

北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算

吕子峰¹, 郝吉明^{1*}, 段菁春², 李俊华¹

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 基于北京市夏季高臭氧事件期间挥发性有机物(VOC)的监测数据, 利用气溶胶生成系数(FAC)对北京市夏季二次有机气溶胶(SOA)的生成潜势进行了估算. 估算方法结合了北京市的实际情况, 并考虑了苯和异戊二烯是 SOA 前体物. 结果表明, 检测到的 70 种 VOC 中有 31 种是 SOA 前体物, 可产生 $8.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 SOA, 占细粒子($\text{PM}_{2.5}$)有机组分的 30%. 甲苯、二甲苯、蒎烯、乙苯和正十一烷是对 SOA 生成贡献最大的 5 个物种, 分别占 SOA 生成量的 20%、22%、14%、9% 和 4%. 由人为源排放的芳香烃是北京市 SOA 最主要的来源, 占 SOA 生成潜势的 76%. 天然源排放的烯烃对 SOA 的贡献占 16%, 烷烃(7%)和羰基化合物(1%)的贡献较小. SOA 的主要成分是含苯环的产物、脂肪族酸、羰基化合物和脂肪族硝酸酯, 分别占 72%、14%、11% 和 3%. 具有高 SOA 生成潜势的物种的环境浓度和臭氧生成潜势都较低, 因此在 VOC 控制政策的制定上要综合考虑 VOC 的环境浓度、臭氧生成潜势和 SOA 生成潜势.

关键词: 有机气溶胶; 气溶胶生成系数; 挥发性有机物; 芳香烃

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0969-07

Estimate of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosol in Beijing Summertime

LÜ Zi-feng¹, HAO Ji-ming¹, DUAN Jing-chun², LI Jun-hua¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Fractional aerosol coefficients (FAC) are used in conjunction with measurements of volatile organic compounds (VOC) during ozone episodes to estimate the formation potential of secondary organic aerosols (SOA) in the summertime of Beijing. The estimation is based on the actual atmospheric conditions of Beijing, and benzene and isoprene are considered as the precursors of SOA. The results show that 31 out of 70 measured VOC species are SOA precursors, and the total potential SOA formation is predicted to be $8.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which accounts for 30% of fine organic particle matter. Toluene, xylene, pinene, ethylbenzene and *n*-undecane are the 5 largest contributors to SOA production and account for 20%, 22%, 14%, 9% and 4% of total SOA production, respectively. The anthropogenic aromatic compounds, which yield 76% of the calculated SOA, are the major source of SOA. The biogenic alkenes, alkanes and carbonyls produce 16%, 7% and 1% of SOA formation, respectively. The major components of produced SOA are expected to be aromatic compounds, aliphatic acids, carbonyls and aliphatic nitrates, which contribute to 72%, 14%, 11% and 3% of SOA mass, respectively. The SOA precursors have relatively low atmospheric concentrations and low ozone formation potential. Hence, SOA formation potential of VOC species, in addition to their atmospheric concentrations and ozone formation potential, should be considered in policy making process of VOCs control.

Key words: organic aerosol; fractional aerosol coefficient; volatile organic compound; aromatic hydrocarbon

大气中的二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)是人为源和天然源排放的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOC)在大气中氧化而生成的, 它能影响人体健康、降低能见度以及影响气候变化^[1]. 一般来说, VOC 中含碳数 > 6 的烷烃、烯烃、芳香烃和羰基化合物等可以形成 SOA^[1-3]. 这类 VOC 在大气中被 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 和臭氧(O_3)等物种氧化生成半挥发性和不挥发性产物, 通过气相-颗粒相分配生成 SOA^[1]. SOA 是城市大气细粒子($\text{PM}_{2.5}$, 空气动力学直径 < $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒)的重要组成部分, 平均占 $\text{PM}_{2.5}$ 有机组分质量的 20% ~ 50%^[4], 在光化学烟雾条件下甚至可以达到 70% 以上^[5]. 北京市 SOA

污染十分严重, 研究表明, 不论是采暖期还是非采暖期、城区还是郊区, 北京大气中都存在高浓度的 SOA, 平均占 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机组分的 45%, 密云背景点更高达 70%^[6,7].

目前还没有一种方法能完全区分有机气溶胶中的一次和二次组分. 通常的研究方法都基于一定的假设, 得到的是 SOA 在有机气溶胶中的贡献率. 比如有机碳(organic carbon, OC)、元素碳(element

收稿日期: 2008-04-25; 修订日期: 2008-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(20637001); 日本丰田汽车公司国际合作项目

作者简介: 吕子峰(1982 ~), 男, 博士, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: lvzifeng@tsinghua.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

carbon, EC)最小比值法^[6-10],这种方法认为 EC 在大气中是惰性的,只从一次人为排放源产生,可以作为一次人为源的示踪物.假设排放源的排放有一个特征的 OC/EC 比值,如果环境大气中监测到的实际 OC/EC 高于这个特征值,则高出来的部分就是生成的 SOA.这种方法需要以长期高质量的 OC、EC 监测数据为基础,结果受排放源特征 OC/EC 选取的影响大,且无法得到各个前体物对 SOA 生成的相对贡献.对 SOA 生成的评估还可以通过大尺度的空气质量模型(air quality model, AQM)进行^[11],但是这种方法对 VOC 清单的要求比较高,计算复杂,且 AQM 中 SOA 生成模块过于简化,对 SOA 的模拟明显偏低^[12,13].

近些年来,有人用气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)对 SOA 的生成潜势进行估算^[2,3,14-16].这种方法的优点在于它能从 VOC 的排放清单或者环境浓度直接估算出 SOA 的浓度,并能反映各 SOA 前体物的相对贡献.目前,国内对 SOA 生成潜势的估算鲜有报道,本研究结合北京市实际情况和最新的烟雾箱研究结果,对原 FAC 估算 SOA 的方法进行了改进,并在之前对北京市夏季高臭氧事件期间 VOC 浓度和 O₃ 生成潜势研究的基础上^[17],对北京市夏季的 SOA 的生成潜势进行了估算.研究结果对北京市 SOA 污染状况的了解、主要前体物的指认和控制政策的制定有很重要的意义.

1 材料与方法

1.1 VOC 样品的采集、分析及质量保证和控制

VOC 样品的采集、分析的详细方法参见文献[17],简述如下.采样点位于清华大学校园内东北门附近,周围没有明显的污染源.校园内可能对采样产生影响的设施(如食堂等)距采样点的距离均大于 400 m,荷清路和地铁 13 号线从距采样点东侧大约 300 m 的校外经过.采样时间为 2006-08-16 ~ 2006-08-20,期间白天天气晴朗,高温(28℃)、高湿(76%)、风速低(6 km/h),是光化学烟雾发生的典型条件^[18].对 O₃ 的同时监测显示,这段时间内,除了 17 号最大 O₃ 浓度为 153 μg/m³外,其余日最大 O₃ 小时平均浓度都超过 200 μg/m³的国家环境空气质量二级标准(GB 3095-1996)^[17].

气态羰基化合物通过涂布有 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的硅胶柱进行采集,采样高度距地面 1.5 m,每 3 h 采集 1 个样品.样品用高效液相色谱(HPLC, Agilent, HP1100)进行检测,色谱柱为 Agilent RP-C18

反相柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm).非甲烷碳氢化合物(NMHCs)用抽真空的 2 L 不锈钢采样罐采集(NUPRO, 97-300),每 3 h 采集 1 次,每次采样时间约 3 min.样品采集后送中国科学院广州地球化学所有机地球化学国家重点实验室根据美国环保局(EUSEPA)的 TO-14 法分析测定.

1.2 SOA 的计算方法

1.2.1 气溶胶生成系数 FAC

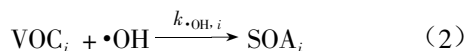
气溶胶生成系数 FAC 是 SOA 生成潜势的一种表达方式^[2,3].对于可以形成 SOA 的 VOC 组分 i ,其 FAC 可以定义为:

$$FAC_i = \frac{\text{生成的 SOA 浓度 } a_i (\mu\text{g}/\text{m}^3)}{\text{初始 VOC 浓度 } c_{i,0} (\mu\text{g}/\text{m}^3)} \quad (1)$$

这样,前体 VOC 的环境初始浓度乘以相应的 FAC 就可以得到生成的 SOA 浓度.目前使用比较多的一套 FAC 值是 Grosjean 等^[2,3]在综合大量烟雾箱实验数据和大气化学动力学数据的基础上提出的,包括 17 种烯烃,超过 40 种的烷烃、环烷烃,20 种芳香烃和一些含氧的 VOC 组分.本研究涉及到的 FAC 值列于表 1.尽管 SOA 的生成受温度、湿度、有机气溶胶质量等很多因素的影响,并不能用一个固定的 FAC 完全表示,但是通过 FAC 计算的 SOA 生成潜势仍能给出一些 SOA 的重要信息,比如 SOA 生成的数量级,各 SOA 前体物的相对贡献等^[15].

1.2.2 光化学反应情景假设

由于现场采样得到的 VOC 数据是 4 d 内,每 3 h 采 1 次样的平均值($c_{\text{平均}}$),并不是式(1)中的初始浓度(c_0),因此首先要对环境 VOC 浓度的初始值进行估算.Grosjean 等^[2,3]设计了这样一种情景,假设 SOA 的生成只在白天发生,且 SOA 前体物只与·OH 发生反应生成 SOA:



式中 $k_{\cdot\text{OH},i}$ 为 VOC 组分 i 与·OH 反应的反应速率常数.假设大气中的·OH 浓度不变,光化学反应持续时间为 t ,则光化学反应结束时大气中 VOC _{i} 的浓度($c_{i,t}$)为:

$$c_{i,t} = c_{i,0} \cdot e^{-k_{\cdot\text{OH},i} \cdot [\cdot\text{OH}] \cdot t} \quad (3)$$

Barthelmie 等^[14]把这个浓度就当作现场采样得到的 $c_{\text{平均}}$,利用式(3)倒推计算 c_0 .由于环境测得的 $c_{\text{平均}}$ 是 VOC 源与汇在测量时间内的综合结果,显然这种方法将过高估计大气中 SOA 的含量.本研究对这种方法进行了改进,具体如图 1 所示:假设光化学反应从 09:00 进行到 17:00,期间 VOC 浓度按照式(3)变

表 1 北京市夏季 SOA 生成潜势估算

Table 1 Estimation of SOA formation potential in Beijing summertime

VOC 物种		VOC 浓度 $c_{\text{平均}}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$k\cdot\text{OH}\times 10^{12}$ $/\text{cm}^3\cdot(\text{molecules}\cdot\text{s})^{-1}$	FAC/%	SOA 浓度 $a/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率/%
烷烃	非 SOA 前体物	84.87		0	0	0
	甲基环戊烷	2.34	5	0.17	0.011	0.13
	环己烷	0.82	6.97	0.17	0.004	0.05
	正庚烷	1.65	6.76	0.06	0.003	0.03
	甲基环己烷	0.98	9.64	2.7	0.075	0.88
	2-甲基庚烷	0.64	5	0.5	0.009	0.10
	3-甲基庚烷	0.62	5	0.5	0.008	0.10
	正辛烷	3.62	8.11	0.06	0.006	0.07
	正癸烷	2.84	11	2	0.161	1.90
	正十一烷	4.91	12.3	2.5	0.351	4.14
烯烃	非 SOA 前体物	25.3		0	0	0
	异戊二烯	3.55	100	2	0.212	2.50
	α -蒎烯	0.98	52.3	30	0.872	10.28
	β -蒎烯	0.34	74.3	30	0.304	3.58
芳香烃	苯	8.37	1.22	2	0.321	3.78
	甲苯	11.41	5.63	5.4	1.668	19.66
	乙苯	5.14	7	5.4	0.766	9.03
	间/对二甲苯	9.67	23.1	4.7	1.328	15.66
	邻二甲苯	3.68	13.6	5	0.528	6.23
	异丙基苯	0.55	6.3	4	0.060	0.71
	正丙基苯	0.78	5.8	1.6	0.034	0.40
	间乙基甲苯	1.52	18.6	6.3	0.278	3.28
	对乙基甲苯	1.7	11.8	2.5	0.121	1.43
	邻乙基甲苯	2.1	11.9	5.6	0.336	3.96
	1,3,5-三甲苯	1.02	56.7	2.9	0.088	1.03
	1,2,4-三甲苯	4.13	32.5	2	0.243	2.87
	1,2,3-三甲苯	1.64	32.7	3.6	0.174	2.05
	1,3-二乙基苯	0.53	29	6.3	0.098	1.16
	1,4-二乙基苯	1.17	29	6.3	0.217	2.55
	1,2-二乙基苯	0.86	29	6.3	0.159	1.88
羰基化合物	非 SOA 前体物	69.53		0	0	0
	辛醛	1.52	30	0.24	0.011	0.13
	壬醛	3.86	30	0.24	0.027	0.32
	癸醛	1.83	30	0.24	0.013	0.15
合计		264.5			8.48	100

化; 17:00 到第 2 d 09:00, VOC 浓度又逐渐线性增加到 c_0 . 根据此情景, VOC_i 的平均浓度可以表示为:

$$c_{\text{平均}, i} = \frac{c_{i,0} \int_0^{8\text{ h}} e^{-k\cdot\text{OH}_i\cdot[\cdot\text{OH}]_t} dt + (1 + e^{-k\cdot\text{OH}_i\cdot[\cdot\text{OH}]\cdot 8\text{ h}}) \times (24\text{ h} - 8\text{ h})/2}{24\text{ h}} \quad (4)$$

结合式(4)和式(1), 就能对 SOA 的生成进行估算.

1.2.2.3 $\cdot\text{OH}$ 浓度的确定

式(4)中需要确定 $\cdot\text{OH}$ 的浓度. 任信荣等^[19,20]对北京市夏季(2000-06-04 ~ 2000-06-11 和 2000-06-24 ~ 2000-06-27)晴朗条件下大气 $\cdot\text{OH}$ 浓度进行了测定. 17:00 以前 $\cdot\text{OH}$ 浓度范围为 $3.3\times 10^7\sim 8.0\times 10^7$ 个/ cm^3 . 本研究取平均值 5.7×10^7 个/ cm^3 .

2 结果与讨论

2.1 对苯和异戊二烯的处理

一般认为含有 6 个碳以上的前体 VOC 氧化才可能形成 $\text{SOA}^{[1\sim 3]}$; 低碳数 VOC 的氧化产物饱和蒸汽压太高, 不能凝结在颗粒相, 无法产生 SOA. 苯(C_6H_6)和异戊二烯(C_5H_8)等低碳数分子长期以来一直被认为不产生 SOA, 但是最近的研究发现, 这些物种氧化产生的含羰基产物可以通过低聚等异相反应生成 $\text{SOA}^{[21\sim 23]}$. 例如 Martin-Reviejo 等^[22]发现苯的二级氧化产物可以形成 SOA, SOA 产率在 8% ~ 25% 之间; Kroll 等^[21]的研究也显示, 异戊二烯是重要的 SOA 前体物, 产率在 0.9% ~ 3.0% 之间. 与 FAC 类

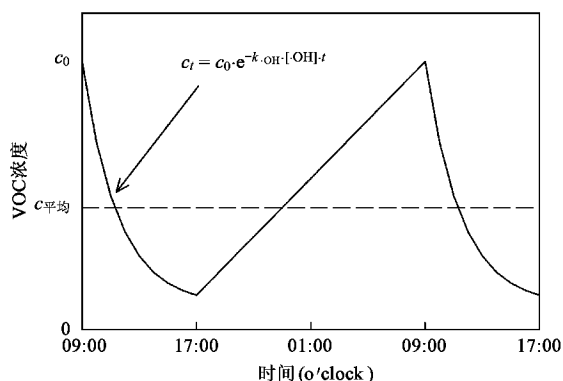


图1 VOC浓度变化的情景假设

Fig. 1 Scenario of VOC concentration's variation

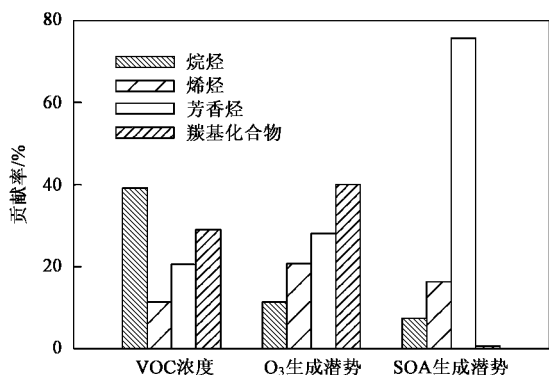
似, SOA 产率是另一种描述 SOA 生成潜势的方法, 其定义为生成的 SOA 浓度与消耗的前体 VOC 浓度之比^[5]. 由于烯烃分子与 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 $\cdot\text{NO}_3$ 等氧化物种的反应速率常数都非常大, 所有的烯烃分子都将在反应过程中消耗, 因此消耗的烯烃浓度等于其初始浓度; 即对于异戊二烯, FAC 等于 SOA 产率. 对于苯, 根据文献[22]提供的实验数据, FAC 值可以估算在 0.6% ~ 3.5% 之间.

对北京来说, 由于苯和异戊二烯的环境浓度较高(见表1, 苯是仅次于甲苯和间/对二甲苯环境浓度第3高的芳香烃物种, 异戊二烯是生物排放 VOC 中含量最大的物种), 因此不能忽略这2种 VOC 对 SOA 生成的影响. 本研究将考虑它们对 SOA 生成潜势的贡献, FAC 值均取平均值 2%.

2.2 SOA 浓度的估算

本研究共对 70 种 VOC(包括烷烃、烯烃、芳香烃和羰基化合物)进行了测定, 其中 31 种 VOC 具有 SOA 生成潜势, 其浓度见表1, 其余 39 种非 SOA 前体物 VOC 情况参见文献[17]. 表1同时列出这些 VOC 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数^[24]、FAC 值^[2]和估算的 SOA 浓度. 烷烃、烯烃、芳香烃和羰基化合物对 VOC 浓度、 O_3 生成潜势和 SOA 生成潜势的相对贡献见图2. 其中 O_3 生成潜势数据基于 O_3 的最大增量反应活性法(maximum incremental reactivity, MIR)计算, 来自文献[17]. 在检测到的 70 种 VOC 中, 烷烃是含量最高的 VOC 物种, 占 39%, 其次是羰基化合物、芳香烃和烯烃, 分别占 29%、21% 和 11%. 对于 O_3 的 MIR 贡献率, 烷烃最低(11%), 羰基化合物最高(40%), 芳香烃和烯烃分别占 28% 和 21%.

根据式(1)和式(4), 31 种 SOA 前体物共可产生 $8.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的有机气溶胶. 其中甲苯、二甲苯、蒎

图2 烷烃、烯烃、芳香烃和羰基化合物对 VOC 浓度、 O_3 生成潜势和 SOA 生成潜势的相对贡献率Fig. 2 Relative contribution of alkanes, alkenes, aromatics and carbonyls to the total VOCs concentration, O_3 formation potential and SOA formation potential

烯、乙苯和正十一烷是贡献率最高的物种, 共占到 SOA 生成潜势的 69%. 从 VOC 的分类看, 芳香烃对 SOA 的贡献率最大, 占到 SOA 生成潜势的 76%. 这个结果与国外一些研究结果接近, 比如希腊雅典环境大气中 60% ~ 90% 的 SOA 来自芳香烃^[16], 美国南加州地区 61% 的 SOA 由芳香烃前体物氧化生成^[2], 在加拿大英属哥伦比亚地区, 这个比例约为 80%^[14]. 由于北京市芳香烃主要来自交通源^[17], 因此减少机动车芳香烃化合物的排放可以有效地控制 SOA 生成. 烯烃对 SOA 生成潜势的贡献仅次于芳香烃, 约占 16%. 从表1可以看出, 生成 SOA 的烯烃(异戊二烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯)是 3 种源于生物排放的 VOC, 说明在北京城市区域范围内, 生物 VOC 源对 SOA 的贡献虽然比人为源的贡献小, 但仍不能忽略. 同时, 这个比例与 Pandis 等^[5]报道到的洛杉矶盆地的结果相近, 即约 16% 的 SOA 是生物排放 VOC 贡献的. 烷烃和羰基化合物对 SOA 的贡献率较小, 对 VOC 浓度贡献最大的烷烃只占 7%, 而对 O_3 生成潜势贡献最大的羰基化合物只占不到 1%.

2.3 SOA 化学成分的估算

在总结大量理论研究、实验室研究和环境监测数据的基础上, Grosjean 等^[2]将 SOA 的成分分为 4 类, 分别是苯环类(包括硝基苯、硝基酚、苯酚类)、脂肪酸类、脂肪族硝酸酯类和羰基化合物类. 比如对于链状烷烃, 它氧化生成 SOA 的成分主要是羰基化合物和脂肪族硝酸酯; 对于环状烯烃, 它氧化生成 SOA 的成分包括羰基化合物、脂肪酸和脂肪族硝酸酯. 各种 VOC 对这 4 种成分的分担率见文献[2], 据此估算的北京市夏季 SOA 化学成分的分担情况

见图 3. 结果显示, SOA 中的主要成分是来自芳香烃氧化形成的硝基苯、硝基酚、苯酚这类产物, 这与芳香烃有最大的 SOA 生成贡献率是一致的. 脂肪族酸类物质和羰基化合物各占 14% 和 11%, 脂肪族硝酸酯含量最少, 占 3%. 尽管目前的分析技术能解析出超过 1 000 种有机组分, 但是这些组分的总量也不到有机气溶胶的 30%^[25], 因此本研究估算的结果尚无法和环境数据相比较. 另一方面, 这个结果可能过分夸大了苯环类产物在 SOA 中所占的比例. 在对芳香烃产物分担率的处理过程中, Grosjean 等^[2]并没有考虑苯环的开环产物. 然而, 最近的研究表明, 芳香烃在 $\cdot\text{OH}$ 作用下开环生成的含羰基的不饱和产物可以通过聚合过程生成 SOA^[23,26], 因此图 3 中对苯环类产物的比例可能高估, 对羰基化合物的比例可能低估.

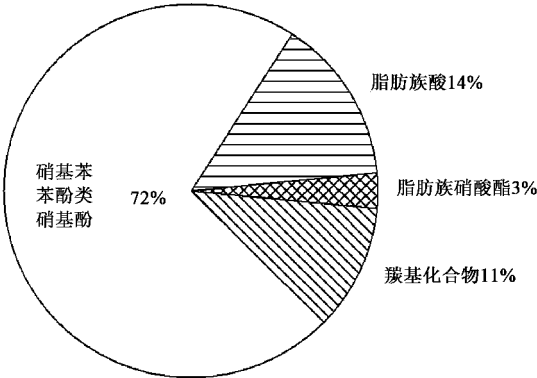


图 3 SOA 的化学成分估算

Fig. 3 Estimation of SOA chemical composition

2.4 SOA 前体物的环境浓度和 O₃ 生成潜势

图 4 显示了 SOA 前体物和非 SOA 前体物对 VOC 浓度和 O₃ 生成潜势的相对贡献. 在本研究中, 苯被考虑为是具有 SOA 生成潜势的物种, 因此所有的芳香烃化合物都是 SOA 前体物. 由图 4 可以看出, 烷烃、烯烃和羰基化合物中的 SOA 前体物只占 VOC 浓度的 12%, 占 O₃ 生成潜势的 6%. 考虑芳香烃化合物, 所有 SOA 前体物对 VOC 浓度和 O₃ 生成潜势的贡献也只有 32% 和 34%. 这说明在环境大气中浓度较高、O₃ 生成潜势较大的 VOC 往往是含碳数较低的物种, 这些物种的大气氧化产物挥发度相对较高, 不能生成 SOA; 而具有 SOA 生成潜势的物种往往环境浓度和 O₃ 生成潜势都相对较低. 该结果对大气污染控制政策的制定有一定的指导意义, 即在 VOC 污染控制上, 要综合考虑其对环境浓度、O₃

生成和 SOA 生成的贡献, 只关注对环境浓度和 O₃ 生成贡献大的物种可能无法有效控制 SOA 的生成.

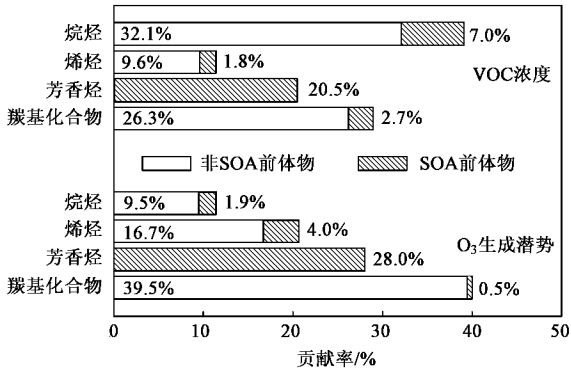


图 4 SOA 前体物和非 SOA 前体物对 VOC 浓度和 O₃ 生成潜势的相对贡献率

Fig. 4 Relative contribution of SOA precursors and non-SOA precursors to the total VOCs concentration and O₃ formation potential

2.5 与相关研究的比较和讨论

段凤魁等^[6,7]基于清华大学环境科学与工程系颗粒物采样站(距本研究采样点约 400 m, 采样方法见文献[7])的长期监测数据, 利用 OC、EC 最小比值法估算得到 PM_{2.5} 中二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)平均浓度为 8.1 μg/m³, 变化范围为 3.9 ~ 24.4 μg/m³. OC 到有机气溶胶的转化系数一般为 1.2 ~ 1.6^[27], 取平均值 1.4, 则清华站点 PM_{2.5} 中 SOA 平均浓度约 11.3 μg/m³, 变化范围 5.5 ~ 34.2 μg/m³. 本研究估算的 SOA 浓度在这个范围内, 略微偏低. 高雄市^[9]、赫尔辛基市^[10]和加州中南部^[8]夏季 SOA 的浓度平均值分别为 5.9、2.5 和 2.0 μg/m³; 与这些城市和地区相比, 北京市 SOA 浓度至少高出 1 倍, 表明北京市 SOA 污染非常严重.

清华站点在本研究采样期间监测到的 PM_{2.5} 中 OC 浓度为 20.3 μg/m³, 即有机气溶胶浓度为 28.4 μg/m³, 据此估算的 SOA 占有有机气溶胶的比例为 30%. 段凤魁等^[6,7]用 OC、EC 最小比值法估算的这个比例为 45%^[6]. 一般认为 SOA 占 PM_{2.5} 中有机组分的 20% ~ 70%^[4,5], 高雄市^[9]、赫尔辛基市^[10]和加州中南部^[8]这个比例平均分别是 40%、50% 和 35%. 本研究所得结果与这些研究相比接近, 但仍偏低.

上述的比较可以看出, 用 FAC 估算的 SOA 生成潜势虽然偏低, 但是仍能给出 SOA 生成的大致数量级, 并指明各 SOA 前体物的相对贡献^[15]. 造成偏低估算的原因主要有以下 3 个方面: 首先, 本研究只检

测了 70 种 VOC 物种,而 SOA 生成潜势高的物种大气浓度可能都很低,因此一些对 SOA 生成潜势贡献大的物种未被检测到.其次,一些检测到的 VOC 物种可能目前尚未被认识到是 SOA 前体物.比如本研究结合了最近的烟雾箱研究成果,考虑苯和异戊二烯为 SOA 前体物,使估算的 SOA 浓度增加了 7%.第三,一些目前新被发现的 SOA 生成机制尚无法量化.比如最近的烟雾箱实验表明,大气中一些 5 个碳以下小分子的羰基化合物(如乙二醛、甲基乙二醛等)可以通过异相酸催化作用聚合成分子量较大的低聚物,从而分配在颗粒相形成 SOA^[21~23].但这个过程机制目前仍不十分清楚,量化研究更少,尚无法引入计算.

3 结论

(1) 利用气溶胶生成系数 FAC 可以直接从环境 VOC 浓度估算 SOA 的生成潜势,估算结果能反映各 SOA 前体物的相对贡献率,对了解 SOA 污染状况,制定 VOC 控制政策有很重要的意义.

(2) 估算得到北京 2006-08-16 ~ 2006-08-20 的高臭氧事件期间,SOA 浓度为 $8.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机组分的 30%.与其他城市和地区相比,北京市 SOA 浓度偏高,SOA 污染严重.

(3) 甲苯、二甲苯、萜烯、乙苯和正十一烷是对 SOA 贡献率最高的物种.人为源排放的芳香烃对 SOA 的贡献率最大,占到 SOA 生成潜势的 76%.天然源排放的烯烃对 SOA 生成潜势的贡献仅次于芳香烃,约占 16%.对 VOC 浓度贡献最大的烷烃只占 SOA 生成潜势的 7%,而对 O_3 生成潜势贡献最大的羰基化合物只占不到 1%.

(4) SOA 中的主要成分是来自芳香烃氧化形成的硝基苯、硝基酚、苯酚这类产物,占 SOA 质量的 72%.脂肪族酸类物质和羰基化合物各占 14% 和 11%,脂肪族硝酸酯含量最少,占 3%.

(5) 除芳香烃外,具有 SOA 生成潜势的物种往往环境浓度和 O_3 生成潜势都较低,比如烷烃、烯烃和羰基化合物中的 SOA 前体物只占 VOC 浓度的 12%、 O_3 生成潜势的 6%.结果说明,在 VOC 污染控制上,要综合考虑其对环境浓度、 O_3 生成和 SOA 生成的贡献,只关注环境浓度和 O_3 生成贡献大的 VOC 物种可能无法有效控制 SOA 的生成.

参考文献:

[1] 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**(2): 267-294.

- [2] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode estimated production and chemical functionality [J]. *Atmos Environ*, 1992, **26A**: 953-963.
- [3] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmos Environ*, 1989, **23**: 1733-1747.
- [4] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantization of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmos Environ*, 1995, **29** (23): 3527-3544.
- [5] Pandis S N, Harley R A, Cass G R, *et al.* Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmos Environ*, 1992, **26A** (13): 2269-2282.
- [6] 段凤魁.北京市含碳气溶胶污染特征及来源研究[D].北京:清华大学,2005.90-101.
- [7] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(3): 355-364.
- [8] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, *et al.* Estimating the secondary organic aerosol contribution to $\text{PM}_{2.5}$ using the EC tracer method [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2004, **38**: 140-155.
- [9] Lin J J, Tai H S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**(15): 2627-2636.
- [10] Viidanoja J, Sillanpaa M, Laakia J, *et al.* Organic and black carbon in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} : 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(19): 3183-3193.
- [11] Kleeman M J, Ying Q, Lu J, *et al.* Source apportionment of secondary organic aerosol during a severe photochemical smog episode [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**(3): 576-591.
- [12] Pun B K, Wu S Y, Seigneur C, *et al.* Uncertainties in modeling secondary organic aerosols: Three-dimensional modeling studies in Nashville/Western Tennessee [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37** (16): 3647-3661.
- [13] Morris R E, Koo B, Guenther A, *et al.* Model sensitivity evaluation for organic carbon using two multi-pollutant air quality models that simulate regional haze in the southeastern United States [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**(26): 4960-4972.
- [14] Barthelmie R J, Pryor S C. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data [J]. *Sci Total Environ*, 1997, **205**(2-3): 167-178.
- [15] Dechapanaya W, Russell M, Allen D T. Estimates of anthropogenic secondary organic aerosol formation in Houston, Texas [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2004, **38**: 156-166.
- [16] Kourtidis K, Ziomias I. Estimation of secondary organic aerosol (SOA) production from traffic emissions in the city of Athens [J]. *Global Nest: Int J*, 1999, **1**(1): 33-39.
- [17] Duan J, Tan J, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmos Res*, 2008, **88**(1): 25-35.
- [18] 张远航,邵可声,唐孝炎.中国城市光化学烟雾污染研究

- [J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2-3): 392-400.
- [19] 任信荣, 邵可声, 缪国芳, 等. 大气 OH 自由基浓度的测定 [J]. 中国环境科学, 2001, **21**(2): 115-118.
- [20] 任信荣, 王会祥, 邵可声, 等. 北京市大气 OH 自由基测量结果及其特征 [J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 24-27.
- [21] Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, *et al.* Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions [J]. Geophys Res Lett, 2005, **32**: L18808, doi: 10. 1029/2005GL023637, 2005.
- [22] Martin-Reviejo M, Wirtz K. Is benzene a precursor for secondary organic aerosol? [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(4): 1045-1054.
- [23] Jang M, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions [J]. Science, 2002, **298**: 814-817.
- [24] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chem Rev, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [25] Pio C, Alves C, Duarte A. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece [J]. Atmos Environ, 2001, **35**(2): 389-401.
- [26] Kalberer M, Paulsen D, Sax M, *et al.* Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols [J]. Science, 2004, **303**(5664): 1659-1662.
- [27] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. Aerosol Sci Tech, 2001, **35**(1): 602-610.