甲苯光化学氧化机理的比对研究

李冬青, 李歆*, 邵敏, 刘莹, 陆思华

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

* 通讯作者, E-mail: li_xin@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-03-13; 收修改稿日期: 2018-07-23; 接受日期: 2018-09-28; 网络版发表日期: 2019-01-04

国家自然科学基金重大研究计划项目(批准号: 91644108)和国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0202200)资助

摘要 芳香烃是城市地区人为源排放的重要挥发性有机物, 其光化学氧化与臭氧和细颗粒物的生成密切相关. 本研究以SAPHIR烟雾箱实验测得的甲苯光化学氧化反应数据为基础, 基于盒子模型搭载MCM3.3.1、SAPRC07、RACM2以及CB06机理对不同机理中的甲苯氧化机制进行比较. 结果表明, 四种机理均可较好地模拟甲苯光化学氧化过程中 O_3 和OH自由基浓度以及OH总反应活性(k_{OH})的变化, 但是高估了PAN的浓度且低估了HCHO和 HO_2 自由基的浓度. 本研究通过调整PAN、HCHO生成过程中重要的氧化中间态物种 CH_3CO_3 反应途径的分支比例, 并增加 RO_2 和 HO_2 反应再生OH的循环机制, 使模型模拟PAN、HCHO以及 HO_2 自由基的结果得以改进, 表明未来对关键氧化中间态物种的准确测量将有助于对现有光化学反应机理的验证与更新.

关键词 甲苯, 光化学氧化, MCM, SAPRC, RACM, CB

1 引言

羟基(Hydroxyl radical, OH)自由基是大气中光化学氧化反应的重要氧化剂. 通常认为在挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)浓度高、氮氧化物(Nitrogen oxides, NO_x)浓度低的大气环境中, OH自由基会与VOCs快速反应而被消耗. 然而近年来的外场观测发现, 在一些高VOCs、低 NO_x 地区(如珠江三角洲、北京、亚马孙森林等)OH自由基浓度普遍高于预期(Hofzumahaus等, 2009; Lu等, 2012), 对传统VOCs的氧化机制提出新挑战. Fuchs等(2013)提出分子内氢转移反应可较好地解释异戊二烯氧化降解过程中OH自由基的未知再生途径, 然而Fuchs同样提到该反应机制

对外场观测的高OH浓度的贡献仅在20%左右. 芳香烃类VOCs是城市和近郊地区环境大气中非甲烷碳氢化合物(Non-Methane Hydrocarbon Compounds, NMHCs)的主要组成成分, 占比可达60%(Barletta等, 2005; Lee等, 2002). 环境大气中的芳香烃类VOCs主要来源于人为源的贡献, 包括机动车尾气排放, 涂料溶剂使用以及生物质燃料的不充分燃烧等(Barletta等, 2005). 其中, 甲苯是含量最丰富的芳香烃物种, 在环境大气中的浓度范围为50pptv(近郊地区, $1\text{pptv}=1\times 10^{-12}$)至10ppbv(城市地区, $1\text{ppbv}=1\times 10^{-9}$)(Hu等, 2007). Sun等(2018)利用排放因子法测算2013年中国甲苯年排量为1.5Mt, 预计2020年年排放量可达1.756Mt, 约占NMHCs排放总量的7%. 甲苯等芳香烃类VOCs一经排放进入大气

中文引用格式: 李冬青, 李歆, 邵敏, 刘莹, 陆思华. 2019. 甲苯光化学氧化机理的比对研究. 中国科学: 地球科学, 49: 741–752, doi: [10.1360/N072018-00077](https://doi.org/10.1360/N072018-00077)

英文引用格式: Li D, Li X, Shao M, Liu Y, Lu S. 2019. Comparative study on photochemical oxidation mechanism of toluene (in Chinese). Scientia Sinica Terrae, 49: 741–752, <https://doi.org/10.1360/N072018-00077>

环境中, 会迅速和OH自由基等物种反应, 伴随着高氧化态低挥发性的中间态氧化产物(Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs)生成, 与城市和近郊地区细颗粒物及O₃的生成密切相关(Hu等, 2007). 尽管已有研究对芳香烃类VOCs的氧化机制进行探究(Nehr等, 2014), 但是在明确降解过程中生成的OVOCs种类、产物产率及反应速率等问题上依旧存在较大的争议, 比如甲苯光氧化过程中重要的OVOCs物种乙二醛的产率报道范围从4~50%, 甲基乙二醛的产率报道范围从4~17%(Tuazon等, 1984; Ji等, 2017; Nishino等, 2010; Wu等, 2014), 因此优化芳香烃类VOCs的光化学氧化机制对于改善中国O₃和SOA污染, 完善对HO_x自由基循环过程的认知具有重要意义.

一般用来描述芳香烃类VOCs反应机制的方法可以分为两种(Dodge, 2000; Whitten等, 2010): 一是由上千个反应组成的准特定化学反应机理, 比如准特定化学机理(The Master Chemical Mechanism, MCM); 二是高度归并的化学反应机理, 比如加州大气污染研究中心机理(Statewide Air Pollution Research Center, SAPRC)、碳键机理(Carbon Bond Mechanism, CB)、区域大气化学机理(Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, RACM). 两种研究和优化机制的方法各有利弊, MCM机理反应了目前对芳香烃类VOCs氧化反应机制研究最详尽的认识(Bloss等, 2004, 2005), 但是由于其中反应产物种类繁多、反应公式复杂, 计算压力大, 因此在实际应用于区域空气质量模型并进行预测时还存在着困难; 高度归并的化学反应机理虽然目前已经广泛应用于区域空气质量模型中(Dodge, 1989; Sarwar等, 2013), 但是在兼顾计算速度的同时, 极大地简化了芳香烃类VOCs物种的化学反应机制, 存在模拟结果不准确的现象. Parikh等(2013)使用室外烟雾箱评估了CB4、CB05、SAPRC07、MCM3.1等7种化学机理模拟芳香烃氧化反应过程的情况, 发现MCMv3.1在二氧化氮(Nitrogen dioxide, NO₂)浓度峰值模拟中表现优异, 而其他机理则在臭氧(Ozone, O₃)浓度的模拟中表现较为吻合; 贾龙和徐永福(2014)结合光化学烟雾箱实验与数值模拟研究了芳香烃类VOCs在NO_x存在条件下的臭氧生成潜势, 研究发现MCM机理模拟得到的苯和乙苯的最大增量反应活性(Maximum increment reactivity, MIR)与Carter通过SAPRC机理得到的MIR趋势一致. 尽管已有研究对比四种反应

机理在模拟芳香烃类VOCs光化学氧化过程的差异, 但是比对重点主要放在O₃、NO₂等终态产物的吻合情况上, 对甲酚、甲醛、过氧乙酰硝酸酯(Peroxyacetyl Nitrate, PAN)等指示光氧化反应过程的关键OVOCs物种以及反映氧化过程的自由基(RO_x)浓度的对比关注较少. 因此, 本研究旨在以甲苯为例, 利用低NO_x条件下的烟雾箱数据, 通过盒子模型结合四种反应机理的方法, 使用O₃等终态产物, 甲醛、甲酚等OVOCs以及OH自由基、OH自由基反应活性(OH reactivity, k_{OH})等RO_x自由基作为比对重点, 对比MCM3.3.1、RACM2、SAPRC07以及CB06机理模拟甲苯光化学氧化过程的情况并对机理未来的优化提出建议.

2 实验和模型

2.1 SAPHIR烟雾箱实验

2.1.1 材料与仪器

本研究使用SAPHIR烟雾箱测得的甲苯数据进行模型模拟及机理比对分析. SAPHIR烟雾箱位于德国于利希研究中心(Forschungszentrum Jülich GmbH), 整体呈圆柱形状, 长18m、直径5m、容积270m³, 对SAPHIR烟雾箱的详细介绍可参考Karl等(2004)和Poppe等(2007). SAPHIR烟雾箱整体充满由氮气(Nitrogen, N₂)和氧气(Oxygen, O₂)(99.9999%, Linde)合成的高纯合成空气, 使用甲苯(99.9%, Merck)作为光氧化反应实验的反应物. SAPHIR烟雾箱中的气体使用校准的质量流量控制器引入. 液体则由微升注射器通过加热的注射口注射进入.

本次研究中测量得到的反应边界条件参数包括: 温度、压力、流量及光解反应速率, 测得的主要痕量气体包括: 一氧化氮(nitric oxide, NO)、NO₂、O₃、亚硝酸(Nitrous acid, HONO)、VOCs等, 测得的主要自由基参包括: OH、 k_{OH} 、过氧羟基自由基(Peroxy hydroxyl radicals, HO₂)、过氧烷基自由基(Peroxy alkyl radicals, RO₂), 相应的测量仪器概况见表1, 详细的仪器细节介绍可参考Fuchs等(2012, 2013)和Nehr等(2014).

2.1.2 实验流程

2011年8月4日, 在SAPHIR烟雾箱中进行低NO_x条件(NO≤300ppt)下的甲苯光化学氧化实验. 实验开始前, 使用高纯干燥合成空气整夜冲洗SAPHIR烟雾箱,

表 1 甲苯SAPHIR烟雾箱实验中使用的关键分析仪器

测量物种	测量手段	时间分辨率	检测限(1σ)	准确度
OH	DOAS	205s	$0.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	6.5%
OH	LIF	47s	$0.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	10%
HO ₂ 、RO ₂	LIF	47s	$1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	10%
k_{OH}	激光闪光+LIF	180s	0.3 s^{-1}	5 s^{-1}
NO	化学发光法	180s	4pptv	5%
NO ₂	化学发光法	180s	2pptv	5%
O ₃	化学发光法	180s	60pptv	5%
甲苯	PTR-TOF-MS	30s	30pptv	9%
	GC-FID	32min	2%	15%
甲酚	PTR-TOF-MS	30s	15pptv	14%
乙醛、丙酮	PTR-TOF-MS	30s	50pptv	15%
HONO	LOPAP	300s	1.3pptv	10%
甲醛	Hantzsch AL4001	120s	20pptv	5%
光解速率	光谱光度计	60s	10%	10%
PAN	GC	600s	25pptv	10%

以保证清除烟雾箱内残留的微量气体; 6:20, 高流量零空气的蒸发器开始释放水蒸气(Milli-Q), 湿润已被冲洗干净的烟雾箱同时开启风扇以保证气体混合均匀; 7:00打开烟雾箱的顶盖, 使烟雾箱暴露在阳光下. 通常, 在反应初始的2h, 烟雾箱中没有被添加任何痕量气体, 被称为“零空气”时期. 这个时期, 烟雾箱壁在湿度和紫外辐射共同的作用下形成HONO同时释放微量甲醛、乙醛等(Rohrer F, 2004), HONO光解成为反应体系中OH自由基的主要来源, 此时SAPHIR烟雾箱内的背景 k_{OH} 缓慢上升至 1 s^{-1} 并伴随背景NO浓度的缓慢升高. “零空气”时期内, 背景空气主要包括乙醛、丙酮等VOCs组分, 背景空气氧化产生的O₃浓度最高仅为0.5ppb, 约占甲苯光化学氧化体系O₃生成量的2%; 8:10, 81ppb的甲苯被注入烟雾箱内, 甲苯在太阳辐射下与HONO光解释放的OH自由基发生光化学氧化反应, 进入“VOCs”时期, 此时可以检测到HO_x自由基浓度的变化, 甲醛、甲酚等中间态氧化产物及O₃等终态产物的生成; 16:00, 烟雾箱顶盖关闭, 甲苯的光化学氧化反应结束, 使用高纯干燥合成空气冲洗烟雾箱(图1).

2.2 模型设置

本研究采用零维盒子模型搭载四种化学反应机理

(MCM3.3.1、RACM2、CB06、SAPRC07)对甲苯的光化学氧化过程进行模拟研究. 本研究将温度、压力、计算得到的稀释速率, 实测的光解反应速率(NO₂、甲醛(Formaldehyde, HCHO)、O₃、HONO及过氧化氢(Hydrogen peroxide, H₂O₂))设置为边界条件, 其他未被测量的光解反应速率, 则综合考虑太阳高度角、云量及特氟隆薄膜的透射率进行校正. Rohrer等(2005)、Karl等(2006)、Kaminski等(2017)发现SAPHIR烟雾箱由于壁效应在湿度和紫外辐射作用下会释放HONO(Rohrer等, 2005), 乙醛、丙酮、甲醛等背景VOCs(Kaminski等, 2017; Karl等, 2006). 尽管Rohrer等(2005)通过系统化的SAPHIR烟雾箱实验得到壁效应释放HONO的经验公式, 但是经验公式模拟得到的HONO浓度与实测浓度之间仍存在一定的差异, 并且考虑到乙醛和丙酮不是甲苯光化学氧化过程中的主要产物、浓度较低且尚未有系统化的研究提出乙醛、丙酮的经验公式. 因此为避免由于烟雾箱壁效应释放的背景HONO、乙醛和丙酮对本研究观察重点的干扰, 本研究使用LOPAP实测的HONO浓度及PTR-MS实测的乙醛、丙酮浓度作为模型输入条件, 而甲醛采用参数化方程模拟且调整壁效应源强以吻合“零空气”时期实测的HCHO浓度, 壁效应释放HCHO速率为 0.22 ppb h^{-1} . 模型的步长为1min.

图1 SAPHIR烟雾箱实验流程图

2.2.1 准特定化学反应机理(MCM3.3.1)

本研究中使用最新版本的MCM3.3.1(<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>)作为模型输入。MCM机理相较于归并化学反应机理,最显著的不同在于给出了单一VOC物种的详细化学反应机理(Saunders等, 1997),因此MCM机理反映了目前对单一VOC物种化学机理最全面的认识(Whitten等, 2010)。

图2描述了甲苯在大气中的主要光化学氧化机制。甲苯(A)在大气环境中的光化学氧化过程主要是由OH自由基触发的,一般包括甲基脱氢反应(7%)和OH自由基加成反应(93%)两条分支(Bloss等, 2004, 2005; Jenkin等, 2009; Ji等, 2017)。甲基脱氢反应,即当甲苯和OH自由基接触时,OH会攻击甲基上面的氢原子,在O₂和NO的参与下生成最初的产物苯甲醛(B),苯甲醛后续被氧化主要生成开环产物,比如苯甲酸、过氧苯甲酸等。OH自由基加成反应是甲苯光化学氧化反应的主要途径,当甲苯和OH自由基接触时,形成邻位OH-甲苯的加合物(C)(Suh等, 2002)。在大气环境的氧浓度条件下OH-甲苯加合物迅速被氧化生成甲酚(D)(Berndt和Böge, 2003; Noda等, 2009; Klotz等, 2002),双环过氧自由基(E)(Newland等, 2017; Birdsall和Elrod, 2011)及含氧开环产物(F)(Newland等, 2017; Wang等, 2017)等初级氧化产物。

双环过氧自由基(E)是甲苯和OH自由基反应的主要产物(产率通常大于50%)(Bloss等, 2004),大气环境条件下双环过氧自由基主要经历和NO的反应途径,生成烷氧自由基(G)、NO₂及双环硝酸酯(H)。烷氧自由基发生环断裂生成HO₂和开环产物- α -二羰基化合物(乙

二醛(J)、甲基乙二醛(K)等), γ -二羰基化合物等。甲酚(D)后续和OH自由基继续反应绝大部分经历苯环保留途径(占比约73%)生成1, 2-二羟基-3-甲苯(Schwantes等, 2017),少部分经历苯环开裂途径(占比约27%)生成开环产物。除此之外,甲酚也会和NO₃发生反应,生成硝酸酯类产物作为整个反应体系中重要的氮汇及NO₃反应的指示标准(Bloss等, 2004)。

2.2.2 归并化学反应机理(SAPRC07、RACM2、CB06)

归并化学反应机理相对于准特定化学反应机理,最大的不同在于根据反应物的结构类型或分子类型的相似性,将某一系列VOCs物种归并为同一种类。本研究中使用的是SAPRC07、RACM2以及CB06机理。

CB、SAPRC及RACM三种归并化学反应机理,与MCM在描述甲苯的光化学氧化机制上具有相似的框架(图3)。但是归并机理之间依然存在着明显的不同:一种是针对RO₂自由基处理的不同,CB和SAPRC含有较少的RO₂自由基种类并忽略烷氧自由基(Alkoxy radicals, RO)的分解和自反应,RO₂可以和RO₂自由基、HO₂自由基及NO反应,而RACM机理则根据不同初始反应VOCs物种设置了34个RO₂自由基,因此为了简化反应,RACM机理中的RO₂自由仅与NO、HO₂和甲基过氧自由基(Methyl peroxy radical, CH₃O₂)反应,删减了大部分RO₂和RO₂的反应(Dodge, 2000; Goliff等, 2013; Whitten等, 2010);另一种是针对反应产物产率设置的不同,相较MCM3.3.1机理,SAPRC07机理中采用的苯甲醛(BALD)产率为6.4%(MCM机理为7%)(Carter, 2010; Carter和Heo, 2013),采用的甲酚(CRES)产

图2 MCM机理中甲苯和OH自由基的光化学氧化机制

图3 RACM2机理中甲苯和OH自由基的光化学氧化机制

TLP1、TR2、TOLP, 由甲苯生成的 RO_2 自由基; EPX, 甲苯生成的环氧化物; DCB2, 不饱和的二羰基化合物; OP2, 碳数较高的过氧化物

率为19.4%(MCM机理为18%)等。

3 结果与讨论

本研究利用搭载四种化学反应机理的盒子模型对

甲苯在SAPHIR烟雾箱内的光化学氧化过程进行模拟, 模拟得到 O_3 、 NO_x 及甲醛等浓度变化结果见图4。其中由于光照条件的改变, NO_x 、 HO_2 和 RO_2 自由基的测量值在15:00左右出现较大的波动, 并且由于反应机理中包括OVOCs物种和 NO_3 进行暗反应的机理, 因此在光

图4 MCM、RACM、SAPRC及CB模拟甲苯-烟雾箱体系的结果

照结束后 RO_2 自由基没有立即降低。

描述不同机理的模拟表现, 最关键的是比较不同机理能否准确模拟烟雾箱体系中 O_3 的生成及反应体系的氧化能力(Bloss等, 2005)。据此本研究选取三组参数进行具体分析, 第一组参数从宏观上反映不同机理模拟体系中 O_3 生成的能力, 包括甲苯、 O_3 、 NO 、 NO_2 ; 第二组参数主要包括反应体系中的OVOCs, 即甲醛、甲酚、PAN; 第三组参数反映体系的氧化能力, 主要包括 OH 、 HO_2 、 RO_2 及 k_{OH} 。本研究参考Hu等(2007)描述机理表现的方式对不同机理的模拟结果进行评价, 即对比结果以模拟浓度和实测浓度之间的相对误差 α (式(1))表示, 若相对误差在 $-5\sim 5\%$ 之内, 机理模拟结果为“优”; 相对误差在 $-15\sim 15\%$ 以内, 机理模拟结果为“好”; 相对误差在 $-30\sim 30\%$ 以内, 机理模拟结果为“合理”; 相对误差大于 30% , 机理模拟结果“待改善”, 不同机理的模拟表现结果见表2。

$$\alpha = \frac{(A_{\text{Model}} - A_{\text{Meas}})}{A_{\text{Meas}}} \times 100\% \quad (1)$$

3.1 OVOCs模拟能力待改善

OVOCs物种是甲苯光化学氧化反应过程中的重要产物, 反映体系中含氮化合物的收支平衡, HO_2 自由基的生成及关键反应途径的分支比例(Bloss等, 2005)。

目前MCM3.3.1、RACM2、SAPRC07及CB06四种反应机理均可以较好的模拟终态产物 O_3 的生成但却高估OVOC物种PAN的模拟产率, 低估HCHO的模拟产率。生成 O_3 和PAN等有机硝酸酯是 NO_x 和甲苯氧化反应的两条分支, 生成有机硝酸酯是甲苯光化学氧化过程中最大的氮汇(图5), 其中尤以 $\sum \text{PNs}$ (PAN+PPN)的占比最高, MCM、SAPRC、CB及RACM中 $\sum \text{PNs}$ 分别占比达64.52%、52.03%、22.49%及35.45%, $\sum \text{PNs}$ 在不同机理中主要经历式(2)~(4)的过程。但依据图4的结果可以发现, 四种机理均高估PAN的模拟产率, 最大相对误差可达600%(MCM3.3.1), 提高 $\sum \text{PNs}$ 的模拟产率促进 NO_x 和OVOCs的结合, 机理中氮汇产率的增加从而使 NO_2 光解生成 O_3 的比例降低, 因此尽管 O_3 的模拟已经和实测结果相吻合, 但是 NO_x 和PAN的模拟结果仍待改善。

值得注意的是, RACM2机理反应后期生成较大比例的PPN(图5), 使得模拟得到的 NO_x 浓度与其他三种机理存在明显差异。RACM2中二羰基化合物(DCB1, DCB2)直接生成的 RCO_3 和 NO_2 结合生成PPN(图6a),

表 2 MCM、RACM、SAPRC及CB机理模拟甲苯光氧化过程的表现

	具体指标	MCM3.3.1	RACM2	SAPRC07	CB06
第一组参数: O ₃ 生成能力	甲苯	优	优	优	优
	O ₃	好	优	优	优
	NO _x	合理	待改善	合理	待改善
第二组参数: OVOCs表现能力	甲醛	待改善	待改善	待改善	待改善
	甲酚	好	优	合理	优
	PAN	待改善	待改善	待改善	待改善
第三组参数: 体系氧化能力	OH	合理	合理	合理	合理
	k _{OH}	合理	合理	合理	合理
	HO ₂	待改善	待改善	待改善	待改善
	RO ₂	好	待改善	待改善	好

图 5 MCM、SAPRC、CB及RACM机理中不同氮汇的占比
(a) MCM; (b) SAPRC; (c) CB; (d) RACM

生成PPN的前体物RCO₃浓度较SAPRC和CB高(图6b), PPN的生成产率高于其他三种机理从而造成更多NO_x被固定, 因此NO_x浓度达到峰值后迅速减小。

甲苯-SAPHIR烟雾箱体系中, HCHO的主要来源为CH₃O自由基的分解(贡献约50%), HCHO的去除途径主要包括HCHO光解及HCHO和OH自由基反应(图

7)。关于HCHO的去除途径通常认为不存在较大的争议(Meller和Moortgat, 2000; Smith等, 2002), 因此甲苯光氧化机制中可能缺少HCHO的源造成机理模拟低估HCHO浓度。

MCM、SAPRC、RACM、CB机理中CH₃O自由基由CH₃O₂和NO反应生成, 图4发现四种机理不同程

图6 SAPRC、CB及RACM机理中PPN的生成途径

图7 甲苯光氧化机制中HCHO的源和汇

度高估PAN的模拟产率, 低估HCHO的模拟产率, 因此通过调整 CH_3CO_3 生成PAN及 CH_3O_2 的分支比例, 提升HCHO前体物质 CH_3O_2 自由基的浓度可能可以提高机理模拟HCHO浓度的表现. 因本研究未测得 CH_3CO_3 及 CH_3O_2 自由基的实测浓度, 因此采用估算的方式调整 CH_3CO_3 反应途径的分支比例. 以CB06为例, 由于CB06模拟得到的PAN产率相较实测值高约4倍, 因此本研究中分别提高2倍 CH_3CO_3 和 HO_2 、 NO 反应的分支比例. 调整过分支比例后, 增加 CH_3CO_3 自由基与 NO 和 HO_2 的结合比例, 有效地缩小HCHO模拟值和实测浓度的差异同时减小PAN的模拟产率(图8). 受限于仪器测量数据, 本研究中未提供 CH_3CO_3 、 CH_3O_2 自由基的实测浓度, 尽管四种机理模拟得到的 CH_3CO_3 、 CH_3O_2 的反应趋势相似, 但不同机理之间的模拟结果差异最大可达3倍, 未来加强中间态物种(例如, CH_3CO_3 、 CH_3O_2)的测量将有助于进一步加强对甲苯光氧化过程的理解, 提高PAN及HCHO的模拟准确性.

3.2 未知 HO_2 源的缺失

RO_x 自由基($\text{RO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2$)及 k_{OH} 均可反应体系的氧化能力, MCM3.3.1、RACM2、SAPRC07及

CB06机理的模拟结果低估体系中OH和 HO_2 的浓度, 且归并机理 RO_2 的模拟值与实测浓度无法吻合. RO_2 模拟结果的差异可能与三种归并机理处理 RO_2 的方式不同, 相对比RACM机理设置单独的 RO_2 自由基物种, CB及SAPRC最初为了简化机理结果及优化计算速率, 在机理中不设置单独的 RO_2 自由基, 大多数 RO_2 自由基采用“ XO_2 ”作为替代式(5)~(6). CB和SAPRC更新后, 目前RACM、CB、SAPRC机理中分别含有43、12、9种 RO_2 自由基.

现有机理模拟 HO_x 循环无法达到闭合的情况无论在烟雾箱模拟或是外场观测中均有发现(Hofzumahaus等2009; Lu等, 2012). 在珠江三角洲发现缺失的OH源可以使用X机制解释, 即VOC氧化过程中产生的 RO_2 和 HO_2 自由基会与未知的X反应, X充当NO的作用可以促进 HO_x 循环过程, 实现 HO_2 和OH自由基浓度提升但不会形成 O_3 . 本文以MCM3.3.1机理为例, 发现在反应体系中加入相当于180ppt的X, 可以促进 HO_x 的循环过

程并提升 HO_2 及 OH 的模拟浓度(图9). 目前研究还无法明确X机制的本质, 但不可否认的是, X机制的融入改善了模型的模拟结果也明确了目前甲苯光化学氧化机制中缺少额外的 HO_x 循环途径. 以往通常认为VOC在 OH 的驱动下, 与 O_2 反应形成 RO_2 自由基, RO_2 、 HO_2 和 OH 在 NO_x 的参与下循环, RO_2 和 HO_2 自由基主要经历链终结反应生成 ROOH (式(7))(唐孝炎等, 2006), 对体系中OVOCs和 HO_x 循环贡献微弱, 然而Hasson等(2012)通过NCAR的光化学反应器实验发现, 含有酰基

的 RO_2 自由基和 HO_2 自由基除了发生反应式(7)之外, 同时存在式(8)和(9)两条反应途径且式(9)反应途径的比例随着直链烷基质量数增加而提高, Birdsall和Elrod(2011)在低 NO_x 条件的甲苯氧化反应中发现 RO_2 自由基和 HO_2 的反应是 OH 再生的重要途径. 图9以MCM3.3.1机理为例, 在现有机理中增加 RO_2 和 HO_2 反应再生 OH 的途径, 促进 RO_x 自由基循环, 提高反应体系中 HO_2 自由基的含量, 但依然无法完全解释模拟和实测结果之间的差距.

图8 调整 CH_3CO_3 反应途径前后对比图

实线表示未调整 CH_3CO_3 反应途径前, 虚线为调整后

图9 MCM3.3.1机理加入 HO_x 循环新途径前后对比图

研究中尚未对 RO_2 和 HO_2 再生 OH 的产率定量, 本研究中假定为 $\phi_{\text{OH}}=0.5$

4 结论

芳香烃类VOCs是城市和近郊地区NMHCs的重要组成部分, 其光化学氧化产生甲酚、甲醛等中间态产物对O₃、细颗粒物的生成及HO_x循环产生重要的影响, 准特定反应机理和归并反应机理是常用来描述和优化VOCs光化学氧化过程的机制. 本研究以盒子模型搭载准特定反应机理MCM3.3.1, 归并反应机理RACM2、SAPRC07及CB06对四种机理中使用的甲苯光化学氧化机制进行比较评估.

结果发现四种机理均可较好的模拟终态反应产物O₃的浓度及OH自由基循环过程(OH及 k_{OH}), 模拟最大误差小于30%, 然而模拟得到的关键OVOCs物种PAN、HCHO及RO₂自由基的结果与实测数据相差超过30%. 在针对OVOCs物种的模拟上, 四种机理均高估PAN的模拟产率, 其中MCM3.3.1模拟结果与实测数据之间差异最大, CB06和SAPRC07机理模拟结果相似, RACM2机理模拟得到的PAN产率与实测数据差异最小; 四种机理均低估HCHO的模拟产率, MCM3.3.1模拟结果与实测数据最为接近, 然而相对误差依然超过30%, RACM2模拟结果差异最大. 本研究通过梳理反应过程, 调整影响PAN及HCHO生成的关键自由基物种CH₃CO₃的反应分支比例, 增大CH₃CO₃和NO、HO₂结合比例, 从而促进HCHO的生成同时减小PAN模拟结果与实测数据的差异, 但本研究无法定量得到调整后CH₃CO₃自由基反应的分支比例, 未来加强对OVOCs(例如, CH₃CO₃、CH₃O₂)的测量将有助于进一步完善对机制的认识;

在针对RO_x自由基的模拟上, 四种机理均低估HO₂的模拟产率且最大相对误差均超过50%, MCM3.3.1和CB06机理模拟结果相似, 略优于SAPRC07和RACM2的模拟结果, 本研究虽然在MCM3.3.1中融合RO₂和HO₂自由基再生OH的机理可以提升HO₂自由基的模拟产率, 但是依然与实测数据存在较大的误差. 未来通过对OVOCs的精细化测量, 芳香烃类VOCs光化学氧化中新HO_x循环机理将有待提出.

参考文献

- 贾龙, 徐永福. 2014. 烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势. *环境科学*, 35: 495–503
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社
- Barletta B, Meinardi S, Sherwood Rowland F, Chan C Y, Wang X, Zou S, Yin Chan L, Blake D R. 2005. Volatile organic compounds in 43 chinese cities. *Atmos Environ*, 39: 5979–5990
- Berndt T, Böge O. 2003. Gas-phase reaction of OH radicals with phenol. *Phys Chem Chem Phys*, 5: 342–350
- Birdsall A W, Elrod M J. 2011. Comprehensive NO-dependent study of the products of the oxidation of atmospherically relevant aromatic compounds. *J Phys Chem A*, 115: 5397–5407
- Bloss W J, Lee J D, Bloss C, Heard D E, Pilling M J, Wirtz K, Martin-Reviejo M, Siese M. 2004. Validation of the calibration of a laser-induced fluorescence instrument for the measurement of OH radicals in the atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 4: 571–583
- Bloss C, Wagner V, Jenkin M E, Volkamer R, Bloss W J, Lee J D, Heard D E, Wirtz K, Martin-Reviejo M, Rea G, Wenger J C, Pilling M J. 2005. Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmos Chem Phys*, 5: 641–664
- Carter W P L. 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmos Environ*, 44: 5324–5335
- Carter W P L, Heo G. 2013. Development of revised SAPRC aromatics mechanisms. *Atmos Environ*, 77: 404–414
- Dodge M C. 1989. A comparison of three photochemical oxidant mechanisms. *J Geophys Res*, 94: 5121–5136
- Dodge M C. 2000. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review. *Atmos Environ*, 34: 2103–2130
- Fuchs H, Dorn H P, Bachner M, Bohn B, Brauers T, Gomm S, Hofzumahaus A, Holland F, Nehr S, Rohrer F, Tillmann R, Wahner A. 2012. Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration. *Atmos Meas Tech*, 5: 1611–1626
- Fuchs H, Hofzumahaus A, Rohrer F, Bohn B, Brauers T, Dorn H P, Häseler R, Holland F, Kaminski M, Li X, Lu K, Nehr S, Tillmann R, Wegener R, Wahner A. 2013. Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation. *Nat Geosci*, 6: 1023–1026
- Goliff W S, Stockwell W R, Lawson C V. 2013. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmos Environ*, 68: 174–185
- Hasson A S, Tyndall G S, Orlando J J, Singh S, Hernandez S Q, Campbell S, Ibarra Y. 2012. Branching ratios for the reaction of

- selected carbonyl-containing peroxy radicals with hydroperoxy radicals. *J Phys Chem A*, 116: 6264–6281
- Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K, Bohn B, Brauers T, Chang C C, Fuchs H, Holland F, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S, Shao M, Zeng L, Wahner A, Zhang Y. 2009. Amplified trace gas removal in the troposphere. *Science*, 324: 1702–1704
- Hu D, Tolocka M, Li Q, Kamens R M. 2007. A kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in the presence of NO_x and natural sunlight. *Atmos Environ*, 41: 6478–6496
- Jenkin M E, Glowacki D R, Rickard A R, Pilling M J. 2009. Comment on “primary atmospheric oxidation mechanism for toluene”. *J Phys Chem A*, 113: 8136–8138
- Ji Y, Zhao J, Terazono H, Misawa K, Levitt N P, Li Y, Lin Y, Peng J, Wang Y, Duan L, Pan B, Zhang F, Feng X, An T, Marrero-Ortiz W, Secrest J, Zhang A L, Shibuya K, Molina M J, Zhang R. 2017. Reassessing the atmospheric oxidation mechanism of toluene. *Proc Natl Acad Sci USA*, 114: 8169–8174
- Kaminski M, Fuchs H, Acir I H, Bohn B, Brauers T, Dorn H P, Häseler R, Hofzumahaus A, Li X, Lutz A, Nehr S, Rohrer F, Tillmann R, Vereecken L, Wegener R, Wahner A. 2017. Investigation of the β -pinene photooxidation by OH in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos Chem Phys*, 17: 6631–6650
- Karl T, Guenther A, Spirig C, Hansel A, Fall R. 2004. Correction to “Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan”. *Geophys Res Lett*, 31: 179–211
- Karl M, Dorn H P, Holland F, Koppmann R, Poppe D, Rupp L, Schaub A, Wahner A. 2006. Product study of the reaction of OH radicals with isoprene in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *J Atmos Chem*, 55: 167–187
- Klotz B, Volkamer R, Hurley M D, Andersen M P S, Nielsen O J, Barnes I, Imamura T, Wirtz K, Becker K H, Platt U, Wallington T J, Washida N. 2002. OH-initiated oxidation of benzene. *Phys Chem Chem Phys*, 4: 4399–4411
- Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, Zou S C, Wang X. 2002. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 48: 375–382
- Lu K D, Rohrer F, Holland F, Fuchs H, Bohn B, Brauers T, Chang C C, Häseler R, Hu M, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S R, Nehr S, Shao M, Zeng L M, Wahner A, Zhang Y H, Hofzumahaus A. 2012. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: A missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 12: 1541–1569
- Meller R, Moortgat G K. 2000. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. *J Geophys Res*, 105: 7089–7101
- Nehr S, Bohn B, Dorn H P, Fuchs H, Häseler R, Hofzumahaus A, Li X, Rohrer F, Tillmann R, Wahner A. 2014. Atmospheric photochemistry of aromatic hydrocarbons: OH budgets during SAPHIR chamber experiments. *Atmos Chem Phys Discuss*, 14: 5535–5560
- Newland M J, Jenkin M E, Rickard A R. 2017. Elucidating the fate of the OH-adduct in toluene oxidation under tropospheric boundary layer conditions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 114: E7856–E7857
- Nishino N, Arey J, Atkinson R. 2010. Formation yields of glyoxal and methylglyoxal from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, xylenes, and trimethylbenzenes as a function of NO_2 concentration. *J Phys Chem A*, 114: 10140–10147
- Noda J, Volkamer R, Molina M J. 2009. Dealkylation of Alkylbenzenes: A Significant Pathway in the Toluene, o-, m-, p-Xylene+OH Reaction. *J Phys Chem A*, 113: 9658–9666
- Parikh H M, Jeffries H E, Sexton K G, Luecken D J, Kamens R M, Vizuete W. 2013. Evaluation of aromatic oxidation reactions in seven chemical mechanisms with an outdoor chamber. *Environ Chem*, 10: 245–259
- Poppe D, Brauers T, Dorn H P, Karl M, Mentel T, Schlosser E, Tillmann R, Wegener R, Wahner A. 2007. OH-initiated degradation of several hydrocarbons in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *J Atmos Chem*, 57: 203–214
- Rohrer F, Bohn B, Brauers T, Brüning D, Johnen F J, Wahner A, Kleffmann J. 2005. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmos Chem Phys*, 5: 2189–2201
- Sarwar G, Godowitch J, Henderson B H, Fahey K, Pouliot G, Hutzell W T, Mathur R, Kang D, Goliff W S, Stockwell W R. 2013. A comparison of atmospheric composition using the carbon bond and regional atmospheric chemistry mechanisms. *Atmos Chem Phys*, 13: 9695–9712
- Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, Pilling M J. 1997. World Wide Web site of a Master Chemical Mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models. *Atmos Environ*, 31: 1249
- Schwantes R H, Schilling K A, McVay R C, Lignell H, Coggon M M, Zhang X, Wennberg P O, Seinfeld J H. 2017. Formation of highly oxygenated low-volatility products from cresol oxidation. *Atmos Chem Phys*, 17: 3453–3474
- Smith G D, Molina L T, Molina M J. 2002. Measurement of radical quantum yields from formaldehyde photolysis between 269 and 339 nm. *J Phys Chem A*, 106: 1233–1240
- Suh I, Zhang D, Zhang R, Molina L T, Molina M J. 2002. Theoretical study of OH addition reaction to toluene. *Chem Phys Lett*, 364: 454–462
- Sun W, Shao M, Granier C, Liu Y, Ye C S, Zheng J Y. 2018. Long-

- Term Trends of Anthropogenic SO₂, NO_x, CO, and NMVOCs Emissions in China. *Earth's Future*, 6: 1112–1133
- Tuazon E C, Atkinson R, Mac Leod H, Biermann H W, Winer A M, Carter W P L, Pitts J N. 1984. Yields of glyoxal and methylglyoxal from the nitrogen oxide(NO_x)-air photooxidations of toluene and m- and p-xylene. *Environ Sci Technol*, 18: 981–984
- Wang S, Wu R, Berndt T, Ehn M, Wang L. 2017. Formation of highly oxidized radicals and multifunctional products from the atmospheric oxidation of alkylbenzenes. *Environ Sci Technol*, 51: 8442–8449
- Whitten G Z, Heo G, Kimura Y, McDonald-Buller E, Allen D T, Carter W P L, Yarwood G. 2010. A new condensed toluene mechanism for Carbon Bond: CB05-TU. *Atmos Environ*, 44: 5346–5355
- Wu R, Pan S, Li Y, Wang L. 2014. Atmospheric oxidation mechanism of toluene. *J Phys Chem A*, 118: 4533–4547

(责任编辑: 张强)