

漏嗣佳,朱彬,廖宏. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响[J]. 大气科学学报,2010,33(4):451-459.

Lou Si-jia, Zhu Bin, Liao Hong. Impacts of O₃ precursor on surface O₃ concentration over China[J]. Trans Atmos Sci, 2010, 33(4):451-459.

中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响

漏嗣佳^{1,2}, 朱彬^{1,2}, 廖宏²

(1. 南京信息工程大学 中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室, 江苏 南京 210044;

2. 中国科学院 大气物理研究所 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:利用 GEOS-Chem 模式的数值试验结果, 研究中国地区 NO_x 和两类 VOCs 对 O₃ 质量浓度分布及其化学机理的影响。研究表明, NO_x 的减少会使得中国西部 O₃ 质量浓度显著降低, 但在冬季 NO_x 的减少会使得东北、华北地区 O₃ 质量浓度上升。而京津唐地区由于 VOCs/NO_x 比值偏低, 不能通过单一减少 NO_x 来控制 O₃ 质量浓度。VOCs 排放的减少会使得我国东部地区 O₃ 质量浓度大幅减少, 其中人为 VOCs 的减少能降低我国东部地面 O₃ 质量浓度, 而生物 VOCs 的减少只能在夏秋季有效减少我国东部地区 35°N 以南区域的地面 O₃ 质量浓度。控制地面 O₃ 质量浓度时, 中国西部主要考虑 NO_x 的减排, 东部 35°N 以北主要考虑 AVOCs 的减排, 而 30~35°N 应同时考虑 AVOCs 和 BVOCs 的减排, 在 30°N 以南的地区, 则需要全面考虑 NO_x 和 VOCs 的减排。

关键词: 中国; O₃; NO_x; 人为 VOCs; 生物 VOCs

中图分类号: P435 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-7097(2010)04-0451-09

Impacts of O₃ Precursor on Surface O₃ Concentration over China

LOU Si-jia^{1,2}, ZHU Bin^{1,2}, LIAO Hong²

(1. Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, NUIST, Nanjing 210044, China;

2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The impacts of nitrogen oxides (NO_x), anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (AVOCs and BVOCs) on distribution and mass concentration of O₃ over China are examined by using the global chemical transport model GEOS-Chem. Model results indicate that, with a 50% reduction of NO_x emissions, mass concentration of O₃ is predicted to decrease remarkably in western China, but to increase in Northeast and North China in winter because of the low ratio of VOCs to NO_x there, especially in Beijing-Tianjin-Tangshan area. Mass concentration of O₃ decreases in eastern China with a 50% reduction of AVOCs emissions in the whole year, and does in eastern China south of 35°N with a 50% reduction of BVOCs only in summer and autumn. Thus, NO_x emissions in western China, AVOCs emissions in eastern China north of 35°N, both AVOCs and BVOCs emissions between 30°N and 35°N in eastern area, whereas both NO_x and VOCs emissions in eastern area south of 30°N should be considered for O₃ control.

Key words: China; O₃; NO_x; anthropogenic VOCs; biogenic VOCs

收稿日期: 2009-10-04; 改回日期: 2010-01-07

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(2010CB427505; 2005CB422205); 国家自然科学基金资助项目(40875078); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 漏嗣佳(1984—), 女, 江苏无锡人, 硕士, 研究方向为大气物理与大气化学, hiei_jo@163.com.

0 引言

作为光化学反应的产物,对流层臭氧被视为二次污染物。目前对流层 O₃ 的增加已越来越引起人们的重视。对流层 O₃ 浓度的增加会对人体健康^[1]及动植物的生长^[2]造成一系列的负面影响,甚至严重威胁生态系统的平衡。东亚地区经济发展迅速,对流层 O₃ 增加趋势明显。至 20 世纪末,我国京津唐地区、珠江三角洲和长江三角洲出现了比较严重的区域性光化学烟雾,一些特大城市(如北京、上海、广州等)O₃ 超标很严重,而且趋势在加剧^[3-5]。关于城市污染问题的研究已经展开^[6-7]。对流层 O₃ 的来源主要有两种:平流层的向下输送和对流层光化学过程产生^[8-9]。一系列关于平流层顶的研究已经展开^[10-11]。

对流层中产生 O₃ 的关键性反应类别是: NO₂ 的光解导致了 O₃ 的生成; VOCs 的氧化生成了活性自由基,尤其是 HO₂、RO₂ 等; 过氧自由基 HO₂、RO₂ 引起了 NO 向 NO₂ 转化,进一步提供了生成 O₃ 的 NO₂ 源^[12]。同时,外场观测和数值模拟研究工作均表明,对流层 O₃ 的生成不仅与日照、垂直混合、温度和风等气象条件有关,而且还与前体物 NO_x 和 VOCs 呈高度非线性关系^[13-14]。20 世纪 80 年代开始采用的 EKMA(empirical kinetic modeling approach) 曲线揭示了 O₃ 浓度与其前体物的非线性关系。从 EKMA 曲线可知,当 VOCs/NO_x 比值偏大,O₃ 生成处于 NO_x 控制区,O₃ 浓度随 NO_x 增加而增加,VOCs 浓度的变化对 O₃ 影响不大; VOCs/NO_x 比值较小,处于 VOCs 控制区,O₃ 浓度随 VOCs 增加而增大,NO_x 增加反而会使 O₃ 降低。研究表明,我国北京、香港、珠江三角洲地区都处于 VOCs 控制区,同时 O₃ 与其前体物 VOCs/NO_x 比值存在关系^[15-21]。

早期,VOCs 的研究主要侧重于工业源、交通源等人类活动产生的污染源,为了降低 O₃ 生成量,制定了许多减排措施。但是许多研究表明,由于生物 VOCs 的影响,仅控制人为源达不到预期效果^[22-25]。近年来,北美和欧洲的科学家利用数值模式研究了生物 VOCs(主要是异戊二烯)对地面 O₃ 形成的影响^[26-28],指出生物 VOCs 在 O₃ 生成过程中起重要作用。相比而言,亚洲这方面的研究工作较少^[29-32],相对长期的数值模拟研究也极少^[33]。

相对长期(季节)的数值模拟研究对 O₃ 有效控制对策的制定非常重要。本文利用 GEOS-CHEM

模式研究中国区域 NO_x、人为 VOCs(AVOCs)和生物 VOCs(BVOCs)分别对地面 O₃ 质量浓度及其分布的影响。

1 模式及数值试验

运用 GEOS-Chem(v7-03-06)全球化学传输模式(<http://www.as.harvard.edu/chemistry/trop/geos/>),模拟 2006 年全年的 O₃ 质量浓度。该模式用 NASA Goddard Earth Observing System(GEOS)再分析气象数据驱动,包括温、压、湿、风、对流质量通量、混合层高度以及地表性质等。选取模式水平分辨率为 4°(纬度)×5°(经度),垂直方向分为 30 层。GEOS-CHEM 的气相化学机制包含了 225 种反应物、346 种化学反应过程。该模式能够详细地模拟对流层的臭氧—氮氧化物—碳氢化合物(O₃—NO_x—hydrocarbon)的大气化学过程和气溶胶及其前体物。模式中第 1 版本的 O₃—NO_x—hydrocarbon 过程是由 Bey 等在 2001 完成的^[34],之后 Fiore 等^[35]和 Martin 等^[36-37]又进行了升级。此模式已被广泛地应用于美国 O₃ 和气溶胶污染^[35,38-40]以及亚洲污染物输送研究^[41-42]。本文中国地区 NO_x 和 AVOCs 排放均参考 David Streets 2006 年排放清单(http://www.cgrrer.uiowa.edu/EMISSION_DATA_new/index_16.html),BVOCs 采用 MEGAN 和 GEIA 1°×1°的资料。

为了解 NO_x、AVOCs 和 BVOCs 对 O₃ 质量浓度的影响,本文设计了以下试验,包括利用 David Streets 排放清单的控制试验(Control experiment, CTRL)、中国地区人为 NO_x 排放减半试验(HALFNO_x)、中国地区 AVOCs 排放减半试验(HALFAVOCs)以及中国地区 BVOCs 排放减半试验(HALFBVOCs)。AVOCs 主要考虑的是 C₂H₆、C₃H₈、ALK₄(碳原子大于 4 的烷烃)、PRPE(碳原子大于 3 的烯烃)、ACET(丙酮)和 MEK(甲基丁酮),BVOCs 主要考虑的是 ISOP(异戊二烯)、MONOT(单萜)和 MBO(甲基丁烯醇)。各敏感性试验与 CTRL 试验 O₃ 质量浓度的差值分别代表中国人为 NO_x 减半、AVOCs 减半以及 BVOCs 减半对中国地区 O₃ 质量浓度的影响。

2 模式结果

2.1 控制试验(CTRL)

图 1 为 CTRL 模拟的近地面 O₃ 质量浓度、AVOCs 和 BVOCs 排放的时空分布。图中显示东部地

区近地面 O_3 质量浓度要明显高于西部地区,西部地区冬春季质量浓度最高,可达 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$,春季中国中东部地区地面臭氧质量浓度都超过 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$,这是由于冬季和春季中高纬度地区会出现“对流层顶折叠”,导致平流层挟带 O_3 的空气进入对流层,引起局部地区 O_3 质量浓度升高^[12]。根据模式模拟结果,在冬春季,对平流层通过对流层顶输入的 O_3 通量在青藏高原地区明显高于其他季节,最高可达 $500 \text{ kg}/\text{s}$ 以上。而在夏季受大气环流的影响,高值区主要集中在 $30 \sim 42^\circ\text{N}$ 、 100°E 以东,最高可达 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$,这与夏季温度升高、日照增强并导致光化学反应加强有关。研究表明大气温度对人为、生物源的排放和化学反应十分重要,温度的增加会明显增加 O_3 的生成^[43]。而在我国 30°N 以南地区 O_3 质量浓度则略为下降,这主要是由于夏季盛行南风或东南风,大量相对清洁的空气输送并稀释了当地的 O_3 质量浓度,加上春末夏初的亚洲季风环流系统导致降水增多,都不利于污染物的形成与积累^[44-47]。在模式计算中,珠江三角洲一带地面 O_3 质量浓度在秋季最高,Wang 等^[48]认为,正是由于输送、强太阳辐射和复杂流场的共同作用造成了香港秋季出现 O_3 最大值。近地面 O_3 质量浓度这种分布形势与葛萃等^[49]的研究结果相吻合。

表1为近年来大气本底站的 O_3 体积分数观测值^[50-56],CTRL 模拟值在龙凤山(黑龙江, $127^\circ 36'\text{E}$ 、 $44^\circ 44'\text{N}$)、临安(浙江, $119^\circ 44'\text{E}$ 、 $30^\circ 25'\text{N}$)和瓦里关本底站(青海, $100^\circ 54'\text{E}$ 、 $36^\circ 17'\text{N}$)附近年平均体

积分数分别为 36.7×10^{-9} 、 40.96×10^{-9} 和 51.43×10^{-9} ,与观测结果^[50]基本相符。在本底站的典型月份,CTRL 结果也与观测值较接近^[50-58]。但11月龙凤山的观测值比模式值高很多,主要有以下两个原因:一是龙凤山的观测值是1994—1995年完成的,较模拟期早10多年;二是GEOS-CHEM模式的分辨率为 $4^\circ \times 5^\circ$,不能精确算出某一个站点的质量浓度资料。而瓦里关的模式结果不能明显看出夏季 O_3 质量浓度比春季高,这也是由于分辨率较粗造成的。

由图1可知,AVOCs 排放几乎没有季节变化,而空间变化明显,高值区(20万 t/a 以上)主要集中在工业较发达地区,其中我国东部沿海排放量都在30万 t/a 以上,而我国京津唐、珠江三角洲、重庆、韩国首尔以及日本东京、大阪附近的排放量都超过40万 t/a。其余地区由于经济欠发达,AVOCs 排放量较少。

BVOCs 有明显的时空变化,随着纬度的增高排放量明显减少,且在冬季排放量最小,夏季排放量最高。冬季我国北方 BVOCs 排放极少,而南方 BVOCs 的排放量也仅为1~10万 t/a;夏季我国东部和中部排放量都超过20万 t/a,在河南、湖北、福建、江西、广东等地区均超过50万 t/a,部分地区超过80万 t/a。在我国以南的越南、柬埔寨以及印度的部分区域,BVOCs 的排放量都在100万 t/a 以上,由于边境传输,这些地区排放的 BVOCs 也会对我国 VOCs 浓度造成影响。

表1 大气本底站 O_3 体积分数观测值^[50-56]与模拟值对比

Table 1 Comparison of observed^[50-56] and simulated volume fractions of O_3 at atmospheric background stations

10^{-9}

站点	时间	观测数据	模式结果
龙凤山	1月	$27.22 \pm 3.32^{[50]}$	$27.5^{[52]}$
	4月	$37.39 \pm 6.81^{[50]}$	$37.1^{[52]}$
	11月	$43.94 \pm 9.98^{[50]}$	$43.2^{[52]}$
临安	2月20日至4月30日	$40.74 \pm 8.43^{[50]}$	$34^{[55]}$
	5月	$41.62 \pm 9.13^{[50]}$	$45.99^{[53]}$
	6月	$28.33 \pm 11.6^{[50]}$	$38.94^{[53]}$ $40^{[56]}$
	12月	$27.97 \pm 8.36^{[50]}$	$21.9^{[53]}$ $32^{[56]}$
瓦里关	6月	$65.29 \pm 4.19^{[50]}$	57.78
	10月	$42.45 \pm 4.96^{[50]}$	45.14
	春季	$52.2 \pm 4.21^{[50]}$	$58 \pm 9^{[54]}$ $51.7 \pm 6.9^{[51]}$
	夏季	$60.9 \pm 6.87^{[50]}$	$54 \pm 11^{[54]}$ $55.5 \pm 10.5^{[51]}$

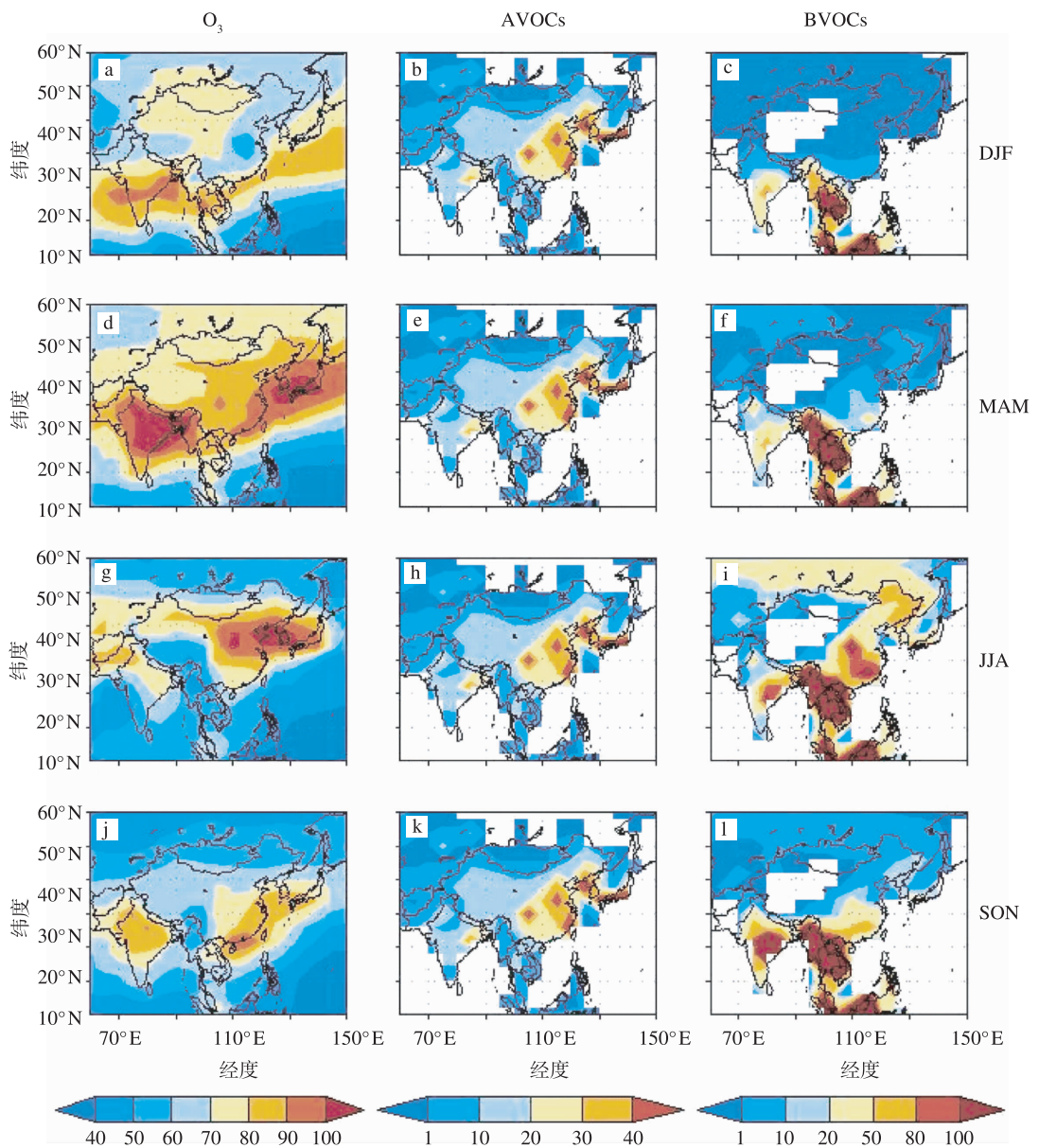


图 1 控制试验 O_3 质量浓度(单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、AVOCs 和 BVOCs 的排放量(单位: $10^4 \text{t}/\text{a}$) 的季节平均分布(DJF 为冬季, MAM 为春季, JJA 为夏季, SON 为秋季)

Fig. 1 Seasonal mean of mass concentration of O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), and emissions of AVOCs and BVOCs ($10^4 \text{t}/\text{yr}$) simulated by the control experiment in winter(DJF), spring(MAM), summer(JJA), and autumn(SON)

图 2 是 VOCs 与 NO_x 体积浓度比值的空间分布,其中 NO_x 的体积分数以 10^{-9} 为单位, VOCs 按照各分类物种含碳原子个数转化为碳原子体积分数(以 10^{-9} 为单位),模式中 VOCs 物种有 ALK_4 、 ISOP 、 ACET 、 MEK 、 ALD_2 、 RCHO (碳原子数大于 3 的醛)、 MVK (甲基酮)、 MACR (异丁烯醛)、 PRPE 、 C_3H_8 、 CH_2O (甲醛)和 C_2H_6 。由图 2 可见,我国西部地区 VOCs/ NO_x 比值很高,中部次之,基本都处于 NO_x 控制区。我国东部比值则随着地区和季节变

化。冬季、春季和秋季情况类似,渤海湾、华北、长江三角洲地区 VOCs/ NO_x 较小,其中城市密集区都处于 VOC 控制区,京津塘城市区比值小于 4:1,即当减少 NO_x 时, O_3 会增加^[12];夏季随着生物 VOCs 排放量的增加,中国东部处于 VOC 控制区的范围缩小,南方比值普遍升高,但珠江三角洲的比值反而减小,此时 O_3 生成对 VOC 更为敏感。模式结果显示,虽然 BVOCs 在夏季排放最强,但是地面 VOCs 的浓度值与其他季节相比反而有所降低。由于受到东亚

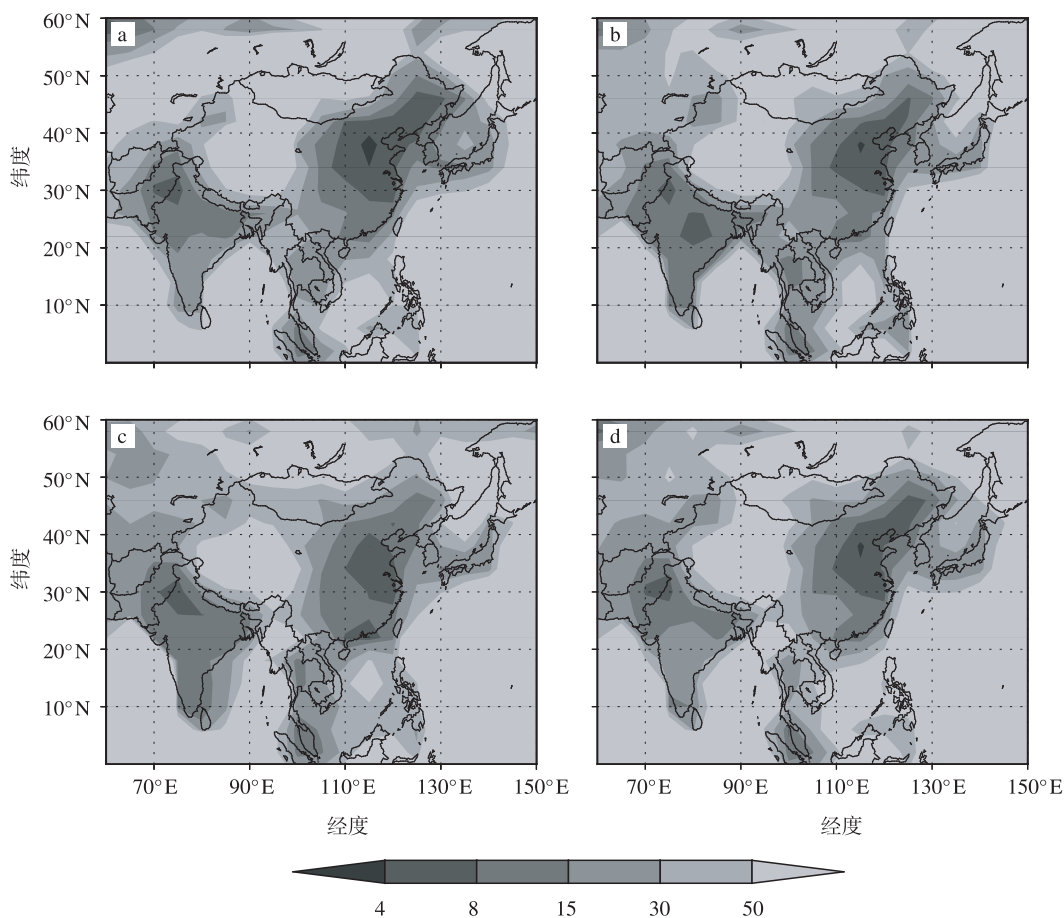


图2 控制试验模拟的 VOCs/NO_x的季节平均比值(比值为碳原子体积分数除以 NO_x体积分数) a. 冬季;b. 春季;c. 夏季;d. 秋季

Fig.2 Seasonal mean ratio of VOCs to NO_x simulated by the control experiment in (a) winter(DJF), (b) spring(MAM), (c) summer(JJA), and (d) autumn(SON)

季风的影响,我国东部地面 VOCs 和 NO_x 体积分数均有所下降,而 VOCs 的降幅更为明显。

2.2 NO_x排放减半试验(HALFNO_x)

图3为各种排放源减半试验与控制试验的 O₃ 质量浓度的差值分布,差值越大的地区,说明排放源减半后的影响越大。由图3可知,NO_x 减半对地面 O₃ 质量浓度具有主要影响,除了冬季部分地区 O₃ 质量浓度增加外,其他季节 O₃ 质量浓度的减少十分明显,尤其是中国中西部以及东部 30°N 以南地区,这些地区可以通过减排 NO_x 来控制 O₃ 质量浓度。冬季中国东部 O₃ 质量浓度在 NO_x 减半后增加明显,尤其在华北和长江三角洲地区,超过 6 μg/m³,而在中国中西部地区 O₃ 质量浓度还是减少 0~3 μg/m³。春季除了京津唐地区 O₃ 质量浓度是少量增加,其他地区 O₃ 质量浓度都是减少的,在华南南部最高减少了约 9~12 μg/m³。夏季在陕西重庆一带和朝鲜半

岛以东有 2 个低值区,均减少 O₃ 质量浓度超过 12 μg/m³;北京附近 O₃ 质量浓度减少较小,仅减少了 3~6 μg/m³。值得注意的是,夏季中国中、东部的减排对我国西部(如瓦里关,图中青海湖东南角)臭氧减少有较大影响,这与东亚夏季风将中东部臭氧向西北输送有关。秋季基本与春季相似,华南南部 O₃ 质量浓度减少更多、范围更广。

NO_x 的减少必然带来 O₃ 质量浓度的减少,但是在冬季中国东部京津唐地区 O₃ 质量浓度却是增加的。这是因为冬季我国北方 BVOCs 排放量极少,而京津唐地区人为 NO_x 排放较多,冬季采暖更使得地面 NO_x 质量浓度大幅增加, VOCs/NO_x 比值达到全年最低值,因此人为源 NO_x 的排放减半反而导致了该地区 O₃ 质量浓度的增加。在春秋季节,虽然京津唐地区 VOCs/NO_x 比值要比冬季略高,但还是处于 VOC 控制区,因此 O₃ 质量浓度还是略微增加,夏

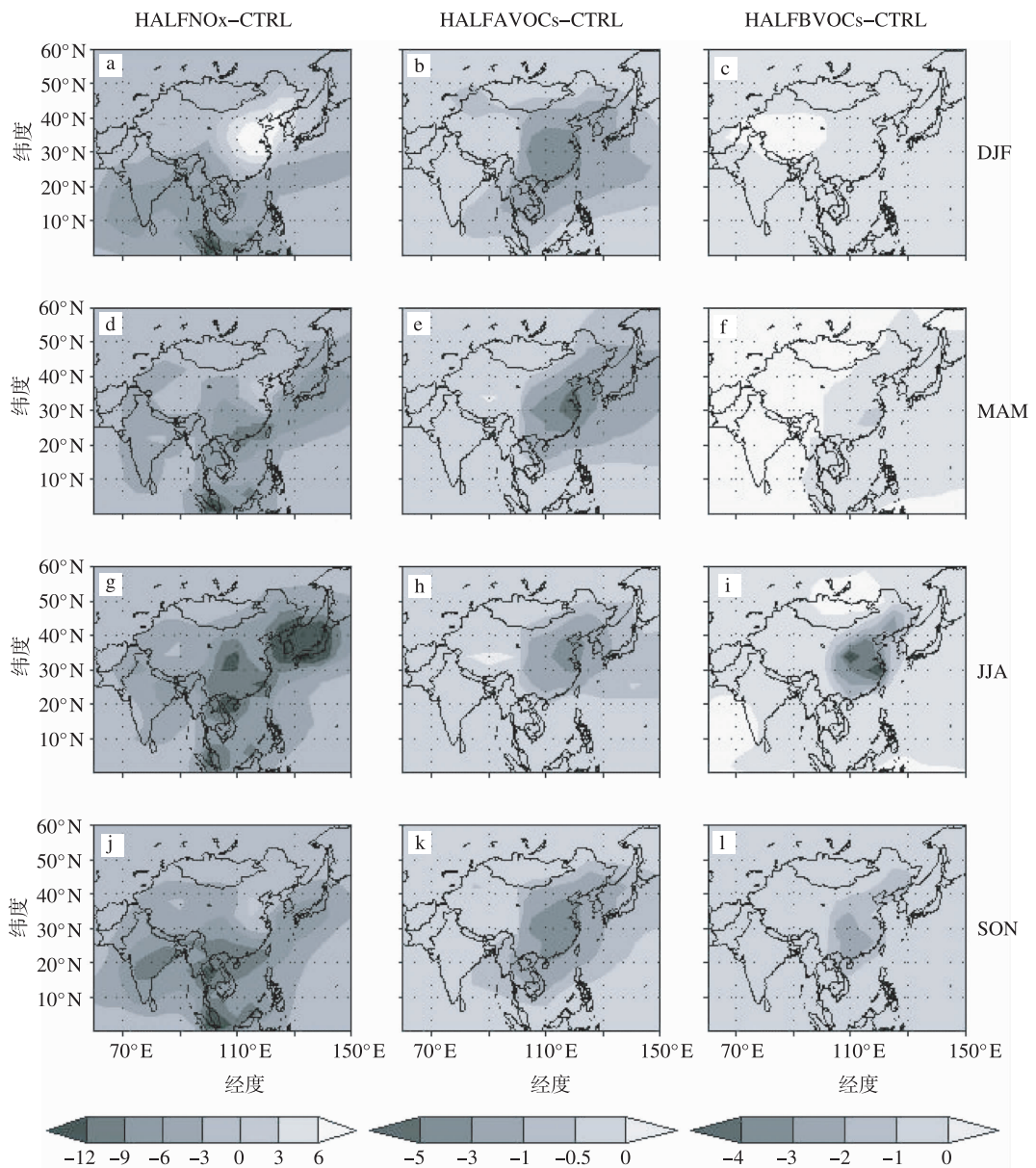


图3 HALFNO_x、HALFAVOCs、HALFBVOCs 与控制试验模拟的 O₃ 质量浓度的差值分布(单位: μg/m³; DJF 为冬季; MAM 为春季; JJA 为夏季; SON 为秋季)

Fig.3 Differences of simulated mass concentrations of O₃ (units: μg/m³) between HALFNO_x, HALFAVOCs, HALFBVOCs and the control experiment in winter(DJF), spring(MAM), summer(JJA), and autumn(SON)

季 O₃ 虽然减少,与周边相比减少 O₃ 也较少。从模式结果来看,由于中国东北,华北和长江三角洲地区常常处于 VOC 控制区,减排 NO_x 并不能有效地控制 O₃ 质量浓度,而在京津唐地区一味减排 NO_x 会起到反效果。

2.3 AVOCs 排放减半试验 (HALFAVOCs)

AVOCs 排放减半后中国西部地区地面 O₃ 质量浓度无明显下降,且在春夏季青藏高原地区有少量上升;而在中国东部地面 O₃ 质量浓度下降明显,说

明东部可以通过减排 AVOCs 来控制 O₃ 质量浓度。冬季,西南和华南地区地面 O₃ 质量浓度下降最多,达 3~5 μg/m³。春季、夏季和秋季中国地面 O₃ 质量浓度减少最多的区域移至华北平原和长江三角洲地区(达 3 μg/m³ 以上),其中春季质量浓度下降最多且范围最广,长江三角洲地区下降超过 5 μg/m³,而夏季恰好相反,地面 O₃ 质量浓度下降最少且范围最小。

由于我国东北、华北和长江三角洲地区都处于

VOC控制区,对VOCs的减排较为敏感,而华北和长江三角洲地区都是AVOCs排放的高值区(图1),因此减少AVOCs排放对地面O₃质量浓度影响显著;我国西南地区也由于AVOCs的排放量较大,减排后也能显著地减少O₃质量浓度。青藏高原处于NO_x控制区,因此在减排后春夏季节反而略有增加。模式模拟结果显示,春季长江三角洲地区受AVOCs减排影响最大,地面O₃质量浓度下降5.5 μg/m³以上。

2.4 BVOCs 排放减半试验 (HALFBVOCs)

BVOCs 排放减半后中国西部地区地面O₃质量浓度无明显下降,且在冬春季反而有少量上升;而在中国东部随着季节变化地面O₃质量浓度变化较大。冬季BVOCs 排放减半只能使O₃质量浓度下降很少的一部分,春季也仅能使长江三角洲和华南地区地面O₃质量浓度下降1 μg/m³。但是夏季和秋季BVOCs 的减排能使中国东部地区地面O₃质量浓度大幅下降,尤其是夏季华北、华中和长江三角洲地区的O₃质量浓度下降3 μg/m³以上。

虽然华北和长江三角洲地区处于VOC控制区,但由于这些地区在冬季BVOCs 排放较少(图1),因此冬季减排BVOCs 并不能有效降低地面O₃质量浓度。春季和秋季类似,随着BVOCs 在长江三角洲和华南地区排放增多,减排BVOCs 能使该地O₃质量浓度减少。而夏季中国东部BVOCs 排放量很大,尤其35°N以南地区如华南和华中地区BVOCs 排放量远远超过AVOCs,使得夏季减排BVOCs 后中国东部地面O₃质量浓度下降幅度明显。夏季珠江三角洲地区虽然也属于VOC控制区,但由于BVOCs 排放量不如华中和华南,因此减排后O₃质量浓度下降幅度略小。

由以上分析可知,中国东部减排VOCs 可以达到减少地面O₃质量浓度的效果,而在35°N以北,如京津唐地区主要通过减排人为VOCs 来降低地面O₃质量浓度,而35°N以南地区,夏季生物源VOCs 对地面O₃质量浓度影响要大于人为源VOCs,因此该地区要降低地面O₃质量浓度则需同时考虑人为VOCs 和生物VOCs。

3 结论

(1)中国东部主要经济发达地区VOCs/NO_x 比值都较低,尤其是京津塘地区,为VOC控制区,NO_x 排放的减少反而会引起O₃的增加。其他大城市如上海、广州等地也均为VOC控制区。而在其他非

VOC控制区,NO_x 减排对控制O₃质量浓度十分有效。

(2)在减排人为VOCs 时,西部地区O₃质量浓度变化不大,但中国东部尤其是华北以南地区(45°N以南)O₃质量浓度下降明显,说明经济发达地区控制O₃质量浓度主要是控制人为VOCs 的排放。

(3)在减排生物VOCs 时,夏秋两季对O₃质量浓度影响明显,且质量浓度下降最多的区域位于35°N以南,说明我国南方地区在控制O₃质量浓度时需要考虑生物VOCs 的排放。

因此,在控制地面O₃质量浓度时,我国西部主要考虑NO_x的减排,东部35°N以北主要考虑AVOCs 的减排,而30~35°N应同时考虑AVOCs 和BVOCs 的减排,在30°N以南的地区,则需要全面考虑NO_x和VOCs 的减排。在VOC控制的城市中,则主要应考虑VOCs 排放的减少。

此外,全球模式由于格点较大,模式模拟出的O₃质量浓度值往往能代表一个较大区域的O₃平均质量浓度值,而小于实际城市中测得的数值;同时,东部城市中局地排放源会更集中,城中VOCs/NO_x 的比值要比模拟值更小。由此推断在东部城市中O₃质量浓度值的大小对VOCs 的排放比模式模拟更为敏感,减排VOCs 对O₃的影响可能更大,这些需要更高分辨率小尺度模式进一步研究。

参考文献:

- [1] Lippmann M. Health effects of tropospheric ozone[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1954-1962.
- [2] Tingey D T, Hogsett W E, Rodecap K D, et al. The impact of O₃ on leaf construction cost and carbon isotope discrimination[J]. Essener Ökologische Schriften, 1994, 4: 195-206.
- [3] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报: 自然科学, 1998, 34(2/3): 392-400.
- [4] 谢绍东, 张远航, 唐孝炎. 我国城市地区机动车污染现状与趋势[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 22-25; 38.
- [5] 蒋维楣, 蔡晨霞, 李昕. 城市低层大气臭氧生成的模拟研究[J]. 气象科学, 2001, 21(2): 154-161.
- [6] 魏玉香, 童尧青, 银燕, 等. 南京SO₂、NO₂和PM₁₀变化特征及其与气象条件的关系[J]. 大气科学学报, 2009, 32(3): 451-457.
- [7] 樊曙先, 杨关盈, 朱彬, 等. 长江三角洲区域本底大气中致酸气体体积分数变化特征[J]. 南京气象学院学报, 2008, 31(6): 803-810.
- [8] Crutzen P J. Ozone in the troposphere[M]//Sing H B. Composition, chemistry and climate of the atmosphere. New York: Van Nostrand Reinhold Publ, 1995: 349-393.
- [9] Senfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics

- [M]. 2nd ed. John Wiley: A Wiley-Interscience Publication Press, 2006.
- [10] 杨茜, 吴润, 王卫国, 等. 全球对流层顶气压场的季节变化特征分析[J]. 气象科学, 2008, 28(3): 328-333.
- [11] 杨健, 吕达仁. 东亚地区平流层、对流层交换对臭氧分布影响的模拟研究[J]. 大气科学, 2004, 28(4): 579-588.
- [12] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [13] Solomon P, Cowling E, Hidy G, et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe[J]. Atmos Environ, 2000, 34: 1885-1920.
- [14] Hidy G M. Ozone process insights from field experiments[J]. Atmos Environ, 2000, 34: 2001-2022.
- [15] 安俊岭. 北京近交通主干线地区的臭氧生成效率[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 652-657.
- [16] 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[J]. Atmos Environ, 2008, 42: 6203-6218.
- [17] Liu Y, Shao M, Lu S, et al. Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China[J]. Atmos Chem Phys, 2008, 8: 1531-1545.
- [18] Zhang J, Wang T, Chameides W L, et al. Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China[J]. Atmos Chem Phys, 2007, 7: 557-573.
- [19] 程艳丽. 区域大气复合污染模式研究——大气氧化性与二次有机气溶胶形成及贡献[D]. 北京: 北京大学, 2007.
- [20] 朱彬, 安俊岭, 王自发, 等. 光化学臭氧日变化特征与其前体物关系的讨论[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(6): 744-749.
- [21] 朱彬, 李子华, 肖辉, 等. 非甲烷碳氢化合物的光化学臭氧生成潜势的数值模拟研究[J]. 南京气象学院学报, 2000, 23(3): 338-345.
- [22] Trainer M, Williams E J, Parrish D D, et al. Models and observations of impact of natural hydrocarbons on rural ozone[J]. Nature, 1987, 329: 705-707.
- [23] Chameides W L, Lindsay R W, Richardson J, et al. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study[J]. Science, 1988, 241: 1473-1475.
- [24] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, et al. A global model of natural volatile organic compound emissions[J]. J Geophys Res, 1995, 100(D5): 8873-8892.
- [25] Guenther A, Pierce T, Lamb B, et al. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America[J]. Atmos Environ, 2000, 34: 2205-2230.
- [26] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments[J]. Atmos Environ, 1999, 33: 1821-1845.
- [27] Simpson D, Guenther A, Hewitt C N, et al. Biogenic emissions in Europe 1. Estimates and uncertainties[J]. J Geophys Res, 1995, 100(D11): 22875-22890.
- [28] Simpson D. Biogenic emissions in Europe 2. Implications for ozone control strategies[J]. J Geophys Res, 1995, 100(D11): 22891-22906.
- [29] Wang T, Ding A J, Blake D R, et al. Chemical characterization of the boundary layer outflow of air pollution to Hong Kong during February—April 2001[J]. J Geophys Res, 2003, 108(D20), 8787, doi:10.1029/2002JD003272.
- [30] 韩志伟, 张美根, 胡非, 等. 生态 NMHC 对臭氧和 PAN 影响的数值模拟研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 273-278.
- [31] 彭立新, 唐孝炎, 白郁华. 天然源排放碳氢化合物对广州地区广化学污染的影响[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 132-135.
- [32] 谢昊, 王体健, 江飞, 等. NO_x 和 VOC 自然排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究[J]. 环境科学, 2007, 28(01): 32-40.
- [33] 屈玉, 安俊岭, 周慧, 等. 人为和生物排放量对春季东亚地面臭氧的协同贡献[J]. 大气科学, 2009, 33(4): 670-680.
- [34] Bey I, Jacob D J, Yantosca R M. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation[J]. J Geophys Res, 2001, 106(D19): 23072-23095.
- [35] Fiore A M, Jacob D J, Bey I, et al. Background ozone over the United States in summer: Origin, trend, and contribution to pollution episodes[J]. J Geophys Res, 2002, 107(D15), doi:10.1029/2001JD000982.
- [36] Martin R V, Jacob D J, Logan J A, et al. Interpretations of TOMS observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in-situ observations[J]. J Geophys Res, 2002, 107(D18), 4351, doi:10.1029/2001JD001480.
- [37] Martin R V, Jacob D J, Yantosca R M, et al. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols[J]. J Geophys Res, 2003, 108(D3), 4097, doi:10.1029/2002JD002622.
- [38] Fiore A, Jacob D J, Liu H, et al. Variability in surface ozone background over the United States: Implications for air quality policy[J]. J Geophys Res, 2003, 108(D24), 4787, doi:10.1029/2003JD003855.
- [39] Park R J, Jacob D J, Chin M, et al. Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility[J]. J Geophys Res, 2003, 108(D12), 4355, doi:10.1029/2002JD003190.
- [40] Liao H, Henze D K, Seinfeld J H, et al. Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations[J]. J Geophys Res, 2007, 112, D06201, doi:10.1029/2006JD007813.
- [41] Park R J, Jacob D J, Field B D, et al. Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: Implications for policy[J]. J Geophys Res, 2004, 109, D15204, doi:10.1029/2003JD004473.
- [42] Zhang L, Jacob D J, Boersma K F, et al. Transpacific transport of ozone pollution and the effect of recent Asian emission increases on air quality in North America: an integrated analysis u-

- sing satellite, aircraft, ozonesonde, and surface observations[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 6117-6136.
- [43] Cardelino C A, Chameides W L. Natural hydrocarbons, urbanization and urban ozone [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95: 13971-13979.
- [44] Chan L Y, Liu H Y, Lam K S, et al. Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(2): 159-168.
- [45] Whelpdale D M, Moody J L. Large-scale meteorological regimes and transport processes[M]//Knap A H. The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. Norwell, Mass: Kluwer Acad Publ, 1990: 3-36.
- [46] Ding Y. Summer monsoon rainfalls in China [J]. *J Meteor Soc Japan*, 1992, 70: 373-396.
- [47] Grotjahn R. Global atmospheric circulations: Observations and theories[M]. New York: Oxford University Press, 1993.
- [48] Wang T, Cheung V T F, Anson M, et al. Ozone and related gaseous pollutants in the boundary layer of eastern China: Overview of the recent measurements at a rural site [J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(12): 2373-2376.
- [49] 葛萃, 蔡菊珍, 张美根. 东亚地区对流层 O₃ 和 CO 模拟[J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007, 24(5): 549-555.
- [50] 颜鹏, 李兴生, 罗超, 等. 我国地面 O₃、NO_x、SO₂ 背景值的观测研究[J]. *应用气象学报*, 1997, 8(1): 53-61.
- [51] Lam K S, Wang T J, Wang T, et al. Overview of surface ozone variability in East Asia—North Pacific region during IGAC/APARE (1994—1996) [J]. *J Environ Sci*, 2004, 16(4): 599-609.
- [52] 徐晓斌, 丁国安, 李兴生, 等. 龙凤山大气近地层 O₃ 浓度变化及与其它因素的关系[J]. *气象学报*, 1998, 56(5): 560-572.
- [53] 杨关盈. 临安近地面臭氧变化特征及影响因素研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2008.
- [54] Wang T, Wong H L A, Tang J, et al. On the origin of surface ozone and reactive nitrogen observed at a remote mountain site in the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, western China [J]. *J Geophys Res*, 2006, 111, D08303, doi: 10.1029/2005JD006527.
- [55] Wang T, Wong C H, Cheung T F, et al. Relationships of trace gases and aerosols and the emission characteristics at Lin'an, a rural site in eastern China, during spring 2001 [J]. *J Geophys Res*, 2004, 109, D19S05, doi: 10.1029/2003JD004119.
- [56] Yan P, Wang M, Cheng H, et al. Distributions and variations of surface ozone in Changshu, Yangtze Delta region [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 17: 205-217.
- [57] 丁国安, 徐晓斌, 罗超, 等. 中国大气本底条件下不同地区地面臭氧特征[J]. *气象学报*, 2001, 5(1): 88-96.
- [58] 丁国安, 郑向东, 马建中, 等. 近30年大气化学和大气环境研究回顾[J]. *应用气象学报*, 2006, 17(6): 796-814.

(责任编辑:倪东鸿)