

二次有机气溶胶的特征和形成机制

白志鹏, 李伟芳

(南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市环境空气颗粒物污染防治与控制重点实验室, 天津 300071)

摘要: 二次有机气溶胶(SOA)的形成是当今大气化学过程的研究热点之一. 城市大气中二次有机碳占颗粒物总有机碳的17%~65%. 单萜烯和芳香族化合物分别是SOA最重要的天然和人为源前体物, 在大气中与·OH, NO₃⁻和O₃等氧化剂发生多途径反应形成有机酸、多官能团羰基化合物、硝基化合物等半挥发性有机物, 通过吸附、吸收等过程进入颗粒相, 改变了气溶胶的特性及其环境效应. 有机化合物表现出较强的源特征性, 可以作为示踪分子解析颗粒物来源, 二元羧酸是SOA的潜在示踪物. 论述了SOA研究的最新进展并指出了未来的研究方向.

关键词: 二次有机气溶胶; 单萜烯; 芳香族化合物; 形成机制; 有机分子示踪技术

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)01-0202-07

1 前言

气溶胶(也称颗粒物)是城市环境大气的主要污染物, 当今人类面临的许多环境问题如光化学烟雾、酸雨、霾和气候变化等直接或间接与大气气溶胶相关. 有机物是气溶胶的主要组分之一, 约占大气细颗粒物(粒径≤2.5 μm)质量浓度的10%~70%^[1,2], 包括脂肪族、芳香族、酸等多种类型数百种化学、热力学性质各异的化合物, 其中有些物质具有高生理毒性, 如多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)、有机氯化物等. 气溶胶中的有机物是导致能见度下降的主要物种之一, 在某些地区, 有机物对大气消光的贡献超过硫酸盐^[3]. 有机气溶胶对光的散射直接影响地气系统的辐射平衡, 它还可作为云凝结核(Cloud Condensation Nucleus, CCN)影响云滴的数量和粒径, 从而间接影响气候^[4].

气溶胶中的有机物包括污染源直接释放的一次有机物和挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)通过大气光化学氧化形成的二次有机物. 与一次有机物相比, 二次有机物具有较强的极性、吸湿性和溶解性, 对气溶胶的光学性质、成核能力、健康效应等有更大影响. 二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)的形成是当今大气化学过程的研究热点之一, 对探讨区域和全球大气化学、气候变化和环境效应等都有非常重要的意义.

2 SOA 污染的认识

目前还没有直接的分析方法能够区分气溶胶中的

一次和二次有机物, 常用的间接方法包括有机碳(OC)和元素碳(EC)浓度比值法、有机分子示踪法、模型预测法. 其中OC/EC比值法最为简单、直接, 在识别和评估SOA污染中应用广泛.

OC/EC比值法认为, 污染源直接排放的颗粒物中OC和EC的浓度比是一个相对稳定的特征值, 它与排放源的种类有关, 当大气颗粒物中OC/EC值超过此临界值时, 表示有二次有机碳(SOC)的形成^[5]. 根据这一原理, Turpin等^[6]提出SOC的计算方法:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}, \quad (1)$$

式中, TOC代表总有机碳, (OC/EC)_{pri}表示污染源的平均OC/EC值, EC×(OC/EC)_{pri}表示一次有机碳的含量. 然而, 确立(OC/EC)_{pri}并不容易, 需要掌握区域各污染源的排放特征, 还要考虑源排放的日变化和季节波动及气象条件的影响. 在此基础上, Castro等^[7]提出根据OC/EC的最低值来估算SOC:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}, \quad (2)$$

(OC/EC)_{min}通常出现在特定的天气条件下(低温、阴雨、气团不稳定), 此时大气光化学活性低, 不利于二次有机物的生成, OC几乎全部是一次性的. Chow等^[8]认为当OC/EC>2时, 即存在二次反应生成的有机碳.

表1列出了国内外部分城市大气中碳气溶胶的污染特征, 从中可以看出: (1) 城市大气中OC浓度高于EC, OC/EC值在1~4之间, SOC在总有机碳中占相当的比例(17%~65%); (2) 受取暖和气象特征的共同影响, 冬季碳污染比夏季严重, 夏季大气光化学活性强, 有利

收稿日期: 2007-04-16, 修回日期: 2007-06-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20677030)

作者简介: 白志鹏(1968-), 男, 满族, 黑龙江省齐齐哈尔市人, 博士, 教授, 从事城市大气颗粒污染防治、室内空气污染防治、暴露测量与环境风险评估等方向的研究, Tel: 022-23503397, E-mail: zbai@nankai.edu.cn.

于 SOC 的形成; (3) 我国城市 SOC 污染严重, 占总有机碳的约 50%。北京 SOC 污染冬季比夏季严重, 这可能

是由于大量的燃煤消耗导致挥发性和半挥发性有机物排放量加大^[9]。

表 1 不同地区大气气溶胶中碳成分的污染特征

City	Season	OC ¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC	SOC ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SOC/OC (%)	Reference
Beijing	Summer	10.7	5.7	2.2	5.3	48	[9]
	Winter	36.7	15.2	3.5	23.1	59	
Guangzhou	Summer	15.8	5.9	2.7	9.3	58	[10]
	Winter	22.6	8.3	2.7	12.1	49.6	
Hongkong	Summer	5.3	3.2	1.9	2.2	46	[10]
	Winter	9.6	4.7	2.3	3.1	35.2	
Seoul	Summer	10.3	8.4	1.3	-	-	[11]
	Winter	15.2	7.3	2.4	2.8	18	
Nagoya	Summer	12.6	9.8	1.3	12.6	30	[12]
	Winter	15.1	13.7	1.1	15.1	36	
Birmingham	Summer	4.8	1.5	3.5	3.1	65	[7]
	Winter	4.6	3.6	1.4	0.6	17	
Oporto	Summer	8.8	3.3	2.7	4.6	47	[7]
	Winter	12.7	7.5	1.7	5.7	39	
Los-Angeles	Summer	8.3	2.4	3.5	3.5	42.2	[5]
	Winter	18.5	7.3	2.5	3.9	21.1	

Note: 1) Organic carbon; 2) Elemental carbon; 3) Secondary organic carbon, which was estimated based on $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$.

3 SOA 化合物及其气态前体物

SOA 化合物指气溶胶中存在的通过大气化学反应形成的有机化合物, 不包括污染源直接排放的仅通过物理吸附/分配作用进入颗粒相的有机物。通常将现有大气氧化剂浓度下, 气溶胶转化率大于 10% 的 VOCs 称为活性有机气体(Reactive Organic Gases, ROGs)。人为源 ROGs 大多来自机动车尾气如苯系物、酚和二烯烃等, 生物源 ROGs 主要为萜烯化合物^[13]。

3.1 SOA 的天然源前体物

单萜烯(Monoterpene)约占植物排放非甲烷烃(Non-methane hydrocarbon)的 10%~15%, 全球每年的排放量约为 127 Tg/a^[14]。我国植被单萜烯的年排放量大约为 3.29 Tg/a, 占植物排放 VOCs 总量的 19%^[15]。早在 40 多年前, Went^[16]就提出植物排放的大量萜烯与臭氧(O₃)反应形成萜类颗粒物而被去除。图 1 是几种典型单萜化合物的结构图。根据排放量和气溶胶生成潜能, α -蒎烯

(α -Pinene)对萜类 SOA 的贡献约为 20%~25%, d-柠檬烯(d-Limonene)最高可达 20%, β -蒎烯(β -Pinene)约 7%~15%^[17,18]。

倍半萜(Sesquiterpene)也是一类植物源萜烯化合物, 主要有 α -雪松烯(α -Cedrene)、 α -可巴烯(α -Copaene)、 β -丁香烯(β -Caryophyllene)、 α -草烯(α -Humulene)、长松叶烯(Longifolene)。倍半萜含有 3 个异戊二烯结构单元, 具有很高的反应活性。目前已证实 β -丁香烯、 α -草烯的气溶胶生成潜能远远高于单萜烯^[19]。然而倍半萜对 SOA 的贡献迄今还不清楚, 这决定于它的排放强度。

植物萜烯化合物的排放与环境条件密切相关。萜烯的排放因子随温度的升高呈指数增加的趋势, 光主要通过影响植物光合作用的速率影响某些物质的排放。除了萜烯化合物, 植物还会释放出许多含氧有机物, 包括醇、酮、有机酸、酯等, 有些植物氧化物的排放量甚至超过单萜烯。

3.2 SOA 的人为源前体物

挥发性芳香族化合物(Aromatics)是 SOA 最重要的人为源前体物, 城市大气中 50%~70% 的 SOA 来自苯及其衍生物^[20]。在北美和欧洲, 芳烃占城市大气烃混合物的 45% 左右, 其中甲苯(Toluene)、(邻-, 间-, 对-)二甲苯(o-, m-, p-Xylene)、1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethyl benzene)和乙苯(Ethylbenzene)6 种苯系物占芳烃的 60%~75%。Goldan 等^[21]在乡村的研究表明, 芳烃仅为总 VOCs 浓度的约 1.7%, 主要是烯烃(异戊二烯 37%, α -蒎烯 3.5%, β -蒎烯 2%)和含氧有机物(46%)。

机动车排放是城市芳烃的主要来源, 但排放特征随

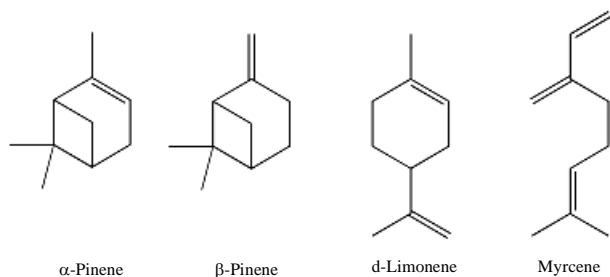


图 1 几种典型单萜烯的化学结构图

Fig.1 Chemical structures of several typical monoterpenes

车型、油品、运行工况等的不同存在很大差异. Sagebiel 等^[22]研究了美国 2 个隧道中轻型车和重型车非甲烷烃的排放,发现无论是轻型车还是重型车,芳烃在非甲烷烃中所占的比例都在 40%~48%之间;但单位行程重型车芳烃的排放量超过轻型车 2 倍,轻型车上述 6 种苯衍生物占芳烃的约 60%,而重型车仅为约 27%.

3.3 SOA 化合物及其对气溶胶性质的影响

目前识别和测量环境大气中的 SOA 化合物还存在很大困难,主要原因有:二次有机物通常极性较强,浓度低(往往只有几 ng/m^3),分析检测困难;半挥发性二次有机物在气相和颗粒相的分配随环境条件不断变化;有

些物质反应活性高,在大气中的寿命很短;分析技术本身对二次有机物的破坏.

环境舱实验已识别出一些 SOA 化合物,其中只有少部分在环境空气中被检测到.表 2 中列出的 SOA 化合物主要来自生物源,很多可以作为示踪物来定量某些前体物对 SOA 的贡献,有些化合物如蒎酸(Pinic acid)、蒎酮酸(Pinonic acid)、降蒎酸(Norpinic acid)、降蒎酮酸(Norpinonic acid)等是多种前体物的氧化产物,有些如羟基蒎酮醛(Hydroxypinon aldehydes)、羟基降蒎酸(Hydroxy-norpinic acid)、松酸(Sabinic acid)等由特定前体物形成^[23,24].

表 2 烟雾舱实验识别出的部分 SOA 化合物
Table 2 SOA compounds identified in smog chamber

Precursor	SOA compound
α -Pinene	Pinic acid, norpinic acid, hydroxypinon-aldehydes, pinonic acid, norpinonic acid, pinonaldehyde, norpinonaldehyde
β -Pinene	Pinic acid, norpinic acid, pinonic acid, norpinonic acid, hydroxy-norpinic acid, hydroxy-pinonic acid
Limonene	Limonic acid, limononic acid, hydroxy-limononic acid
1-Tetradecene	α -Hydroxytridecyl, hydroperoxides, secondary ozonides
Δ^3 -Carene	Adipic acid, 3-caric acid, hydroxy caronaldehydes, hydroxy-3-caronic acid, 3-caronic acid, nor-3-caronic acid, caronaldehyde
Cyclohexene	Adipaldehyde, 6-oxohexanoic acid, adipic acid, glutaraldehyde, glutaric acid, 5-oxopentanoic acid, succinic acid
Sabinene	Pinic acid, sabinic acid, norsabinic acid, norsabinonic acid, sabinone

由于含氧官能团的引入,SOA 化合物比其前体物具有更高的极性,增强了气溶胶的消光和成核能力.极性有机物吸收水分,使气溶胶粒径向具有较强消光效率的范围移动,有助于霾天气的形成.传统的云成核理论认为 CCN 由水溶性无机盐组成,而很多极性有机物也具有成云活性. Novakov 等^[25,26]报道,纤维素燃烧产生的不含无机组分的水溶性有机烟尘颗粒能够形成 CCN.在 SOA 含量较高的偏远地区,有机气溶胶是云凝结核的重要贡献者.

SOA 中研究最多的物质是二元羧酸,主要来自环二烯、脂肪二烯的光化学氧化反应^[13].在美国和日本的一些城市、非城市地区,水溶性二元羧酸占总有机物的 5%~15%^[27].乙二酸(Oxalic acid)、丙二酸(Malonic acid)和丁二酸(Succinic acid)是二元酸中含量最为丰富的物种.北京市大气细颗粒物中,乙二酸占有有机酸总量的 33%~55%^[28].

4 SOA 的形成机制

通常气态有机物转化成 SOA 化合物要经过两个步骤:第一步是 ROGs 与 $\cdot\text{OH}$, NO_3 , O_3 等大气氧化剂的气相反应,第二步是半挥发性二次产物在气粒两相的可逆分配过程. SOA 的形成还受到气溶胶中其他无机、有机组分及温度、光、湿度等诸多条件的影响.

4.1 萜烯化合物的转化机制

萜烯与 $\cdot\text{OH}$, NO_3 自由基和 O_3 主要发生加成反应,

环境舱实验中研究最多的物质是 α -蒎烯. α -蒎烯与 O_3 反应的起始阶段是引发 $\text{C}=\text{C}$ 双键的加成反应,生成高能量的初级臭氧氧化物,接着快速分解形成羰基化合物和 Criegee 双自由基.双自由基通过异构化、分解、分子重排等过程形成蒎酮醛(Pinonaldehyde)、蒎酮酸(Pinonic acid)、蒎酸(Pinic acid)、降蒎酮醛(Norpinonaldehyde)、降蒎酸(Norpinic acid)等产物^[29],见图 2.在 NO , O_2 存在下, $\cdot\text{OH}$ 进攻 α -蒎烯的 $\text{C}=\text{C}$ 双键形成的羟基烷氧自由基($\text{HO}\cdot\text{RO}\cdot$)经过分解、异构化等过程,产生蒎酮醛、二羟基酮、羟基蒎烷硝酸盐等含氧化合物;羟基过氧烷基($\text{HO}\cdot\text{ROO}\cdot$)之间的反应也会形成蒎酮醛^[29].萜烯和 NO_3 自由基的反应发生在夜间,因为 NO_3 遇光会分解. Wangberg 等^[30]报道, α -蒎烯与 NO_3 的反应产物中 58%~66%为蒎酮醛,约 14%是烷基硝酸盐.

李爽等^[31,32]使用长光路傅立叶变换红外光谱(LP-FTIR)技术分别分析了异戊二烯与 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 反应系统的生成物和主要产物的产率,检测到的二次有机物主要有羰基化合物、硝酸酯或过氧硝酸酯、甲醛、甲酸等.

4.2 芳香族化合物的转化机制

芳香族化合物在大气中的转化主要由 $\cdot\text{OH}$ 启动, $\cdot\text{OH}$ 和苯环的反应以加成为主,摘氢通道(夺取苯环取代基或苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键上的氢原子)只占 10%左右^[33].图 3 描述了 $\cdot\text{OH}$ 与甲苯反应的途径.摘氢反应最终形成苯甲醛和苯硝酸甲酯.甲苯与 $\cdot\text{OH}$ 的加成反应较为复杂,羟基可以加成到甲苯的邻、间、对和本位,形成 4 种

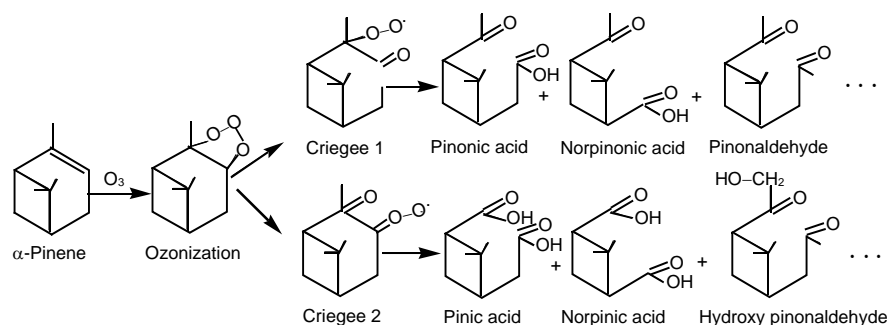


图 2 α -蒎烯和 O_3 反应的简化图解^[29]
Fig.2 Simplified reaction scheme for O_3 and α -pinene^[29]

OH-甲苯加合物, 其后续反应包括苯环保留和苯环裂解 2 种类型^[34]. NO 存在下 OH-甲苯加合物与 O_2 反应的主要产物有苯酚(Cresol)、苯氧化物(Toluene oxide)、丁烯二醛(Butenedial)、甲基乙二醛(Methylglyoxal)等. 根据氧桥(O-O)位置的不同, 苯环裂解产物也可以是乙二醛(Glyoxal)和甲基丁烯二醛(Methylbutenedial). Jang 等^[35]在对甲苯-OH- NO_x 光反应系统的研究中发现很多新的开环产物, 如羰基丁香酸、二羰基戊烯酸、甲基-羰基-己烯二酸、羰基庚二酸、三羰基己二酸等.

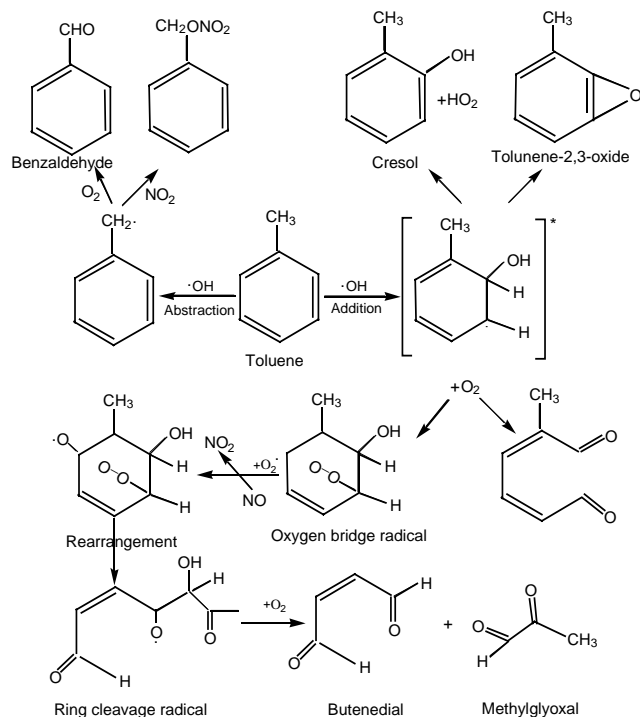


图 3 甲苯与 $\cdot OH$ 反应的途径^[34]
Fig.3 Reaction pathways for the reaction of $\cdot OH$ with toluene^[34]

4.3 颗粒相反应对 SOA 的贡献

Jang 等^[35]和 Kamens 等^[29]在对甲苯、 α -蒎烯的反应舱研究中都发现, 醛类产物的实际分配系数 K_p 远高于

理论预测值, 暗示醛类产物在颗粒相可继续反应. 醛的颗粒相反应(如醛与醇聚合形成半缩醛)形成的聚合分子会导致更多亲代醛化合物从气相进入颗粒相, 导致 SOA 产量的增加. 最近的研究^[36]发现, 乙二醛、己醛和庚醛等可以直接参与 SOA 的形成, 惰性粒子被硫酸酸化后, 颗粒相反应明显增强.

4.4 二次有机物在气相和颗粒相的分配

二次有机物在气-粒两相的分配决定了 SOA 的产量, 此过程受产物的活度系数、蒸汽压和环境温度等控制. Pandis 等^[37]认为, 只有当有机物的浓度超过了它的饱和蒸汽压时, 才会发生凝聚, 即 SOA 通过分子的均相成核作用形成. 实验研究发现, 物质的气相浓度即使未达到饱和, 也会通过吸附、溶解、或吸收进入颗粒相. 有机物的分配目前存在吸附(Adsorption)和吸收(Absorption)两种理论. 吸附理论认为, 气态有机物吸附在颗粒物表面, 吸附量与颗粒物比表面积相关; 吸收理论则认为, 气态有机物通过吸收、溶解过程进入颗粒相, 且在气-粒两相间维持动态吸收-解吸平衡, 吸收量与有机气溶胶的质量成正比. PAHs 等弱极性有机物的分配主要受吸收机制支配.

Odum 等^[38]对大量烟雾舱实验的结果进行了分析, 发现活性有机气体产生 SOA 的量是颗粒相有机物质量浓度的函数, 并应用吸收理论成功解释了 SOA 的产量. 因此, 烟雾舱中 SOA 的形成主要通过吸收过程, 而不是过饱和/凝聚过程. 由于二次有机物大都具有一定的极性, 水分又是气溶胶的主要组分之一, 因此除了颗粒相有机物的吸收, 还要考虑气溶胶中水分对这些物质的溶解吸收作用.

5 有机分子示踪技术在气溶胶来源解析中的应用

化学质量平衡(Cheical Mass Balance, CMB)受体

模型被广泛用于大气颗粒物来源解析研究中。CMB 模型假定,受体样品中某化学组分的浓度是该物质各排放源贡献值的线性加和,它通过对源和受体样品中相同化学组分的最优线性拟合来确定污染源的贡献。为了避免源的共线性,需要选择各种源的标识组分参与拟合。以往多使用化学元素作为源标识物,但随着清洁能源的广泛使用,铅、镍、钒等标识元素不再适用,迫切需要寻找新的示踪物质^[39]。有机物分析检测技术的发展使有机分子示踪成为可能。迄今利用 GC/MS 技术,从环境

空气和源的颗粒物样品中已检测到几百种有机化合物,其分子组成具有很强的源特征性,是源示踪物的最佳候选者^[40]。

污染源的有机示踪物必须具备 3 个条件:(1) 一次性。该物质主要来自源的直接排放;(2) 特征性。其他源没有,是某类源特有的;(3) 稳定性。在从源到受体的传输过程中,不发生二次变化且在传输中不会挥发进入气相。表 3 列出了几种典型源的有机示踪化合物^[41]。

表 3 几种典型污染源的有机示踪化合物
Table 3 Organic tracers for several typical sources

Source type	Organic tracer
Vehicle exhaust	Hopanes, steranes, benzo[ghi]perylene, coronene
Wood burning	Retene, lignans, levoglucosan, diterpenoids, phytosterols
Meat cooking	Cholesterol, fatty acids
Vegetative detritus	High molecular weight odd carbon number <i>n</i> -alkanes (C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ , C ₃₃)
Cigarette smoke	Iso-alkanes, anteiso-alkanes,
Tire dust	Styrene-butadiene copolymer, benzothiazole
Natural gas	Benz[a]anthracene-7,12-dione

Schauer 等^[42]首先应用分子示踪-CMB 受体模型研究环境空气中有机气溶胶的来源,成功地解析了柴油和汽油车尾气、肉类烹饪、木材燃烧、道路尘等 9 种污染源对南加利福尼亚大气中一次有机气溶胶的贡献(总贡献达 80%)。SOA 的贡献通过差值法获得。但需指出的是,只有当有机气溶胶的所有一次排放源都参与拟合运算时,差值法才具有较高准确度。

SOA 的贡献也可通过受体模型直接确定,但需要建立 SOA 的成分谱并识别示踪化合物。根据烟雾舱的研究结果,SOA 化合物可以归纳为 3 类:有机二元酸(Organic diacids)、多官能团羰基化合物(Multifunctional carbonyls)、硝基化合物(Nitrated compounds),它们是潜在的 SOA 示踪物^[43]。其中脂肪族和芳香族二元酸最受关注,这类物质在大气中广泛存在,性质较为稳定,而且一次性源排放很少。多官能团取代的羰基化合物由于羰基的存在会发生进一步的化学反应,不适合作 SOA 的示踪化合物。含硝基的单环、多环芳烃来自芳烃和氮氧化物的大气化学反应,但不同的反应机理得到的产物和 SOA 产量不同,需要进一步识别相同前体物不同反应机理的示踪物。

尽管分子示踪技术受到广泛关注,被很多研究者用于污染物来源分析,但由于有机物分析复杂,已知能用于源解析的示踪分子有限,分子示踪技术仍处于研究的初期阶段。

6 研究展望

经过近 30 年的研究,对 VOCs 的气相大气化学反

应、SOA 化合物特征、形成机制等的认识有了很大提高。然而由于 SOA 的化学复杂性,其主要前体物的反应机制及演化过程、二次有机物的定性和定量等关键问题尚未解决。根据 SOA 的研究现状、存在问题和科学需求,提出如下未来研究方向:

(1) 二次有机前体物和产物的现场测量

在排放源和气象特征明显不同的典型地区(城市和植被密集区)开展现场测量,主要针对二次有机前体物、氧化剂和氧化产物,同时对气象特征进行观测。这些数据可用来评估和完善气溶胶模型、大气质量模型。

(2) 建立描述 SOA 形成机制的详细模型

现有描述 SOA 形成机制的理论过于简单,多针对特定气态前体物形成的 SOA 产量,没有将基本反应途径和二次产物的组成纳入其中。根据烟雾舱研究和实地观测的结果,建立能够反映 SOA 形成机制的详细模型,从而准确预测和有效控制 SOA 污染。

(3) 建立污染源有机物排放成分谱,发展分子示踪技术

研究典型污染源有机物排放特征,包括气态和颗粒态有机物、含氧有机物等,建立有代表性的污染源有机成分谱数据库,扩充有机示踪分子名单,发展和完善分子示踪技术在源解析研究中的应用。

(4) 极性有机物的分析

针对极性有机物衍生化分析方法存在的问题,寻找更为普遍的衍生试剂,简化和标准化衍生程序,扩充衍生物质谱库。进一步发展高效液相色谱,尤其是液相色谱-质谱联合技术在极性有机物分析中的应用。

参考文献:

- [1] Shah J J, Johnson M C, Charlson R J, et al. Carbonaceous Aerosol at Urban and Rural Sites in the United States [J]. *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, 1986, 36: 254–257.
- [2] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and Simulating Particulate Organics in the Atmosphere: Problems and Prospects [J]. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 2983–3013.
- [3] Vasconcelos L A, Macias E S, White W H. Aerosol Composition as a Function of Haze and Humidity Levels in the Southwestern US [J]. *Atmos. Environ.*, 1994, 28: 3679–3691.
- [4] Penner J E, Dickenson R E, O'Neill C A. Effects of Aerosol from Biomass Burning on the Global Radiation Budget [J]. *Science*, 1992, 256: 1432–1434.
- [5] Gray H A, Cass G R, Huntzicker J J, et al. Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Particle Concentration in Los Angeles [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20: 580–589.
- [6] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of Secondary Organic Aerosol Episodes and Quantification of Primary and Secondary Organic Aerosol Concentrations during SCAQS [J]. *Atmos. Environ.*, 1995, 29: 3527–3544.
- [7] Castro L M, Harrison R M, Smith D J T. Carbonaceous Aerosol in Urban and Rural European Atmospheres: Estimation of Secondary Organic Carbon Concentrations [J]. *Atmos. Environ.*, 1999, 33: 2771–2781.
- [8] Chow J C, Waston J G, Lu Z, et al. Descriptive Analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at Regionally Representative Locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmos. Environ.*, 1996, 30: 2079–2112.
- [9] Dan Mo, Zhuang G S, Li X X, et al. The Characteristics of Carbonaceous Species and Their Sources in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 3443–3452.
- [10] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Spatial and Seasonal Variations of Atmospheric Organic Carbon and Elemental Carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2004, 38: 4447–4456.
- [11] Park S S, Kim Y J, Fung K. PM_{2.5} Carbon Measurements in Two Urban Areas: Seoul and Kwangju, Korea [J]. *Atmos. Environ.*, 2002, 36: 1287–1297.
- [12] Satoshi Kadowaki. Characterization of Carbonaceous Aerosols in the Nagoya Urban Area: I. Elemental and Organic Carbon Concentrations and the Origin of Organic Aerosols [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24: 741–744.
- [13] Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of the Science [J]. *Rev. Geophys.*, 2000, 38: 267–294.
- [14] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1999, 33: 28–88.
- [15] 闫雁, 王志辉, 白郁华, 等. 中国植被 VOC 排放清单的建立 [J]. *中国环境科学*, 2005, 25(1): 110–114.
- [16] Went F W. Blue Hazes in the Atmosphere [J]. *Nature*, 1960, 187: 641–643.
- [17] Griffin R J, Cocker D R, Flagan R C, et al. Organic Aerosol Formation from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons [J]. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104: 3555–3567.
- [18] Andersson-Sköld Y, Simpson D. Secondary Organic Aerosol Formation in Northern Europe: A Model Study [J]. *J. Geophys. Res.*, 2001, 106: 7357–7374.
- [19] Shu Y, Atkinson R. Atmospheric Lifetimes and Fate of a Series of Sesquiterpenes [J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100: 7275–7281.
- [20] Odum J R, Jungkamp P W, Griffin R J, et al. Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1890–1897.
- [21] Goldan P D, Kuster W C, Fehsenfeld F C, et al. Hydrocarbon Measurements in the Southeast United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment Program 1990 [J]. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100: 259454–259463.
- [22] Sagebiel J C, Ielinska R, Rierson W P, et al. Real-world Emissions and Calculated Reactivity of Organic Species from Motor Vehicles [J]. *Atmos. Environ.*, 1996, 30: 2287–2296.
- [23] Kavouras I G, Mihalopoulos N, Stephanou E G. Secondary Aerosol Formation vs Primary Organic Aerosol Emission: *in situ* Evidence for Chemical Coupling between Monoterpene Acid Photochemical Products and New Particle Formation over Forests [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 33: 1028–1037.
- [24] Yu J, Griffin R J, Cooker D R, et al. Observations of Gaseous and Particulate Products of Monoterpene Oxidation in Forested Atmospheres [J]. *J. Geophys. Res. Lett.*, 1999, 26: 1145–1148.
- [25] Novakov T, Penner J E. Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-condensation Nuclei Concentrations [J]. *Nature*, 1993, 365: 323–365.
- [26] Novakov T, Corrigan C E. Cloud Condensation Nucleus Activity of the Organic Component of Biomass Smoke Particles [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1996, 23: 2141–2144.
- [27] Saxena P, Hildemann L. Water-soluble Organics in Atmospheric Particles: Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1996, 24: 57–109.
- [28] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定 [J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 21–25.
- [29] Kamens R M, Jaoui M. Modeling Aerosol Formation from α -Pinene +NO_x in the Presence of Natural Sunlight Using Gas-phase Kinetics and Gas-Particle Partitioning Theory [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1394–1405.
- [30] Wangberg I, Barnes I, Becker K H. Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO₃ Radicals with α -Pinene [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2130–2135.
- [31] 李爽, 陈志明. 异戊二烯与 O₃ 的大气化学反应研究 [J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 10–14.
- [32] 李爽, 陈志明. NO_x 存在下异戊二烯与 OH 自由基大气化学反应 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, 35(4): 529–534.
- [33] 姚立, 葛茂发, 乔志敏, 等. 挥发性有机物对流层大气化学过程研究进展 [J]. *化学通报*, 2006, 69(5): 1–7.
- [34] Smith D F, McIver C D, Kleindienst T E. Primary Product Distribution from the Reaction of Hydroxyl Radicals with Toluene at ppb NO_x Mixing Ratios [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1998, 30: 209–228.
- [35] Jang M, Kamens R M. Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 3625–3639.
- [36] Jang M, Kamens R M. Atmospheric Secondary Aerosol Formation by Heterogeneous Reactions of Aldehydes in the Presence of a Sulfuric Acid Aerosol [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4758–4766.
- [37] Pandis S N, Harley R A, Cass G R, et al. Secondary Organic Aerosol Formation and Transport [J]. *Atmos. Environ.*, 1992, 26A: 2269–2282.

- [38] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, et al. Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 2580–2585.
- [39] 何凌燕, 胡敏, 黄晓锋, 等. 北京大气气溶胶 PM_{2.5} 中的有机示踪化合物 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 23–29.
- [40] Rogge W F, azurek M A, Hildmann L M, et al. Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular Level: Identification, Abundance and Seasonal Variation [J]. *Atmos. Environ.*, 1993, 27: 1309–1330.
- [41] Glen R C. Organic Molecular Tracers for Particulate Air Pollution Sources [J]. *Trends Anal. Chem.*, 1998, 17: 356–365.
- [42] Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers [J]. *Atmos. Environ.*, 1996, 30: 3837–3855.
- [43] Kalberer M, Yu J, Cocker D R, et al. Aerosol Formation in the Cyclohexene–Ozone System [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 4894–4901.

Characteristics and Formation Mechanism of Secondary Organic Aerosol

BAI Zhi-peng, LI Wei-fang

*(State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control,
College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)*

Abstract: The formation of secondary organic aerosol (SOA) is one of the research focuses in atmospheric chemical process. In urban atmosphere, secondary organic carbon constitutes about 17%~65% of the total particulate organic carbon. Monoterpene and aromatics are the most important natural and anthropogenic precursors of SOA, respectively. The volatile precursors react with atmospheric oxidants such as hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), nitrate radical ($\text{NO}_3\cdot$) and O_3 through multiple reaction pathways, producing semi-volatile secondary organics including diacids, multifunctional carbonyls and nitrate organics, etc. These compounds can distribute into particulate phase via adsorption and absorption processes, and will alter the property and environmental effects of ambient aerosols. Organic molecular markers are utilized to apportion the sources of atmospheric ambient aerosols, and organic diacids are potential tracers for SOA. In this article, the advances and problems in SOA research are reviewed, and future research recommendations are presented.

Key words: secondary organic aerosol; monoterpene; aromatics; formation mechanism; organic molecular tracer technique