

大气臭氧光化学生成速率探测方法研究进展

周文^{1,2}, 胡仁志^{1,3,*}, 童金钊⁴, 谢品华^{1,3}

(1. 合肥综合性科学中心环境研究院, 安徽 合肥 230088; 2. 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026; 3. 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031; 4. 安徽省人工影响天气办公室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 臭氧生成速率(OPR)作为表征臭氧污染的关键参数,直接影响近地面臭氧污染的积累强度和持续时长,有助于区分臭氧的局地光化学生成与输送贡献,揭示臭氧与其前体物之间的非线性关系。近年来,随着全球臭氧污染问题日益严峻,臭氧对人体健康、生态系统和气候变化构成严重威胁。因此,精确测量和深入理解 OPR 对于制定有效的臭氧控制策略及推动大气化学过程研究具有重要意义。OPR 的测量方法主要分为直接测量与间接测量。直接测量系统通常由光化学反应模块、转化模块和检测模块组成,可以实现 OPR 的直接实时计算。间接测量则依赖于臭氧生成和消耗过程的模型模拟或自由基观测数据进行间接计算。系统介绍了 OPR 测量技术的基本原理,详细梳理了国内外相关研究的主要问题、现状及最新进展,比较了各种测量方法的优缺点,并总结了不同区域(城市、郊区和区域背景站)OPR 测量的实际外场应用,旨在为 OPR 的准确量化提供科学依据和未来发展方向。

关键词: 臭氧污染; 臭氧生成速率; 直接测量; 间接测量; 外场应用

中图分类号: X502

文献标识码: A

Advances in Measurement Methods for Atmospheric Ozone Photochemical Production Rates

ZHOU Wen^{1,2}, HU Renzhi^{1,3,*}, TONG Jinzhao⁴, XIE Pinhua^{1,3}

(1. *Institute of Environment Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230088, China*; 2. *School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*; 3. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*; 4. *Anhui Weather Modification Office, Hefei 230031, China*)

Abstract: The ozone production rate (OPR), as a key parameter for characterizing ozone pollution, directly affects the intensity and duration of near-surface ozone accumulation. It plays a crucial role in distinguishing the contributions of local photochemical ozone formation and regional transport, as well as in understanding the complex non-linear relationships between ozone and its precursors. In recent years, the increasingly severe global ozone pollution problem has posed a serious threat to human health, ecosystems, and climate. Ozone levels are influenced by a combination of photochemical reactions, regional transport, meteorological conditions, and deposition processes, and they exhibit complex non-linear interactions with precursor gases. Accurate measurement and a deep understanding of OPR are essential for developing effective ozone control strategies and advancing the study of atmospheric chemical processes. OPR measurement methods are generally divided into direct and indirect approaches. Direct measurement systems typically consist of photochemical reaction modules,

收稿日期: 2025-09-24

修回日期: 2025-12-02

接受日期: 2025-12-05

DOI: 10.20078/j.eep.20251203

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62275250, 22476197)

第一作者: 周文(2000—), 男, 安徽铜陵人, 博士研究生, 主要研究方向为光谱技术。E-mail: wz21201@163.com

*通讯作者: 胡仁志(1982—), 男, 安徽合肥人, 研究员, 主要研究方向为环境光学和环境化学。E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

conversion modules, and detection modules, enabling real-time calculation of OPR. The main challenges of direct measurement lie in the accurate acquisition of O_x concentrations and the precise calibration of gas residence time, which require high-performance detection instruments and optimized system design. Nevertheless, due to their simple structure and operating principles, direct OPR measurement systems have attracted widespread attention from researchers worldwide. By minimizing wall losses, improving residence time calibration, and enhancing O_x detection accuracy, current OPR systems can achieve a detection limit as low as $0.2 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$, with an overall uncertainty reduced to 10%. Long-term field observations in the United States, Japan, China, and other regions using independently developed direct OPR instruments have demonstrated the feasibility and accuracy of direct measurement techniques. Indirect measurement methods, which rely on modeling or observed radical data, involve the analysis of ozone formation and consumption processes. Model simulations often underestimate radical concentrations, leading to lower OPR values, while observational instruments for radicals are complex and susceptible to measurement errors. However, with the continuous optimization of models and improvements in radical observation technologies, the accuracy of indirect OPR measurement has gradually improved. Researchers in China have conducted long-term indirect measurements in regions such as Beijing-Tianjin-Hebei, the Yangtze River Delta, and the Pearl River Delta, generating a large volume of OPR data that provides valuable support for atmospheric chemical research. This review systematically introduces the principles of OPR measurement technologies, summarizes key challenges, current research status, recent advancements, and performance characteristics of both Chinese and international OPR measurement techniques. It also compares different measurement methods and reviews their applications in urban, suburban, and regional background environments, aiming to provide a scientific basis and future directions for the accurate quantification of OPR.

Keywords: Ozone pollution; Ozone production rate; Direct measurement; Indirect measurement; Field application

0 引言

臭氧(O_3)是对流层中的空气污染物,是光化学烟雾的主要成分之一^[1-3]。 O_3 会抑制植物生长,同时诱发人体呼吸系统等疾病,严重危害自然生态系统和人类健康^[4-6]。同时, O_3 也是一种重要的温室气体,会引起气候变化,亟须采取适当的臭氧控制策略来改善区域和全球空气质量^[7-9]。

作为一种典型的二次污染物, O_3 没有直接排放源,主要由挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)等前体物发生光化学反应生成^[10-12]。 O_3 浓度受区域光化学反应、沉降和传输等多种因素的综合影响^[13-16]。当前,对对流层中 O_3 前体物的化学机理已有较为深入和系统的定性及定量研究,但由于 O_3 与其前体物 NO_x 和VOCs之间存在复杂的非线性关系,成为制定臭氧污染防控策略的主要挑战。因此,需要根据不同地区、不同时段的大气条件来制定差异化措施^[17-19]。臭氧生成速率

(OPR)作为表征局地光化学反应的关键参量,其准确测量有助于区分臭氧的光化学产量和区域传输量、构建 O_3 -VOCs- NO_x 的非线性关系,从而更加实时有效地制定动态减排措施和防治策略^[20-22]。

目前,OPR的获取技术主要包括直接测量和间接测量。间接测量需要借助自由基浓度数据量化 O_3 的生成和消耗过程,通常使用模型模拟或直接测量来获取自由基数据^[23]。国内外研究人员已经开发出不同空间尺度的模型来获取不同分辨率的自由基浓度,如全球模型、区域模型、城市模型等,但是由于模型排放清单、化学机制和气象因素存在较大不确定性,其反映实际大气过程较为困难^[24-27]。从模型中获取的自由基浓度普遍偏低,REN等使用盒式模型模拟计算的OPR比观测值低一个数量级^[28]。除模型模拟外,研究人员利用激光诱导荧光(LIF)或过氧自由基化学放大器(PERCA)等直接观测得到的自由基数据,结合 NO_x 和 O_3 的观测数据也可以间接计算OPR,目前

已开展了大量的外场观测应用^[29-34]。直接测量 OPR 的原理和仪器相对简单, 2010 年 CAZORLA 等首次开发了一套 OPR 直接观测系统, 在美国宾夕法尼亚州州立大学进行了实际外场观测, 证明了直接测量环境大气 OPR 的可行性^[35]。此后, 美国、法国和日本的研究人员在此基础上不断改进优化, 获取了城市、乡村和森林等不同地区的 OPR 直接观测数据^[36-38]。国内的研究人员对 OPR 直接测量系统的光化学反应模块和检测模块进行了大量改进, 研制的仪器在珠三角、长三角、京津冀等地区成功进行多次外场观测^[39-42]。

本文总结了国内外已有 OPR 测量技术的研究进展, 重点介绍了直接测量技术不同模块的设计与优化过程, 对比了不同测量技术的优势与不足。最后分析了 OPR 测量技术的外场应用以及观测结果, 为未来研究人员进一步提高 OPR 测量灵敏度和准确性, 以及在不同需求下选用合适的观测技术提供理论依据。

1 OPR 测量技术

1.1 直接测量技术

直接测量技术起源于 1971 年, 其原理为当空气连续进入 2 个相同水平向的流动管时, 其中反应管可透过阳光, 发生光化学过程, 参考管被覆盖或涂有紫外线阻隔膜, 未发生光化学过程^[21]。同时测量反应管和参考管中的 O_x 浓度, 即二氧化氮 (NO_2) 和 O_3 的浓度总和。OPR 由 2 个流动管之间的 O_x 差值 (即 $\Delta c(O_x) = \Delta c(O_3) + \Delta c(NO_2)$) 除以流动管内气体的平均停留时间 (t) 计算得到, 见式(1)^[42]:

$$OPR = \frac{\Delta c(O_x)}{t} = \frac{\Delta c(O_{x_{rea}}) - \Delta c(O_{x_{ref}})}{t} \quad (1)$$

式中: $c(O_{x_{rea}})$ 指反应管中 O_3 和 NO_2 浓度和, $c(O_{x_{ref}})$ 指参考管中 O_3 和 NO_2 浓度和, t 指气体在流动室中的平均停留时间 (min)。

OPR 测量系统大多由光化学反应模块、转化模块、检测模块三部分组成。光化学反应模块主要由 2 个材质、体积、形状等一致的反应管和参考管组成, 主要区别在于参考管内限制发生自由基光化学反应^[35]。转化模块将环境中的 O_x ($O_3 + NO_2$) 转化为 NO_2 或者 O_3 , 再进入检测模块获取 O_x 浓度差值。目前转化单元的转化方式主要分为 2 种: 一种是利用光解法将 NO_2 转化为 O_3 , 再对 O_3 的浓度进行测量; 另一种方式是利用高浓度

的 NO 与 O_3 反应, 将 O_3 化学转化为 NO_2 , 再对 NO_2 的浓度进行测量。检测单元主要分为 4 种, 一种是利用紫外吸收光谱技术对 O_3 浓度进行检测, 另外 3 种则是利用腔衰减相移光谱技术 (CAPS)、腔衰荡吸收光谱技术 (CRDS) 和激光诱导荧光光谱技术对 NO_2 浓度进行检测。根据式(1)可知, 实现 OPR 准确测量的 2 个关键因素包括 O_x 浓度的准确测量和停留时间的准确标定。目前国内外学者尝试利用光学流动管与光学测量技术相结合的方式对 OPR 进行直接观测, OPR 直接测量仪器在流动管材质与尺寸、气体采样方式与流量、 O_x 检测技术与装置等方面得到不断改进与优化。

1.1.1 光化学反应模块

光化学反应模块是 OPR 直接测量系统的关键部分, 主要涉及流动管的光解率、壁损失和采样气体停留时间 3 个重要参数。流动管的材质影响其透光率和 O_x 的损耗系数并最终影响 O_x 浓度。通常流动管采用 Teflon 管或石英玻璃管作为主要材质, 已有研究证实这 2 种材料的透光率能够达到 90% 以上, 满足实验需求^[35, 42]。参考管外表面通常覆有 Ultem 薄膜或 UV-protection 薄膜等紫外截止层, 有效阻隔 400 nm 以下波长的光。流动管的尺寸、形状和进气方式等则影响停留时间的标定和气流的流动状态, 同样也会对 O_x 浓度造成影响。因此, 为保证 OPR 的准确测量, 必须满足 2 个前提条件: 一方面, 需选取合适的流动管, 使反应管内的光化学作用能真实模拟环境大气; 另一方面, 确保参考管内的光化学作用得到有效抑制。

CAZORLA 等在 2010 年首次利用 2 个体积为 11.3 L 的 Teflon 管作为反应管和参考管进行 OPR 的直接观测应用, 开发了臭氧生成测量传感器 (MOPS)^[35]。其中参考管的外表面覆盖有 0.25 mm 厚的 Ultem 薄膜, 阻挡参考管外表面波长小于 400 nm 的光, 从而阻止参考管内自由基的光化学反应过程, MOPS 系统整体结构如图 1 所示^[35]。然而, 流动管内的相对湿度增高会增加 NO_2 的壁损失, 因此 MOPS 仅将流动管内相对湿度低于 50% 时采集的数据视为有效数据。由于采用单孔进出的采样方式, 采样气体存在湍流现象, 使得停留时间产生脉冲尖峰并比理论停留时间少 1.7 min^[35]。为了减少 NO_2 和 O_3 的壁损失, 提高 O_x 测量的准确度, BAIER 和 WANG 等通过增大流动管体积降低腔室的表面积和体积比 (S/V)^[35, 40]。BAIER 等在

CAZORLA 等开发的第一代 MOPS 测量系统的基础上,研制出第二代测量系统(MOPSV2),MOPSV2 的流动管体积是 MOPS 的 2 倍以上,结合加热装置,有效抑制相对湿度对测量结果的影响^[36]。WANG 等使用直径为 41.1 cm 的流动管,产生的 S/V 比文献报道的最低值降低 40% 左右,将 NO₂ 壁损失从 MOPS 的 3% 降低至 1%。由于增大流动管体积会增加采样和安装难度且容易产生湍流^[40],SADANAGA 等首次在石英玻璃管的内表面进行 Teflon 镀膜处理,在反应管和参考管中,分别通过测定 $J(\text{NO}_2)$ 、 $J(\text{O}_3)$ 、 $J(\text{HONO})$ 和 $J(\text{HCHO})$ 等光解频率与实际环境大气的比值,以表征流动管的光解率情况,见表 1^[37]。实验结果表明,透明 Teflon 薄膜对于波长大于 280 nm 光的透射率超过 99.8%,在保证体积和透光率的同时将 O₃ 壁损失从 10.0% 降低至 1.5%^[37]。后续 SKLAVENTITI、WANG 以及 TONG 等对流动管内表面进行镀膜处理,均实现良好的壁损失抑制效果,NO₂ 和 O₃ 壁损失最低可分别降至 0.03% 和 0.30%,对 OPR 测量结果的影响可以忽略不计^[38, 40, 42]。

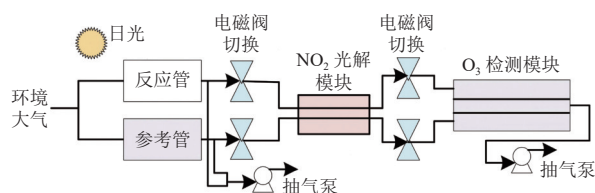


图 1 MOPS 系统结构图

Fig. 1 Schematic diagram of the MOPS system

表 1 环境大气和反应管及参考管中光解频率测量结果^[37]

Table 1 Photolysis frequency measurements in ambient air, the reaction tube, and the reference tube^[37]

光解率	环境大气/ (s ⁻¹)	反应管/ (s ⁻¹)	参考管/ (s ⁻¹)	反应管 比值	参考管 比值
$J(\text{NO}_2)$	9.89×10^{-3}	9.75×10^{-3}	1.20×10^{-3}	0.986	0.121
$J(\text{O}_3)$	3.84×10^{-5}	3.95×10^{-5}	0	1.030	0
$J(\text{HONO})$	1.70×10^{-3}	1.68×10^{-3}	2.84×10^{-5}	0.988	0.017
$J(\text{HCHO})$	2.75×10^{-5}	2.70×10^{-5}	1.34×10^{-7}	0.984	0.005

为了实现停留时间的准确标定,研究者为流动管设计了单孔直通采样、多孔采样、梯形采样和 L 型采样等多种进气方式。CAZORLA 等在首次设计时采用最简单的单孔直通采样方式,但是采样结果存在明显的脉冲尖峰,且停留时间标定结果 5.8 min 小于理论计算结果 7.5 min^[35]。BAIER 等则在此基础上,将流动管设计成圆台形,采用梯

形多孔采样的方式,增加了鞘气保护,沿流动管内壁的流量较大(20 L/min),穿过流动管采样中心的流量较小(3.2 L/min),如图 2 所示^[36]。因此,靠近流动管管壁的空气被加速到出口区域并被排出,而靠近中心进入的空气与流动管内壁隔离,采样气体混合更加均匀,但是停留时间标定结果与理论值仍存在明显差异。

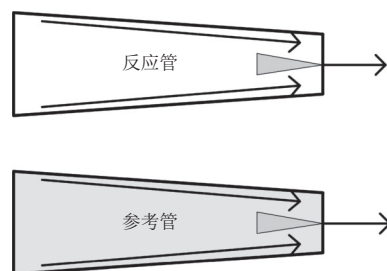


图 2 梯形采样方式示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the trapezoidal sampling method

为了更加准确地标定停留时间,SADANAGA 等提出一种 L 型结构的采样方式,并与单孔直行采样方式进行对比,如图 3 所示^[37]。实验测得停留时间 20.5 min 和理论值 21.1 min 接近,直行采样标定的停留时间(22.1 min)虽然也接近于理论值,但是结果存在一个脉冲尖峰^[37]。HAO 等在此基础上,采用大体积石英管测试不同采样流速下的停留时间和系统探测限,获取了 3.8~21.0 min 内的停留时间^[39]。结果表明,在高污染地区可以使用较高的采样流速来降低壁效应,在污染较轻地区则可使用低流速来提高系统探测限。TONG 等通过测试发现单纯更改进气口的数量和位置对于改善气流脉冲尖峰的效果不明显,因此将 L 型采样和 BAIER 等设计的多孔采样方式结合。实验结果显示,反应管和流动管内的停留时间保持高度一致,且基本和理论值相同^[42]。



图 3 L 型采样方式示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the L-type sampling method.

1.1.2 转化模块

由于 OPR 测量系统需精确获取前端光化学反应管和参考管中的 O_x 浓度。若采用臭氧分析仪与二氧化氮分析仪对反应管和参考管中的 NO₂ 和 O₃ 浓度进行同步测量,虽可满足观测需

求,但会导致系统整体成本升高、便携性下降,在实际外场观测应用中存在较大限制。

因此,目前多数研究团队更倾向于采用转化法进行间接测量。CAZORLA 和 BAIER 等在 MOPS 和 MOPSV2 测量系统的转化模块中使用波长为 395 nm 的发光二极管作为光源,将经过光化学反应模块的 NO_2 光解转化为 O_3 ,并测试了不同 NO_2 浓度下的转化效率。随着 NO_2 浓度升高,其转换效率明显下降^[35-36]。借助光解装置将 NO_2 光解转化为 O_3 的方法难以维持稳定的转化效率,且其转化效率最高仅为 88%。SADANAGA 等则利用高浓度的 NO 将 O_3 转化为 NO_2 ,空气从光化学流动管出来后进入 NO 反应管(长 440 mm,外径为 12.7 mm,内径为 10.7 mm 的聚四氟乙烯管)中反应生成 NO_2 再进入测量系统中检测^[37]。当 O_3 体积分数低于 1.60×10^{-7} 时, NO 反应管中的 O_3 可完全转换为 NO_2 。SKLAVENTITI 等实验证明这种方式的转换效率可超过 99%^[38]。后续国内研究人员开发的 OPR 直接测量系统均采用 NO 转换法对光化学反应模块中的 O_3 进行转换测量。

1.1.3 检测模块

检测模块是 OPR 直接测量系统的核心部分,直接决定了 OPR 测量的灵敏度和准确度。根据转换模块的不同,检测模块分为 O_3 检测模块和 NO_2 检测模块 2 种类型。

CAZORLA 和 BAIER 等使用商业臭氧检测仪器(Thermo Scientific, Model 49i)作为检测模块,切换检测反应管和参考管内的 O_3 浓度,切换时间为 5 min。该仪器基于紫外吸收光谱技术实现 O_3 的检测,灵敏度约为 0.5×10^{-9} ,响应时间为 20 s^[35-36]。紫外吸收法对 O_3 具有高度选择性,不易受到其他大气气体(如 SO_2)的干扰。然而,由于商业臭氧检测仪器吸收室内的温度和相对湿度差异会产生

明显的零点漂移现象,导致检测结果出现偏差,降低了 OPR 测量的准确性。

SADANAGA 等采用 LIF- NO_2 测量系统作为检测模块开发了一套 OPR 测量系统(P-L(O_x))^[37]。与 MOPS 和 MOPSV2 测量系统不同的是,该系统转化模块利用高浓度的 NO 将 O_3 转化为 NO_2 。该系统也是通过切换测量的方式来交替获取反应管和参考管中的 O_x 浓度,切换时间为 2 min。系统在 1 min 的积分时间下对于 NO_2 的探测限为 0.053×10^{-9} ^[37]。由于 LIF 系统复杂且成本高昂,SKLAVENTITI 和 HAO 等使用更简单的 CAPS 系统作为检测模块,对光化学反应模块中的 NO_2 进行 2 min 切换检测,分别可实现 0.034×10^{-9} (45 s) 和 0.043×10^{-9} (35 s) 的探测限,满足环境大气中的 NO_2 的检测需求^[38,39]。

目前,各研究团队普遍采用切换测量法对 O_x 浓度进行监测,尽管使用单台仪器可在一定程度上规避系统响应漂移带来的误差,但由于大气中 O_x 浓度变化迅速,切换过程中存在的时间差仍可能引入 O_x 测量偏差,从而增加 OPR 测量的不确定度。ZHANG 等研究表明,若 O_x 的切换测量周期设为 5 min,在该时间内 O_x 的波动幅度可显著超过 $\pm 2 \times 10^{-9}$ ^[43]。在反应管与参考管中气体平均停留时间为 11.7 min 的条件下,相应 OPR 的推算变化量可达 $\pm 10.26 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$,显著增加测量系统的误差。TONG 等开发了一套双通道腔衰荡光谱系统(OPR-CRDS)作为 NO_2 检测模块,如图 4 所示^[42]。双通道同步测量方式解决了目前 OPR 直接测量系统的切换干扰问题。5 min 进行一次本底衰荡时间的测量可有效抑制商业化仪器长期测量存在的零点漂移现象。2 个通道 NO_2 测量一致性的相关系数 R^2 高达 0.99,并且在 1 s 积分时间下可获得 0.018×10^{-9} 和 0.013×10^{-9} 的良好探测限。

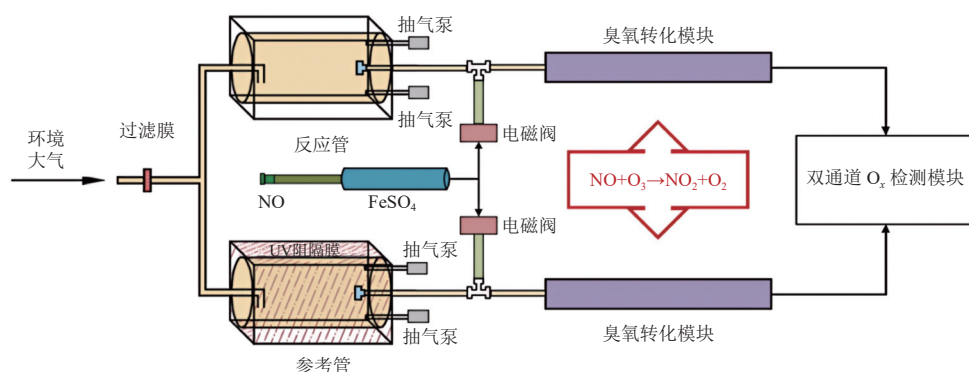


图 4 OPR-CRDS 整体结构框图

Fig. 4 Block diagram of the OPR-CRDS integrated structure.

通过国内外研究人员的持续深入研究, OPR 系统的光化学反应模块、转化模块和检测模块均取得较大的发展, 停留时间标定和 O_x 浓度检测精度均得到显著提高, 系统不确定度明显下降。CAZORLA 等首次开发 MOPS 时, 由于 O_x 检测模块的误差为 25%、停留时间标定误差为 5%, 系统整体不确定度高达 30%, 并且由于壁损失较大, 在相对湿度较高时, 系统不确定度将上升至 35%^[35]。SADANAGA 等通过在流动管镀膜降低壁损失、使用 L 型进气结构提高停留时间标定精度后, 系

统不确定度降低至 14% 左右^[37]。TONG 等在此基础上, 通过在流动管内表面镀膜, 进一步降低了壁损失, 提高了 O_x 的测量精度并实现停留时间标定不确定度减小至 3%, 系统整体不确定度降低至 10%, OPR 测量准确性较大提高^[42]。本文对目前现有 OPR 直接测量系统以及各项性能参数进行了汇总, 见表 2。由表可知, 目前 OPR 系统的探测限最高可达 $0.2 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$, 时间分辨率最高可达 10 s, 基本满足 OPR 直接探测的需求。

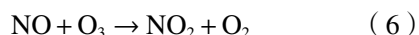
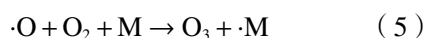
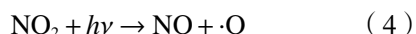
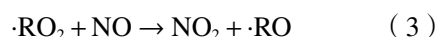
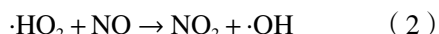
表 2 现有 OPR 直接测量系统性能对比^[35-42]

Table 2 Performance comparison of existing direct OPR measurement systems^[35-42]

系统名称	转化模式	切换时间/min	壁损失/%	时间分辨率/s	探测限/ $(\times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1})$
MOPS	$\text{NO}_2\text{-to-}\text{O}_3$	5	O_3 : 3	600	0.67
MOPSV2	$\text{NO}_2\text{-to-}\text{O}_3$	5	O_3 : 3	600	0.83
P-L(O_x)	$\text{O}_3\text{-to-}\text{NO}_2$	2	O_3 : 1.5	60	0.54
OPR	$\text{O}_3\text{-to-}\text{NO}_2$	2	NO_2 : 3 O_3 : 5	120	2.10
NPOPR	$\text{O}_3\text{-to-}\text{NO}_2$	2	NO_2 : 约 0.12 O_3 : 约 1.19	240	2.30
Mea-OPR	$\text{O}_3\text{-to-}\text{NO}_2$	同步测量	NO_2 : 1.0 O_3 : 6.2	—	3.20
CRDS-OPR	$\text{O}_3\text{-to-}\text{NO}_2$	同步测量	NO_2 : 0.6 O_3 : 0.3	10	0.20

1.2 间接测量技术

OPR 的间接测量技术指的是基于观测或者模拟的方法获取 $\cdot\text{RO}_x$ ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{RO}_2$) 自由基浓度, 然后通过计算获取 OPR, 涉及 O_3 的生成和消耗。环境中的过氧自由基 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{RO}_2$ 会将 NO 转化为 NO_2 而不消耗 O_3 , 见式(2)和(3)。理想环境下, O_3 、NO 和 NO_2 存在稳态光平衡关系(式(4)~(6)), $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{RO}_2$ 的存在破坏了光稳态平衡并产生了额外的 O_3 ^[44]。



从 O_3 的光化学生成过程可知, NO_2 的光解是对流层 O_3 光化学生成的唯一途径。 O_3 的光化学产量 $F(\text{O}_3)$ 可通过式(7)计算, 主要包括 HO_2 、 RO_2 和 NO 的反应过程。 O_3 的光化学消耗量

$D(\text{O}_3)$ 则主要包含 O_3 的光解反应、 O_3 和烯烃 (Alkene) 的反应、 O_3 和自由基的反应以及 NO_2 和 OH 的反应等, 见式(8)。 O_3 的净光化学生成速率 OPR 即为 $F(\text{O}_3)$ 和 $D(\text{O}_3)$ 的差值, 见式(9)。

$$F(\text{O}_3) = k_{\text{HO}_2+\text{NO}}[\text{HO}_2][\text{NO}] + \sum_i (\alpha_i k_{\text{RO}_{2i}+\text{NO}}[\text{RO}_{2i}][\text{NO}]) \quad (7)$$

$$D(\text{O}_3) = k_{\text{O}(\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(\text{D})][\text{H}_2\text{O}] + \sum k_{\text{O}_3+\text{Alkene}}[\text{O}_3][\text{Alkene}] + k_{\text{O}_3+\text{OH}}[\text{O}_3][\text{OH}] + k_{\text{O}_3+\text{HO}_2}[\text{O}_3][\text{HO}_2] + k_{\text{NO}_2+\text{OH}}[\text{NO}_2][\text{OH}] \quad (8)$$

$$\text{OPR} = F(\text{O}_3) - D(\text{O}_3) \quad (9)$$

式中, k 表示 2 个物种之间的反应速率常数 ($\text{cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$)、 α_i 表示特定的 RO_2 和 NO 反应时生成 O_3 的产率 (%)。

利用已知的反应速率常数 k 并结合测量或模拟得到的物种 (尤其是自由基) 浓度与光化学稳态模型, 可以间接计算出 OPR。间接测量技术的关键在于如何准确获取自由基浓度, 可通过模型模

拟或直接观测得到。不同空间尺度的模型如约束稳态模型(Constrained Steady State, CSS)、基于区域大气化学机制的光化学盒子模型区域模型(Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, RACM2)、搭载主化学机制的观测的模型(Observation-based model- Master Chemical Mechanism, OBM-MCM)等能够提供不同分辨率的自由基浓度数据,进而计算出相应的 OPR。表 3 列举了目前常用的模型及其优缺点^[27, 36, 45-48]。城市模型中通常采用更详细的化学机制,例如广泛使用的 MCM 模型,该模型涵盖了目前大部分已发表的实验室与理论数据,并经过了广泛验证^[24]。然而,模

型获取的·HO₂ 和·RO₂ 浓度仍存在较大不确定性,尤其是存在对过氧自由基的低估现象,从而导致 OPR 的模拟结果偏低^[49]。模拟结果产生偏差的主要原因是当前建模方法对大气光化学反应机制的理解不够完善;实际环境化学过程十分复杂,模型通常是对这些化学过程的简化,对于·RO₂ 自氧化、·RO₂ 异构化、气溶胶对·HO₂ 的吸收和·HO₂/·RO₂ 再生等化学过程无法完全再现^[50-54]。其次,模型需要使用排放清单的数据,部分已识别未测量的 VOCs 会严重低估 OPR。ZHOU 等的研究表明,人为排放 VOCs(支链烯烃)会使模型模拟的 OPR 增加 2.8 倍^[41]。

表 3 现有模型及其优缺点对比^[21]

Table 3 Comparison of existing models and their respective advantages and disadvantages^[21]

模型名称	应用过程	优缺点
约束稳态模型	使用测量的痕量气体污染物、生成的烃类化合物和有机过氧化物、气温气压等气象参数作为模型输入。	该方法已进行不确定性分析,测量物种浓度准确,但忽略了化学成分不完全的可能性。
基于碳键机理的气象研究和预测化学模型	模型所使用的大气化学机理CBM为特定化学机理的简化,能较好地对烟雾箱试验进行模拟。	模拟精确度较高,计算速度相对较快,但会忽略一些重要的有机自由基种类。
搭载主化学机制的观测模型	模型所使用的大气化学机理属于特定化学机理,能够较为详细地描述挥发性有机化合物的气相反应过程。	减少来自排放源的不确定性,同时详细描述了挥发性有机物的气相反应过程。
基于区域大气化学机制的光化学盒子模型	所使用的大气化学机理属于归纳化学机理,将大气中上百种挥发性有机物根据排放速率和化学特性进行归纳。	模型使用的大气化学机理在区域酸沉降机理(RADM)机理的基础上修正了关键反应速率系数的明显误差,但忽略部分自由基间的反应。

REN 等在研究休斯敦得克萨斯州的大气氧化机制和 O₃ 生成时,使用区域大气化学机制、碳键机理、全州空气污染研究中心机制、NASA Langley 研究中心机制和主化学机制(MCM)5 种机制对·HO₂ 和·OH 进行模拟^[28]。5 种机制下的·HO₂ 和·OH 浓度的差异主要是对输入模型中 VOCs 的处理方法不同,导致中午的·OH 被过度预测,而夜间的·OH 和·HO₂ 会被低估。模型模拟评估 OPR 的主要优点是可以将外场观测数据作为约束,利用较为详尽的大气化学机理来解释较为复杂的大气中的化学反应过程和化学现象。

除模型模拟外,还可结合 NO_x、O₃ 及·RO_x 的观测数据与光化学参数对 OPR 进行评估。·RO_x 的直接测量通常需借助激光诱导荧光(LIF)和化学放大法(PERCA)等技术^[55-56]。LIF 技术通过测量激光激发·OH 产生的荧光强度可直接获得·OH 浓度,是·OH 探测的经典手段。通过向反应系统加入 NO、CO 等气体可将样气中的过氧自由基转化为·OH,间接测量·HO₂ 和·RO₂ 的浓度^[57]。LIF

技术具有高灵敏度、高选择性和在线测量等优点,但是其价格昂贵、结构复杂且需要标准浓度的·OH 进行系统定标。PERCA 技术具有测量装置简单、检测限低和在线探测等优点,其探测原理为利用反应气体 NO 和 CO,与·HO₂ 和·RO₂ 发生链式循环反应,将·HO₂ 和·RO₂ 转化为 NO₂;然后测量化学放大生成的 NO₂ 信号,除以化学链长得到·HO₂ 和·RO₂ 的浓度^[56]。然而,PERCA 技术也存在不足之处,比如只能测量大气中的总过氧自由基含量,而不能区分·HO₂ 和·RO₂;另外,高浓度的水汽对化学放大链长存在明显的干扰。基于·HO₂ 和·RO₂ 实测浓度计算得到的 OPR 往往被低估,其原因可能包括·HO₂ 与·RO₂ 测量的不确定性,以及过氧自由基收支中存在尚未明确的化学机制^[26]。尽管近年来自由基测量技术和数据质量有所提升,研究仍持续得到相似的低估结果,目前尚无明确证据表明·HO₂ 和·RO₂ 的测量误差与 NO_x 直接相关^[58]。现有化学机制仍难以同时解释 RO₂、HO₂ 和 OH 在观测与模型之间的差异,显示

当前对 O_3 光化学过程的理解尚不完善,提升评估 OPR 的精确度仍是当前研究的重点^[59]。

2 外场应用

在国内外 OPR 测量技术已多次成功应用于外场观测中,包括英国的城市地区、美国的城市和农村地区、日本的郊区、我国的珠三角、长三角以及京津冀地区等,获取了大量不同城市、不同地区的 OPR 观测数据。

2008 年,第一个版本的 MOPS 仪器在美国宾夕法尼亚州立大学的大学公园校区进行了测试。初步测试是在宾夕法尼亚州州立大学一条主干道上方 30 米的沃克大厦屋顶上进行的,这个位置的空气对应于乡村背景。首次测试在农村污染地区准确测量了 OPR,将产生 O_3 的光化学与不产生 O_3 的光稳态(PSS)分离,证明了直接测量 OPR 是可行的^[35]。2009 年 REN 等在休斯敦地区同时开展了 OPR 的直接测量和间接测量^[28]。模拟结果表明, $\cdot HO_2$ 和 NO 的反应对 O_3 生成的贡献超过 54%;直接测量值是模拟值的 1.3 倍,且差值随着 NO 浓度的升高而增大。综合观测和模拟结果,控制 NO_x 是降低 2009 年春季休斯敦地区 O_3 污染的有效措施。2013 年 9 月至 10 月,BAIER 等利用 2 台改进的 MOPSV2 在宾夕法尼亚州立大学和休斯敦大学同时开展了 OPR 的直接测量,结合气象数据有效区分了光化学生成和物理传输对当地臭氧浓度的影响^[36]。2014 年 SADANAGA 等在日本京都大学的森林观测站中进行了 OPR 的直接测量,OPR 测量结果显示,即使在清洁的环境(NO_x 和 O_x 浓度较低)中也发生光化学反应并产生 O_3 ^[37]。TAN 等在 2016 年 9 月对成渝地区 4 个站点进行了 OPR 间接测量,模拟结果显示从城市到郊区 OPR 的差异较小,且 4 个站点均完全处于 VOCs 控制状态,减少人为排放的 VOCs 是控制 O_3 污染最有效的措施^[30]。2021 年冬季 ZHOU 等在广东深圳气象梯度观测塔开展臭氧及其前体物的外场观测,同时进行了 OPR 的直接测量和间接测量^[41]。直接测量值峰值为 $47.2 \times 10^{-9} h^{-1}$,远高于日本谷山森林站(夏季 $10.5 \times 10^{-9} h^{-1}$)和美国宾夕法尼亚州城区(夏季约 $8 \times 10^{-9} h^{-1}$),表明珠三角地区 O_3 污染状况严重,亟需实施控制策略,模拟结果同样表明 HO_2 和 NO 的反应是 O_3 的主要来源。CHEN 等将 2021 年在拉萨直接测量的 OPR 和 2022 年春末在北京测量的结果进行了对比分析^[60]。结

果显示,拉萨市日间(08:00—18:30)的平均 OPR 为 $(12.8 \pm 6.0) \times 10^{-9} h^{-1}$ 且拉萨市 O_3 生成主要受 NO_x 限制。相比之下,北京市日间平均 OPR 为 $(9.4 \pm 11.0) \times 10^{-9} h^{-1}$,并且完全受 VOCs 限制。TONG 等利用自研的 OPR-CRDS 系统在 2022 年夏季于长三角地区进行了长期外场观测,观测到的 OPR 峰值可达 $27.8 \times 10^{-9} h^{-1}$ 且随 NO 浓度的增加而增加。同时通过对 2022 年合肥地区夏季臭氧污染期间的 OPR 分析可知,臭氧污染同时受到局地光化学反应和区域传输的影响^[42]。本文将部分城市、城郊和偏远地区的夏季 OPR 测量峰值结果进行对比,如图 5 所示,城市地区 OPR 测量结果峰值普遍高于城郊和偏远地区。 O_3 敏感性在不同地区则呈现更加复杂的特征,国内部分城市和城郊地区基本处于 VOCs 控制状态,而偏远地区则表现为 NO_x 控制状态。

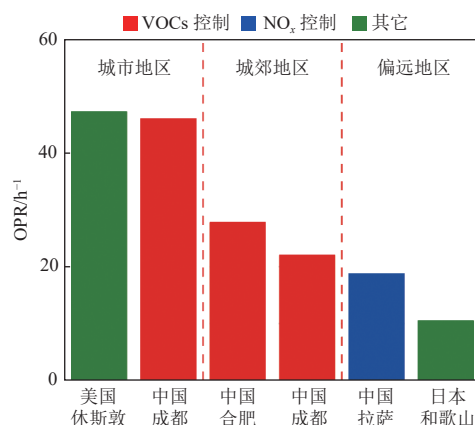


图 5 不同地区夏季 OPR 测量峰值^[34, 36-37, 42, 60]

Fig. 5 Peak values of OPR measurements in different regions during summer^[34, 36-37, 42, 60]

3 结 论

OPR 作为直接表征局地光化学反应强弱的关键参数,其精确测量对于 O_3 污染防治具有十分重要的意义,受到国内外研究人员的持续关注和深入研究。经过多年的发展,OPR 的测量技术从最初的模型模拟到利用观测的自由基数据计算,再到系统直接观测,准确性得到极大提升。其中,直接测量 OPR 的原理和仪器均相对简单,自 2010 年首次应用以来不断改进与优化,攻克了流动管的壁损失、停留时间的准确标定、 O_x 浓度准确检测等关键问题,目前已实现 10 s 的时间分辨率和 $0.2 \times 10^{-9} h^{-1}$ 的灵敏度,满足实际环境的探测需求。未来 OPR 直接测量系统则需要进一步提高

系统时间分辨率和探测限,并逐步实现仪器小型化,结合车载、机载等移动平台实现大气臭氧生成过程的三维、动态、精细化观测。当前,OPR的外场应用也逐渐从单一的间接测量或直接测量发展为OPR直接、间接测量同步对比观测,从单一站点观测发展为多站点同步观测,对于深入准确了解实际大气光化学过程提供了宝贵的数据支撑。综上所述,将OPR的测量添加到现有的空气质量监测网络中,可以为空气质量的监测与改善提供重要信息。通过将OPR的直接测量与观测到的臭氧变化率进行比较,量化臭氧输送与臭氧光化学生成的贡献。OPR的测量还有助于理解 O_3 生成对 NO_x 和VOC的敏感性,建立 O_3 -VOCs- NO_x 的非线性关系。最后,OPR直接测量值将有助于改进化学传输模型,减少模型模拟的偏差,从而建立更加精确的大气化学反应机制。

参考文献 (References) :

- [1] ZHANG Hanyu, GUO Wantong, WANG Jungang, et al. Scenario-dependent O_3 driver identification and formation responses to VOCs/ NO_x emission reduction pathways from integrated and sectoral sources in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 496: 139468.
- [2] 敬丽君, 王军. 基于大气污染影响的室内臭氧污染特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(9): 106-117.
JING Lijun, WANG Jun. Characteristics of indoor ozone pollution based on the influence of air pollution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(9): 106-117.
- [3] XU Jian, ZHANG Zhuo, RAO Lanlan, et al. Remote sensing of tropospheric ozone from space: Progress and challenges[J]. *Journal of Remote Sensing*, 2024, 4: 178.
- [4] WANG Feng, WANG Tuanhui, XIA Haoming, et al. Estimation of surface ozone effects on winter wheat yield across the North China Plain[J]. *Agronomy*, 2024, 14(10): 2326.
- [5] FENG Zhaozhong, HU Enzhu, WANG Xiaoke, et al. Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 42-48.
- [6] ZHENG Dianyuan, HUANG Xiaojun, GUO Yuhui. Spatiotemporal variation of ozone pollution and health effects in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(38): 57808-57822.
- [7] MONKS P S, ARCHIBALD A T, COLETTE A, et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(15): 8889-8973.
- [8] 包艳英, 徐洁, 张明明, 等. 大连市臭氧污染特征及典型污染日成因[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(4): 167-178.
- BAO Yanying, XU Jie, ZHANG Mingming, et al. The characteristics of ozone pollution and causes of a typical ozone pollution episode in Dalian[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(4): 167-178.
- [9] CHEN Lulu, LIN Jintai, XU Junwei, et al. Chemically enhanced transboundary ozone pollution suppresses city-level emission control benefits[J]. *Environmental Research Letters*, 2025, 20(5): 054009.
- [10] 徐正宁. 长三角西部地区挥发性有机物及其对大气臭氧和二次有机气溶胶生成的影响研究[D]. 南京: 南京大学, 2019: 2-5.
XU Zhengning. Observation based study of VOCs and their influence on ozone and secondary organic aerosol formation in the Western YRD region, China[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019: 2-5.
- [11] AN Taicheng, LI Jiajia, LIN Qin hao, et al. Ozone formation potential related to the release of volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxide (NO_x) from a typical industrial park in the Pearl River Delta[J]. *Environmental Science: Atmospheres*, 2024, 4(11): 1229-1238.
- [12] DING Lei, WANG Lihong, FANG Xuejuan, et al. Exploring the spatial effects and influencing mechanism of ozone concentration in the Yangtze River Delta urban agglomerations of China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2024, 196(7): 603.
- [13] 韩雪盈, 韩琛惠, 任睿智, 等. 大气臭氧污染特征及气象因素研究——以太原市为例[J]. *环境科学与管理*, 2025, 50(8): 130-135.
HAN Xueying, HAN Chenhui, REN Ruizhi, et al. Characteristics of atmospheric ozone pollution and analysis of meteorological factors—A case study of Taiyuan City[J]. *Environmental Science and Management*, 2025, 50(8): 130-135.
- [14] 洪文洁. 台风对长三角地区臭氧的影响[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2024: 2-5.
HONG Wenjie. The impact of typhoons on ozone in the Yangtze River Delta region[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2024: 2-5.
- [15] ZANIS P, GANSER A, ZELLWEGE C, et al. Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(1): 223-236.
- [16] LIAO Dan, WANG Lei, WANG Yanyun, et al. Effects of heat waves on ozone pollution in a coastal industrial city: Meteorological impacts and photochemical mechanisms[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2024, 15(11): 102280.
- [17] 赵敏. 典型三角洲城市臭氧污染特征与生成机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
ZHAO Min. Characteristics and formation mechanism of ozone pollution in typical cities in river delta regions[D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [18] CHEN Shuang, BRUNE W H. Global sensitivity analysis of

- ozone production and O_3 - NO_x -VOC limitation based on field data[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 288–296.
- [19] WANG Nan, WANG Hongyue, HUANG Xin, et al. Extreme weather exacerbates ozone pollution in the Pearl River Delta, China: Role of natural processes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2024, 24(2): 1559–1570.
- [20] 沈劲, 刘瑀菲, 晏平仲, 等. 基于三维空气质量模型的广东省臭氧生成速率分析 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(2): 157–164.
- SHEN Jin, LIU Yufei, YAN Pingzhong, et al. Analysis of ozone formation rate in Guangdong based on three-dimensional air quality model[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, 36(2): 157–164.
- [21] 郝怡忻. 基于净臭氧光化学生成速率的直接测量和模型模拟探究城市区域臭氧光化学生成机制 [D]. 广州: 暨南大学, 2023: 1–35.
- HAO Yixin. Study on the ozone photochemical formation mechanism in an urban area based on the direct measurement and modeling of the net photochemical ozone production rate[D]. Guangzhou: Jinan University, 2023: 1–35.
- [22] PERDIGONES B C, LEE S, COHEN R C, et al. Two decades of changes in summertime ozone production in California's south coast air basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10586–10595.
- [23] 俞辉, 姚易辰, 徐学哲, 等. 基于过氧自由基原位测量的大气臭氧光化学生成速率研究 [J]. *分析化学*, 2023, 51(2): 287–295.
- YU Hui, YAO Yichen, XU Xuezhe, et al. Study on atmospheric ozone photochemical production rate based on in situ measurement of peroxy radical[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(2): 287–295.
- [24] GUAN Yanan, SHEN Ying, WU Tianyuan, et al. Urban canopy height ozone distribution in a Chinese inland city: Effects of anthropogenic NO emissions[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167448.
- [25] FU Xiao, WANG Tao, ZHANG Li, et al. The significant contribution of HONO to secondary pollutants during a severe winter pollution event in Southern China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19(1): 1–14.
- [26] BOTTORFF B, LEW M M, WOO Y, et al. OH, HO_2 , and RO_2 radical chemistry in a rural forest environment: Measurements, model comparisons, and evidence of a missing radical sink[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(18): 10287–10311.
- [27] PRICE P, BOTTORFF B, JENKINS J, et al. Re-assessing hydroxyl radical chemistry in the atmosphere: Instrument interferences may explain previous measurement discrepancies[J]. *Communications Earth & Environment*, 2025, 6: 325.
- [28] REN Xinrong, VAN DUIN D, CAZORLA M, et al. Atmospheric oxidation chemistry and ozone production: Results from SHARP 2009 in Houston, Texas[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(11): 5770–5780.
- [29] GUO Jingyi, ZHANG Guoxian, HU Renzhi, et al. Local radical chemistry driven ozone pollution in a megacity: A case study[J]. *Atmospheric Environment*, 2024, 318: 120227.
- [30] TAN Zhaofeng, LU Keding, JIANG Meiqing, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O_3 -VOC- NO_x sensitivity[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 775–786.
- [31] TAN Zhaofeng, ROHRER F, LU Keding, et al. Winter-time photochemistry in Beijing: Observations of RO_x radical concentrations in the North China Plain during the BEST-ONE campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(16): 12391–12411.
- [32] 俞辉. 基于化学放大法的大气过氧自由基探测及外场观测研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022: 1–10.
- YU Hui. Atmospheric peroxy radical measurement and field observation based on chemical amplification[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022: 1–10.
- [33] 姚易辰, 王朔, 韦娜娜, 等. 基于总过氧自由基测量的2022北京冬奥会期间北京市地表臭氧来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2023, 43(9): 290–297.
- YAO Yichen, WANG Shuo, WEI Nana, et al. Analysis of surface ozone sources in Beijing during the 2022 Beijing Winter Olympic Games based on total peroxy radical measurement[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(9): 290–297.
- [34] ZHOU Ming, LIU Yuhan, LU Keding, et al. Ozone production sensitivity analysis for the Chengdu Plain Urban Agglomeration based on a multi-site and two-episode observation[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 950: 175068.
- [35] CAZORLA M, BRUNE W H. Measurement of ozone production sensor[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(3): 545–555.
- [36] BAIER B C, BRUNE W H, LEFER B L, et al. Direct ozone production rate measurements and their use in assessing ozone source and receptor regions for Houston in 2013[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 114: 83–91.
- [37] SADANAGA Y, KAWASAKI S, TANAKA Y, et al. New system for measuring the photochemical ozone production rate in the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2871–2878.
- [38] SKLAVENTI S, LOCOGE N, STEVENS P S, et al. Development of an instrument for direct ozone production rate measurements: Measurement reliability and current limitations[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(2): 741–761.
- [39] HAO Yixin, ZHOU Jun, ZHOU Jieping, et al. Measuring

- and modeling investigation of the net photochemical ozone production rate *via* an improved dual-channel reaction chamber technique[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(17): 9891–9910.
- [40] WANG Yaru, CHEN Yi, CHI Suzhen, et al. Optimizing a twin-chamber system for direct ozone production rate measurement[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 348: 123837.
- [41] ZHOU Jun, WANG Wenjie, WANG Yan, et al. Intercomparison of measured and modelled photochemical ozone production rates: Suggestion of chemistry hypothesis regarding unmeasured VOCs[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 951: 175290.
- [42] TONG Jinzhao, HU Renzhi, HU Changjin, et al. Development of a net ozone production rate detection system based on dual-channel cavity ring-down spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 149: 419–430.
- [43] ZHANG Guoxian, HU Renzhi, XIE Pinhua, et al. Intercomparison of OH radical measurement in a complex atmosphere in Chengdu, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 155924.
- [44] TAN Zhaofeng, LU Keding, DONG Huabin, et al. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(16): 1067–1076.
- [45] WANG Feng, AN Junling, LI Ying, et al. Impacts of uncertainty in AVOC emissions on the summer RO_x budget and ozone production rate in the three most rapidly-developing economic growth regions of China[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2014, 31(6): 1331–1342.
- [46] LANNUQUE V, D'ANNA B, COUVIDAT F, et al. Improvement in modeling of OH and HO₂ radical concentrations during toluene and xylene oxidation with RACM2 using MCM/GECKO-A[J]. *Atmosphere*, 2021, 12(6): 732.
- [47] LEW M M, RICKLY P S, BOTTORFF B P, et al. OH and HO₂ radical chemistry in a midlatitude forest: Measurements and model comparisons[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(15): 9209–9230.
- [48] 马伟, 王章玮, 郭佳, 等. 一个沿海城市大气臭氧的本地生成过程及其对前体物的敏感性 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3593–3599.
- MA Wei, WANG Zhangwei, GUO Jia, et al. Sensitivity of ambient atmospheric ozone to precursor species and local formation process in a coastal city[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(11): 3593–3599.
- [49] PRICE P, BOTTORFF B, JENKINS J, et al. Re-assessing hydroxyl radical chemistry in the atmosphere: Instrument interferences may explain previous measurement discrepancies[J]. *Communications Earth & Environment*, 2025, 6: 325.
- [50] WANG Sainan, WU Runrun, BERNDT T, et al. Formation of highly oxidized radicals and multifunctional products from the atmospheric oxidation of alkylbenzenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8442–8449.
- [51] YANG Xinping, LI Yang, MA Xuefei, et al. Unclassical radical generation mechanisms in the troposphere: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(36): 15888–15909.
- [52] DYSON J E, WHALLEY L K, SLATER E J, et al. Impact of HO₂ aerosol uptake on radical levels and O₃ production during summertime in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(10): 5679–5697.
- [53] WHALLEY L K, SLATER E J, WOODWARD-MASSEY R, et al. Evaluating the sensitivity of radical chemistry and ozone formation to ambient VOCs and NO_x in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(3): 2125–2147.
- [54] WHALLEY L K, STONE D, DUNMORE R, et al. Understanding in situ ozone production in the summertime through radical observations and modelling studies during the Clean air for London project (ClearfLo) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(4): 2547–2571.
- [55] YANG Chengqiang, ZHAO Weixiong, FANG Bo, et al. Removing water vapor interference in peroxy radical chemical amplification with a large diameter nafion dryer[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5): 3307–3312.
- [56] YANG Chengqiang, ZHAO Weixiong, FANG Bo, et al. Improved chemical amplification instrument by using a nafion dryer as an amplification reactor for quantifying atmospheric peroxy radicals under ambient conditions[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 776–779.
- [57] ZHANG Guoxian, HU Renzhi, XIE Pinhua, et al. Improved laser-induced fluorescent instrument for online peroxy radical measurement: Consistency in high-sensitivity for detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 424: 136774.
- [58] WANG Jianshu, WANG Haoqi, ZHANG Chong, et al. Ozone production underestimation over the Tibetan Plateau: The role of NO_x and OVOCs modeling uncertainties[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2025, 130(10): e2025JD043321.
- [59] YANG Xinping, LI Yang, MA Xuefei, et al. Unclassical radical generation mechanisms in the troposphere: A review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2024, 58(36): 15888–15909.
- [60] CHEN Yi, CHI Suzhen, WANG Yaru, et al. Ozone production sensitivity in the highland city of Lhasa: A comparative analysis with Beijing[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2024, 17(11): 2711–2721.