

陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 2013. 大气中挥发性有机物 (VOCs) 对二次有机气溶胶 (SOA) 生成贡献的参数化估算 [J]. 环境科学学报, 33(1): 163-172

Chen W T, Shao M, Yuan B, *et al.* 2013. Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(1): 163-172

大气中挥发性有机物 (VOCs) 对二次有机气溶胶 (SOA) 生成贡献的参数化估算

陈文泰, 邵敏*, 袁斌, 王鸣, 陆思华

环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

收稿日期: 2012-04-07 修回日期: 2012-05-30 录用日期: 2012-06-01

摘要: 大气中二次有机气溶胶 (SOA) 是 $PM_{2.5}$ 中的重要组成部分, 挥发性有机物 (VOCs) 的光化学氧化是其主要来源之一. 从 VOCs 转化生成 SOA 的过程非常复杂, 参数化方法是一种相对简化的估算方式, 可以用于区分不同 VOCs 物种对 SOA 生成的贡献. 本文介绍了基于二产物和基于挥发性分级两种常用的参数化估算方法, 并总结分析文献报道的 SOA 估算结果. 文章中也指出现在的参数化估算还存在一些问题, 如何准确量化 VOCs 向 SOA 的转化过程将是大气化学未来的重要研究工作.

关键词: 二次有机气溶胶; 挥发性有机物; 参数化

文章编号: 0253-2468(2013)01-163-10 中图分类号: X513 文献标识码: A

Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs)

CHEN Wentai, SHAO Min*, YUAN Bin, WANG Ming, LU Sihua

State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871

Received 7 April 2012; received in revised form 30 May 2012; accepted 1 June 2012

Abstract: Secondary organic aerosol (SOA) is a very important portion in mass concentration of ambient fine particles ($PM_{2.5}$), and the volatile organic compounds (VOCs) are one of the most important precursors for SOA formation. Considering the complexity of the processes from the VOCs conversion to SOA production, the parameterization is a practical approach in estimating SOA formation potential, and hence in identifying the relative contributions of various VOC species to fine particles. Two estimation methods were introduced in this study, namely 2-products method and the volatility basis - set method, and the estimation results from recent literatures were compared. This work also discussed the existing problems in current parameterization methods. More attentions and detailed investigations should be paid in accurate quantification of VOC-to-SOA transformation in future atmospheric chemistry studies.

Keywords: secondary organic aerosol; volatile organic compounds; parameterization

1 引言 (Introduction)

近年来, 我国部分地区出现了严重的 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于 $2.5 \mu m$ 的颗粒物) 污染. 高浓度的 $PM_{2.5}$ 会导致大气能见度下降, 并对人类健康造成危害 (Davidson *et al.*, 2005), 这些影响引起了公众对于 $PM_{2.5}$ 的高度关注. 环保部在 2012 年颁布的新

版《环境空气质量标准》中, 首次将 $PM_{2.5}$ 纳入监测指标, 对应的年平均浓度和 24 小时平均浓度限值分别为 $35 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $75 \mu g \cdot m^{-3}$. 根据文献研究结果, 我国的大气 $PM_{2.5}$ 浓度处于较高水平且有显著的空间分布差异, 各城市的测量结果在 $34.0 \sim 193.4 \mu g \cdot m^{-3}$ (Yang *et al.*, 2011). 北京地区在过去 10 多年开展了很多 $PM_{2.5}$ 的测量研究, 部分测量浓度值总

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (No. 41125018)

Supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 41125018)

作者简介: 陈文泰 (1987—), 男, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: mshao@pku.edu.cn

Biography: CHEN Wentai (1987—), male, Ph. D. candidate; * Corresponding author, E-mail: mshao@pku.edu.cn

结于图 1 中. 冬季由于采暖燃煤排放和不利于扩散的气象条件等原因, $PM_{2.5}$ 浓度高于夏季. 从长期趋势看, $PM_{2.5}$ 的浓度在这 10 年中没有显著的变化, 且

远高于新标准中的年平均限值, 甚至大部分的研究结果均超过了 24 h 平均浓度限值.

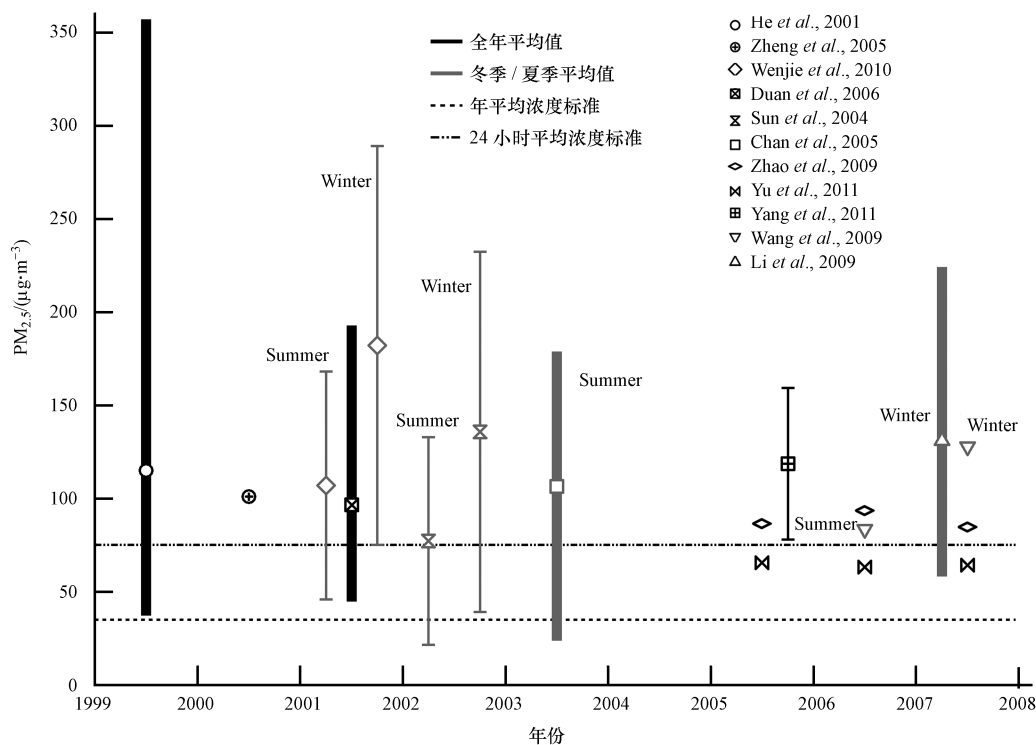


图 1 北京市 $PM_{2.5}$ 测量结果(粗线表示测量浓度的变化范围, 误差线表示标准偏差)

Fig. 1 $PM_{2.5}$ concentrations measured in Beijing (Thick lines show variation of concentration, and error bars show standard deviation)

控制大气中的 $PM_{2.5}$ 浓度需要对其组成和来源有足够的认识. 有机气溶胶 (OA, Organic Aerosol) 是 $PM_{2.5}$ 中的重要组分, 占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 20% ~ 90% (Kanakidou *et al.*, 2005), 其中二次生成的有机气溶胶 (SOA, Secondary Organic Aerosol) 对 OA 的贡献可达 20% ~ 80% (Carlton *et al.*, 2009). 在国内北京、上海、珠三角等地区开展的研究中, 也都发现了 SOA 在 $PM_{2.5}$ 中的重要地位 (Feng *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2012). SOA 是由人类活动或者天然源直接排放的有机前体物在大气中经过一系列的氧化、吸附、凝结等过程后的产物, 因此研究 SOA 与对应的前体物之间的关系对于控制 SOA 有重要意义. SOA 的前体物包括挥发性有机物 (VOCs, Volatile Organic Compounds) 和半挥发性/中等挥发性有机物 (S/IVOCs, Semi-volatile Organic Compounds/Intermediate Volatility Organic Compounds), 目前对于 VOCs 与 SOA 生成关系的研究相对于 S/IVOC 更充分. 最近开展的一些研究利用实测大气 VOCs 浓度和烟雾箱实验模拟获得的

SOA 产率估算大气中由 VOCs 转化生成的 SOA 的量, 但估算值与通过观测获得的 SOA 浓度间有很大差异 (Volkamer *et al.*, 2006). 本文将总结近年来在估算 VOCs 向 SOA 转化方面的研究与进展, 首先介绍从 VOCs 向 SOA 转化的过程, 然后总结 VOCs 转化生成 SOA 产率的参数化估算方法, 将通过产率估算的 SOA 浓度与观测获得的浓度作比较并分析不同 VOCs 物种对 SOA 生成的贡献, 最后讨论一些现在估算过程中可能存在的问题及解决途径.

2 VOCs 生成 SOA 的过程 (Process of SOA formation from VOCs)

近年来有多篇文献从不同角度总结了 VOCs 生成 SOA 的物理化学过程 (Seinfeld and Pankow, 2003; Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist *et al.*, 2009; 谢绍东等, 2010). 气/粒分配理论是提出较早、目前使用最广泛的一种 SOA 生成机制, 本节将从气相氧化、气/粒分配、颗粒相反应 3 个步骤对其进行讨论, 并简要介绍一些其他的理论.

气相氧化:VOCs 在大气中能够被 OH 自由基、NO₃ 自由基或 O₃ 氧化,生成 R 自由基,然后迅速与 O₂ 反应生成 RO₂ 自由基,继而与大气中的 NO_x 或其它自由基反应,生成各种不同挥发性的产物.低挥发性的产物能够部分的进入颗粒相,转化为 SOA (Kroll and Seinfeld, 2008).

气/粒分配:早期研究认为,只有当大气中的半挥发性物质达到饱和浓度时,才能通过凝结成核生成气溶胶.但近些年的烟雾箱模拟实验表明,即使大气中的半挥发性物质没有达到饱和浓度,也可以通过气/粒分配作用进入颗粒有机相,进入颗粒相的比例取决于该物种的挥发性和大气中颗粒有机物的浓度(Pankow, 1994a; 1994 b).考虑 VOC 氧化生成的半挥发性产物与其前体物之间的关系,可以推导出 VOC 的 SOA 产率 Y (Odum *et al.*, 1996):

$$Y = \frac{\Delta M}{\Delta \text{VOC}} = M \sum_i \frac{\alpha_i K_{p,i}}{1 + MK_{p,i}} \quad (1)$$

式中, ΔVOC 是反应过程中消耗的 VOC 的量 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), ΔM 是 SOA 的生成量 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), M 是大气中颗粒有机物的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), VOC 氧化生成的第 i 种半挥发性产物的产率为 α_i , 气/粒分配平衡常数为 $K_{p,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$). K_p 用于表征氧化产物的挥发性,还有一些研究使用饱和蒸气浓度 C^* ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), C^* 与 K_p 成反比关系.

颗粒相反应:半挥发性物质进入颗粒相后,会发生进一步的反应,比如聚合、氧化反应.这些反应会进一步降低半挥发性物质的挥发性,使气/粒分配平衡向颗粒相移动,促进 SOA 的生成(Kroll and Seinfeld, 2008).

其他的 SOA 生成过程:除了以上提到的气/粒分配理论,最近的研究发现液相反应也是一种非常重要的 SOA 生成途径.乙二醛(CHOCHO)是通过液相反应生成 SOA 的最重要物种之一,乙二醛能够溶解进入颗粒物的水相中、或者云、雾中,然后发生水合、聚合、氧化等反应,生成低挥发性的产物,转化为 SOA,这种过程已经被很多实验证实 (Corrigan *et al.*, 2008; Galloway *et al.*, 2011).乙二醛的前体物 VOCs 也是潜在的 SOA 生成来源 (Volkamer *et al.*, 2009).除了乙二醛,大气中其他的低分子量含氧有机物,比如在大气中浓度较高的甲醛、乙醛,也可能导致 SOA 的生成(Li *et al.*, 2011).

3 VOCs 转化生成 SOA 产率的估算 (SOA yields estimation)

3.1 参数化的产率计算方法

基于气/粒分配理论,研究者可以在现有的模型中加入 SOA 生成模块,用于模拟大气中 SOA 的生成.但实际上,VOC 生成 SOA 的反应过程非常复杂,涉及到气、液、固三相,以现在的认识水平还难以准确定量每一个步骤,因此很难通过精确的模型准确模拟大气中 SOA 的生成. Johnson *et al.* (2006) 使用 MCM (Master Chemical Mechanism) 机理模拟包括甲烷在内的 125 种 VOCs 在大气中发生反应的详细过程.该研究计算了各种光化学反应产物的生成量并根据其结构特征推算气/粒分配平衡常数 K_p , 由此估算生成 SOA 的量.但模拟结果并不理想,需要将理论推算的气/粒分配平衡常数提高 500 倍才能使 SOA 的模拟浓度达到实测浓度水平.正因为 VOC 生成 SOA 的具体反应过程不明确,现在大部分的研究都不考虑具体的反应过程,而是根据烟雾箱实验的结果,基于气/粒分配理论从数学上建立实测的 SOA 产率与大气中颗粒有机物浓度间的关系,使用参数化的方式计算不同条件下的 SOA 产率.这种处理方法将 VOC 生成 SOA 具体反应过程的综合结果反映在烟雾箱实测的 SOA 产率中,是目前很常用的一种方法.下面将具体介绍基于二产物和基于挥发性分级的两种 SOA 产率的参数化计算方法.

3.1.1 基于二产物的参数化产率计算方法 基于二产物的参数化产率计算方法(以下简称二产物法)假设前体物 VOC 经过氧化后只生成两种产物,一种是相对高挥发性的,一种是相对低挥发性的.这两种虚拟的反应产物被用来代表所有实际生成的产物,由此得出参数化的 SOA 产率计算公式:

$$Y = M \left(\frac{\alpha_1 K_{p,1}}{1 + MK_{p,1}} + \frac{\alpha_2 K_{p,2}}{1 + MK_{p,2}} \right) \quad (2)$$

通过烟雾箱实验可以测得某一种 VOC 在不同颗粒有机物浓度 M 条件下反应生成 SOA 的产率 Y , 从而根据公式(2)拟合得到参数 α_1 、 α_2 、 $K_{p,1}$ 、 $K_{p,2}$, 分别对应两种产物的产率和气/粒分配平衡常数.大量研究表明,使用二产物假设可以很好的拟合烟雾箱实验中不同颗粒有机物浓度下实测的 SOA 产率(图 2).自二产物法提出以来,已经被广泛使用,很多重要 SOA 前体物的产率计算参数都有报道 (Ng *et al.*, 2007; Shilling *et al.*, 2008; Carlton *et al.*, 2009).

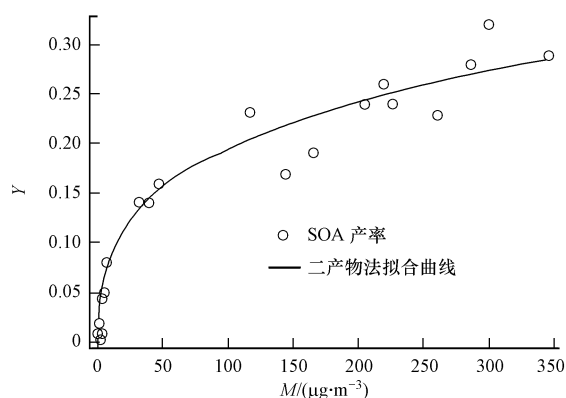


图2 通过二产物参数法模拟的 α -蒎烯的SOA产率 (Presto *et al.*, 2005)

Fig.2 Two-product model used to represent SOA yields for α -pinene

气/粒分配平衡常数 K_p 是一个受温度影响的参数, 烟雾箱实验拟合得到的 K_p 是在某一特定温度下的值, 应用时可根据实际温度用克拉伯龙-克劳修斯方程校正 (Takekawa *et al.*, 2003):

$$K_p(T) = K_{p,ref} \times \exp\left[\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (3)$$

式中, $K_p(T)$ 是实际条件下的气/粒分配平衡常数, $K_{p,ref}$ 是烟雾箱实验拟合获得的气/粒分配平衡常数, T 和 T_{ref} 分别对应实际的环境温度和烟雾箱实验中的温度 (K), ΔH_{vap} 是产物的蒸发焓 ($J \cdot mol^{-1}$), R 是气体常数 ($8.31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

3.1.2 基于挥发性分级 (Volatility basis set) 的参数化产率计算方法 虽然使用二产物法已经能够较好的解释烟雾箱实验测得的产率与颗粒有机物浓度间的关系, 但在实际大气中进行的 VOCs 化学反应会生成更多性质复杂的产物, 因此二产物法在应用于模拟时会在一些条件下出现偏差. 近年来有研究者提出一种基于挥发性分级的参数化产率计算方法 (以下简称挥发性分级法) (Donahue *et al.*, 2006), 这种方法将 VOCs 在大气中氧化生成的产物扩充至 4 种或更多, 这些产物的饱和蒸气浓度是事先确定的且彼此间相差 10 倍, 对应的产率通过烟雾箱实验拟合获得. 例如, 现在大部分的文献将产物假设为 4 种, 相应的饱和蒸气浓度分别为 1、10、100、1000 $\mu g \cdot m^{-3}$, 从而得到参数化的 SOA 产率计算公式 (Lane *et al.*, 2008b):

$$Y = M \left(\frac{\alpha_1}{1 + M} + \frac{\alpha_2}{10 + M} + \frac{\alpha_3}{100 + M} + \frac{\alpha_4}{1000 + M} \right) \quad (4)$$

式中, α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 分别对应 4 种产物的产率. 与二产物法类似, 通过烟雾箱实验模拟不同颗粒有机物浓度 M 条件下的 SOA 产率 Y 可以拟合获得 α_1 .

挥发性分级法相比于二产物法假设了更多挥发性不同的产物, 因此能够更全面的代表实际产物的特征, 对实验数据的拟合效果更好 (Presto and Donahue, 2006). 此外, 二产物法所使用的参数 α 和 K_p 不互相独立, 拟合数据的微小变动也可能导致拟合参数的很大变化. 而在挥发性分级法中, 各个参数相对独立, 拟合结果比较稳定 (Presto and Donahue, 2006). 同时, 挥发性分级法不考虑前体物 VOC 之间的差别, 估算获得的虚拟产物性质都是相同的, 可以方便的将各种前体物的氧化产物合并进行其他估算, 比如考虑 SOA 的老化过程 (Lane *et al.*, 2008b). 与二产物法中的 K_p 类似, 挥发性分级法所使用的饱和蒸气浓度 C^* 也可以根据实际温度通过克拉伯龙-克劳修斯方程校正.

由于挥发性分级法的优点, 近年来一些研究开始使用这种方法拟合烟雾箱实验测得的产率. Lane *et al.* (2008a) 将 VOCs 按照结构和活性特征分组, 对于每一组 VOCs, 依据过去大量文献报道的产率, 计算出一套平均的挥发性分级法计算参数. Farina *et al.* (2010) 根据最新的研究结果又对其进行了一些修正和补充.

3.2 其他条件对产率的影响

基于参数化方法得到的 VOCs 的 SOA 产率在应用于实际大气中时, 除了要考虑大气中颗粒有机物浓度的影响外, 还需要考虑一些其他的条件, 才能获得更符合实际情况的 SOA 产率.

3.2.1 不同 NO_x 浓度对产率的影响 大气中的 VOCs 被氧化后生成的 RO_2 自由基在高低 NO_x 条件下会发生不同的反应:

高浓度 NO_x (high NO_x):



无 NO_x 存在 (NO_x free):



这两种途径生成的产物挥发性有很大差别. 现在处理这种差别的方式是在烟雾箱实验中分别模拟高 NO_x 和不存在 NO_x 两种条件下的 SOA 产率, 然后拟合得到这两种条件下的产率计算参数. 估算环境大气中的 SOA 产率时, 先分别计算在高低 NO_x 两种条件下的 SOA 产率 $Y_{high\ NO_x}$ 和 $Y_{NO_x\ free}$, 然后假设实际的反应是按照一定比例从这两种途径发生的,

通过参数化的方法计算实际条件下的 SOA 产率 Y :

$$Y = (1 - \beta) \times Y_{\text{high NO}_x} + \beta \times Y_{\text{NO}_x \text{ free}} \quad (7)$$

β 的确定需要考虑式(5)、式(6)两个反应的竞争,基于大气中 NO 和 HO₂ 自由基的浓度以及式(5)、式(6)两个反应的速率常数,可以计算前体物从这两种途径反应的比例 $1 - \beta$ 和 β ,从而得出实际条件下的 SOA 产率. 这种计算方法虽然精确,但需要知道反应物的浓度和反应速率常数,而这些数据很难准确获得,因此一些研究尝试通过大气中 VOC 与 NO_x 的比值估算 β . Presto and Donahue (2006) 提出:当 VOC/NO_x 比值 ≥ 10 时,RO₂ 自由基的后续反应主要从低 NO_x 途径发生, β 取 1;当 VOC/NO_x 比值 < 10 时,两种途径对 SOA 生成均有贡献, $\beta = \frac{[\text{VOC}]}{[\text{NO}_x]} \times \frac{1}{10}$.

3.2.2 不同氧化剂对产率的影响 当前体物 VOC 与不同的氧化剂反应时,生成的 RO₂ 自由基不同,所以生成 SOA 的产率也有差别. 参考不同 NO_x 条件下的产率计算方法,通过大气中 OH 自由基、NO₃ 自由基和 O₃ 的浓度以及 VOCs 与这 3 种氧化剂反应的速率常数,可以计算出前体物从这 3 种途径反应的比例,然后根据 3 种不同条件下的 SOA 产率得到实际产率 (Sjostedt *et al.*, 2011). 现在文献中有一些 VOCs 与不同氧化剂反应生成 SOA 的产率研究,但还难以整理出一套完整的产率计算参数,而且这样计算又将引入很多物种的浓度及反应速率常数,使参数化计算复杂化,所以现在绝大部分的参数化 SOA 估算中并未考虑这方面的影响.

4 VOCs 对 SOA 生成贡献的估算 (Estimate contributions of SOA formation from VOCs)

通过 SOA 产率可以估算大气中由 VOCs 转化生成的 SOA 浓度. 除了用参数化的方法计算不同条件下的产率,有一些研究为了简便,对所有环境条件使用统一的产率值,常用的一套产率来自 Grosjean (1992) 的报道. 目前估算 SOA 生成有 3 种常用的途径:一种是根据实测的 VOCs 浓度计算其在大气中的消耗速度,进而估算 SOA 的生成速度 (式 8), 式中, $[\text{VOC}]_t$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 $[\text{OX}]_t$ ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$) 分别是在 t 时刻前体物 VOC 和大气中氧化剂 (OH 自由基、O₃ 或 NO₃) 的浓度, k_{ox} 是反应速率常数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);另一种是根据环境中实测的 VOCs 浓度反推出初始的排放浓度,假设这些排放的 VOCs 全部被消耗,通过产率计算

SOA 的生成潜势 (式 9);还有一种途径是根据 VOCs 源排放清单结合三维化学传输模型模拟 VOCs 在大气中的迁移与转化,然后使用 SOA 产率来估算大气中 SOA 的浓度.

$$\frac{\Delta \text{SOA}}{\Delta t} = \frac{\Delta \text{VOC}}{\Delta t} \times Y = k_{\text{ox}} [\text{VOC}]_t [\text{OX}]_t Y \quad (8)$$

$$\text{SOA}_{\text{potential}} = [\text{VOC}]_{\text{initial}} \times Y \quad (9)$$

4.1 SOA 估算浓度与观测浓度的比较

利用 SOA 产率可以估算从 VOCs 转化生成 SOA 的量,但是估算结果的合理性需要通过其他数据加以验证,目前最常用也是最直观的一种验证方式是将估算出的 SOA 总量与观测获得的量比较. 参数化方法计算的产率来源于烟雾箱实验的结果, Weitkamp *et al.* (2007) 和 Grieshop *et al.* (2009) 分别将柴油车尾气和生物质燃烧排放的烟气通入烟雾箱内,模拟其生成 SOA 的过程. 但是通过测得的 VOCs 消耗量结合二产物法估算出的 SOA 生成量仅占观测到的生成量的 2% ~ 8% 和 5% ~ 30%,说明现在使用的参数化估算方法仍对 SOA 生成有很大程度的低估. 相比于烟雾箱实验的验证,目前更多的研究关注于实际环境大气中 VOCs 向 SOA 转化的估算,但实际环境的估算结果更难以验证,因为环境大气中 SOA 的浓度无法直接测量,只能根据其他的观测数据推算获得,比如 OC/EC 比值法 (Turpin and Huntzicker, 1995)、水溶性有机碳测量 (WSOC) (Weber *et al.*, 2007)、AMS 数据通过多元线性回归方法解析 (Zhang *et al.*, 2005) 等,这使估算结果的比较存在更多的不确定性.

在墨西哥城进行的 MCMA-2003 观测中, Volkamer *et al.* (2006) 使用高 NO_x 条件下的二产物参数计算了 51 种前体物 VOCs 的 SOA 产率,然后根据 VOCs 与 OH 自由基反应的消耗速度估算 SOA 的生成速度. 结果发现估算的生成速度仅为 AMS 解析获得的氧化性有机气溶胶 (Oxygenated Organic Aerosol, 简称 OOA, 常用来代表 SOA) 的增长速度的 12%,且二者间的差距随着光化学反应的进行而不断扩大. 后来 Dzepina *et al.* (2009) 考虑了 NO_x 浓度对 SOA 产率的影响并更新了部分计算参数,经过修正后估算值提高至观测值的 22%,且比值随光化学反应的进行保持稳定. 考虑到反应生成的半挥发性有机物会同时存在于气相和颗粒相,假设气相中的半挥发性有机物也全部进入颗粒相,生成的 SOA 仍仅占 OOA 增长量的 32%,说明仅调整气/粒分配无法解释剩余那部分 SOA 的来源. Sjostedt *et al.*

(2011)在加拿大安大略州一个郊区站点的研究中,考虑了 VOCs 与 OH 自由基和 O_3 反应两种途径的消耗,通过二产物法计算 SOA 产率,估算的 SOA 生成量在高、低 NO_x 两种情景下分别占观测值的 37.7% 和 70.5%.

在 2004 年美国东北部的 ICARTT 观测中, de Gouw *et al.* (2008)通过实测的 VOCs 浓度与 CO 浓度推算出各物种相对于 CO 的初始排放比,然后乘以固定的 SOA 产率,估算出当这些前体物全部被消耗后生成的 $\Delta SOA/\Delta CO$ 为 $14.1 \mu g \cdot m^{-3} \cdot ppm^{-1}$,占观测的 $\Delta OA/\Delta CO$ 的 37%. 在北京地区,吕子峰等 (2009)根据 2006 年实测的 31 种 VOCs 的浓度,设定一个白天光化学消耗、夜间排放积累的情景推算出初始排放浓度,然后使用固定的产率计算出 SOA 生成潜势为 $8.48 \mu g \cdot m^{-3}$,占 OC/EC 比值法推算的

SOA 浓度的 75%. 但有研究将 Grosjean (1992)报道的 SOA 产率与二产物法计算的产率做比较,发现在环境 OA 浓度为 $10 \sim 30 \mu g \cdot m^{-3}$ 时,对于大部分前体物,固定的 SOA 产率均偏高 (Dechapanya *et al.*, 2004).

Lane *et al.* (2008a)基于 VOC 源排放清单和挥发性分级法估算了整个美国地区的 SOA 浓度分布,然后将估算的 SOA 加上基于源清单模拟的一次有机气溶胶获得 OA 浓度,与各个观测站点根据实测的 OC 推算的 OA 浓度进行比较. 结果显示郊区的估算值与观测值相当 (高估 5%), 而城市地区估算值偏低 33%. 不过作者也指出,从 OC 推算 OA 时假设 OA/OC 为 1.4, 这个比值在不同地区有差别,郊区可能高于 1.4, 因此郊区的估算值仍然是低于观测值的.

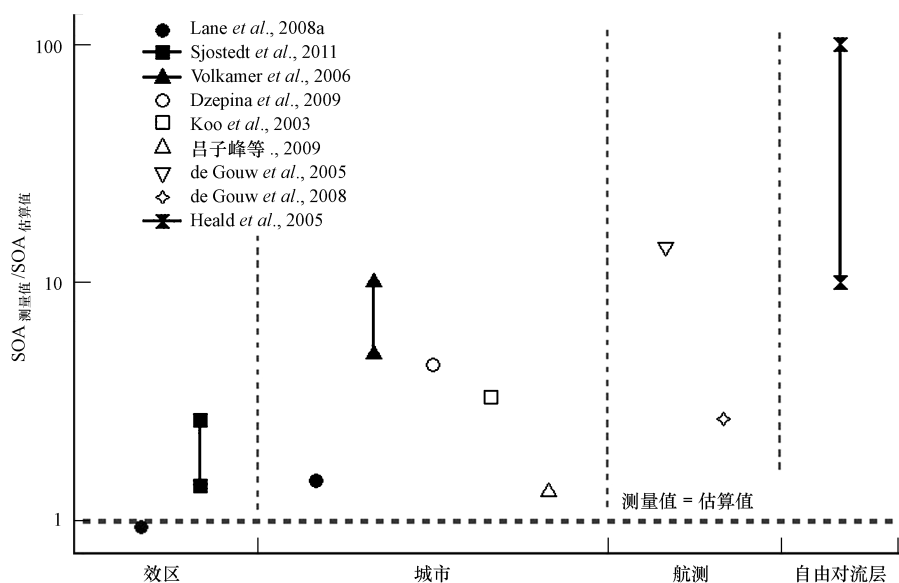


图3 SOA 测量值与参数化方法估算值的比较(其中 Lane *et al.* (2008a)的结果为 OA 测量值和估算值的比较)

Fig. 3 Comparison between measured SOA and estimated SOA

图3总结了近年来文献中使用参数化方法估算的环境 SOA 浓度与实测结果间的比较. 结合图3与上文的分析可以发现, SOA 估算值大都低于观测值,且估算值与观测值之间的差距在不同研究中有较大的差异. 从图3中可以看出,郊区的 SOA 测量值与估算值的比值(1~3)略小于城市地区(1~10),而这个比值在自由对流层可以达到 10~100. 造成估算值与实测值存在很大差距的原因可能是现有的 SOA 估算方法的不足,也可能是其他非 VOCs 前体物的贡献,对于估算结果的准确性,将在第5节中进一步讨论.

4.2 VOCs 中主要的 SOA 生成前体物

在全球尺度上,由 VOCs 转化生成的 SOA 中,天然源 VOCs 是主要的贡献者. Farina *et al.* (2010)估算出全球每年由单萜烯、倍半萜烯、异戊二烯、人为源 VOCs 生成的 SOA 量分别为 17.2 Tg, 3.9 Tg, 6.5 Tg, 1.6 Tg. 其他研究的结果也与之类似,一般估算的天然源对 SOA 的贡献为 $10 \sim 100 Tg \cdot a^{-1}$,而人为源的贡献小于 $10 Tg \cdot a^{-1}$ (Farina *et al.*, 2010).

在不同的地区,由于 VOCs 来源差别很大,所以各种 VOCs 对 SOA 生成的相对贡献会有很大的差别. 在郊区和乡村,由于天然源是主要的 VOCs 来

源,所以天然源对 SOA 生成的贡献占主导.在加拿大 安大略州一个郊区点,研究者分别估算了高、低 NO_x 两种情景下夏季各种 VOCs 对 SOA 生成的贡献.在这两种情景下,天然源的贡献分别占总 VOCs 贡献的 95.8% 和 88.4%,其中异戊二烯占 36.6% 和 16.7%,单萜烯占 57.8% 和 70.4%;人为源中甲苯的贡献最显著,分别占总 VOCs 贡献的 1.9% 和 4.7% (Sjostedt *et al.*, 2011). 城市地区的 VOCs 来源非常复杂,所以不同研究得出的 VOCs 对 SOA 生成的相对贡献差异很大. Lane *et al.* (2008b) 在美国使用基于 VOC 源清单的模型估算 SOA,结果显示人为源 VOCs 对 SOA 的贡献在城市地区比郊区高,但是仍低于天然源的贡献.在人为源前体物中,芳香烃、烯烃、烷烃对 SOA 的贡献分别占 36.0%, 32.0%, 32.0%. Dechapanya *et al.* (2004) 估算了美国休斯敦-加尔维斯顿地区的 SOA 生成,发现在所有 VOCs 的贡献中,萜烯类对 SOA 生成的贡献大于 50%,甲苯贡献 11.99%,二甲苯贡献 4.84%,柴油车尾气中的一些高碳物质对 SOA 生成也有显著贡献,例如碳数为 17 的化合物贡献达到 7.58%. 也有一些地区的研究指出人为源 VOCs 的贡献比天然源更重要.在墨西哥城春季进行的 MCMA-2003 观测中,天然源 VOCs(萜烯 + 异戊二烯)对 SOA 生成的贡献仅占总 VOCs 贡献的 2%,而绝大部分的 SOA 来自于芳香烃的转化 (Dzepina *et al.*, 2009). 在北京地区夏季 SOA 的生成过程中,甲苯、二甲苯、萜烯、乙苯、正十一烷这 5 种贡献率最高的物种占总 VOCs 贡献的 69%. 从物种分类看,芳香烃的贡献达到 76%,天然源烯烃的贡献占 16%,羰基化合物贡献不足 1% (吕子峰等, 2009).

从过去文献报道的结果来看,SOA 的主要前体物通常包括异戊二烯、萜烯、芳香烃等,但在不同地区,这些前体物的相对贡献会有很大差别.因此控制 SOA 时需要从各地实际情况出发,寻找出最重要的前体物加以控制.此外,吕子峰等 (2009) 比较了北京地区 SOA 和 O_3 两种重要的二次污染物的来源,结果发现 SOA 前体物的 O_3 生成潜势仅占总 O_3 生成潜势的 34.0%,这说明 SOA 和 O_3 的前体物有较大差别,如果仅施行过去控制 O_3 前体物的措施,将无法有效的控制大气中 SOA 的生成.

5 现在的估算存在的问题及今后的发展 (Deficiencies and future research directions)

5.1 估算结果的验证

现在用参数化方法估算的 SOA 浓度一般都低于观测中获得的值.造成低估的原因既可能是非 VOCs 前体物,如 S/IVOC 的贡献未被考虑 (Robinson *et al.*, 2007),也可能是 VOCs 前体物的贡献被低估.仅从总量的简单比较我们无法获知低估的原因,所以今后的研究需要采用更多的方法验证 SOA 估算结果,比如根据颗粒物中的特征示踪物定量某种 VOC 的贡献 (Kleindienst *et al.*, 2007);通过 ^{14}C 方法鉴定 SOA 的来源并与估算结果比较 (Weber *et al.*, 2007);计算 VOCs 或者反应中间产物的源汇平衡寻找可能被忽略的 SOA 前体物 (Volkamer *et al.*, 2007) 等.只有对估算结果进行了充分的验证,才能使基于估算的其他研究有意义.

5.2 烟雾箱模拟实验中存在的问题

SOA 产率计算使用的参数来自于对烟雾箱实验实测产率的拟合,但烟雾箱实验在模拟 SOA 生成时存在一些不足.一方面,现在的烟雾箱实验大多是针对单一或者少数几种前体物模拟的,当很多前体物同时存在时,互相间的反应是否会影响 SOA 产率需要进一步验证.另一方面,大气中一些非固定条件如温度、湿度、颗粒物酸度等,都会影响到 SOA 的生成 (von Hessberg *et al.*, 2009; Offenberg *et al.*, 2009),通过烟雾箱实验在单一条件下获得的产率,可能无法准确描述实际大气反应的结果.今后的研究需要测试这些条件对产率的影响,寻找主要的影响因素并在 SOA 估算中加以校正.此外,烟雾箱实验的持续时间一般为几个小时至几十个小时,而在更为漫长的大气化学反应过程中,会发生一些难以在烟雾箱中观察到的反应.一些高挥发性长寿命的有机物,可能会缓慢反应,生成低挥发性产物,最终转化为 SOA (Heald *et al.*, 2005);通过各种反应生成的半挥发性有机物,也可能进一步老化,生成更低挥发性的产物,使 SOA 产量提高 (Lane *et al.*, 2008b). 这些过程需要在今后的实验中设法验证并评估其在 SOA 生成中所起到的作用.

5.3 可能存在的其他反应机理

现在针对 VOCs 转化生成 SOA 的参数化估算主要是基于气/粒分配理论.但最近的研究表明这不是唯一的 SOA 生成途径,发生在云、雾或者气溶胶液相中的液相反应可能对 SOA 生成有重要作用

(Ervens *et al.*, 2011). 按照气/粒分配理论, SOA 产率主要随大气中颗粒有机物的浓度而变化, 但液相反应的产率却由大气中的含水量决定. 有的烟雾箱实验在中等或高湿度条件下反应, 使用气/粒分配理论的公式拟合这些实验的产率就会造成偏差. 现在大部分 SOA 估算研究未充分考虑液相反应的贡献, 今后需要区分这些不同的 SOA 生成过程, 并采用合适的方法估算 VOCs 通过各个过程生成 SOA 的量, 使前体物的贡献能够被全面正确的评估.

6 总结 (Summary)

SOA 的来源和生成过程非常复杂, 虽然近十年来国际上开展了很多烟雾箱模拟研究及环境大气中 SOA 生成的估算研究, 但人们对于 SOA 生成的认识仍有很多不足, 目前还难以通过详细的化学转化过程准确量化 SOA 的生成. 本文综述了 VOCs 生成 SOA 的参数化估算方法, 这种方法不需要考虑具体的反应机理, 可以方便的估算出各种 VOCs 的 SOA 产率, 从而识别不同地区大气 VOCs 中对 SOA 生成有主要贡献的 VOCs 物种. 根据国内外文献的研究结果, 异戊二烯、萜烯、芳香烃是主要的 SOA 前体物, 但这些前体物对 SOA 贡献的相对重要性在不同地区有很大差别. 目前基于参数化方法估算的 SOA 往往明显低于实测值, 本文指出今后的研究需采用更多方法验证 SOA 估算的结果. 此外, 现在的估算方法中也存在一些缺陷, 是未来研究中需要重点解决的科学问题. 我国现在在 SOA 领域的研究相对较少, 而 SOA 生成对未来大气 PM_{2.5} 的浓度演变具有重大影响, 因此需要结合中国的大气环境特征, 探寻影响 SOA 生成的主要因素, 为细粒子污染的控制提供科学依据.

责任作者简介: 邵敏 (1966—), 北京大学环境科学与工程学院教授, 主要研究领域是挥发性有机物的来源和大气氧化性.

参考文献 (References):

- Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. 2009. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 4987-5005
- Chan C Y, Xu X D, Li Y S, *et al.* 2005. Characteristics of vertical profiles and sources of PM_{2.5}, PM₁₀ and carbonaceous species in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 39(28): 5113-5124
- Corrigan A L, Hanley S W, De Haan D O. 2008. Uptake of glyoxal by organic and inorganic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(12): 4428-4433
- Davidson C I, Phalen R F, Solomon P A. 2005. Airborne particulate matter and human health: A review [J]. *Aerosol Science and Technology*, 39(8): 737-749
- de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, *et al.* 2005. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England air quality study in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D16): D16305
- de Gouw J A, Brock C A, Atlas E L, *et al.* 2008. Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113(D8): D08301
- Dechappanya W, Russell M, Allen D T. 2004. Estimates of anthropogenic secondary organic aerosol formation in Houston, Texas [J]. *Aerosol Science and Technology*, 38: 156-166
- Donahue N M, Robinson A L, Stanier C O, *et al.* 2006. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(8): 2635-2643
- Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* 2006. Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001—2002 [J]. *Science of The Total Environment*, 355: 264-275
- Dzepina K, Volkamer R M, Madronich S, *et al.* 2009. Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(15): 5681-5709
- Ervens B, Turpin B J, Weber R J. 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21): 11069-11102
- Farina S C, Adams P J, Pandis S N. 2010. Modeling global secondary organic aerosol formation and processing with the volatility basis set: Implications for anthropogenic secondary organic aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115: D09202
- Feng Y, Chen Y, Guo H, *et al.* 2009. Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 92(4): 434-442
- Galloway, M M, Loza, C L, Chhabra, P S, *et al.* 2011. Analysis of photochemical and dark glyoxal uptake: Implications for SOA formation [J]. *Geophysical Research Letters*, 38(17): L17811
- Grieshop A P, Logue J M, Donahue N M, *et al.* 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires I: measurement and simulation of organic aerosol evolution [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4): 1263-1277
- Grosjean D. 1992. In situ organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(6): 953-963
- Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 5155-5236
- He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* 2001. The characteristics of PM_{2.5} in

- Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 35(29): 4959-4970
- Heald C L, Jacob D J, Park R J, *et al.* 2005. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models [J]. *Geophysical Research Letters*, 32(18): L18809
- Hu W W, Hu M, Deng Z Q, *et al.* 2012. The characteristics and origins of carbonaceous aerosol at a rural site of PRD in summer of 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(4): 1811-1822
- Johnson D, Utembe S R, Jenkin M E, *et al.* 2006. Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2): 403-418
- Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4): 1053-1123
- Kleindienst T E, Jaoui M, Lewandowski M, *et al.* 2007. Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location [J]. *Atmospheric Environment*, 41(37): 8288-8300
- Koo B, Ansari A S, Pandis S N. 2003. Integrated approaches to modeling the organic and inorganic atmospheric aerosol components [J]. *Atmospheric Environment*, 37(34): 4757-4768
- Kroll J H, Seinfeld J H. 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 42(16): 3593-3624
- Lane T E, Donahue N M, Pandis S N. 2008a. Effect of NO_x on secondary organic aerosol concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(16): 6022-6027
- Lane T E, Donahue N M, Pandis S N. 2008b. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model [J]. *Atmospheric Environment*, 42(32): 7439-7451
- Li X, Guo X, Liu X, *et al.* 2009. Distribution and sources of solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} during 2007 Chinese Spring Festival in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 21(2): 142-149
- Li Z, Schwiier A N, Sareen N, *et al.* 2011. Reactive processing of formaldehyde and acetaldehyde in aqueous aerosol mimics: surface tension depression and secondary organic products [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(22): 11617-11629
- Lin P, Hu M, Deng Z, *et al.* 2009. Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM_{2.5} in Beijing and the estimation of secondary organic carbon [J]. *Journal of Geophysical Research*, 114(D2): D00G11
- 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 2009. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. *环境科学*, 30(4): 969-975
- Ng N L, Seinfeld J H, Kroll J H, *et al.* 2007. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(14): 3909-3922
- Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, *et al.* 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields [J]. *Environmental Science & Technology*, 30(8): 2580-2585
- Offenberg J H, Lewandowski M, Edney E O, *et al.* 2009. Influence of aerosol acidity on the formation of secondary organic aerosol from biogenic precursor hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(20): 7742-7747
- Pankow J F, 1994a. An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 28(2): 185-188
- Pankow J F, 1994b. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 28(2): 189-193
- Presto A A, Huff Hartz K E, Donahue N M, 2005. Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. effect of NO_x concentration [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(18): 7046-7054
- Presto A A, Donahue N M, 2006. Investigation of α -pinene + ozone secondary organic aerosol formation at low total aerosol mass [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(11): 3536-3543
- Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, *et al.* 2007. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging [J]. *Science*, 315(5816): 1259-1262
- Seinfeld J H, Pankow J F. 2003. Organic atmospheric particulate material [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54: 121-140
- Shilling J E, Chen Q, King S M, *et al.* 2008. Particle mass yield in secondary organic aerosol formed by the dark ozonolysis of alpha-pinene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(7): 2073-2088
- Sjostedt S J, Slowik J G, Brook J R, *et al.* 2011. Diurnally resolved particulate and VOC measurements at a rural site; indication of significant biogenic secondary organic aerosol formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(12): 5745-5760
- Sun Y, Zhuang G, Wang Y, *et al.* 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 38(35): 5991-6004
- Takekawa H, Minoura H, Yamazaki S. 2003. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 37(24): 3413-3424
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 29(23): 3527-3544
- Volkamer R, Jimenez J L, San Martini F, *et al.* 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(17): L17811
- Volkamer R, San Martini F, Molina L T, *et al.* 2007. A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 34(19): L19807
- Volkamer R, Ziemann P J, Molina M J. 2009. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6): 1907-1928
- von Hessberg C, von Hessberg P, Poschl U, *et al.* 2009. Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of beta-pinene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 3583-3599

- Wang Q, Shao M, Zhang Y, *et al.* 2009. Source apportionment of fine organic aerosols in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(11): 8573-8585
- Weber R J, Sullivan A P, Peltier R E, *et al.* 2007. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D13): D13302
- Weitkamp E A, Sage A M, Pierce J R, *et al.* 2007. Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(20): 6969-6975
- 谢绍东, 田晓雪. 2010. 挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制[J]. *化学进展*, 22(4): 727-733
- Yang F, Tan J, Zhao Q, *et al.* 2011. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(11): 5207-5219
- Yu Y, Schleicher N, Norra S, *et al.* 2011. Dynamics and origin of PM_{2.5} during a three-year sampling period in Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(2): 334-346
- Zhang Q, Alfarra M R, Worsnop D R, *et al.* 2005. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(13): 4938-4952
- Zhang W, Zhuang G, Guo J, *et al.* 2010. Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 95(2/3): 197-209
- Zhao X, Zhang X, Xu X, *et al.* 2009. Seasonal and diurnal variations of ambient PM_{2.5} concentration in urban and rural environments in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 43(18): 2893-2900
- Zheng M, Salmon L G, Schauer J J, *et al.* 2005. Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 39(22): 3967-3976