



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

杨智博,康艺馨.挥发性有机物生成二次有机气溶胶影响因素的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(4):12-16.
YANG Zhibo, KANG Yixin. Research progress on influencing factors of secondary organic aerosols formation from volatile organic compounds[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4): 12-16.

挥发性有机物生成二次有机气溶胶影响因素的研究进展

杨智博¹, 康艺馨²

(1.河北科技大学 环境科学与工程学院,河北 石家庄 050018;2.北京林业大学 林学院,北京 100083)

摘要:二次有机气溶胶(SOA)的生成不仅受前体物排放量的影响,还与一些环境因素有关。为了更为科学地提出 SOA 污染防治对策,可以采用烟雾箱对 SOA 生成的影响因素进行模拟研究。介绍了近年来烟雾箱的设计与表征方法,分析了温度、相对湿度、光照强度、种子气溶胶、SO₂、NO_x等典型影响因素的研究现状。指出了现有研究的不足,认为 SOA 生成过程的模拟工具升级、定性分析和复合影响因素探讨是今后研究的重点。

关键词:挥发性有机物;二次有机气溶胶;烟雾箱;影响因素

中图分类号:X511

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)04-0012-05

Research progress on influencing factors of secondary organic aerosols formation from volatile organic compounds

YANG Zhibo¹, KANG Yixin²

(1. *Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China*; 2. *The College of Forestry, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China*)

Abstract: The formation of secondary organic aerosols (SOA) is affected by the emissions of precursors and some environmental factors. In order to propose scientific countermeasures for SOA pollution prevention and control, a smog chamber was used to simulate and analyze the influencing factors of SOA formation. The design and characterization methods of smog chambers in recent years were introduced, and the research status of typical factors were analyzed such as temperature, relative humidity, light intensity, seed aerosol, SO₂, and NO_x. Some deficiencies in the existing research were put forward. It was considered that the upgrading of simulation tools, qualitative analysis and discussion of composite influencing factors during SOA generation process would be the focus of future research.

Key Words: Volatile organic compounds; Secondary organic aerosols; Smog chamber; Influencing factor

0 引言

二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)是由污染源直接排放到大气环境中的一次有机气溶胶与部分氧化剂如臭氧、氮氧化物等发生反应,通过均相成核(挥发性有机物被氧化后生成半挥发性或难挥发性有机物,在饱和蒸气压降低后凝结)、气粒分配(过多的气态物质由于饱和逐渐向颗粒状转化)和非均相反应(大气环境的湿

度条件和某些无机颗粒物等使挥发性有机物发生酸催化、聚合作用等)等过程而生成的颗粒物,是PM_{2.5}的主要组成部分,能够引起气候变化,严重危害人体健康^[1]。挥发性有机物(Volatile Organic Compound, VOCs)作为SOA生成的主要污染源,包括含氧化合物、小分子有机物、芳香烃、烷烃烯烃等类别,排放到大气中的污染有人为源、生物源两种来源^[2]。因SOA生成过程复杂,有关的研究仍存在较多困难。徐永福等^[3]介绍了我国科研人

员对 SOA 前体物、形成机制及影响因素的研究,探讨了 VOCs 在颗粒物表面或液相中产生的 SOA 组成成分与化学性质,就萜烯物、苯系物、小分子有机物等 VOCs 生成 SOA 的研究进行了总结分析,同时对种子气溶胶、无机气体(SO_2 、 NO_2 等)、非均相反应中介质的酸度及离子强度等在 SOA 生成过程中的作用进行了展望。

目前对 SOA 生成过程的研究主要借助烟雾箱。烟雾箱分为室内和室外两种,一般包括配气系统、反应系统和监测系统三部分^[1-6]。由于室外烟雾箱在光强、温度和湿度等实验条件的不可控性,实验重复率较低,因而通常采用室内烟雾箱开展模拟研究。研究探讨 VOCs 在生成 SOA 过程中的影响因素有助于认识 SOA 的生成过程,同时可以为加强 SOA 污染控制提供科学参考。本文介绍了近年来室内烟雾箱的应用情况,总结了部分物理因素(温度、相对湿度、光照强度)和化学因素(种子气溶胶、 SO_2 、 O_3 、 NO_x)在 SOA 生成过程中的影响,并对今后的相关研究提出了展望。

1 烟雾箱的设计与表征

烟雾箱的主体为使用玻璃、不锈钢、塑料薄膜等惰性材料制作而成的容器^[3],容积一般为若干升至数百立方米,采用氙灯、汞灯、黑光灯等光源模拟不同波长范围内的太阳光照,同时配备洁净空气发生装置作为烟雾箱的清洗气和稀释气。在一定实验条件下向烟雾箱中注入反应气体,再通过适宜的监测分析仪器设备等了解箱体内反应物和产物的变化情况,从而探究 SOA 的生成过程。由于烟雾箱箱体结构、光源透光率、材料体积等的差异及 OH 自由基、 RO_2 自由基、 HNO_2 等活性物质对某些反应的掩盖,针对不同的烟雾箱均需进行多种表征实验,用以确定烟雾箱的壁损失、漏损率和光源特性等。

Li KW 等^[7]使用 0.06 mm 厚度 FEP 薄膜制成的 3 m³ 烟雾箱,对 NO_x 和 SO_2 在甲苯光氧化过程中的影响进行研究, NO_2 光解速率为 0.12 min⁻¹。Hu GSH 等^[8]使用箱体为 0.05 mm FEP 薄膜制成、容积为 145 L 的烟雾箱,探究了相对湿度对烟雾箱特性的影响,其 O_3 壁损失速率常数为 $3.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, NO_2 为 $9.03 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$,研究表明 O_3 的壁损失速率常数随相对湿度的增大而增大,二者之间存在显著的线性关系;相对湿度虽然影响 NO_x 壁损失速率常数,但二者之间并无统计学意

义。Jia L 等^[9]利用 0.06 mm PTFE 薄膜制成的容积为 100 L 烟雾箱对乙醇生成臭氧的潜力进行了研究,其 NO_2 光解速率为 0.1572 min^{-1} 壁损失速率常数为 $2.41 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$,乙醇壁损失速率常数为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, O_3 为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。此外,Huang MQ 等^[10]使用 PE 薄膜制成的容积为 850 L 的烟雾箱对种子气溶胶(NH_4)₂ SO_4 影响乙苯生成 SOA 的机理进行了表征,同时还使用箱体为 PE 薄膜制成、容积 850 L、表面积与体积比为 5.8 m^{-1} 的烟雾箱对 -OH 光氧化 1,3,5-三甲苯生成 SOA 的影响进行探究^[11]。Kaltsonoudis 等^[12]制作了单个容积为 1.5 m³ 的便携式双腔烟雾箱,箱体为 0.05 mm 的 PTFE 薄膜。Wang WG 等^[13]亦设计了双反应器烟雾箱,反应器单个容积为 5 m³,使用 FEP 薄膜,可以在 -10~40 °C 之间精准调节温度,并且采用多重光源。

2 物理因素对 SOA 生成的影响

2.1 温度对 SOA 生成的影响

温度会直接影响分子或离子的运动速率,从而影响 SOA 在气相和固相间的转化,导致 SOA 产率和组成成分发生改变,同时温度还会对 SOA 生成过程中的各类化学反应速率产生影响。Price 等^[14]通过研究温度对脂肪族胺自由基氧化气溶胶物理性质和化学组成的影响发现,当温度从 40 °C 降低到 30 °C 后,SOA 的生成量增大了约 2~3 倍,这与实际大气环境中秋冬季气温较低雾霾多发的现象相吻合。此外还详细研究了在一种温度下形成的气溶胶,然后上升/冷却到另一种温度时的化学和物理反应,在三甲胺的 OH· 氧化实验中,观察到一种新的、依赖于温度的过氧和氢过氧自由基反应机理。Huang W 等^[15]则探究了 223 K 和 296 K 两个温度条件对萜烯生成的 SOA 组成成分、粒径尺度和颗粒物聚合度粘度影响,实验结果表明当相对湿度恒定时,温度与气溶胶浓度呈现负相关,较高 α -萜烯浓度和较高温度条件利于较大颗粒的 SOA 生成。

2.2 相对湿度对 SOA 生成的影响

大气环境中含有成分占比较高的水,水分子直接参与 VOCs 大气光化学反应过程或光解生成 OH· 对 VOCs 光氧化反应机理、反应物产物化学组分等产生影响,同时还会改变 SOA 粘度、粒径尺度和对光源传播的性质,使 SOA 生成变得更加复杂。Liu S 等^[16]研究了相对湿度对不同

[H₂O₂]₀/[环己烯]₀生成 SOA 的影响,结果表明 SOA 生成速率在潮湿条件下比干燥条件下低,这是由于高湿度条件抑制了二羧酸与 HOC₆H₁₀-O-O-C₆H₁₀OH 形成低聚物,同时 SOA 与较高浓度的 -OH 进一步反应所导致。Shang J 等^[17]研究发现相对湿度小于 90% 的情况下对 SOA 损失影响不大,当相对湿度大于 90% 时,由于 SOA 表面积增大 SOA 损失逐渐增加,相对湿度接近 100% 时 SOA 将处于液态。Hinks^[18]等通过对相对湿度影响甲苯氧化生成 SOA 的进一步研究发现高湿度条件阻碍苯系物的齐聚缩合反应,使挥发性较强的小分子产物增加。改变了颗粒物的粘度降低 SOA 产量,并随着湿度的增大 SOA 损失不断增加。

2.3 光照强度对 SOA 生成的影响

光照强度是大气光化学反应的重要影响因素,为反应的进行提供能量并对光解速率产生影响。在光照条件下 OH· 形成,推动后续反应进行。Cooper 等^[19]通过对对流层臭氧的全球观测发现,当光照强度较强时,臭氧浓度较高。Liu XY 等^[20]通过异戊二烯光解实验,探究了光照时间、光照强度对 SOA 生成的影响,实验结果显示 SOA 粒子的质量数浓度和粒子数浓度均随着光照时间或光照强度的增加而增加。近年来的相关研究表明,臭氧氧化反应一般不取决于光照强度,因此实验常在“暗条件”下进行,SOA 产率出现下降可能是由于反应生成的部分产物在光照条件下分解,从而不易凝结成核。在反应物初始浓度相当时光照强度对 SOA 生成的影响大于臭氧,相对湿度对 SOA 的生成与光照条件没有明显的关系。

3 化学因素对 SOA 生成的影响

3.1 种子气溶胶对 SOA 生成的影响

种子气溶胶在大气环境中广泛存在,能与 VOCs 发生非均相反应并提供凝结的表面而影响 SOA 的生成,同时种子气溶胶还会对 SOA 的理化性质产生影响。Jia L 等^[21]研究乙炔-NO_x-NaCl 生成臭氧和 SOA 发现 SOA 难以在不存在种子气溶胶的环境下生成,液态的种子气溶胶可以提高 SOA 产率并且降低生成的 O₃ 浓度。同时,种子气溶胶自身的酸碱性和吸湿性等特性也会对 SOA 生成产生影响,酸催化反应时醛与醇形成大分子聚合物显著提高了 SOA 的产率。Liu PF 等^[22]通过 AIM-II 模型模拟发现种子气溶胶的酸度和 SOA

产率间具有正向的强相关性,硫酸盐占生成 SOA 产量的 50%,硫酸盐的增加伴随着雾霾污染程度的增加。Xu L 等^[23]则研究发现 SO₄²⁻ 本身促进了 SOA 生成,不是因为改变了气溶胶酸度。因此,种子气溶胶对 SOA 影响的机制、不同种类种子气溶胶对 SOA 影响情况仍在研究过程中。

3.2 SO₂对 SOA 生成的影响

SO₂ 是重要的无机气态污染物,能够促进新粒子形成并提供凝结表面,在低 SO₂ 浓度时促进作用更为明显。SO₂ 可提高 SOA 产率,增加 SOA 密度;SO₂ 氧化生成 SO₃²⁻、SO₄²⁻,进而形成的硫酸盐是 SOA 大量产生并引发雾霾的重要因素,减少 SO₂ 的一次排放可以显著改善 SOA 破坏的大气环境质量。Friedman 等^[24]探究了添加 SO₂ 对 OH· 氧化 α-蒎烯和 β-蒎烯的影响,使用化学电离质谱法来检测氧化产物单个分子和气相体积性质随 SO₂ 添加量的变化,发现 SO₂ 改变 OH· 与 HO₂· 的比例或同一些有机物分子发生反应从而降低 SOA 的氧化状态;低 SO₂ 浓度时由于硫酸盐的作用不明显对 SOA 生成起到了抑制作用,随着 SO₂ 浓度的提高,SOA 产率逐渐升高。高 SO₂ 浓度条件下有机硫酸酯的形成也对 SOA 生成产生影响。而 Shang J 等^[17]首次发现在大气条件下(无臭氧存在),SO₂ 与油酸中的不饱和键发生反应,生成 C-9 和 C-18 有机硫化物,相关吸收系数大于 10⁻⁶,随着 SO₂ 初始浓度的增大而减小,并且提出了大气中 SO₂ 与烯烃直接反应生成有机硫的新机理。

3.3 NO_x对 SOA 生成的影响

NO_x 改变 RO₂ 反应机理对 SOA 产率造成影响。在大气光化学反应中 NO₂ 光解为 O(³P) 和 NO, O(³P) 与 O₂ 生成 O₃, O₃ 氧化 NO 为 NO₂, NO_x 为 O₃ 生成的催化剂,而 O₃ 在 H₂O 和光照存在的条件下可以形成 OH·, O₃ 还可氧化 VOCs 从而生成 SOA。对于小分子 VOCs 而言,NO_x 高浓度情况下 RO 生成小分子羰基化合物等减少了颗粒相凝结表面,抑制 SOA 的生成;NO_x 与 VOCs 均能同 OH· 反应,反应的主次与 NO_x/VOCs 的大小有关,VOCs 浓度较高时 OH· 主要与 VOCs 反应,NO_x 浓度较高时 OH· 主要与 NO_x 反应。Sarrafzadeh 等^[25]对 NO_x 与 OH· 影响 β-蒎烯生成 SOA 的研究表明,低浓度 NO_x 条件下 SOA 产率会增加,而在高浓度 NO_x 条件下继续添加 NO_x 会抑制 SOA 产率,NO_x 通过改变 OH· 浓度来影响 SOA 产率。Park 等^[26]则通过 NO_x 对蒎烯-臭氧生成

SOA 影响实验发现 $[VOCs]_0/[NO_x]_0 \leq 4.5$ 且存在 NO 时, SOA 的生成被抑制, 并且指出这可能是由于生成了更易挥发的物质。Li JL 等^[27] 的研究证明了这一观点并对 NO_x 在大气光化学反应中的作用与影响进行了阐述。

4 结语与展望

近年来, 实验室采用的室内烟雾箱箱体一般由 FEP、PTFE、PE 等材料的薄膜制成, 壁损失等表征情况能够较好地满足研究需求。在均相成核、气粒分配和非均相反应等认识的基础上, 对温度、 NO_x 等环境因素影响 SOA 生成的情况进行了探究。但目前对 SOA 的详细组成成分与具体生成过程的研究仍存在不足, 特别是在抑制 SOA 生成方面, 如相对湿度所引发的 SOA 相态变化对 SOA 复合化学反应活性的影响, 何类种子气溶胶能有效减少 SOA 生成, 种子气溶胶酸碱度对 SOA 的影响等。本文简要总结了近年来对挥发性有机物生成二次有机气溶胶典型影响因素的研究情况, 并对烟雾箱的设计与表征进行了浅易介绍, 可以预见 SOA 生成机制的研究仍将是今后大气污染防治的重点。因此, 本文提出如下展望, 以期对今后相关研究提供参考。

(1) 目前对 SOA 生成过程研究主要通过烟雾箱, 因此对烟雾箱工具本身的升级改造以应对复杂条件下的模拟研究显得尤为重要;

(2) 针对 SOA 生成的模拟研究多从反应机理定性分析出发, 对于产物的定量分析不足; SOA 生成后会同某些化学物质发生反应, 其化学性质出现变化, 对 SOA 在一段时间后的变化情况有待进一步研究;

(3) 当前针对 SOA 生成影响因素种类的探究, 多为理想大气条件下的单一因素, 缺少多种环境因素包括气象条件的复合影响模拟研究。实际大气中的 VOCs 排放往往是多物种同时进行, 不同种 VOCs 之间相互作用对 SOA 的影响尚不明确。

参考文献

[1] Bracco L, Tucceri ME, Escalona A, et al. New particle formation from the reactions of ozone with indene and styrene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019 (21): 11214–11225.

[2] Kristensen K, Jensen L, Glasius M, et al. The effect of sub-zero temperature on the formation and composition of secondary

organic aerosol from ozonolysis of alpha-pinene [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19 (10): 1220–1234.

[3] 徐永福, 贾龙. 实验室模拟研究大气二次有机气溶胶的形成 [J]. *大气科学*, 2018, 42 (4): 767–785.

[4] Wang NX, Jorga S, Pierce J, et al. Particle wall-loss correction methods in smog chamber experiments [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11 (12): 6577–6588.

[5] Xu J, Huang MQ, Feng ZZ, et al. Study on the factors affecting the formation of nitrogen-containing organic compounds formed from ammonia and toluene secondary organic aerosol [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39 (2): 533–541.

[6] Kristensen K, Cui T, Zhang H, et al. Dimers in alpha-pinene secondary organic aerosol: effect of hydroxyl radical, ozone, relative humidity and aerosol acidity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14 (8): 4201–4218.

[7] Li KW, Chen LH, White SJ, et al. Effect of nitrogen oxides (NO and NO_2) and toluene on SO_2 photooxidation, nucleation and growth: A smog chamber study [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 197: 38–47.

[8] Hu GSH, Xu YF, Jia L. Effects of relative humidity on the characterization of a photochemical smog chamber [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23 (12): 2013–2018.

[9] Jia L, Xu YF, Shi YZH. Investigation of the ozone formation potential for ethanol using a smog chamber [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57 (34): 4472–4481.

[10] Huang MQ, Zhang JH, Cai SHY, et al. Characterization of particulate products for aging of ethylbenzene secondary organic aerosol in the presence of ammonium sulfate seed aerosol [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 47: 219–229.

[11] Huang MQ, Hu CJ, Guo XY, et al. Chemical composition of gas and particle-phase products of OH-initiated oxidation of 1, 3, 5-trimethylbenzene [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, 5 (1): 73–78.

[12] Kaltsonoudis C, Jorga SD, Louvaris E, et al. A portable dual-smog-chamber system for atmospheric aerosol field studies [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12 (5): 2733–2743.

[13] Wang W G, Li K, Zhou L, et al. Evaluation and application of dual-reactor chamber for studying atmospheric oxidation processes and mechanisms [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31 (7): 1251–1259.

[14] Price, DJ, Kacarab M, Cocker D, et al. Effects of temperature on the formation of secondary organic aerosol from amine precursors [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2016, 50 (11): 1216–1226.

[15] Huang W, Saathoff H, Pajunoja A, et al. alpha-Pinene secondary organic aerosol at low temperature: chemical composition and implications for particle viscosity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18 (4): 2883–2898.

[16] Liu S, Tsona NT, Zhang Q, et al. Influence of relative humidity on cyclohexene SOA formation from OH photooxidation

- [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 478-486.
- [17] Shang J, Passananti M, Dupart Y, et al. SO₂ uptake on oleic acid: A new formation pathway of organosulfur compounds in the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3: 67-72.
- [18] Hinks ML, Montoya AJ, Ellison L, et al. Effect of relative humidity on the composition of secondary organic aerosol from the oxidation of toluene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18 (3): 1643-1652.
- [19] Cooper OR, Parrish DD, Ziemke J, et al. Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation - based review [J/OL]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2014 [2020-1-19]. <https://www.elementascience.org>. DOI: 10.12952/journal.elementa.000029.
- [20] Liu XY, Xia L, Wang ZY. Effects of environmental factors on secondary organic aerosol formed from isoprene atmospheric photo-oxidation reactions [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46 (12): 1201001.
- [21] Jia L, Xu YF. Ozone and secondary organic aerosol formation from Ethylene-NO_x-NaCl irradiations under different relative humidity conditions [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2016, 73 (1): 81-100.
- [22] Liu PF, Zhang CHL, Mu YJ, et al. The possible contribution of the periodic emissions from farmers' activities in the North China Plain to atmospheric water-soluble ions in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16 (15): 10097-10109.
- [23] Xu L, Guo HY, Christopher M. Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112 (1): 37-42.
- [24] Friedman B, Brophy P, Brune WH, et al. Anthropogenic sulfur perturbations on biogenic oxidation: SO₂ additions impact gas-phase OH oxidation products of α - and β -pinene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (3): 1269-1279.
- [25] Sarrafzadeh M, Wildt J, Pullinen I, et al. Impact of NO_x and OH on secondary organic aerosol formation from β -pinene photooxidation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16 (17): 11237-11248.
- [26] Park JH, Babar ZB, Baek SJ, et al. Effects of NO_x on the molecular composition of secondary organic aerosol formed by the ozonolysis and photooxidation of α -pinene [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 166: 263-275.
- [27] Li JL, Li K, Wang WG, et al. Optical properties of secondary organic aerosols derived from long-chain alkanes under various NO_x and seed conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1699-1705.