

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018030103

周闪闪, 李彪, 韦娜娜, 等. 低挥发性有机物大气氧化反应与二次有机气溶胶形成机制研究现状[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 243-253.

ZHOU Shanshan, LI Biao, WEI Nana, et al. Atmospheric oxidation of low volatility organic compounds and the formation mechanism of corresponding secondary organic aerosol [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(2): 243-253.

## 低挥发性有机物大气氧化反应与 二次有机气溶胶形成机制研究现状\*

周闪闪<sup>1,2</sup> 李彪<sup>1,2</sup> 韦娜娜<sup>1,2</sup> 胡长进<sup>1\*\*</sup> 王振亚<sup>1</sup> 张为俊<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 大气物理化学实验室, 合肥, 230031;

2. 中国科学技术大学研究生院, 合肥, 230026; 3. 中国科学技术大学, 环境科学与光电技术学院, 合肥, 230026)

**摘要** 二次有机气溶胶(SOA)是大气颗粒物的重要组成部分,准确评估其在大气环境中的产生,是全面认识气溶胶的环境、气候与健康效应的关键所在.随着研究的进展,人们发现曾经被忽略的低挥发性有机物(LVOCs)的大气氧化反应,可能是二次有机气溶胶的重要来源,因此逐渐引起人们的广泛关注.基于国内外近年来相关研究的进展,本文对低挥发性有机物的大气氧化反应及SOA的形成研究现状进行了总结.从LVOCs在大气中的基本氧化机制出发,较为详尽地展示了迄今为止关于LVOCs的实验室定性与定量研究、场地观测研究以及理论模式研究.鉴于LVOCs研究面临的困难,如LVOCs的难以探测性、其在大气中反应的复杂性和环境的多变性,以及理论模拟中多参数化等,本文提出了未来深入研究面临的挑战和可能的研究方向,有望为将来相关研究工作的开展提供借鉴,同时也将为国内二次有机气溶胶污染的防控减排提供科学参考.

**关键词** 低挥发性有机物, 二次有机气溶胶, 氧化机制, 实验室模拟研究, 外场观测, 模式研究.

## Atmospheric oxidation of low volatility organic compounds and the formation mechanism of corresponding secondary organic aerosol

ZHOU Shanshan<sup>1,2</sup> LI Biao<sup>1,2</sup> WEI Nana<sup>1,2</sup> HU Changjin<sup>1\*\*</sup>  
WANG Zhenya<sup>1</sup> ZHANG Weijun<sup>1,3</sup>

(1. Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031, China; 2. Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China;

3. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

**Abstract:** Secondary organic aerosols (SOA) contribute significantly to fine aerosol particles in atmosphere. Therefore, accurate evaluation of their sources and formation is pivotal to fully understand their impacts on the environment, climate and human health. With the progress of the research, it has been found that the oxidation of primary low-volatility organic compounds (LVOCs), which was assumed originally to non-reactive, is an important contributor to the formation of SOA and is turning into a research focus. In this review, we outline the latest development on the oxidation of LVOCs and the corresponding formation of SOA, which consists of (1) the main oxidation mechanism, (2) the latest experimental processes, (3) the typical field

2018年3月1日收稿(Received: March 1, 2018).

\* 国家自然科学基金(41575126, U1532143)和国家重点研发计划(2017YFC0209506, 2017YFC0209401)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41575126, U1532143) and the National Key Research and Development Program of China (2017YFC0209506, 2017YFC0209401).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0551-65591560, E-mail: hucj@ aiofm.ac.cn

**Corresponding author**, Tel: 0551-65591560, E-mail: hucj@ aiofm.ac.cn

measurements, and (4) the model studies. Due to the difficulties of their gas chromatograph detection, complexity of reactions, variability of atmosphere environment, uncertainty of modelling and so on, the major challenges ahead in laboratory, field and modeling studies of LVOCs oxidation are discussed. The discussion is believed to be helpful for future research directions, as well as for control strategy of pollution in China.

**Keywords:** low-volatility organic compounds, secondary organic aerosol, oxidation mechanism, simulating experiments, field observation, modeling.

大气气溶胶作为大气重要的颗粒污染物,不仅影响着全球或区域气候变化、大气能见度和人类健康<sup>[1-2]</sup>,它还是区域性灰霾日益加剧的重要诱因之一<sup>[3]</sup>.而在总大气气溶胶中,有机气溶胶(organic aerosol, OA)又占有着重要的地位(20%—90%)<sup>[4,6]</sup>.因此准确评估大气中有机气溶胶,是全面认识气溶胶的气候、环境与健康效应的关键所在.

根据来源不同,有机气溶胶又分为两类.一是由机动车尾气和生物质燃烧等直接排放到大气中的气溶胶粒子,称为初级有机气溶胶(primary organic aerosol, POA)<sup>[7]</sup>.在传统的大气模型中,POA一直被认为是具有高化学惰性的非挥发性体系.二是由大气中的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)经大气氧化反应形成的有机气溶胶,称为二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)<sup>[8]</sup>.大量研究表明,在全球范围内 SOA 是 OA 的主要来源(高达 80%)<sup>[6, 8-11]</sup>.

然而,近年来针对柴油发动机尾气以及生物质燃烧排放物的相关研究表明,传统 VOCs(如苯系物等)氧化形成的 SOA 的产量仅占 SOA 总量的一小部分<sup>[12-14]</sup>,而基于实验室数据参数化基础之上的“自下而上”的模型研究结果与实际观测结果也存在偏差,如观察到的城市大气中的 OA 总量远大于模型研究基于传统 VOCs 所能产生的 SOA 总量<sup>[15-17]</sup>.因此,重新全面地考虑 SOA 的产生源,探索它的形成机理和演化机制是准确评估大气有机气溶胶面临的挑战.

研究发现在实际大气中,除了人们熟知的饱和浓度大于  $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  的挥发性有机物,还含有大量饱和浓度小于  $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  的有机物,它们统称为低挥发性有机物(low-volatility organic compounds, LVOCs).其中饱和浓度在  $10^4$ — $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间的通常称为中等挥发性有机物(intermediate volatility organic compounds, IVOCs),主要包括小分子多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和中等长度的链烃等,它们在大气中主要以气相形式存在.饱和浓度在  $0.1$ — $10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间的通常称为半挥发性有机物(semivolatile organic compounds, SVOCs),主要包括大分子多环芳烃和长链烷烃等,根据环境条件的不同它们既能以气相形式存在,也可以以颗粒相存在,传统意义上的初级有机气溶胶(POA)也属于半挥发性有机物<sup>[18]</sup>.

VOCs 的大气氧化反应一直是科学家们研究的对象,相对而言, LVOCs 在大气中的氧化反应及演化过程在过去很长一段时间较少受到人们的关注. Robinson 等的研究首次证实了大气中的 LVOCs 是一个动态体系<sup>[12, 19]</sup>.他们发现 POA 经排放稀释到大气后,也存在蒸发过程;进一步研究表明,这些来源于 POA 的蒸发组分,在大气中的光氧化反应也会导致 SOA 的产生,并且其对 SOA 的贡献远大于直接排放到大气中的传统 VOCs 对 SOA 的贡献.这些研究发现与原有的关于大气 OA 的认知存在很大的差异.为此, Robinson 等<sup>[12]</sup>提出在新的 OA 评估体系中必须考虑:1) POA 在大气中的气粒配分;2) LVOCs 的大气氧化反应对 SOA 的贡献.紧接着 Huffman 等的相关外场研究也进一步证实 Robinson 等的观点<sup>[20-21]</sup>.由此, LVOCs 的大气氧化反应日益受到科学家们的关注,大量的实验室研究、外场研究以及理论模式研究陆续开展<sup>[22-27]</sup>.虽然现有的研究还远不足以准确评估大气中 OA,然而 LVOCs 是大气中 OA 的重要来源已经得到证实.

由于认识到 SOA 对环境、气候和人类健康的重要影响效应,国内的众多研究团队对 SOA 的形成机制和时空分布也开展了大量的研究,然而这些研究大都基于 VOCs 氧化反应形成的 SOA,而对源于 LVOCs 的 SOA 形成机制的研究则相对较少<sup>[28-34]</sup>.然而随着中国经济的快速发展,近年来机动车辆的数量迅猛增加,机动车排放成为部分大中城市大气污染的主要来源,区域性灰霾也日益严重<sup>[35]</sup>.外场观测证实了在中国城市大气中除了传统的 VOCs,还含有大量的来源于机动车排放、煤或生物质燃烧以及焦

油厂等排放的多环芳烃等 LVOCs<sup>[36]</sup>,而近期的外场研究也表明 20%的 SOA 可能来源于这些 LVOCs 的大气氧化反应<sup>[37]</sup>.这些 LVOCs 在大气中的氧化对中国城市大气有机气溶胶有什么贡献,它们的形成过程与机制以及相应的环境与气候健康效应是什么,需进一步开展研究.

本文系统地介绍了国内外关于低挥发性有机物大气氧化反应形成 SOA 的主要进展及面临的挑战,为国内相关领域的研究活动的开展以及二次有机气溶胶污染的防控减排提供借鉴.

## 1 低挥发性有机物的氧化机制

LVOCs 在大气中的氧化反应类似于 VOCs 在大气中的氧化反应.虽然它们的详细反应机制十分复杂,但是这些反应的启动主要由大气中  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3$  和  $\text{Cl}$  等几类氧化剂来完成<sup>[38]</sup>.

然而在全球尺度上,一般认为 LVOCs 与  $\cdot\text{OH}$  自由基的反应占主导地位.从反应速率常数看, LVOCs 与  $\cdot\text{OH}$  自由基的反应速率常数 ( $K_{\cdot\text{OH}} \sim 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 比其与  $\text{O}_3$  反应或  $\text{NO}_3$  的反应速率常数 ( $K_{\text{O}_3} \sim 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $K_{\text{NO}_3} \sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 一般要高数个量级<sup>[38-40]</sup>. 而虽然它们与  $\text{Cl}$  原子的反应速率常数  $K_{\text{Cl}}$  与  $K_{\cdot\text{OH}}$  相当,但从全球水平看  $\text{Cl}$  原子在大气中的浓度远低于  $\cdot\text{OH}$  自由基的浓度,因此与  $\text{Cl}$  原子的反应对全球 LVOCs 的消耗也几乎可以忽略<sup>[41]</sup>. 而从反应的起始步骤来看,根据 LVOCs 的分子构型的不同,  $\cdot\text{OH}$  与 LVOCs 的反应既可以是夺氢反应,也可以是加成反应;然而  $\text{O}_3$  或  $\text{NO}_3$  则只能与含有不饱和键(如  $\text{C}=\text{C}$ ) 的 LVOCs 发生加成反应<sup>[38,42]</sup>. 在北美诺基山脉地区开展的大规模场地研究也证实了上述观点,他们的研究发现源于 SVOCs 或 IVOCs 的 SOA 是源于 VOCs 的 3.4 倍<sup>[43]</sup>, 并且源于  $\cdot\text{OH}$  反应产生的 SOA 大约是  $\text{O}_3$  或  $\text{NO}_3$  反应产生的 SOA 的 4 倍<sup>[42-43]</sup>.

LVOCs 在大气中的几乎所有的氧化过程首先都会形成过氧自由基 ( $\text{RO}_2$ )<sup>[40,44-48]</sup>. 以多环芳烃 PAHs 的  $\cdot\text{OH}$  自由基氧化为例, PAH 分子经过  $\cdot\text{OH}$  的夺氢或者加成反应形成烷基自由基 ( $\text{R}'$ ):



随后在氧气的作用下,  $\text{R}'$  迅速形成  $\text{RO}_2$ :

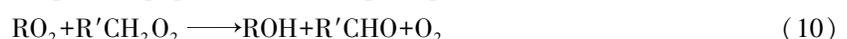


过氧自由基  $\text{RO}_2$  的后续反应与  $\text{NO}_x$  的浓度密切相关. 通常认为存在以下重要竞争通道<sup>[44]</sup>:



在低  $\text{NO}_x$  的情况下,  $\text{RO}_2$  自由基和  $\text{HO}_2$  自由基反应(式 5) 占主导, 产生过氧有机化合物或有机酸等低挥发性化合物, 有利于 SOA 的产生. 而在  $\text{NO}$  存在的条件下,  $\text{RO}_2$  自由基与  $\text{NO}$  反应会生成烷氧自由基 ( $\text{RO}$ ) 或有机硝酸盐 ( $\text{RONO}_2$ ). 虽然  $\text{RONO}_2$  挥发性较低, 但在与  $\text{NO}$  反应中, 式(7) 反应通道分支比只占 25%<sup>[49]</sup>, 而式(6) 反应通道分支比为 75%, 因此一般认为高  $\text{NO}$  条件不利于 SOA 的产生<sup>[15,44,48]</sup>.  $\text{RO}_2$  自由基与  $\text{NO}_2$  反应会生成过氧有机硝酸盐 ( $\text{ROONO}_2$ ),  $\text{ROONO}_2$  本身的挥发性较低, 可能是 SOA 的重要组成部分, 但同时  $\text{ROONO}_2$  的大气寿命却较相对较短, 因此根据  $\text{R}$  的结构不同对 SOA 有不同的贡献<sup>[50]</sup>.

在没有  $\text{NO}_x$  存在条件下,  $\text{RO}_2$  还会发生自反应和交叉反应<sup>[44]</sup>:



其中, 式(9) 反应通道类似于式 6 反应通道; 式 10 反应通道会产生含羰基 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 化合物, 因此也可能有助于气溶胶产生; 式(11) 反应产生的有机过氧化物  $\text{ROOR}$  具有极低的挥发性<sup>[51]</sup>, 但关于该反应通道的研究还相对匮乏. 需要指出的是, 由于实际大气中的  $\text{RO}_2$  浓度相对较低, 这些自反应和交叉反应在全球范围内对 SOA 形成的重要性还有待进一步评估.

总之,从 RO<sub>2</sub>的产生到 SOA 的形成通常会经过多步的氧化反应.一般而言,增加官能团的反应常常会降低前体物的挥发性,有利于 SOA 的产生,而碎片化反应途径(如碳-碳键的断裂等)常常会产生挥发性较高的产物,不利于 SOA 的产生.

## 2 低挥发性有机物大气氧化反应实验室模拟研究

在过去的近三十年间,人们利用实验室模拟反应器(如烟雾箱或流动反应池等),对 LVOCs 的大气氧化反应开展了系列实验室研究.

在定性方面,主要是利用各种不同的质谱技术对反应关键气相产物和粒子相产物(SOA 颗粒)进行探测与化学组分分析,借以探究相关 LVOCs 的大气氧化反应机制.如 Wang 等<sup>[52]</sup>不仅利用大气压化学电离质谱(atmospheric pressure ionization mass spectrometry, API-MS)对·OH启动萘、1-甲基萘和2-甲基萘等氧化反应产生的气相产物进行了原位分析,还利用固相微萃取结合气相色谱-质谱(GC-MS)进行了离线分析.研究发现,开环二羧基化合物是主要反应产物,而邻苯二甲酸酐等产物为二次反应产物<sup>[52]</sup>.Chen 等利用高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, HR-ToF-AMS)对萘、1-甲基萘和2-甲基萘在不同 NO<sub>x</sub> 条件下形成的 SOA 进行了化学组成分析,研究表明源于重要产物邻苯二甲酸的一种碎片离子( $m/z = 104, C_7H_4O^+$ )可以作为含两个苯环的 PAHs 氧化形成 SOA 的 HR-ToF-AMS 分析时的标记物(marker),同时也证明了这类氧化反应经历了多步氧化反应(如开环和双环过氧自由基反应通道)最终形成多羧酸和氢过氧化物<sup>[48]</sup>.Kautzman 等利用多种质谱方法分别对萘光氧化的气相产物与粒子相产物进行了分析,研究发现在高 NO<sub>x</sub> 条件下主要气相产物为开环结构,而在低 NO<sub>x</sub> 条件下,环保留产物为主要产物,同时发现有机酸和过氧化物为 SOA 的重要组成部分<sup>[53]</sup>.Riva 等对萘等多环芳烃的·OH、Cl 和 O<sub>3</sub>氧化反应开展了系列深入研究,他们利用质子转移-飞行时间质谱对气相产物进行了分析,同时利用气溶胶飞行时间质谱对气溶胶颗粒的化学组分进行了在线分析<sup>[27,54-55]</sup>.他们的研究发现对于含不饱和五环的前体物,加成反应占主导地位;而对不含饱和五环的前体物,脱氢反应和加成反应相互竞争.

定量研究工作主要有两个方面,一部分工作主要聚焦于气相反应动力学研究,如相关反应的反应速率常数、主要反应通道等.自上世纪 80 年代起,针对不同氧化剂引发的典型 LVOCs 大气氧化反应,不同的研究团队开展了系列动力学研究<sup>[39-41,56-60]</sup>.这些研究结果证实了 PAHs 与·OH 自由基的反应速率常数大约为  $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 比其与 O<sub>3</sub> 反应或 NO<sub>3</sub> 的反应速率常数高数个量级(表 1).从侧面证实了在实际大气中这些 LVOCs 与·OH 自由基的反应占主导地位.

表 1 大气中典型低挥发有机物与相关自由基反应的速率常数

Table 1 Reaction rate constants of LVOCs with different oxidants

化合物 Compound	与·OH反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH}}(\times 10^{11})/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	与 NO <sub>3</sub> 反应速率常数 $k_{\text{NO}_3}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	与 O <sub>3</sub> 反应速率常数 $k_{\text{O}_3}(\times 10^{19})/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	与 Cl 反应速率常数 $k_{\text{Cl}}(\times 10^{10})/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
萘 Naphthalene	2.39 <sup>[57]</sup> 2.17 <sup>[39]</sup>	3.65 <sup>[58]</sup> *	2.0 <sup>[39]</sup>	0.042 <sup>[41]</sup>
1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	4.09 <sup>[57]</sup> 5.30 <sup>[39]</sup>	7.15 <sup>[58]</sup> *	1.3 <sup>[39]</sup>	
2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	4.86 <sup>[57]</sup> 5.23 <sup>[39]</sup>	10.2 <sup>[58]</sup> *	4 <sup>[39]</sup>	
1-乙基萘 1-Ethyl-naphthalene	3.64 <sup>[57]</sup>	9.82 <sup>[58]</sup> *		
2-乙基萘 2-Ethyl-naphthalene	4.02 <sup>[57]</sup>	7.99 <sup>[58]</sup> *		
1,2-二甲基萘 1,2-Dimethylnaphthalene	5.96 <sup>[57]</sup>	64.0 <sup>[58]</sup> *		
1,3-二甲基萘 1,3-Dimethylnaphthalene	7.49 <sup>[57]</sup>	21.3 <sup>[58]</sup> *		
1,4-二甲基萘 1,4-Dimethylnaphthalene	5.79 <sup>[57]</sup>	13.0 <sup>[58]</sup> *		
1,5-二甲基萘 1,5-Dimethylnaphthalene	6.01 <sup>[57]</sup>	14.1 <sup>[58]</sup> *		
1,6-二甲基萘 1,6-Dimethylnaphthalene	6.34 <sup>[57]</sup>	16.5 <sup>[58]</sup> *		
1,7-二甲基萘 1,7-Dimethylnaphthalene	6.79 <sup>[57]</sup>	13.5 <sup>[58]</sup> *		

续表1

化合物 Compound	与·OH反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH}}(\times 10^{11})/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	与NO <sub>3</sub> 反应速率常数 $k_{\text{NO}_3}/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	与O <sub>3</sub> 反应速率常数 $k_{\text{O}_3}(\times 10^{19})/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	与Cl反应速率常数 $k_{\text{Cl}}(\times 10^{10})/(\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1,8-二甲基萘 1,8-Dimethylnaphthalene	6.27 <sup>[57]</sup>	212 <sup>[58]</sup> *		
2,3-二甲基萘 2,3-Dimethylnaphthalene	6.15 <sup>[57]</sup> 7.68 <sup>[39]</sup>	15.2 <sup>[58]</sup> *	4 <sup>[39]</sup>	
2,6-二甲基萘 2,6-Dimethylnaphthalene	6.65 <sup>[57]</sup>	21.2 <sup>[58]</sup> *		
2,7-二甲基萘 2,7-Dimethylnaphthalene	6.87 <sup>[57]</sup>	21.0 <sup>[58]</sup> *		
萘烷烃 Acenaphthene	10.3 ± 1.3 <sup>[39]</sup> 9.89 ± 0.51 <sup>[59]</sup> 8.0 ± 0.4 <sup>[56]</sup>	(4.6 ± 2.6) × 10 <sup>13</sup> <sup>[39]</sup> (4.16 ± 0.70) × 10 <sup>13</sup> <sup>[59]</sup> **	<5.0 <sup>[39]</sup> 1.79 ± 0.10 <sup>[59]</sup>	3.01 <sup>[41]</sup>
萘烯烃 Acenaphthylene	10.9 ± 0.7 <sup>[60]</sup> 11.0 ± 1.1 <sup>[39]</sup>	(4.42 ± 0.32) × 10 <sup>-12</sup> <sup>[60]</sup> (5.4 ± 0.8) × 10 <sup>-12</sup> <sup>[39]</sup>	(3.99 ± 0.15) × 10 <sup>3</sup> <sup>[60]</sup> 5500 <sup>[39]</sup>	4.69 <sup>[41]</sup>

注: \* 这里的速率常数  $k_{\text{NO}_3}$  为表观速率常数  $k_{\text{obs}}$ , 因此它是 NO<sub>2</sub> 浓度的函数, 单位为  $\text{cm}^6\cdot\text{molecule}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  而不是  $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

\*\* 这里的速率常数依赖于 NO<sub>2</sub> 的浓度, 完整的表达式为  $k_{\text{NO}_3} = (4.16 \pm 0.70) \times 10^{-13} + (3.45 \pm 1.73) \times 10^{-27} [\text{NO}_2]$ .

Note: \* Where  $k_{\text{NO}_3}$  is the observed rate constant  $k_{\text{obs}}$ , therefore it is a function of the concentration of NO<sub>2</sub> with the unit of  $\text{cm}^6\cdot\text{molecule}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  instead of  $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

\*\* Where rate coefficient is dependent on the concentration of NO<sub>2</sub> and the full expression in this work is  $k_{\text{NO}_3} = (4.16 \pm 0.70) \times 10^{-13} + (3.45 \pm 1.73) \times 10^{-27} [\text{NO}_2]$ .

定量研究的另一部分工作主要关注在不同的环境下, 相关 LVOCs 的大气氧化反应形成 SOA 的量子产率<sup>[25,27,48,61-64]</sup>. SOA 的产率体现了直接排放到大气中的具有反应活性的前体物 (VOCs 或 LVOCs) 经大气氧化反应转化生成大气气溶胶的能力, 根据经典配分原理<sup>[65-67]</sup>:

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta \text{ROG}} = M_0 \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i K_{p,i}}{1 + K_{p,i} M_0} \quad (12)$$

其中,  $Y$  (yield) 为气溶胶产率,  $\Delta \text{ROG}$  为反应活性前体物 (reactive organic gas, ROG, 即 VOCs 或 LVOCs 等) 的反应消耗量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\Delta M_0$  为反应消耗质量浓度为  $\Delta \text{ROG}$  的前体物所产生的二次有机气溶胶的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $K_{p,i}$  表示相应组分  $i$  在气-粒相之间的配分系数,  $\alpha_i$  为组分  $i$  的化学当量系数.

虽然由于具体的反应条件不同以及实验室模拟反应器 (如烟雾箱) 存在差异, 不同的实验室研究获得的相关 SOA 量子产率之间存在差别, 但是基本规律还是一致的. 如表 2 所示, 在分子结构基本类似的情况下 (如直链烷烃), SOA 的产率随前体物的碳原子个数的增加而增加. 此外, 对于·OH 启动的氧化反应, 一般而言 SOA 的产率随着 NO<sub>x</sub> 浓度的升高而降低, 和反应产物的定性研究结果表现出较好的一致性.

表 2 低挥发性有机物大气氧化反应形成二次有机气溶胶的产率

Table 2 Yields of secondary organic aerosol formation from oxidation of typical LVOCs

化合物 Compound	反应条件 Condition	气溶胶产率 SOA yield	化合物 Compound	反应条件 Condition	气溶胶产率 SOA yield
萘 Naphthalene	高 NO <sub>x</sub>	0.19—0.30 <sup>[25]</sup>	2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	高 NO <sub>x</sub>	0.26—0.45 <sup>[25]</sup>
		0.28 <sup>[61]</sup>			0.15 <sup>[61]</sup>
		0.08—0.16 <sup>[62]</sup>			0.04—0.13 <sup>[62]</sup>
		0.03—0.60 <sup>[48]</sup>			0.34—0.55 <sup>[48]</sup>
		0.73 <sup>[25]</sup>			0.58 <sup>[25]</sup>
	低 NO <sub>x</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.15 <sup>[48]</sup>		0.64 <sup>[61]</sup>	
		0.04—0.33 <sup>[48]</sup>		1.26 <sup>[48]</sup>	
		0.18—0.36 <sup>[61]</sup>		0.81—0.87 <sup>[48]</sup>	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0.81—0.87 <sup>[48]</sup>	
		0.58—0.96 <sup>[48]</sup>		0.06—0.49 <sup>[48]</sup>	
	低 NO <sub>x</sub>		低 NO <sub>x</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	低 NO <sub>x</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		高 NO <sub>x</sub>		

续表2

化合物 Compound	反应条件 Condition	气溶胶产率 SOA yield	化合物 Compound	反应条件 Condition	气溶胶产率 SOA yield
1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	高 NO <sub>x</sub>	0.19—0.39 <sup>[25]</sup>	正癸烷 n-Decane	高 NO <sub>x</sub>	0.015 <sup>[64]</sup>
		0.20 <sup>[61]</sup>	正十二烷 n-Dodecane	高 NO <sub>x</sub>	0.09 <sup>[64]</sup>
		0.03—0.22 <sup>[62]</sup>	7-甲基十三烷 7-Methyltridecane	高 NO <sub>x</sub>	0.08 <sup>[63]</sup>
	低 NO <sub>x</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.21—1.52 <sup>[48]</sup>	正十五烷 n-Pentadecane	高 NO <sub>x</sub>	0.35 <sup>[64]</sup>
	低 NO <sub>x</sub>	0.68 <sup>[25]</sup>	正十七烷 n-Heptadecane	高 NO <sub>x</sub>	0.44 <sup>[64]</sup>
		0.14—0.72 <sup>[48]</sup>	戊基环己烷 Pentylcyclohexane	高 NO <sub>x</sub>	0.05 <sup>[63]</sup>
环辛烷 Cyclooctane	高 NO <sub>x</sub>	0.11 <sup>[63]</sup>	2-甲基十一烷 2-Methylundecane	高 NO <sub>x</sub>	0.05 <sup>[63]</sup>
萘烷烃 Acenaphthene	高 NO <sub>x</sub>	0.46 <sup>[27]</sup>	环癸烷 Cyclodecane	高 NO <sub>x</sub>	0.25 <sup>[63]</sup>
	低 NO <sub>x</sub>	0.61 <sup>[27]</sup>			
萘烯烃 Acenaphthylene	高 NO <sub>x</sub>	0.55 <sup>[27]</sup>			
	低 NO <sub>x</sub>	0.68 <sup>[27]</sup>			

### 3 外场观测研究

外场观测一方面聚焦于 LVOCs 的源解析和排放清单<sup>[36,68-73]</sup>,另一方面聚焦于 LVOCs 在真实大气中氧化反应对 SOA 的贡献<sup>[12,15,17,42-43,74-76]</sup>.

Paciga 等对巴黎的夏季和冬季进行了为期两个月的空气质量监测<sup>[71]</sup>,研究发现,该城市的有机气溶胶可以分为烃类有机气溶胶(HOA)、生物质燃烧有机气溶胶(BBOA)、烹饪有机气溶胶(COA)、海洋有机气溶胶、氧化(OOA)有机气溶胶等.无论是夏季还是冬季,都有 35%—40%的 HOA 来源于 LVOCs;通常冬季的 OOA 包含 45%的 SVOCs,COA 比其它类别的 OA 含有更多的 SVOCs(60%);而 BBOA 也含有 50%的 SVOCs<sup>[71]</sup>.Louvaris 等 2013 年在冬季雅典市的观测结果也表明,无论是 HOA,还是 BBOA、COA、OOA,低挥发性有机组份都是其重要组成部分,例如他们发现该市的 60%—75%的 COA 都包含 LVOCs,其中 SVOCs 占 20%—30%而 IVOCs 占 10%<sup>[73]</sup>.而在中国近年来外场观测的结果也表明,源于机动车排放的 LVOCs(如 PAH 等)也是大气排放的重要成分,他们对 SOA 的贡献可能远超过先前的评估值<sup>[36-37,72]</sup>.

Robinson 等的研究首次确证了 POA 在大气中的光氧化反应是 SOA 的另一重要来源,例如他们的研究表明在美国东部, LVOCs 可能对人为源 SOA 的贡献高达 85%,而不是先前认为的 25%<sup>[12]</sup>.随后在北美诺基山脉地区开展的系列场地研究,也表明了生物源中的 SVOCs 或 IVOCs 也是的偏远地区 SOA 的重要来源,特别是 ·OH 启动的 SVOCs 或 IVOCs 大气氧化反应,其对该地区的 SOA 的贡献远大于 VOCs 的贡献<sup>[42-43,76]</sup>.同样,在加州开展的 CalNex(California research at the nexus of air quality and climate change) 场地观测研究也表明 IVOCs 或 SVOCs 对 SOA 的产生有一定的贡献<sup>[76-78]</sup>.

### 4 低挥发性有机物的相关模式研究

在大气研究领域,模型研究一直是连接实验研究和外场观测的纽带.随着研究的进展,来源于 SVOCs 和 IVOCs 氧化产生的有机气溶胶在大气总气溶胶评估中的重要性逐渐受到人们的关注,越来越多的模式研究把 SVOCs 和 IVOCs 的大气氧化反应及重要氧化产物纳入到不同尺度的模式中,探究源于 SVOCs 和 IVOCs 的有机气溶胶对大气气溶胶的贡献.如针对单一城市观测结果或实验室烟雾箱模拟实验而采用的盒式模型<sup>[13,79]</sup>;针对特定地区的大气气溶胶评估而采用的区域模型,如 PMCAMx(comprehensive air quality model with extensions for particulate matter)<sup>[18,80-81]</sup>和 CHIMER<sup>[82-83]</sup>等;而对于全球范围内源于 SVOCs 和 IVOCs 的有机气溶胶的评估则采用全球性化学传输模型,如 GEOS-Chem<sup>[46]</sup>等.

而无论是区域模型还是全球性模型,一般都以盒式模型为基础。

相对于传统的盒式模型,改进的盒式模型有两个显著的特点(如图 1 所示)<sup>[44,78]</sup>。其一就是在传统的盒式模型中,仅仅考虑直接排放的 VOCs 的氧化反应,而在改进的盒式模型中,直接排放的 SVOCs 和 IVOCs 的后续大气氧化反应也被纳入到模型中。特别是对于直接排放的一次半挥发性有机物(P-SVOCs<sup>g</sup>),它们不仅是一次有机气溶胶的来源(P-SVOCs<sup>p</sup>),同时它们和直接排放到大气中的 VOCs 和 IVOCs 一样,也会在大气中发生后续的氧化反应,生成具有更低挥发性的二次挥发性有机物(S-SVOCs<sup>g</sup>),成为二次有机气溶胶的另一重要来源。简而言之,就是在改进的盒式模型中用半挥发性 POA 代替传统的非挥发性 POA。与直接排放的 VOCs 的氧化产物类似,这些 SVOCs 和 IVOCs 的氧化产物也遵循气粒配分原理,常常采用挥发性基组理论(VBS)<sup>[18]</sup>来评估它们对总 OA 的贡献。新型盒式模型的第二个特点就是在这类模型中,当利用实验室模拟烟雾箱实验数据时,除了考虑 VOCs 和气溶胶颗粒的壁损失(wall loss),还必须考虑 SVOCs 和 IVOCs 本身在烟雾箱里的壁效应<sup>[84-85]</sup>。

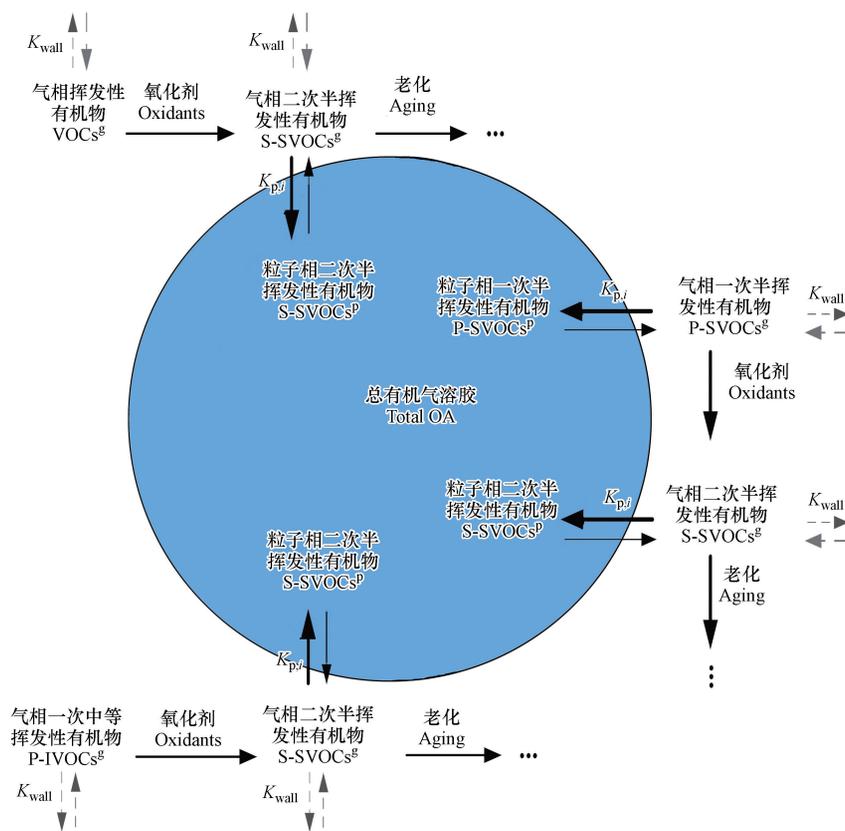


图 1 SOA 形成机制的改进型盒式模型<sup>[44,78]</sup>

( $K_{p,i}$  表示相应组分  $i$  在气-粒相之间的配分系数;  $K_{wall}$  表示相应组分  $i$  的壁效应系数<sup>[44,78]</sup>)

Fig.1 Schematic of the chemical pathways leading to the formation of SOA in new box model<sup>[44,78]</sup>

( $K_{p,i}$  and  $K_{wall}$  are the partitioning coefficient and wall loss coefficient respectively, of compound  $i$  <sup>[44,78]</sup>.)

在最近的研究中, Ma 等人利用自行构建的盒式模型深入研究了美国加州洛杉矶城市地区 SOA 的形成路径和前驱物来源<sup>[78]</sup>。在他们的研究中,充分引入和利用了前人的最新研究结果,并使之参数化,详细研究了 P-SVOCs 或 P-IVOCs 的排放、多步氧化过程、烟雾箱壁损失等参数对评估洛杉矶城市地区 SOA 的影响效应。如对于来源于车辆排放的 P-SVOCs 的挥发性分布,他们采用了 Worton 等在加州湾区 Caldecott 隧道的实测结果<sup>[86]</sup>; 对于来源于食物烹饪排放的 P-SVOCs 的挥发性分布,他们采用了 Robinson 等的参数化结果<sup>[12]</sup>; 对于 P-IVOCs 的挥发性分布,他们采用了 Zhao 等在加州帕萨迪纳的实测结果<sup>[87]</sup>并考虑了其在大气中的老化; 而对于源于 VOCs 的 SOA,他们分别两种处理方式,一种是采用了 Tsimpidi 等针对墨西哥城都市区的参数化结果<sup>[88]</sup>并考虑了其在大气中的老化,而另一种是考虑了 VOCs 产物的壁效应问题,但并没有考虑 VOCs 氧化产物的老化问题。虽然不同的模式研究相互之间存在差异,

但他们6种不同模式研究的结果都表明加州帕萨迪纳的SOA70%—83%来源于P-SVOCs和P-IVOCs的氧化反应<sup>[78]</sup>。

基于新型盒式模型的基础上,美国卡内基梅隆大学大气粒子研究中心的相关研究人员利用区域模型PMCAMx研究了美国东部的污染物浓度,他们的研究发现用半挥发性POA代替传统的非挥发性POA,会导致城市有机气溶胶占区域总有机气溶胶的比例增加<sup>[18, 81]</sup>,并且模式预测环境气溶胶中占主导地位的是氧化物种<sup>[81, 83]</sup>,这些模式研究的结果与外场实际观测结果表现出很好的一致性。

2010年,美国加州理工学院的Pye和Seinfeld利用全球化学传输模型GEOS-Chem,对全球源于低挥发性有机物的二次气溶胶进行了评估<sup>[46]</sup>。在他们的模型中,直接排放源包括生物质燃烧、生物燃料燃烧和人类活动。同样,在该模型中,传统被认为是非挥发性的POA被一系列SVOCs代替,既能直接参与气粒配分,又能在气相中被氧化;而IVOCs被认为完全存在于蒸汽相,只能在气相中通过大气氧化反应,生成挥发性更低的产物从而配分到气溶胶相。然而该模型对全球总有机气溶胶的评估大约为每年60—100 Tg,小于Goldstein和Galbally的自上而下的计算结果(每年140 Tg)<sup>[10]</sup>。并且利用该模型对美国有机气溶胶的评估也表明,该模型的评估结果小于实测值。而敏感性测试表明,如果显著提高SVOCs的排放量,或降低排放的SVOCs的挥发性,或提高相关SVOCs的气化生成焓都有利于减小模型的评估结果与实测值间的差异。

## 5 总结与展望

LVOCs是大气排放物的重要组成部分,无论是实验室研究、外场观测,还是理论模型研究都表明了LVOCs的大气氧化反应是大气有机气溶胶的不可忽视的重要来源之一。然而由于IVOCs和SVOCs本身的难以探测(如难以被GC-MS分离)性、其在大气中反应的复杂性和环境的多变性、以及理论模拟中多参数化等等,想要准确评估LVOCs大气氧化反应对大气有机气溶胶的贡献仍面临着众多挑战:

(1)实现分子水平上LVOCs的在线或离线探测,有望为准确评估LVOCs的排放清单及深入认识其大气氧化反应提供强有力的支撑。例如利用少碎片化的质谱技术,如化学电离质谱或同步辐射电离质谱技术,有望从分子水平上实现LVOCs的在线探测与确认。

(2)针对不同的区域环境开展不同氧化剂启动的氧化反应实验研究,对深入认识本地区的LVOCs的贡献更有针对性。例如,现有的研究大都聚焦于·OH自由基启动的氧化反应,然而对于中国现阶段城市呈现的是典型的复合污染特征(高浓度PM<sub>2.5</sub>和高浓度O<sub>3</sub>),因此O<sub>3</sub>启动LVOCs的氧化反应对大气气溶胶的贡献还有待评估。

(3)现有的模式研究与外场观测结果之间仍存在差异,出现一致的情况不具有普遍性。特别是对于LVOCs的,基于实验室烟雾箱模拟结果的箱式模型不仅要考虑“壁效应”,还需要考虑温度与湿度的影响效应。

## 参考文献(References)

- [1] STOCKER T F, QIN D, PLATTNER G, et al. IPCC(intergovernmental panel on climate change): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of working Group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [C]. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 2013.
- [2] POPE C A, DOCKERY D W. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect[J]. Air Repair, 2006, 56(10):709-742.
- [3] FANG M, CHAN C K, YAO X. Managing air quality in a rapidly developing nation: China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(1): 79-86.
- [4] HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521):218-222.
- [5] KANAKIDOU M, SEINFELD J H, PANDIS S N, et al. Organic aerosol and global climate modelling: A review[J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2004, 4(5):1053-1123.
- [6] ZHANG Q, JIMENEZ J L, CANAGARATNA M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes [J]. Geophysical Research Letters, 2007, 34(13): L13801, doi: 10.1029/2007GL029979.
- [7] SCHAUER J J, ROGGE W F, HILDEMAN L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(22): 241-259.
- [8] HALLQUIST M, WENGER J C, BALTENSBERGER U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current

- and emerging issues[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(1):5155-5236.
- [9] DOCHERTY K S, STONE E A, ULBRICH I M, et al. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in southern California during the 2005 study of organic aerosols in riverside (SOAR-1)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(20):7655-7662.
- [10] GOLDSTEIN A H, GALBALLY I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1514-1521.
- [11] MURPHY D M, CZICZO D J, FROYD K D, et al. Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006, 111: D23S23, doi:10.1029/2006JD007340.
- [12] ROBINSON A L, DONAHUE N M, SHRIVASTAVA M K, et al. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging[J]. *Science*, 2007, 315(5816): 1259-1262.
- [13] GRIESHOP A P, DONAHUE N M, ROBINSON A L. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: Analysis of aerosol mass spectrometer data[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2009, 9: 2227-2240.
- [14] GRIESHOP A P, LOGUE J M, DONAHUE N M, et al. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: Measurement and simulation of organic aerosol evolution[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9: 1263-1277.
- [15] DE GOUW J A, MIDDLEBROOK A M, WARNEKE C, et al. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2005, 110 ( D16 ): D16305, doi: 10.1029/2004JD005623.
- [16] HEALD C L, JACOB D J, PARK R J, et al. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(18):109-127.
- [17] VOLKAMER R, JIMENEZ J L, MARTINI F S, et al. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(17):254-269.
- [18] DONAHUE N M, ROBINSON A L, STANIER C O, et al. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8):2635-2643.
- [19] LIPSKY E M, ROBINSON A L. Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):155-162.
- [20] HUFFMAN J A, DOCHERTY K S, AIKEN A C, et al. Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(18):7161-7182.
- [21] HUFFMAN J A, DOCHERTY K S, MOHR C, et al. Chemically-resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14):5351-5357.
- [22] SAGE A M, WEITKAMP E A, ROBINSON A L, et al. Evolving mass spectra of the oxidized component of organic aerosol: Results from aerosol mass spectrometer analyses of aged diesel emissions[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2008, 8(5): 1139-2008.
- [23] JIMENEZ J L, CANAGARATNA M R, DONAHUE N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere: A new framework connecting measurements to models[J]. *Science*, 2009, 326:1525-1535.
- [24] FRASER M P, CASS G R, SIMONEIT B R T, et al. Air quality model evaluation data for organics. 4. C 2 -C 36 nonaromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(8):2356-2367.
- [25] CHAN A W H, KAUTZMAN K E, CHHABRA P S, et al. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs)[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(9):3049-3060.
- [26] PRESTO A A, MIRACOLO M A, KROLL J H, et al. Intermediate-volatility organic compounds: A potential source of ambient oxidized organic aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13):4744-4749.
- [27] RIVA M, HEALY R M, FLAUD P M, et al. Gas- and particle-phase products from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 151:34-44.
- [28] 王振亚, 郝立庆, 张为俊. 二次有机气溶胶形成的化学过程[J]. *化学进展*, 2005, 17(4):732-739.  
WANG Z Y, HAO L Q, ZHANG W J. Chemical processes on the formation of secondary organic aerosols[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 2005, 17(4):732-739(in Chinese).
- [29] 王振亚, 郝立庆, 张为俊. 二次有机气溶胶的气体/粒子分配理论[J]. *化学进展*, 2007, 19(1):93-100.  
WANG Z Y, HAO L Q, ZHANG W J. Gas Particle partitioning theory for secondary organic aerosol[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(1):93-100(in Chinese).
- [30] 谢绍东, 田晓雪. 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*, 2010, 22(4):727-733.  
XIE S D, TIAN X X. Formation mechanism of secondary organic aerosols from the reaction of volatile and semi-volatile compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(4):727-733(in Chinese).
- [31] 李莹莹, 李想, 陈建民. 植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3588-3592.  
LI Y Y, LI X, CHENG J M. Study on transformation mechanism of SOA from biogenic VOC under UV-B condition [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12):3588-3592(in Chinese).
- [32] 陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 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*, 2013, 33(1):163-172.  
CHENG W T, SHAO M, YUAN B, et al. Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 163-172(in Chinese).
- [33] 李时政, 马嫣, 郑军, 等.  $\alpha$ -萜烯臭氧氧化反应中二次有机气溶胶理化特性与云凝结核活性[J]. *环境化学*, 2015, 34(9): 1633-1641.

- LI S Z, MA Y, ZHENG J, et al. Physicochemical properties and cloud nucleating abilities of secondary organic aerosol from  $\alpha$ -pinene ozonolysis[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9): 1633-1641(in Chinese).
- [34] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(8):2815-2822.  
CHENG Z, LIU J F, TAO W, et al. Spatiotemporal distribution and source attribution of SOA in China [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8):2815-2822(in Chinese).
- [35] 葛跃, 王明新, 孙向武, 等. 长三角地区秋冬季大气  $PM_{2.5}$  含量空间变异特征[J]. *环境化学*, 2016, 35(8):1698-1706.  
GE Y, WANG M X, SUN X W, et al. Spatial variations of atmospheric  $PM_{2.5}$  concentration in autumn and winter in Yangtze River Delta [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8): 1698-1706(in Chinese).
- [36] XU S, LIU W, TAO S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 702-708.
- [37] YUAN B, HU W W, SHAO M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2013, 13(17):8815-8832.
- [38] ATKINSON R, AREY J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(1):197-219.
- [39] ATKINSON R, ASCHMANN S M. Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and  $NO_3$  radicals,  $N_2O_5$  and  $O_3$  at  $296 \pm 2$  K[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1988, 20(20): 513-539.
- [40] ATKINSON R, AREY J. Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic Hydrocarbons and PAHs with OH and  $NO_3$  Radicals[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, 38(39):15-40.
- [41] RIVA M, HEALY R M, FLAUD P M, et al. Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene, and acenaphthylene[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(20):3535-3540.
- [42] PALM B B, CAMPUZANO-JOST P, DAY D A, et al. Secondary organic aerosol formation from in situ OH,  $O_3$ , and  $NO_3$  oxidation of ambient forest air in an oxidation flow reactor[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2017, 17(8):5331-5354.
- [43] PALM B B, CAMPUZANO-JOST P, ORTEGA A M, et al. In situ secondary organic aerosol formation from ambient pine forest air using an oxidation flow reactor[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 15(21):30409-30471.
- [44] KROLL J H, SEINFELD J H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(16): 3593-3624.
- [45] HENZE D K, SEINFELD J H, NG N L, et al. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: High- vs low-yield pathways[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2008, 8(9):2405-2420.
- [46] PYE H O T, SEINFELD J H. A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, 10(9):4377-4401.
- [47] ORLANDO J J, TYNDALL G S. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: An overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(19):6294-6317.
- [48] CHEN C L, KACARAB M, TANG P, et al. SOA formation from naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2-methylnaphthalene photooxidation[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 131: 424-433.
- [49] AREY J, ASCHMANN S M, KWOK E S C, et al. Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the  $NO_x$ -air photooxidations of C 5-C 8 n alkanes[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(6):1020-1027.
- [50] CHAN A W H, CHAN M N, SURRATT J D, et al. Role of aldehyde chemistry and  $NO_x$  concentrations in secondary organic aerosol formation[M]. *Atmospheric Chemistry & Physics*. 2010:7169-7188.
- [51] ZIEMANN P J. Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of  $O_3$  with cyclohexene and homologous compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(17):4390-4402.
- [52] WANG L, ATKINSON R, AREY J. Dicarbonyl products of the OH radical-initiated reactions of naphthalene and the C1- and C2-alkylnaphthalenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(8):2803-2810.
- [53] KAUTZMAN K E, SURRATT J D, CHAN M N, et al. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(2):913-934.
- [54] RIVA M, HEALY R M, FLAUD P M, et al. Gas- and particle-phase products from the chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(45):11170-11181.
- [55] RIVA M, HEALY R M, TOMAZ S, et al. Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 142:104-113.
- [56] REISEN F, AREY J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(20):4302-4311.
- [57] PHOUSONGPHOUANG P T, AREY J. Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the OH radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9):1947-1952.
- [58] PHOUSONGPHOUANG P T, AREY J. Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2):308-313.
- [59] ZHOU S, WENGER J C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2013a, 72:97-104.
- [60] ZHOU S, WENGER J C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone[J]. *Atmospheric Environment*, 2013b, 75:103-112.
- [61] KLEINDIENST T E, JAOUI M, LEWANDOWSKI M, et al. The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation

- of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2012, 12(5): 8711-8726.
- [62] SHAKYA K M, GRIFFIN R J. Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8134-8139.
- [63] TKACIK D S, PRESTO A A, DONAHUE N M, et al. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: Cyclic, linear, and branched alkanes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8773-8781.
- [64] PRESTO A A, MIRACOLO M A, DONAHUE N M, et al. Secondary organic aerosol formation from high-NO<sub>x</sub> photo-oxidation of low volatility precursors: n-alkanes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 2029-2034.
- [65] PANKOW J F. An absorption-model of gas - particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2): 185-188.
- [66] PANKOW J F. An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2): 189-193.
- [67] ODUM J R, HOFFMANN T, BOWMAN F, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2580-2585.
- [68] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(10): 1578-1587.
- [69] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1169-1180.
- [70] RAVINDRA K, SOKHI R, GRIEKEN R V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 2895-2921.
- [71] PACIGA A, KARNEZI E, KOSTENIDOU E, et al. Volatility of organic aerosol and its components in the megacity of Paris [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16(4): 2013-2023.
- [72] LIU H, MAN H Y, CUI H Y, et al. An updated emission inventory of vehicular VOCs and IVOCs in China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2017, 17(20): 12709-12724.
- [73] LOUVARIS E E, FLOUROU K, KARNEZI E, et al. Volatility of source apportioned wintertime organic aerosol in the city of Athens[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 158: 138-147.
- [74] HAYES P L, CARLTON A G, BAKER K R, et al. Modeling the formation and aging of secondary organic aerosols in Los Angeles during CalNex 2010[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(10): 5773-5801.
- [75] ORTEGA A M, HAYES P L, PENG Z, et al. Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16(11): 7411-7433.
- [76] BAHREINI R, MIDDLEBROOK A M, GOUW J A D, et al. Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass[J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39: L06805, doi:10.1029/2011GL050718, 2012.
- [77] RYERSON T B, ANDREWS A E, ANGEVINE W M, et al. The 2010 California research at the nexus of air quality and climate change (CalNex) field study[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013, 118(11): 5830-5866.
- [78] MA P K, ZHAO Y, ROBINSON A L, et al. Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2017, 17(15): 9237-9259.
- [79] DZEPINA K, VOLKAMER R M, MADRONICH S, et al. Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(15): 5681-5709.
- [80] GAYDOS T M, PINDER R W, KOO P B, et al. Development and application of a three-dimensional aerosol chemical transport model, PMCAMx[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(12): 2594-2611.
- [81] SHRIVASTAVA M K, LANE T E, DONAHUE N M, et al. Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2008, 113(D18), doi: 10.1029/2007jd009735.
- [82] HODZIC A, JIMENEZ J L, MADRONICH S, et al. Modeling organic aerosols in a megacity: Potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, 10(1): 5491-5514.
- [83] MURPHY B N, PANDIS S N. Simulating the formation of semivolatile primary and secondary organic aerosol in a regional chemical transport model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4722-4728.
- [84] ZHANG X, CAPP A D, JATHAR S H, et al. Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(16): 5802-5807.
- [85] KRECHMER J E, PAGONIS D, ZIEMANN P J, et al. Quantification of gas-wall partitioning in teflon environmental chambers using rapid bursts of low-volatility oxidized species generated in situ[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5757-5765.
- [86] WORTON D R, ISAACMAN G, GENTNER D R, et al. Lubricating oil dominates primary organic aerosol emissions from motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7): 3698-3706.
- [87] ZHAO Y, HENNIGAN C J, MAY A A, et al. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13743-13750.
- [88] TSIMPIDI A P, KARYDIS V A, ZAVALA M, et al. Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, 10(2): 525-546.