度.在未来的减排

图 5 2020年重点区域MDA8 O₃、SIA和SOA对NO_x与VOCs减排响应等值线分析。MDA8 O₃的单位: ppb; SIA和SOA的单位: μg/m³
 Figure 5 Isopleth of MDA8 O₃, SIA, and SOA to the reduction of NO_x and VOCs emissions for key regions in 2020. Units are ppb for MDA8 O₃, and μg/m³ for SIA and SOA

控制工作中, 应针对不同区域的特点, 合理制定NO_x和VOCs的减排比例, 从而避免AOC的浓度上升及其带来

的二次污染物生成加剧。AOC的浓度下降将有助于快速达到我国PM_{2.5}和O₃协同控制的目标。

参考文献

- Huang J, Pan X, Guo X, et al. Health impact of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan: An analysis of national air quality monitoring and mortality data. *Lancet Planet Health*, 2018, 2: e313–e323
- Zheng Y, Xue T, Zhang Q, et al. Air quality improvements and health benefits from China's clean air action since 2013. *Environ Res Lett*, 2017, 12: 114020

- 3 Zhang Q, Zheng Y X, Tong D. Drivers of improved PM_{2.5} air quality in China from 2013 to 2017. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 24463–24469
- 4 Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 14095–14111
- 5 Zhang Q, Geng G. Impact of clean air action on PM_{2.5} pollution in China. *Sci China Earth Sci*, 2019, 62: 1845–1846
- 6 Li H, Cheng J, Zhang Q, et al. Rapid transition in winter aerosol composition in Beijing from 2014 to 2017: Response to clean air actions. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 11485–11499
- 7 Feng Y, Ning M, Lei Y, et al. Defending blue sky in China: Effectiveness of the “Air Pollution Prevention and Control Action Plan” on air quality improvements from 2013 to 2017. *J Environ Manage*, 2019, 252: 109603
- 8 Li K, Jacob D J, Liao H, et al. A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China. *Nat Geosci*, 2019, 12: 906–910
- 9 Fu X, Wang T, Gao J, et al. Persistent heavy winter nitrate pollution driven by increased photochemical oxidants in northern China. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3881–3889
- 10 Chen H, Zhuang B, Liu J, et al. Characteristics of ozone and particles in the near-surface atmosphere in the urban area of the Yangtze River Delta, China. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 4153–4175
- 11 Lin Y, Jiang F, Zhao J, et al. Impacts of O₃ on premature mortality and crop yield loss across China. *Atmos Environ*, 2018, 194: 41–47
- 12 Brauer M, Freedman G, Frostad J, et al. Ambient air pollution exposure estimation for the global burden of disease 2013. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 79–88
- 13 Liu H, Liu S, Xue B, et al. Ground-level ozone pollution and its health impacts in China. *Atmos Environ*, 2018, 173: 223–230
- 14 Yin H, Pizzol M, Xu L. External costs of PM_{2.5} pollution in Beijing, China: Uncertainty analysis of multiple health impacts and costs. *Environ Pollut*, 2017, 226: 356–369
- 15 Gao M, Saide P E, Xin J, et al. Estimates of health impacts and radiative forcing in winter haze in eastern China through constraints of surface PM_{2.5} predictions. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 2178–2185
- 16 Kentarchos A S, Roelofs G J. A model study of stratospheric ozone in the troposphere and its contribution to tropospheric OH formation. *J Geophys Res*, 2003, 108: D12
- 17 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
- 18 Wang Y, Zhu S, Ma J, et al. Enhanced atmospheric oxidation capacity and associated ozone increases during COVID-19 lockdown in the Yangtze River Delta. *Sci Total Environ*, 2021, 768: 144796
- 19 Mao J, Ren X, Chen S, et al. Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies. *Atmos Environ*, 2010, 44: 4107–4115
- 20 Jacob D. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2131–2159
- 21 Monks P S. Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 376–395
- 22 Ren X, van Duin D, Cazorla M, et al. Atmospheric oxidation chemistry and ozone production: Results from SHARP 2009 in Houston, Texas. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 118: 5770–5780
- 23 Ilana B P, Thomas B R, Michael T, et al. Trends in ozone, its precursors, and related secondary oxidation products in Los Angeles, California: A synthesis of measurements from 1960 to 2010. *J Geophys Res-Atmos*, 2013, 118: 5893–5911
- 24 Shang D J, Peng J F, Guo S, et al. Secondary aerosol formation in winter haze over the Beijing-Tianjin-Hebei Region. *Front Environ Sci Eng*, 2020, 15: 6309–6316
- 25 Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5155–5236
- 26 Liu J, Chu B, Chen T, et al. Secondary organic aerosol formation potential from ambient air in Beijing: Effects of atmospheric oxidation capacity at different pollution levels. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 4565–4572
- 27 Liu J, Liu Z, Ma Z, et al. Detailed budget analysis of HONO in Beijing, China: Implication on atmosphere oxidation capacity in polluted megacity. *Atmos Environ*, 2021, 244: 117957
- 28 Zhu J, Wang S, Wang H, et al. Observationally constrained modeling of atmospheric oxidation capacity and photochemical reactivity in Shanghai, China. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 1217–1232
- 29 Huang X, Ding A J, Gao J, et al. Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China. *Natl Sci Rev*, 2020, 8: nwaal37
- 30 Zhu S Q, Poetzscher J, Shen J Y, et al. Comprehensive insights into O₃ changes during the COVID-19 from O₃ formation regime and atmospheric oxidation capacity. *Geophys Res Lett*, 2021, 48: e2021GL093668
- 31 Ying Q, Li J, Kota S H. Significant contributions of isoprene to summertime secondary organic aerosol in eastern United States. *Environ Sci*

- [Technol](#), 2015, 49: 7834–7842
- 32 Lin Y H, Zhang Z, Docherty K S, et al. Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: Acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds. [Environ Sci Technol](#), 2012, 46: 250–258
 - 33 Lin Y H, Zhang H, Pye H O T, et al. Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2013, 110: 6718–6723
 - 34 Carter W P L, Heo G. Development of revised SAPRC aromatics mechanisms. [Atmos Environ](#), 2013, 77: 404–414
 - 35 Xie Y, Paulot F, Carter W P L, et al. Understanding the impact of recent advances in isoprene photooxidation on simulations of regional air quality. [Atmos Chem Phys](#), 2013, 13: 8439–8455
 - 36 Chen K, Wang P, Zhao H, et al. Summertime O₃ and related health risks in the north China plain: A modeling study using two anthropogenic emission inventories. [Atmos Environ](#), 2021, 246: 118087
 - 37 Wang S, Zhang Y, Ma J, et al. Responses of decline in air pollution and recovery associated with COVID-19 lockdown in the Pearl River Delta. [Sci Total Environ](#), 2021, 756: 143868
 - 38 Qiao X, Liu L, Yang C, et al. Responses of fine particulate matter and ozone to local emission reductions in the Sichuan Basin, southwestern China. [Environ Pollut](#), 2021, 277: 116793
 - 39 He K. Multi-resolution emission inventory for China (MEIC): Model framework and 1990–2010 anthropogenic emissions. In: AGU Fall Meeting Abstracts, 2012
 - 40 Guenther A B, Jiang X, Heald C L, et al. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. [Geosci Model Dev](#), 2012, 5: 1471–1492
 - 41 Hu J, Chen J, Ying Q, et al. One-year simulation of ozone and particulate matter in China using WRF/CMAQ modeling system. [Atmos Chem Phys](#), 2016, 16: 10333–10350
 - 42 US Environmental Protection Agency. Guidance on the Use of Models and Other Analyses in Attainment Demonstrations for the 8-hour Ozone NAAQS. 2005, EPA-454/R-05-002
 - 43 US Environmental Protection Agency. Guidance on the Use of Models and Other Analyses for Demonstrating Attainment of Air Quality Goals for Ozone, PM_{2.5}, and Regional Haze. US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, 2007
 - 44 Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity. [Sci Total Environ](#), 2018, 636: 775–786
 - 45 Chen S, Wang H, Lu K, et al. The trend of surface ozone in Beijing from 2013 to 2019: Indications of the persisting strong atmospheric oxidation capacity. [Atmos Environ](#), 2020, 242: 117801
 - 46 Zhang K, Xu J, Huang Q, et al. Precursors and potential sources of ground-level ozone in suburban Shanghai. [Front Environ Sci Eng](#), 2020, 14: 92
 - 47 Mozaffar A, Zhang Y L. Atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in China: A review. [Curr Pollut Rep](#), 2020, 6: 250–263
 - 48 Kang M, Zhang J, Zhang H, et al. On the relevancy of observed ozone increase during COVID-19 lockdown to summertime ozone and PM_{2.5} control policies in China. [Environ Sci Technol Lett](#), 2021, 8: 289–294

补充材料

- 图S1 2020年全国主要区域MDA8 O₃与HO_x浓度相关性分析
 图S2 2020年全国主要区域SIA与HO_x浓度相关性分析
 图S3 2020年全国主要区域SOA与HO_x浓度相关性分析
 图S4 2020年华北平原OH、NO₃自由基减排响应等值线分析
 图S5 2020年长三角OH、NO₃自由基减排响应等值线分析
 图S6 2020年珠三角OH、NO₃自由基减排响应等值线分析
 图S7 2020年四川盆地OH、NO₃自由基减排响应等值线分析
 表S1 2013年主要气象参数评测结果
 表S2 2020年主要气象参数评测结果
 表S3 2013年主要污染物评测结果
 表S4 2020年主要污染物评测结果

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 “大气氧化性及其对二次污染物形成的贡献”

Atmospheric oxidation capacity and its contribution to secondary pollutants formation

Peng Wang¹, Shengqiang Zhu², Mengyuan Zhang², Tian Shao², Qi Ying³ & Hongliang Zhang^{2,4*}¹ Department of Atmospheric and Oceanic Sciences, Fudan University, Shanghai 200438, China;² Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China;³ Zachry Department of Civil Engineering, Texas A&M University, College Station TX 77843, USA;⁴ Institute of Eco-Chongming, Shanghai 200062, China* Corresponding author, E-mail: zhanghl@fudan.edu.cn

Atmospheric oxidation capacity (AOC) is defined as the oxidation reaction rates of primary pollutants in the atmospheric chemical process, which is characterized by the oxidants concentration or the reaction rates. Atmospheric oxidation plays an important role in the formation of secondary pollutants, and works as an important indicator for the study of secondary pollution. Since 2013, the Chinese Government implemented unprecedented strident regulations to improve air quality. Although the overall levels of fine particulate matter (PM_{2.5}) have dropped considerably throughout China, it remains unclear how secondary pollutants have responded to the emission reductions in view of complex gas-precursor relationship and gas-particle interactions. Previous studies also reported the positive correlation between the AOC level and secondary pollutant concentrations. The updated Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) model with the SAPRC 11 photochemical mechanism as well as the observation data was applied in this study to investigate the relationship of the secondary pollutants (ozone and secondary aerosols) and their precursors with the major oxidants (HO₂, OH and NO₃ radicals) in years 2013 and 2020 in China. And the process analysis tool was implemented in the CMAQ model to determine the key oxidants budget, which could better understand the primary sources and sinks of these oxidants. This analysis was able to calculate the chemical reaction rates at each integration time step. Radical source reactions were generally photolysis reactions, and the sink reactions removed radicals through the formation of stable products. The anthropogenic emissions were from Multiresolution Emission Inventory for China (MEIC) database, and the biogenic emissions were calculated from the Model of Emissions of Gas and Aerosols from Nature (MEGAN). The meteorology inputs were generated from the Weather Research and Forecasting (WRF) model. The CMAQ model predictions agree well with the observations, with most of the model performance within the criteria. The results show that the AOC level keeps identical from 2013 to 2020 throughout China. In the North China Plain (NCP) and the Pearl River Delta (PRD), the slightly increasing trends of AOC are even reported, which may aggravate the secondary pollution. The enhanced AOC level in the NCP is mainly from the reduced PM_{2.5} concentration, which is regarded as the important sink of AOC. In addition, the concentration of major oxidants also represents different regional characteristics. The highest concentrations of HO_x and NO₃ radical are reported in the Sichuan Basin (SCB) and NCP, respectively. The ozone photolysis and the formation of HNO₃ (OH+NO₂) are reported as the most important AOC primary sources and sinks, respectively. In the NCP, the HONO photolysis is found as an important AOC source, which is consistent with previous studies. The AOC level increases significantly during the high ozone episode (increasing rate up to 475%). Also, the high level of AOC is corresponding to the significant increase of the secondary organic aerosols, indicating its important role in the formation of secondary pollutants. In summer, the reduction of NO_x emissions can reduce the AOC level. Meanwhile, a more complex response between the NO_x emissions and AOC level is found in winter. More rational emission reduction ratio of NO_x and volatile organic compounds (VOCs) should be applied to better control the AOC in China. In the future, more effective AOC control strategies should be established to reduce the PM_{2.5} and O₃ coordinately in the 14th Five-Year Plan of China.

atmospheric oxidation capacity, secondary pollutants, Community Multi-scale Air Quality model, high ozone episode, emission reduction

doi: [10.1360/TB-2021-0761](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0761)