

## “大气污染防治行动计划”执行以来我国夏季大气OH浓度变化的数值模拟

张丹瑜婷 廖宏 李柯 代慧斌 顾梓会

### Numerical Simulation of Summertime OH Concentrations in China Since the Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan

ZHANG Danyuting LIAO Hong LI Ke DAI Huibin GU Zihui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.2112.21218>

#### 您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

利用WRF-Chem模式模拟分析人为气溶胶对台风Fitow(1323)强度及降水的影响

Simulations of Anthropogenic Aerosols Effects on the Intensity and Precipitation of Typhoon Fitow (1323) Using WRF-Chem Model

大气科学. 2017, 41(5): 960 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1703.16216>

基于国际大气化学—气候模式比较计划模式数据评估未来气候变化对中国东部气溶胶浓度的影响

Impact of Climate Change on Aerosol Concentrations in Eastern China Based on Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) Datasets

大气科学. 2017, 41(4): 739 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1612.16218>

我国东南沿岸及复杂山地后汛期降水日变化的数值研究

A Numerical Study of the Diurnal Variations in Second Rainy Season Rainfall in the Coastal and Mixed Topographical Regions of Southeast China

大气科学. 2020, 44(2): 371 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1906.18264>

不同浓度污染气溶胶对一次暴雨的影响

Impacts of Different Concentrations of Anthropogenic Pollutants on a Rainstorm

大气科学. 2017, 41(4): 882 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1702.16235>

汾渭平原空气质量及气象要素对其日变化和年际变化的影响

Fenwei Plain Air Quality and the Dominant Meteorological Parameters for Its Daily and Interannual Variations

大气科学. 2021, 45(6): 1273 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.2101.20240>

利用高原积雪信号改进我国南方夏季降水预测的新方法及其在2014年降水预测中的应用试验

Improve the Prediction of Summer Precipitation in South China by a New Approach with the Tibetan Plateau Snow and the Applicable Experiment in 2014

大气科学. 2017, 41(2): 313 <https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1605.16104>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

张丹瑜婷, 廖宏, 李柯, 等. 2023. “大气污染防治行动计划”执行以来我国夏季大气 OH 浓度变化的数值模拟 [J]. 大气科学, 47(3): 713–724. ZHANG Danyuting, LIAO Hong, LI Ke, et al. 2023. Numerical Simulation of Summertime OH Concentrations in China Since the Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 47(3): 713–724. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2112.21218

# “大气污染防治行动计划”执行以来我国夏季大气 OH 浓度变化的数值模拟

张丹瑜婷 廖宏 李柯 代慧斌 顾梓会

南京信息工程大学环境科学与工程学院/江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室/江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044

**摘 要** OH 自由基是对流层中主要的氧化剂, 是大气氧化性的重要表征。文章利用 GEOS-Chem 模式量化了 2014~2017 年“大气污染防治行动计划”执行以来, 人为排放和气象因素变化对中国夏季大气 OH 浓度变化的贡献。模拟结果表明, 2014~2017 年间夏季整个中国 OH 浓度呈现上升趋势, 最大上升出现在 30°N 附近的华南地区。在华北平原地区, OH 浓度也呈明显的上升趋势 ( $0.1 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3} \text{a}^{-1}$ ), 而 OH 浓度比较高的珠江三角洲地区的 OH 变化趋势较小。敏感性试验结果表明, 气象和人为排放变化都对 2014~2017 年华北平原 OH 浓度上升有促进作用, 但人为排放的贡献 (OH 增加 10.0%) 远大于气象的贡献 (OH 增加 1.5%); OH 浓度变化最大的南方地区主要是气象条件控制。进一步对气象因素分析发现, 影响全国 OH 变化最重要的气象要素是太阳短波辐射, 决定了 2014~2017 年中国 OH 浓度增长趋势最大的区域。但在华北地区, 2014~2017 年短波辐射略微减少的影响被边界层高度明显降低带来的 OH 增加所抵消。

**关键词** OH 自由基 GEOS-Chem 模式 气象 人为排放

文章编号 1006-9895(2023)03-0713-12

中图分类号 P402

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2112.21218

## Numerical Simulation of Summertime OH Concentrations in China Since the Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan

ZHANG Danyuting, LIAO Hong, LI Ke, DAI Huibin, and GU Zihui

Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control/Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology/School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

**Abstract** The OH radical is the primary tropospheric oxidant, accounting for the oxidation capacity of the atmosphere. The GEOS-Chem model was used to examine the impact of anthropogenic emission and meteorological parameter changes on summertime OH concentrations in China since the implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan. Our modeling results for the years 2014–2017 demonstrate that the summertime OH concentrations

收稿日期 2021-11-19; 网络预出版日期 2022-01-21

作者简介 张丹瑜婷, 女, 1998 年出生, 硕士研究生, 主要从事大气污染与气候变化等领域的研究。E-mail: danyutingzhang@nuist.edu.cn

通讯作者 廖宏, E-mail: hongliao@nuist.edu.cn

资助项目 国家自然科学基金项目 42021004

Funded by National Natural Science Foundation of China (Grant 42021004)

in China exhibited an overall upward trend with the fastest increase occurring around 30°N over eastern China; the North China Plain was also simulated to have an obvious upward OH concentration trend of  $0.1 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3} \text{a}^{-1}$  while the Pearl River Delta experienced a weak downward trend. Further sensitivity experiment simulations showed that changes in both meteorology and anthropogenic emissions over the years 2014–2017 contributed to the increases in OH concentrations in the North China Plain, wherein the contribution of anthropogenic emissions was significantly larger than that of meteorology (10% vs. 1.5%). Meteorology played a major role in OH concentration increase around 30°N over eastern China. Further meteorological analysis demonstrated that the meteorological variable with the greatest contribution was solar shortwave radiation, which can explain the changes in the OH concentrations over a large fraction of China during 2014–2017. However, the role of solar shortwave radiation was offset by the boundary layer height in impacting the changes in OH concentrations during 2014–2017 in the North China Plain.

**Keywords** OH radical, GEOS-Chem model, Meteorology, Anthropogenic emissions

## 1 引言

近年来,我国以一次污染和二次污染共存的大气复合污染问题受到广泛关注。随着2013年我国颁布的《大气污染防治行动计划》(简称“大气十条”)的有效实施,一次空气污染物(如一次PM<sub>2.5</sub>、SO<sub>2</sub>等)的减少已经实现。但是,由于大气中的化学反应是非线性的(Li et al., 2019),一些二次空气污染物(例如:臭氧、硝酸盐)浓度呈上升趋势,对空气质量达标提出了不小的挑战,也会对人类健康、植被和气候产生不利影响(Liu et al., 2019; Xue et al., 2020; Dang et al., 2021)。在中国的主要城市地区(例如华北平原),人为活动和生物源排放出较高浓度的污染物(如SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs等)经过羟基自由基(OH)氧化,能够快速转化为硫酸盐、硝酸盐、有机气溶胶和臭氧等二次污染物(Shao et al., 2006; Zhang et al., 2008; Zhu et al., 2011),最终导致大气复合污染的出现。因此,为进一步改善我国空气质量、治理大气污染,有必要对OH自由基的变化趋势及影响因素进行研究。

大气氧化剂是造成二次污染发生的核心驱动力,其中OH作为对流层中的主要氧化剂,在很大程度上控制着大气的氧化能力(Lu et al., 2019)。城市地区OH的主要来源由臭氧(O<sub>3</sub>)、亚硝酸(HONO)等光解产生;OH的主要汇是氧化NO<sub>x</sub>、VOCs等主要污染物或同HO<sub>2</sub>发生反应,控制着这些气体的去除和生命周期。因此,排放变化和气象条件都会影响OH自由基的化学收支。Ehhalt and Rohrer (2000)研究表明在NO<sub>x</sub>浓度较低时,NO与HO<sub>2</sub>反应导致OH再生的过程占主导作用,而在

NO<sub>x</sub>浓度较高时,NO<sub>2</sub>对OH的去除作用占主导作用。除此之外,在高VOCs地区普遍存在和NO<sub>x</sub>竞争OH自由基的过程,因此VOCs和NO<sub>x</sub>二者的比值决定着OH浓度对排放变化的响应。气象条件的变化也对OH浓度有重要的影响。研究表明太阳辐射的强度与OH自由基的浓度具有高度的正相关(Ehhalt and Rohrer, 2000; Lelieveld et al., 2004; Rohrer and Berresheim, 2006; 岳珂利等, 2016),表明太阳辐射是影响OH浓度的重要因素。Lelieveld et al. (2004)通过主成分分析发现水汽的增加(H<sub>2</sub>O+O(<sup>1</sup>D)→2OH)会导致OH自由基浓度的增加;而降水率的增加会引起H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的沉降,进而减少OH自由基的生成。

在我国,已有一些学者对OH自由基开展监测并对其时空分布特征、化学收支、影响因素等展开了相关研究(Lu et al., 2013; 杨闻达等, 2017; Ma et al., 2019; Woodward-Massey et al., 2020; Yang et al., 2021)。OH浓度由于受到太阳辐射的影响,夏季高,冬季低;日变化呈现出明显的单峰分布,午间的峰值与夜间值之间可能相差两个数量级以上(Lu et al., 2019)。在空间分布上,Lu et al. (2019)将观测结果分为三类:城市、偏远地区和森林地区,不同类别的OH日最大浓度都在 $10^6 \sim 10^7$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 的范围内。与其他地区相比,城市地区OH日最大浓度相对较高,OH日最大浓度高值出现在了珠江三角洲,为 $15 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 。总体来说,目前针对OH自由基的观测研究覆盖范围比较有限,且研究的时段较短,对重点城市群甚至整个中国OH自由基的研究较少。所以目前很难从观测上对我国OH自由基的变化进行全面的认识。

因此,本研究利用三维大气化学传输模型

(GEOS-Chem) 数值模拟的研究方法, 考虑人为排放和气象条件这两个因素对我国 OH 变化的影响。具体来说, 本研究重点关注大气国十条执行以来我国夏季 (6~8 月) OH 的空间分布以及变化趋势, 通过数值模型和统计模型相结合来解释 OH 的变化趋势、分离人为排放和气象影响, 并量化每个气象要素的相对重要性。

## 2 资料与方法

### 2.1 GEOS-Chem 模式

本文应用 MERRA-2 再分析气象数据驱动的嵌套版本的全球三维大气化学传输模式 (GEOS-Chem, 版本 11-01), 模拟 2014~2017 年夏季 (6~8 月) OH 浓度的变化。在嵌套区域 (亚洲 11°S~55°N, 60°~150°E) 上, 模型水平分辨率为  $0.5^\circ \times 0.625^\circ$ , 垂直方向上共 47 层。初始边界场中所有物种的浓度由  $2^\circ \times 2.5^\circ$  水平分辨率的全球 GEOS-Chem 模拟提供。

GEOS-Chem 模型包含了详细的  $\text{HO}_x$ - $\text{NO}_x$ -VOC- $\text{O}_3$ -气溶胶化学过程, 并充分考虑了人为排放以及气象因素的共同作用。模拟区域中的人为排放数据来自中国多尺度排放清单 (MEIC), 其中包括了农业、工业、电力、住宅和交通部门的排放的 CO、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、VOCs 和一次气溶胶等, 在 2014~2017 年间 CO、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、VOCs 的排放量分别减少了 16.8%、48.5%、13.0%、1.9%、1.7% (Zheng et al., 2018)。中国以外亚洲其他地区的人为排放数据来自 MIX 排放清单 (Li et al., 2017)。生物源排放的 VOCs 是根据 MEGANv2.1 模型计算得到的 (Guenther et al., 2012)。

模式中所用到的气象数据是由美国宇航局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 提供的 MERRA-2 再分析数据; 相比于 MERRA 数据集, 使用了更加先进的数据同化系统, 水平分辨率为  $0.5^\circ \times 0.625^\circ$  (纬度方向约 50 公里)。本文不仅使用该数据集作为驱动全球三维化学传输模型 GEOS-Chem 模拟试验的气象场, 也使用该数据集中太阳短波辐射、温度、湿度、风场、边界层高度、海平面气压等气象要素进行逐步多元线性回归分析, 量化每个气象要素的相对重要性。MERRA-2 再分析数据可从 NASA 相关网页 ([https://gmao.gsfc.nasa.gov/reanalysis/MERRA-2/\[2021-07-13\]](https://gmao.gsfc.nasa.gov/reanalysis/MERRA-2/[2021-07-13])) 处获取。

### 2.2 数值试验设计

大气国十条于 2013 年 9 月颁布, 力争到 2017 年全国空气质量总体改善, 在此期间  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、CO 等一次污染物的减少已经实现, 但一些二次污染物呈现增加的趋势, 因此有必要对这段时间的大气氧化性进行研究。所以文章选取了 2014~2017 年作为研究时段, 来研究大气国十条执行以来人为排放以及气象条件对我国夏季 OH 浓度变化趋势的影响, 本文设计了三组试验 (见表 1): (1) 基准试验 (Base), 同时考虑人为排放和气象场的变化, 对 2014~2017 每年的 OH 浓度进行模拟, 目的是研究大气国十条执行以来 OH 浓度的变化趋势, 并与观测到的 OH 浓度进行对比, 验证模式的合理性。(2) MET17\_EM14 试验, 采用 2017 年气象场和 2014 年排放清单; MET17\_EM14 试验结果减去基准试验 (Base) 2014 年的结果, 代表了 2014~2017 年气象条件的变化对 OH 浓度的影响。(3) EM17\_MET14 试验, 采用 2017 年排放清单和 2014 年气象场; EM17\_MET14 试验结果减去基准试验 (Base) 2014 年的结果, 代表了 2014~2017 年人为排放变化对 OH 浓度的影响。

通过以上三组试验, 我们可以更加直观的了解大气国十条执行以来中国夏季人为排放和气象变化对 OH 浓度变化的贡献。

### 2.3 逐步多元线性回归模型

首先从 MERRA-2 再分析数据中挑选出可能影响 OH 浓度变化的气象变量, 主要有地面 2 m 温度 ( $T_2$ )、日最高温度 ( $T_{\text{max}}$ )、地表入射短波辐射通量 (SWGDN)、1000 hPa 的相对湿度 (RH1000)、10 米高度经向风 (U10)、1000 hPa 经向风 (U1000)、850 hPa 经向风 (U850)、500 hPa 经向风 (U500)、10 米高度纬向风 (V10)、1000 hPa 纬向风 (V1000)、850 hPa 纬向风 (V850)、500 hPa 纬向风 (V500)、边界层高度 (PBLH)、海平面气压 (SLP)、总云量 (TCC) 和降水量 (Rainfall)。分别计算这些气象变量的 24 h 平均值, 其中 PBLH、TCC、U10、V10 还计算了它们白天 08:00~16:00 (北京

表 1 GEOS-Chem 敏感性试验设计

Table 1 Configurations of the GEOS-Chem experiments

敏感性试验名称	气象场年份	人为排放年份
Base	2014~2017年	2014~2017年
MET17_EM14	2017年	2014年
EM17_MET14	2014年	2017年



时, 下同) 的平均值 (Li et al., 2019; Chen et al., 2020), 总共 20 个气象变量。接着, 为了去除资料中的高频天气波动, 对所有资料进行 5 天滑动平均 (Krishnamurthy and Shukla, 2000; Ren et al., 2015); 为了去除资料季节内的变化, 对逐日数据减去该日的多年平均值 (2014~2017 年)。例如第  $m$  年的第  $n$  天的平均 OH 浓度为  $R(m,n)$ , 则该日的异常值  $R'(m,n)$  为

$$R_C(n) = \frac{\sum_{m=2014}^{2017} R(m,n)}{4}, \quad (1)$$

$$R'(m,n) = R(m,n) - R_C(n). \quad (2)$$

将预处理后的 20 个气象变量以及 OH 浓度数据进行相关性检验, 剔除掉没有通过显著性检验 ( $P > 0.05$ ) 的气象变量。再对符合要求的气象变量进行共线性统计 (VIF: 方差膨胀因子), 当  $10 \leq VIF < 100$ , 存在较强的多重共线性, 依次剔除 VIF 最大的一个变量, 直到所有气象变量的  $VIF < 10$  后, 采用逐步多元线性回归 (MLR) 模型, 对 Base 模拟中 2014~2017 年华北平原和珠江三角洲的 OH 日均浓度进行分析, MLR 模型的公式如下:

$$y = b_0 + \sum_{k=1}^n b_k x_k + \varepsilon, \quad (3)$$

其中,  $y$  代表 OH 浓度,  $(x_1, \dots, x_n)$  代表  $n$  个通过共线性诊断的气象变量,  $b_k$  代表 MLR 模型中第  $k$  个气象变量的回归系数,  $\varepsilon$  代表残差。接着, 本文使用 LMG (Lindeman、Merenda 和 Gold) 方法 (Groemping, 2006) 量化 LMG 模型中每一个气象变量的相对重要性, 以挑选出华北平原和珠江三角洲 2014~2017 年夏季影响 OH 变化的主导气象因子。

## 2.4 OH 观测资料

由于 OH 自由基的大气寿命极短, 对 OH 自由

基的观测存在一定的难度, 所以能够获得的观测数据极少。目前本文收集到的 OH 观测数据主要分布在华北平原 (NCP:  $35^\circ \sim 41^\circ \text{N}$ ,  $113.75^\circ \sim 118.75^\circ \text{E}$ ) 和珠江三角洲 (PRD:  $22^\circ \sim 23^\circ \text{N}$ ,  $112^\circ \sim 115^\circ \text{E}$ ) 两个区域。分别对应北京及其周边地区 3 个站点 (Tan et al., 2017; Ma et al., 2019; Woodward-Massey et al., 2020), 广州及其郊区 2 个站点 (Lu et al., 2013; Tan et al., 2019), 以及成都站点 (Yang et al., 2021), 共 6 个站点。具体的观测位置、观测时间以及 OH 观测浓度见表 2。

## 3 结果与讨论

### 3.1 2014~2017 年中国 OH 的模拟结果及模式验证

基于 2014~2017 年的 MERRA-2 气象再分析数据和排放数据, 基准模拟试验 (Base) 模拟出的夏季平均 OH 浓度分布如图 1 所示。Su et al. (2012) 之前使用 MOZART 模式对 2004 年中国上空对流层 OH 柱浓度进行模拟, 发现我国东部地区 OH 柱浓度高于西部地区。但地表 OH 浓度分布与柱浓度不同, 我国夏季地表 OH 浓度高值区主要分布于西部地区的青海、甘肃、宁夏、陕西一带, 以及南部地区的广东、福建等沿海城市。而对比绿色方框所代表的华北平原和珠江三角洲地区, 可以发现高浓度 OH 主要分布在华北平原的东南部, 以及珠江三角洲的中部。从 2014~2017 年, 夏季华北平原平均 OH 浓度分别为  $2.6 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $2.4 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $2.7 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ , 而珠江三角洲平均 OH 浓度分别为  $4.5 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $4.4 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $4.1 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 、 $4.4 \times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3}$ 。可以得到珠江三角洲的浓度普遍高于华北平原, 这与 Lu et al. (2013) 的观

表 2 OH 自由基浓度的观测结果与 GEOS-Chem 模式模拟结果

Table 2 The observed and GEOS-Chem modeled OH radical concentrations

观测点位置	观测时间	观测OH浓度/ $10^6$ molecules $\text{cm}^{-3}$	模拟OH浓度/ $10^6$ molecules $\text{cm}^{-3}$	观测值参考文献
河北望都(38.7°N, 115.2°E)	2014年夏季	峰值5~15	日均值2.4	Tan et al.(2017)
北京IAP(39.6°N, 116.2°E)	2017年夏季	均值5.82	日均值2.4	Woodward-Massey et al.(2020)
北京PKU(40°N, 116.3°E)	2017年冬季	峰值1.5~2.0	日均值0.3	Ma et al.(2019)
广东广州(23.5°N, 113.0°E)	2006年夏季	峰值15~26	日均值3.9*	Lu et al.(2013)
广东鹤山(22.7°N, 112.9°E)	2014年秋季	日最大中值4.5	日均值2.9	Tan et al.(2019)
四川成都(30.4°N, 103.8°E)	2019年夏季	峰值10~20	日均值3.5*	Yang et al.(2021)

\*2006年与2019年不在本文模式模拟的时间范围之内, 分别选择了与观测时间较近的2014和2017年的模拟与观测进行对比

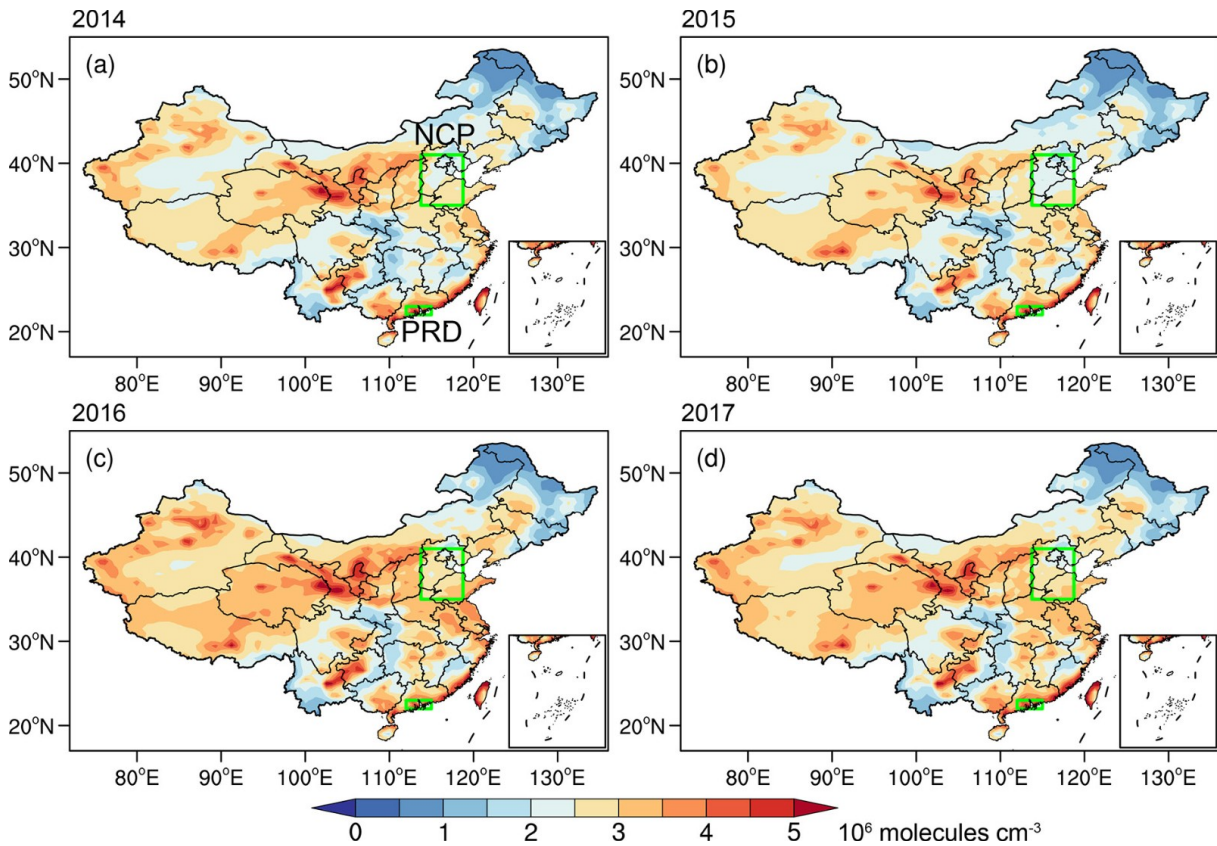


图1 2014~2017年中国夏季 OH 浓度均值模拟结果的空间分布。绿色方框分别代表华北平原 (NCP) 和珠江三角洲地区 (PRD)

Fig. 1 Spatial distributions of simulated mean summertime OH concentrations in China from 2014 to 2017. Green rectangles denote the North China Plain (NCP) and Pearl River Delta (PRD)

测结果的结论一致。

图 2 给出了 GEOS-Chem 模拟的重点城市群 2017 年夏季 OH 浓度的日变化，在华北平原、长江三角洲、珠江三角洲以及四川盆地的 OH 浓度的日变化都呈现出中午高早晚低的单峰分布。其中华北平原的 OH 浓度峰值出现在中午 12 时，浓度为  $9.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ，与 Tan et al. (2017) 在 2014 年夏季河北望都观测到的峰值浓度范围一致（峰值  $5 \sim 15 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ）；长江三角洲的 OH 浓度峰值出现在了中午 12 时，浓度为  $12.0 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ；珠江三角洲的 OH 浓度峰值出现在了下午 13 时，浓度为  $16.8 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ，与 Lu et al. (2013) 在 2006 年夏季广东广州观测到的峰值浓度范围一致（峰值  $15 \sim 26 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ）；四川盆地的 OH 浓度峰值出现在了下午 13 时，浓度为  $11.3 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ，与 Yang et al. (2021) 在 2019 年夏季四川成都观测到的峰值浓度范围一致（峰值  $10 \sim 20 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ）。

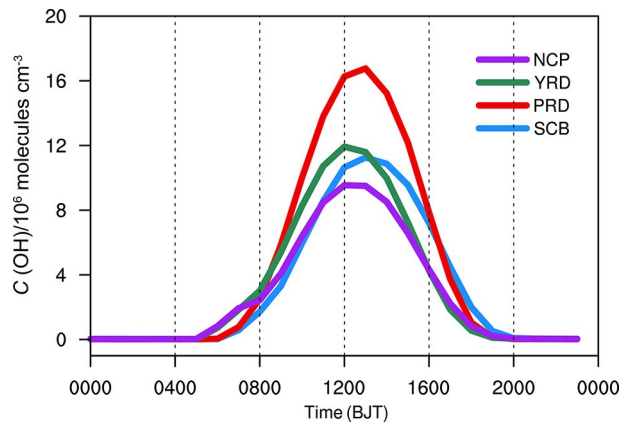


图 2 2017 年夏季重点城市群 OH 浓度 (C) 日变化。华北平原 (NCP):  $35 \sim 41^\circ\text{N}$ ,  $113.75 \sim 118.75^\circ\text{E}$ ; 长江三角洲 (YRD):  $30 \sim 33^\circ\text{N}$ ,  $118 \sim 122^\circ\text{E}$ ; 珠江三角洲 (PRD):  $22 \sim 23^\circ\text{N}$ ,  $112 \sim 115^\circ\text{E}$ ; 四川盆地 (SCB):  $28.5 \sim 31.5^\circ\text{N}$ ,  $103.5 \sim 107^\circ\text{E}$   
Fig. 2 Daily variation of summertime OH concentrations in the four megacity clusters in 2017. North China Plain (NCP):  $35 \sim 41^\circ\text{N}$ ,  $113.75 \sim 118.75^\circ\text{E}$ ; Yangtze River Delta (YRD):  $30 \sim 33^\circ\text{N}$ ,  $118 \sim 122^\circ\text{E}$ ; Pearl River Delta (PRD):  $22 \sim 23^\circ\text{N}$ ,  $112 \sim 115^\circ\text{E}$ ; Sichuan Basin (SCB):  $28.5 \sim 31.5^\circ\text{N}$ ,  $103.5 \sim 107^\circ\text{E}$

总体而言, 在华北平原、珠江三角洲以及四川盆地观测与 GEOS-Chem 模拟的 OH 浓度在日变化上具有一致性, OH 峰值浓度在珠江三角洲最高, 其次是长江三角洲和四川盆地, 华北平原相对较低。

表 2 列出了近年来我国 OH 自由基浓度的观测结果。由于 OH 自由基的光化学生成受到太阳辐射的影响, 观测结果绝大多数报道的是每日 OH 浓度峰值的范围。尽管 GEOS-Chem 模式模拟的结果是 OH 的日均浓度, 但总体来说, 二者的数量级是一致的。从观测数据中能够发现 OH 自由基浓度的高值主要集中在夏秋两季, 冬季浓度相对较低, 模式模拟的结果也能很好的抓住这一变化。对比华北平原与珠江三角洲两个区域夏季 OH 浓度的观测值, 珠江三角洲的 OH 浓度要高于华北平原, 同样模式也模拟出了这一现象, 但华北平原的模拟结果略有

偏低。总体来说, 由于模拟和观测在时空尺度上存在一定差异, 导致模拟结果相比于观测的 OH 浓度存在一定低估, 但二者在 OH 浓度的数量级、空间分布以及季节变化上具有一致性, 说明了模式模拟结果具有合理性。此外, 基于观测约束的箱模式模拟也表明当前具有高复杂度的大气化学机制对观测的 OH 浓度也存在一定的低估 (Lu et al., 2019), 这说明还需要进一步研究去改进大气化学机制。

对基准模拟试验 (Base) 模拟出的 2014~2017 年中国夏季 OH 年均浓度进行趋势分析得到 2014~2017 年中国夏季 OH 的变化趋势 (图 3a), 从图中可以明显看出, 2014~2017 年中国大部分地区的 OH 浓度有增加趋势, 其中安徽、江西、湖北、湖南、重庆等地增加趋势最为明显。整个华北平原的上升趋势在  $0.05 \sim 0.17 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ a}^{-1}$

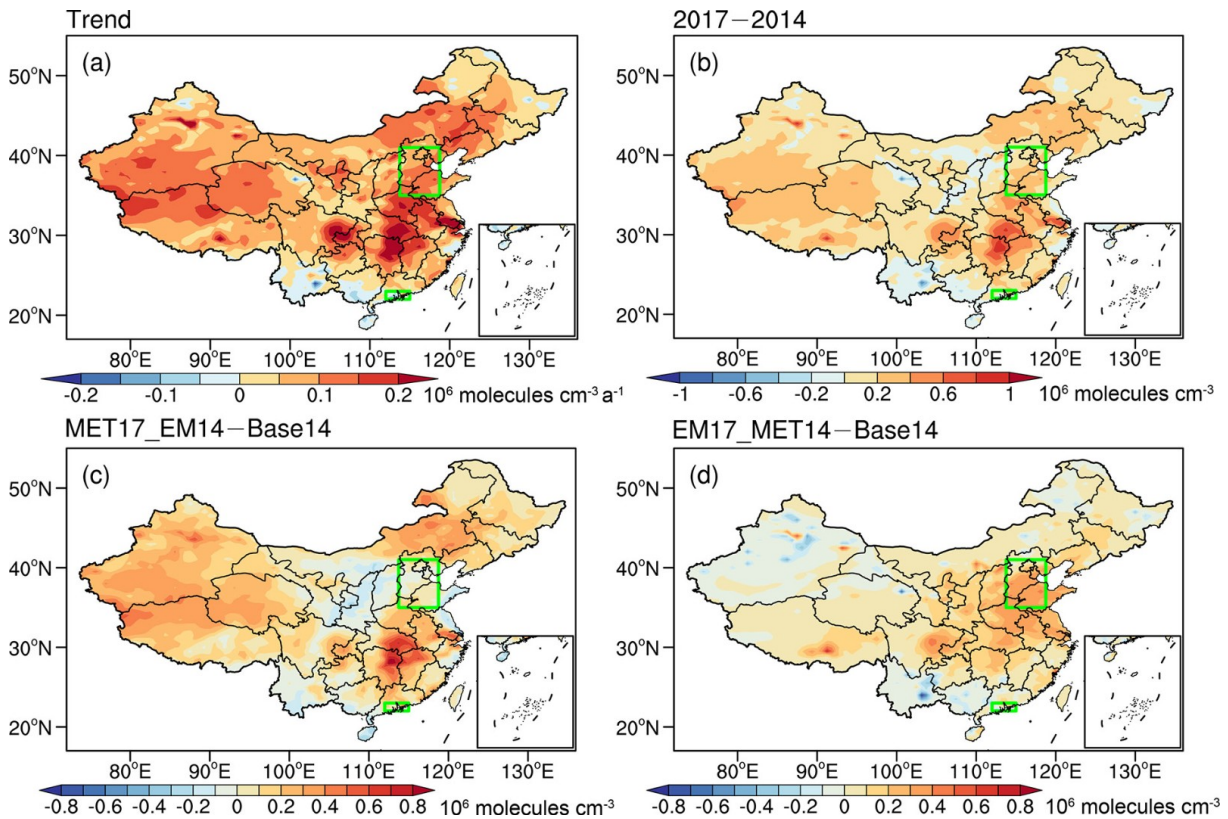


图 3 2014~2017 年 (a) 中国年夏季 Base 模拟的 OH 浓度年际变化趋势; (b) 气象和人为排放变化对中国夏季 OH 浓度的影响 (2017 年的 Base 模拟与 2014 年 Base 模拟的差值); (c) 气象变化对中国夏季 OH 浓度的影响 (MET17\_EM14 敏感性试验结果与 2014 年 Base 模拟的差值); (d) 人为排放变化对中国夏季 OH 浓度的影响 (EM17\_MET14 敏感性试验结果与 2014 年 Base 模拟的差值)

Fig. 3 (a) Linear trends of summertime OH concentrations during 2014–2017 in China from the Expt Base simulation; (b) The impact of changes in both meteorology and anthropogenic emissions on the summertime OH concentrations during 2014–2017 in China (2017 Base simulation minus 2014 Base simulation); (c) The impact of changes in meteorology on the summertime OH concentrations during 2014–2017 in China (Expt MET17\_EM14 minus 2014 Base simulation); (d) The impact of changes in anthropogenic emissions on the summertime OH concentrations during 2014–2017 in China (Expt EM17\_MET14 minus 2014 Base simulation)



之间，平均趋势为  $0.1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ a}^{-1}$  (4%)。而珠江三角洲的不同区域的 OH 浓度存在不同的趋势，变化趋势在  $-0.2 \sim 0.09 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ a}^{-1}$  之间，整体的平均趋势仅为  $-0.03 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ a}^{-1}$  (-0.7%)。图 3b 展示的空间分布特征和图 3a 基本一致，除了南方的高值区，华北平原的 OH 浓度在 2014~2017 年间升高了  $0.2 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 。自 2013 年《大气污染防治行动计划》实施了加快重点行业脱硫、脱硝等相关政策，导致人类活动排放的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  总量显著下降。Dang et al. (2021) 在对 2012~2017 年华北平原  $\text{O}_3$  浓度的研究中指出，虽然 2012~2017 年期间中国  $\text{NO}_x$  排放总量下降，中国东部的 VOCs 排放略有升高，但是  $\text{O}_3$  浓度呈现上升趋势；而  $\text{O}_3$  光解又是 OH 自由基的主要来源之一（岳玎利等, 2015），所以排放的变化可能对高排放地区 OH 浓度变化具有重要的影响。

### 3.2 人为排放和气象因素对 OH 浓度变化的影响

图 3c 代表了气象场变化对 2014~2017 年中国夏季 OH 浓度的贡献。结果表明，在安徽、江西、湖北、湖南等地夏季 OH 浓度呈现明显的增加，OH 浓度差值在  $0.4 \sim 0.8 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$  的区间内，说明气象场变化对这些地区夏季 2014~2017 年期间 OH 浓度变化起着主导作用。而在华北平原，气象场变化仅导致该地区夏季 OH 浓度增加了 1.5%；与 2014 年相比差值在  $-0.1 \sim 0.2 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$  的区间内，区域平均值为  $0.04 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 。通过对图 3a 的分析，我们得到 2014~2017 年华北平原的 OH 浓度是呈现上升趋势的，结合敏感性试验的结果，可以得出该地区气象参数变化对 OH 浓度升高的贡献相对有限。我们也重点分析了 OH 浓度比较高的珠江三角洲地区，发现气象条件导致该地区夏季 OH 浓度增加了 2.6%；敏感性试验模拟的 OH 浓度差值均在  $-0.2 \sim 0.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$  的区间内，区域平均值为  $0.1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 。相比于华北平原，2017 年气象条件对该地区夏季 OH 浓度贡献更大。

图 3d 为人为排放变化对 2014~2017 年中国夏季 OH 浓度的贡献。从图中可以看到，夏季 OH 浓度差值较大的区域主要集中在中国东部地区，也是人为排放比如  $\text{NO}_x$  变化最大的地区（Li et al., 2019; Dang et al., 2021），因此会明显地影响 OH 自由基的化学生成和去除。在华北平原，使用

2017 年人为排放数据模拟的 OH 浓度是明显高于 2014 年排放数据模拟出的 OH 浓度，OH 浓度差值在  $-0.1 \sim 0.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$  的区间内，区域平均值为  $0.3 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 。相比于 2014 年，2017 年人为排放导致该地区夏季 OH 浓度增加了 10.0%，说明近几年人为排放变化对华北平原 OH 浓度变化影响很大。目前 OH 自由基的生成主要是通过 HONO 以及  $\text{O}_3$  的光解生成，OH 自由基的去除主要是通过与  $\text{NO}_2$  反应去除。其中 HONO 主要是通过  $\text{NO}_2$  相关的化学反应生成的，与  $\text{NO}_x$  排放变化密切相关（Li et al., 2021）。在 2013~2017 年我国  $\text{NO}_x$  浓度呈现下降趋势（Fu et al., 2019），可以推断 OH 浓度的升高受 HONO 的影响不大。Shah et al. (2020) 使用 GEOS-Chem 模式研究发现  $\text{NO}_2$  与 OH 反应导致 OH 自由基去除过程在 2012~2017 年夏季变化较小，所以此过程在模式模拟中对 OH 浓度的影响相对较小；不过模式对于污染物模拟的空间尺度较大，相比于实际情况存在一定差距。而在国十条执行以来 VOCs 浓度居高不下， $\text{NO}_x$  减排等因素导致  $\text{O}_3$  浓度不断升高，在夏季发生光解产生了更多的 OH 自由基，可能是导致华北地区 OH 浓度的升高的原因。结合图 3a, Base 模拟中 2014~2017 年华北平原的 OH 浓度的上升趋势，可以得出该地区人为排放的变化对 OH 浓度的升高具有主导作用。而在珠江三角洲情况相反，相比于 2014 年，2017 年人为排放使得该地区夏季 OH 浓度仅变化了 -0.5%。说明在该地区人为排放对 OH 变化的影响要小于气象因素。这主要是由于该地区近年来  $\text{O}_3$  浓度相比于其他城市群变化不大，在 2013~2017 年夏季 MDA8  $\text{O}_3$  浓度变化趋势仅为  $0.56 \text{ ppbv a}^{-1}$ （Li et al., 2019），说明在该地区  $\text{NO}_x$  与 VOCs 的比例变化不大，导致人为排放对 OH 浓度贡献较小。

为了进一步了解气象条件和人为排放对 OH 浓度变化的具体贡献，我们选择了排放变化比较大的华北平原以及 OH 浓度比较高的珠江三角洲两个重点区域，分别用 MET17\_EM14 和 EM17\_MET14 敏感性试验模拟的 OH 浓度月均值减去 2014 年 Base 模拟的 OH 浓度月均值，得到气象参数和人为排放对华北平原和珠江三角洲 OH 浓度贡献的季节变化，如图 4a 和图 4b 所示。在华北平原，人为排放变化的贡献基本都呈现正值，特别是夏季相比于其他季节存在明显的增加。这主要是因为夏季



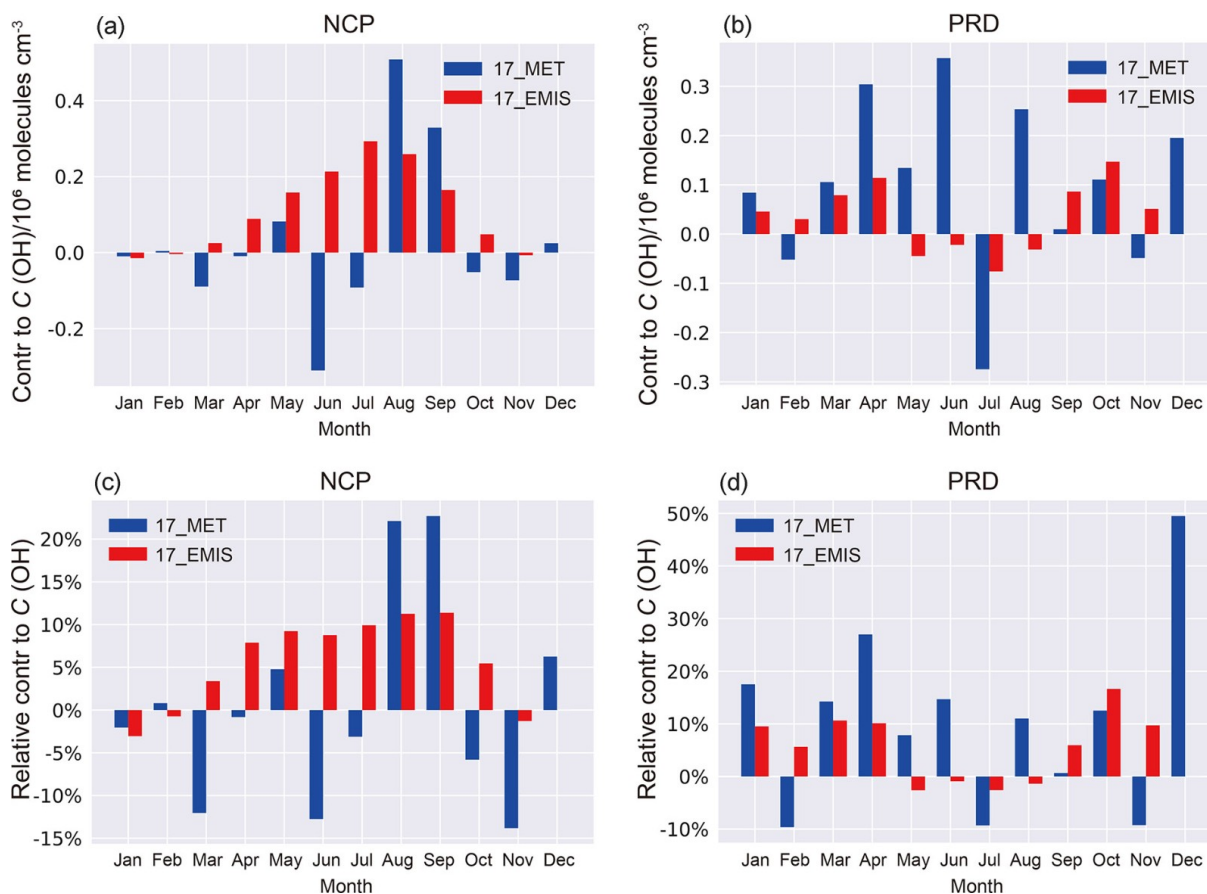


图4 2017年相比于2014年人为排放和气象参数对华北平原和珠江三角洲OH浓度贡献的季节变化(红色代表排放的贡献,蓝色代表气象的贡献):对(a)华北平原和(b)珠江三角洲的绝对贡献;对(c)华北平原和(d)珠江三角洲的相对贡献

Fig. 4 Seasonal variation of the contributions (contr) of anthropogenic emissions and meteorology to the OH concentrations during 2014–2017 in the North China Plain and Pearl River Delta (red and blue represent the contributions of emissions and meteorology, respectively). Absolute contribution of (a) North China Plain and (b) Pearl River Delta; Relative contribution of (c) North China Plain and (d) Pearl River Delta

前后,太阳辐射更强,光化学反应活跃;因此对近几年NO<sub>x</sub>减排的响应就更明显,导致人为排放变化产生更多的OH自由基。值得注意的是,人为排放变化也导致了春秋季节OH的明显增加,这对于冷季节颗粒物污染的控制提出了更大的挑战。与排放相比,气象条件变化对于OH浓度的贡献,呈现出季节变化较大的特征。在夏季(6~7月份),气象条件变化是不利于OH自由基的生成的,抵消了8月份对OH浓度的正贡献,因此导致整个夏季气象参数的变化对于华北平原的贡献不大。

在珠江三角洲情况则略有不同,2014~2017年人为排放变化对OH自由基浓度的贡献相对较小,在不同季节都基本维持在±0.1(×10<sup>6</sup> molecules cm<sup>-3</sup>)之间。其中在2014年的气象条件下,2017年人为排放的贡献相比于2014年在夏季有所减少,春秋两季有所增加。这与华北地区类似,人为排放

变化带来的OH增加主要发生在光化学反应活跃的季节,表明NO<sub>x</sub>减排带来的大气氧化性增强是值得重视的。相反,在珠江三角洲的夏季,由于湿热多雨光化学反应受抑制,大气氧化性会随着NO<sub>x</sub>的减排而下降(杨闻达等,2017)。相比于2014年,2017年夏季气象参数对OH浓度变化的贡献更为显著,说明珠江三角洲夏季OH浓度的变化很大程度上取决于当时的气象条件。

图4c和图4d为2017年相比于2014年人为排放和气象参数对华北平原和珠江三角洲OH浓度变化的相对贡献。其中在华北平原的暖季(4~9月),人为排放的贡献基本维持在10%左右,变化幅度较小,而气象条件对于华北平原OH浓度的贡献变化幅度较大,其正负贡献会对OH自由基的生成产生促进或抑制作用,进而影响大气中OH的浓度。对于珠江三角洲人为排放和气象条件贡献

的占比，情况与图 4b 相似，值得注意的是气象条件的正负贡献依旧是影响珠三角地区夏季 OH 浓度的重要因素。

通过敏感性试验的模拟结果，我们发现气象条件对 OH 浓度变化的影响不容忽视。为了进一步了解大气十条以来气象条件对我国华北平原以及珠江三角洲两个重点地区 OH 自由基浓度变化的贡献，本文选取了 MERRA-2 再分析数据中的 20 个气象要素，采用逐步多元线性回归 (MLR) 模型，对 Base 模拟中 2014~2017 年华北平原和珠江三角洲的 OH 日均浓度进行分析。MLR 模型拟合的 OH 浓度异常的决定系数 ( $R^2$ ) 在华北平原和珠江三角洲分别为 0.57 和 0.77，在 0.05 水平上均具有统计学意义。MLR 估计回归系数的正负代表了气象变量对 OH 浓度具有显著的正负影响。再使用 LMG 方法量化气象要素的相对重要性，并挑选了其中三个最主要的气象要素来解释 2014~2017 年夏季华北平原和珠江三角洲中驱动 OH 变化的主要气象参数 (如图 5 所示)。

在气象要素中，太阳短波辐射 (SWGDN) 是影响夏季华北平原 OH 变化的最主要驱动力，贡献率为 41.6%。OH 自由基主要是由 HONO 以及  $O_3$  等的光解生成，更强的短波辐射会将更多的前体物光解，促进 OH 自由基的生成。其次是白天 (08:00~16:00) 的边界层高度 (PBLH.daytime)，它的回归系数为负，贡献率为 29.1%。在夏季静稳天气控制下，大气边界层比较稳定，对华北平原上空污染物的垂直扩散十分不利 (王耀庭等, 2012)。娄梦筠 (2019) 研究也发现在中国夏季午后边界层高度与污染物的负相关最强，所以白天大气边界层的降低将导致大气边界层以内污染物浓度增加，为华北平原 OH 自由基的光化学生成提供充足的前体物。地面 2 m 温度 (T2) 的回归系数为正，贡献率为 14.5%，更热的条件可以加速  $O_3$  的化学生成 (Shu et al., 2016; Zhang et al., 2017)，进而造成了 OH 自由基浓度的增加。三者的总贡献率达 83.5%，说明在华北平原夏季 OH 浓度偏高主要是出现了晴朗、高温、边界层较低的静稳天气。

在珠江三角洲，太阳短波辐射 (SWGDN) 也是影响夏季 OH 浓度的最主要气象要素，其贡献率高达 45.7%。其次是海平面气压 (SLP, 14.3%)，回归系数为正，海平面气压相对较高，通常伴有下沉气流，对应了当地晴朗的天气，而气压较低时，

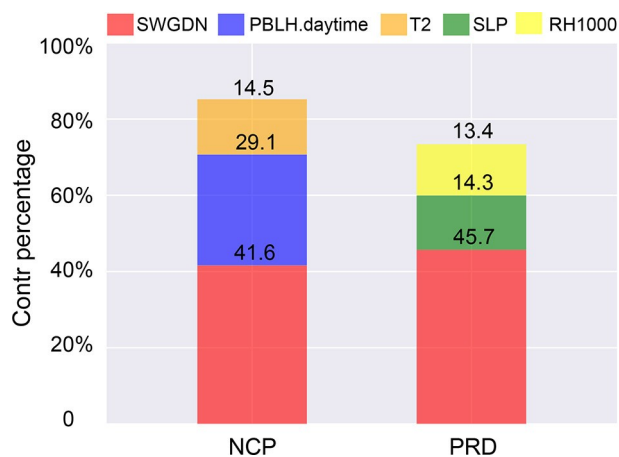


图 5 LMG 方法估算的气象要素对 2014~2017 年期间华北平原和珠江三角洲夏季 OH 浓度变化的相对重要性 (不同的颜色代表着不同的气象要素，每个色块上方插入的值是每个气象要素贡献的百分比)

Fig. 5 LMG method of estimating the relative contributions of the dominant meteorological variables to the summertime OH concentration changes during 2014–2017 in the North China Plain and Pearl River Delta (different colors represent the different meteorological variables, the value in each color block is the percentage contribution of each meteorological variable). SWGDN: surface incoming shortwave flux; PBLH.daytime: daytime planetary boundary layer height; T2: 2-meter-height air temperature; SLP: sea level pressure; RH1000: relative humidity at 1000 hPa.

则更多对应了阴雨天气。此外 1000 hPa 的相对湿度 (RH, 13.4%) 和 OH 浓度存在负相关，在珠江三角洲夏季通常湿热多雨不利于光化学反应发生，使 OH 自由基浓度有所下降。三者相结合，贡献率达 73.4%，说明在珠江三角洲的夏季，晴朗、湿度较小的天气更有利于 OH 自由基的生成。

通过对各个气象要素相对重要性的分析发现，在 2014~2017 年夏季对 OH 浓度影响最大的气象要素是太阳短波辐射，所以有必要比较一下 2017 年和 2014 年中国夏季太阳短波辐射的变化，来更好的解释 OH 浓度变化的空间分布。从图 6a 中可以看到，2017 年的太阳辐射在 25~30°N 和 45~50°N 附近相比于 2014 年有所增加，在 35~40°N 附近有所减少。对应图 3c 中气象场的贡献，说明 2017 年的气象条件相比于 2014 年，尤其是太阳辐射在 25~30°N 和 45~50°N 附近的增加，对应了图中安徽、江西、湖北、湖南等地 OH 浓度的明显增加以及中国东北部 OH 浓度的增加。太阳短波辐

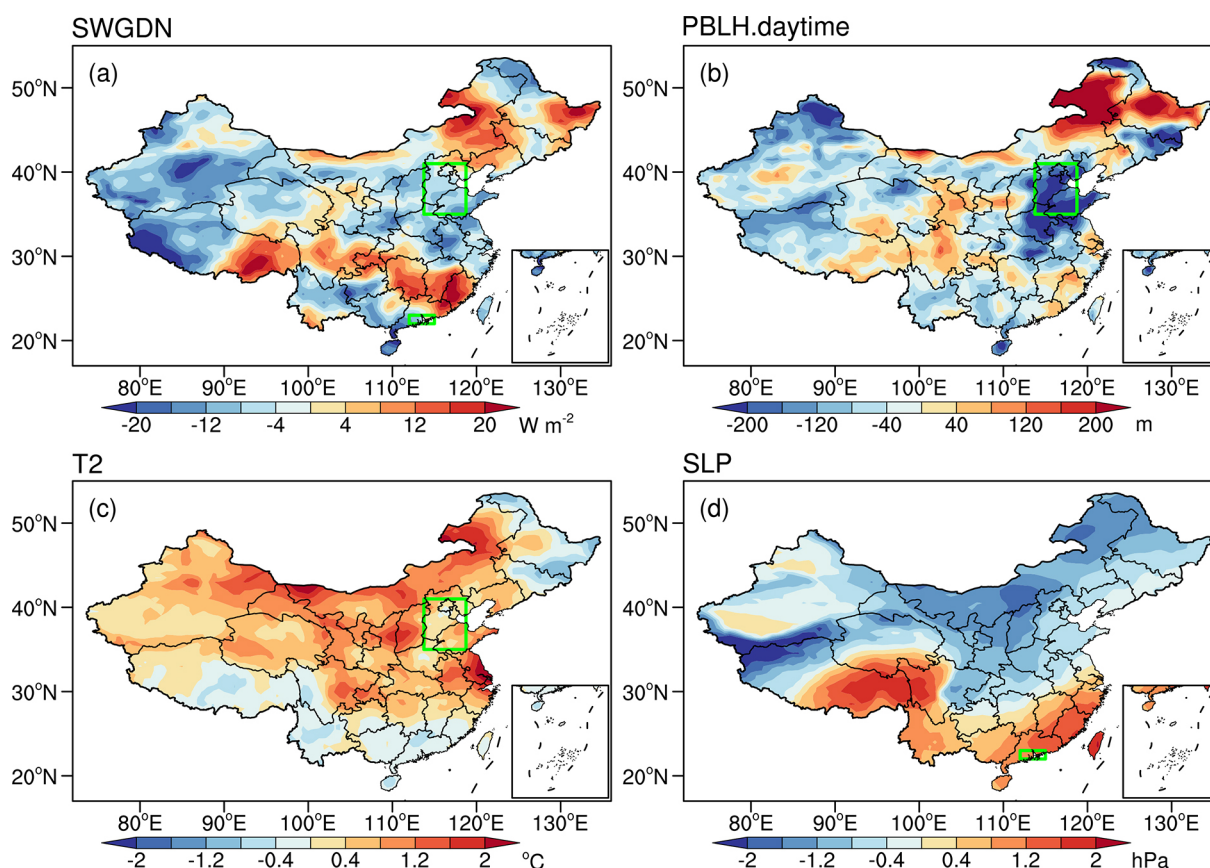


图6 2017年与2014年中国夏季短波辐射(SWDGN)、白天边界层高度(PBLH.daytime)、地面2 m温度(T2)以及海平面气压(SLP)的差值分布

Fig. 6 Differences in summertime (a) shortwave radiation (SWDGN), (b) daytime planetary boundary layer height (PBLH.daytime), (c) 2-m air temperature (T2), and (d) sea level pressure (SLP) between 2017 and 2014 (2017 minus 2014) in China

射在 35~40°N 附近有略微减少, 华北平原平均降低了 6.2 W/m<sup>2</sup>。说明在华北气象条件的贡献较小可能是由于华北地区太阳短波辐射的减少, 抵消了其他气象要素对 OH 浓度增加的贡献。由于边界层高度对华北平原 OH 也有重要影响, 本文通过对比发现相比于 2014 年夏季, 2017 年白天的边界层高度有明显的下降 (降低了 189.2 m), 如图 6b 所示, 说明 2014~2017 华北地区 OH 增加很可能是与边界层高度的降低有关。从图 6c 中气温的变化我们还可以发现, 除了我国东北部以及南部地区, 中国大部分地区的夏季的气温是升高的, 其中包括华北平原 (温度升高了 0.4°C)。这将提高光化学反应速率, 加速 O<sub>3</sub> 的光化学生成, 进而影响 OH 自由基的浓度。因此 2014~2017 年气象导致的华北地区夏季 OH 浓度的增加很可能是与边界层高度的降低以及温度的升高有关。在珠三角地区, 可以明显看到短波辐射变化呈现西降东升的分布型, 这和 OH 浓度变化的空间不均一性是一致的, 表明了气

象对珠三角地区 OH 浓度变化的重要作用。海平面气压的变化 (图 6d) 与气温的变化正好相反, 在 2017 年夏季我国南部的海平面气压相比于 2014 年是升高的, 尤其是珠江三角洲地区 (升高了 1.2 hPa)。说明在珠江三角洲地区相对较高的海平面气压是更有利于该地区 OH 的生成。

## 4 结论

我们利用 GEOS-Chem 全球三维大气化学传输模型, 研究大气十条以来中国夏季 (6~8 月) OH 浓度的空间分布、变化趋势以及主要的影响因素。本文的主要结论如下:

(1) 模拟的 2014~2017 夏季 OH 浓度显示, 高值主要分布在主要分布于西部地区的青海、甘肃、宁夏、陕西一带, 以及南部地区的广东、福建等沿海城市。相比于珠江三角洲, 华北平原浓度较低, 与观测结果一致。通过与近年来 OH 的观测数据比较, 该模型能够较好地再现华北平原和珠江三角洲



两个城市群的夏季 OH 浓度的空间分布以及季节变化。

(2) 2014~2017 年中国夏季大部分地区 OH 浓度有增加的趋势，其中华北平原地区的东南部的上升趋势较大，上升趋势为  $0.05\sim 0.17\times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3} \text{a}^{-1}$ ；而珠江三角洲地区 OH 浓度变化有一定的空间不均一性，变化趋势为  $-0.2\sim 0.09\times 10^6$  molecules  $\text{cm}^{-3} \text{a}^{-1}$ 。此外湖北、湖南、重庆等地增加趋势更为明显，与 2017 年相比于 2014 年局地的太阳短波辐射增加有关。

(3) 通过进一步比较 2014~2017 气象和人为排放变化对 OH 自由基浓度变化的贡献，发现气象场和人为排放对华北平原夏季 OH 自由基的浓度的增加都起到了促进的作用，但人为排放的贡献（OH 增加 10.0%）要远大于气象的贡献（OH 增加 1.5%）。而珠江三角洲人为排放变化的贡献相对较小，且低于气象的贡献。通过对 OH 浓度变化月均值的分析，发现在华北平原，人为排放的贡献整体上都是正的且在夏季显著，气象条件对于 OH 变化的贡献呈现明显的季节波动。在珠江三角洲，人为排放对 OH 浓度的影响相对较小，相反气象条件对 OH 浓度变化的贡献更为显著。

(4) 采用逐步多元线性回归（MLR）模型以及 LMG 方法量化气象要素的相对重要性，其中对 OH 浓度变化影响最大的气象要素是太阳短波辐射（NCP: 41.6%；PRD: 45.7%）。在华北平原，SWGDN、PBLH.daytime、T2 三者相结合，贡献率达 83.5%。在珠江三角洲，SWGDN、SLP、RH1000 三者相结合，贡献率达 73.4%。而进一步比较了 2017 年与 2014 年太阳短波辐射的变化，发现与 OH 浓度的变化在我国大部分地区有较好的一致性；而边界层高度的降低对华北地区 OH 增加具有一定贡献。

通过对大气十条执行以来我国夏季大气 OH 浓度变化模拟，结果表明在 2014~2017 年我国大部分地区夏季 OH 浓度呈现上升趋势，其中人为排放和气象条件都对夏季 OH 浓度的变化起到了推动作用，人为排在《大气污染防治行动计划》实施后，部分一次污染物排放量有所下降，但 VOCs 排放却没有有效控制，整体上人为排放依旧对 OH 浓度的增加存在不可忽视的影响。每年的气象条件的季节变化比较大，其中太阳辐射对大气中 OH 浓度的增加贡献最大，当存在不利于污染物扩散和太阳

辐射较强的气象条件时，会与人为排放共同作用，导致较高的 OH 浓度。所以为了避免大气氧化性升高对大气复合污染控制产生不利的影响，有必要对 VOCs 提出更加严格的减排政策，来抵消气象条件变化导致的 OH 浓度上升。

## 参考文献 (References)

- Chen L, Zhu J, Liao H, et al. 2020. Meteorological influences on PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> trends and associated health burden since China's clean air actions [J]. *Sci Total Environ.*, 744: 140837. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140837
- Dang R J, Liao H, Fu Y. 2021. Quantifying the anthropogenic and meteorological influences on summertime surface ozone in China over 2012–2017 [J]. *Sci. Total Environ.*, 754: 142394. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142394
- Ehhalt D H, Rohrer F. 2000. Dependence of the OH concentration on solar UV [J]. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D3): 3565–3571. doi:10.1029/1999JD901070
- Fu Y, Liao H, Yang Y. 2019. Interannual and decadal changes in tropospheric ozone in China and the associated chemistry-climate interactions: A review [J]. *Adv. Atmos. Sci.*, 36(9): 975–993. doi:10.1007/s00376-019-8216-9
- Groemping U. 2006. Relative importance for linear regression in R: The package relaimpo [J]. *Journal of Statistical Software*, 17(1): 1–27. doi:10.18637/jss.v017.i01
- Guenther A B, Jiang X, Heald C L, et al. 2012. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions [J]. *Geoscientific Model Development*, 5(6): 1471–1492. doi:10.5194/gmd-5-1471-2012
- Krishnamurthy V, Shukla J. 2000. Intraseasonal and interannual variability of rainfall over India [J]. *J. Climate*, 13(24): 4366–4377. doi:10.1175/1520-0442(2000)013<0001:IAIVOR>2.0.CO;2
- Lelieveld J, Dentener F J, Peters W, et al. 2004. On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(9–10): 2337–2344. doi:10.5194/acp-4-2337-2004
- Li M, Zhang Q, Kurokawa J I, et al. 2017. MIX: A mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS-Asia and HTAP [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17(2): 935–963. doi:10.5194/acp-17-935-2017
- Li K, Jacob D J, Liao H, et al. 2019. Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 116(2): 422–427. doi:10.1073/pnas.1812168116
- Li K, Jacob D J, Liao H, et al. 2021. Ozone pollution in the North China Plain spreading into the late-winter haze season [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 118(10): e2015797118. doi:10.1073/pnas.2015797118
- Liu S, Xing J, Zhang H L, et al. 2019. Climate-driven trends of biogenic volatile organic compound emissions and their impacts on summertime ozone and secondary organic aerosol in China in the 2050s [J]. *Atmos. Environ.*, 218: 117020. doi:10.1016/j.atmosenv.

2019.117020

- 娄梦筠. 2019. 我国不同地区大气边界层与 PM<sub>2.5</sub> 相互作用的观测研究 [D]. 中国气象科学研究院博士学位论文. Lou Mengyun. 2019. On the atmospheric boundary layer and PM<sub>2.5</sub> interaction in China: A perspective from radiosonde observations [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Chinese Academy of Meteorological Sciences.
- Lu K D, Hofzumahaus A, Holland F, et al. 2013. Missing OH source in a suburban environment near Beijing: Observed and modelled OH and HO<sub>2</sub> concentrations in summer 2006 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2): 1057–1080. doi:10.5194/acp-13-1057-2013
- Lu K D, Guo S, Tan Z F, et al. 2019. Exploring atmospheric free-radical chemistry in China: The self-cleansing capacity and the formation of secondary air pollution [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 6(3): 579–594. doi:10.1093/nsr/nwy073
- Ma X F, Tan Z F, Lu K D, et al. 2019. Winter photochemistry in Beijing: Observation and model simulation of OH and HO<sub>2</sub> radicals at an urban site [J]. *Sci. Total Environ.*, 685: 85–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.329
- Ren X J, Yang D J, Yang X Q. 2015. Characteristics and mechanisms of the subseasonal eastward extension of the South Asian high [J]. *J. Climate*, 28(17): 6799–6822. doi:10.1175/JCLI-D-14-00682.1
- Rohrer F, Berresheim H. 2006. Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation [J]. *Nature*, 442(7099): 184–187. doi:10.1038/nature04924
- Shah V, Jacob D J, Li K, et al. 2020. Effect of changing NO<sub>x</sub> lifetime on the seasonality and long-term trends of satellite-observed tropospheric NO<sub>2</sub> columns over China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 20(3): 1483–1495. doi:10.5194/acp-20-1483-2020
- Shao M, Tang X Y, Zhang Y H, et al. 2006. City clusters in China: Air and surface water pollution [J]. *Front. Ecol. Environ.*, 4(7): 353–361. doi:10.1890/1540-9295(2006)004[0353:CCICAA]2.0.CO;2
- Shu L, Xie M, Wang T J, et al. 2016. Integrated studies of a regional ozone pollution synthetically affected by subtropical high and typhoon system in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(24): 15801–15819. doi:10.5194/acp-16-15801-2016
- Su M F, Lin Y P, Fan X Q, et al. 2012. Impacts of global emissions of CO, NO<sub>x</sub>, and CH<sub>4</sub> on China tropospheric hydroxyl free radicals [J]. *Adv. Atmos. Sci.*, 29(4): 838–854. doi:10.1007/s00376-012-1229-2
- Tan Z F, Fuchs H, Lu K D, et al. 2017. Radical chemistry at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: Observation and model calculations of OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 17(1): 663–690. doi:10.5194/acp-17-663-2017
- Tan Z F, Lu K D, Hofzumahaus A, et al. 2019. Experimental budgets of OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> radicals and implications for ozone formation in the Pearl River Delta in China 2014 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2019,19(10): 7129–7150. doi:10.5194/acp-19-7129-2019
- 王耀庭, 李威, 张小玲, 等. 2012. 北京城区夏季静稳天气下大气边界层与大气污染的关系 [J]. *环境科学研究*, 25(10): 1092–1098. Wang Yaoting, Li Wei, Zhang Xiaoling, et al. 2012. Relationship between atmospheric boundary layer and air pollution in summer stable weather in the Beijing Urban Area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 25(10): 1092–1098. doi:10.13198/j.res.2012.10.19.wangyt.011
- Woodward-Massey R, Slater E J, Alen J, et al. 2020. Implementation of a chemical background method for atmospheric OH measurements by laser-induced fluorescence: Characterisation and observations from the UK and China [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 13(6): 3119–3146. doi:10.5194/amt-13-3119-2020
- Xue T, Zheng Y X, Geng G N, et al. 2020. Estimating spatiotemporal variation in ambient ozone exposure during 2013–2017 using a Data-Fusion Model [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 54(23): 14877–14888. doi:10.1021/acs.est.0c03098
- 杨闻达, 程鹏, 田智林, 等. 2017. 广州市夏秋季 HONO 污染特征及白天未知源分析 [J]. *中国环境科学*, 37(6): 2029–2039. Yang Wenda, Cheng Peng, Tian Zhilin, et al. 2017. Study on HONO pollution characteristics and daytime unknown sources during summer and autumn in Guangzhou, China [J]. *China Environmental Science*, 37(6): 2029–2039. doi:10.3969/j.issn.1000-6923.2017.06.005
- Yang X P, Lu K D, Ma X F, et al. 2021. Observations and modeling of OH and HO<sub>2</sub> radicals in Chengdu, China in summer 2019 [J]. *Sci. Total Environ.*, 772: 144829. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144829
- 岳玎利, 钟流举, 沈劲, 等. 2015. 珠三角地区日间 HNO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 对 OH 自由基生成的影响 [J]. *中国科技论文*, 10(12): 1387–1391. Yue Dingli, Zhong Liuju, Shen Jin, et al. 2015. Effect of atmospheric HNO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> on OH radical formation during daytime in the Pearl River Delta Region [J]. *China Sciencepaper*, 10(12): 1387–1391. doi:10.3969/j.issn.2095-2783.2015.12.008
- 岳玎利, 钟流举, 沈劲, 等. 2016. 珠三角地区秋季 HNO<sub>2</sub> 污染特性及其对 OH 自由基的影响 [J]. *环境科学与技术*, 39(2): 162–166. Yue Dingli, Zhong Liuju, Shen Jin, et al. 2016. Pollution properties of atmospheric HNO<sub>2</sub> and its effect on OH radical formation in the PRD region in autumn [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 39(2): 162–166. doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.02.030
- Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, et al. 2008. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview [J]. *Atmos. Environ.*, 42(25): 6157–6173. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.025
- Zhang H N, Wang Y H, Park T W, et al. 2017. Quantifying the relationship between extreme air pollution events and extreme weather events [J]. *Atmospheric Research*, 188: 64–79. doi:10.1016/j.atmosres.2016.11.010
- Zheng B, Tong D, Li M, et al. 2018. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18(19): 14095–14111. doi:10.5194/acp-18-14095-2018
- Zhu T, Shang J, Zhao D F. 2011. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze [J]. *Sci. China Chem.*, 54(1): 145–153. doi:10.1007/s11426-010-4181-y