

石玉珍, 徐永福, 贾龙. 2012. 大气化学机理的发展及应用 [J]. 气候与环境研究, 17 (1): 112-124, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2011.10061. Shi Yuzhen, Xu Yongfu, Jia Long. 2012. Development and application of atmospheric chemical mechanisms [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 17 (1): 112-124.

大气化学机理的发展及应用

石玉珍 徐永福 贾龙

中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

摘要 大气化学机理是研究大气化学过程的重要手段和方法之一, 也是发展空气质量模式必不可少的重要组成部分。作者综述了几种应用广泛的简化机理——碳键机理 (Carbon Bond Mechanism, CBM)、加州大气污染研究中心机理 (Statewide Air Pollution Research Center mechanism, SAPRC)、区域酸沉降机理 (Regional Acid Deposition Mechanism, RADM)、区域大气化学机理 (Regional Atmospheric Chemical Mechanism, RACM) 以及详细化学机理——主要大气化学机理 (Master Chemical Mechanism, MCM) 和共同代表性中间体机理 (Common Representative Intermediates, CRI) 的发展及应用。对上述大气化学机理的产生、发展、包含的物种类型、集总方式等方面进行了对比分析, 总结了采用烟雾箱数据评价大气化学机理的研究成果以及大气化学机理在模式发展方面的应用, 并对大气化学机理的进一步发展与完善提出了需求。

关键词 化学机理 碳键机理 区域大气化学机理 区域酸沉降机理 主要化学机理

文章编号 1006-9585 (2012) 01-0112-13 **中图分类号** X515 **文献标识码** A
doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2011.10061

Development and Application of Atmospheric Chemical Mechanisms

SHI Yuzhen, XU Yongfu, and JIA Long

State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract Atmospheric chemical mechanism is one of the most important components to study photochemical processes and develop air quality models. The development and application of several atmospheric chemical mechanisms were summarized. The simplified chemical mechanisms include Carbon Bond Mechanism (CBM), Statewide Air Pollution Research Center mechanism (SAPRC), Regional Acid Deposition Mechanism (RADM), and Regional Atmospheric Chemical Mechanism (RACM) which have been widely used in the past decades and the explicit chemical mechanisms contain Master Chemical Mechanism (MCM) and Common Representative Intermediates (CRI) which were developed rapidly in the past few years. The history, species, and lump styles of these mechanisms were compared. Meanwhile, the research of the evaluation to chemical mechanism by using chamber experiment data and the application of these chemical mechanisms in model development also summarized. Besides, the further demand to the development and improvement of chemical mechanisms was put forward.

Key words chemical mechanism, Carbon Bond Mechanism, Regional Atmospheric Chemical Mechanism, Regional Acid Deposition Mechanism, Master Chemical Mechanism

收稿日期 2010-05-04 收到, 2011-12-11 收到修定稿

资助项目 中国科学院知识创新工程方向性项目 KJCX2-SW-H8

作者简介 石玉珍, 女, 1980 年出生, 博士, 助研, 主要研究方向为大气化学。E-mail: shyz1980@gmail.com

通讯作者 徐永福, E-mail: xyf@mail.iap.ac.cn

1 引言

O₃作为光化学过程的主要产物，由于环境健康等多重效应越来越受到关注（孔琴心等，1999；Barletta et al.，2002；Beaney and Gough，2002），近地面丰富的挥发性有机化合物（VOCs）和氮氧化物（NO_x）源为 O₃的产生提供了条件，O₃自身的氧化性对非均相化学过程有明显的促进作用，与二次气溶胶、气候变暖等问题也密切相关（Jacob，2000）。准确客观地描述复杂的大气化学过程对了解污染原理、制定污染控制策略以及解决环境问题至关重要。大气化学机理作为空气质量模式的重要组成部分，它不仅描述了一次污染物 VOCs 和 NO_x生成二次污染物 O₃以及其他氧化物的复杂化学过程（Dodge，2000），更重要的是通过对化学反应方程的数学求解将大气化学过程量化表达出来（Jimenez et al.，2003）。

随着空气质量模式的发展与需求，在过去的几十年里已经发展了多种用于研究对流层光化学过程的大气化学机理，目前应用较为广泛的包括碳键机理（Carbon Bond Mechanism，CBM）（Gery et al.，1989；Simonaitis et al.，1997；Adelman，1999；Liang and Jacobson，2000；Yarwood et al.，2005）、加州大气污染研究中心机理（Statewide Air Pollution Research Center，SAPRC）（Carter，1988，2000a，2002b；Jiang et al.，1997b）、区域酸沉降机理（Regional Acid Deposition Model，RADM）和区域大气化学机理（Regional Atmospheric Chemistry Mechanism，RACM）（Stockwell，1986；Stockwell et al.，1990，1997；Dodge，2000；Jimenez et al.，2003）、主要大气化学机理（Master Chemical Mechanism，MCM）（Jenkin et al.，1997，2002，2003；Derwent et al.，1998，2007；Jenkin and Hayman，1999；Saunders et al.，2003；Bloss et al.，2005；Hynes et al.，2005；Pinho et al.，2005，2006，2007；Evtuygina et al.，2007）以及在 MCM 基础上简化的共同代表性中间体机理（Common Representative Intermediates，CRI）（Jenkin et al.，2008）。这些化学机理对城市乃至区域空气质量模式的模拟结果起到至关重要的影响。除 CRI 之外，

上述化学机理经过美国北卡罗来纳大学（University of North Carolina，UNC）、加州大学滨河分校（University of California at Riverside，UCR）、田纳西州河谷管理局（Tennessee Valley Authority，TVA）、美国环保署（Environmental Protection Agency，EPA）烟雾箱体系、澳大利亚联邦科学与工业研究组织（Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization，CSIRO）烟雾箱以及欧洲光反应（EUropean PHotoREactor，EUPHORE）等烟雾箱实验数据的评估、修正已日趋完善（Dodge，2000）。

本文综述了上述大气化学机理的最新研究进展，详细介绍了各机理的集总方式、所包含的物种类型以及同一机理不同版本的明显更新与改进，总结了利用烟雾箱数据评估大气化学机理的研究成果。结合典型二次产物 O₃的形成过程、O₃与前体物之间的非线性关系，提出了 O₃污染控制与前体物减排等方面对大气化学机理的可能需求，为大气化学机理的进一步完善与广泛应用提供参考。

2 大气化学机理的发展

自 Friedlander and Seinfeld（1969）提出了只包含 7 个反应的光化学烟雾形成机理以来，随着对光化学过程认识的逐步深入，相继提出了很多不同的化学机理，总体可以分为两大类，特定化学机理和归纳化学机理（唐孝炎等，2006）。CBM、SAPRC、RADM 和 RACM 属于归纳化学机理，MCM 是针对单一 VOC 物种发展的详细化学机理，CRI 是在 MCM 基础上进行一定程度简化的机理。尽管上述机理的类型不同，但具有以下共同点：1）所有化学机理中所包含的物种均可以分为无机物种（NO_x、O_x、HO_x以及 SO_x等）和有机物种（VOCs）；2）各机理的无机部分均为详细化学机理，未经过集总简化。

2.1 CBM

CBM 是根据分子结构类型对 VOCs 进行分类的归纳化学机理。自 1976 年开始发展以来，经过多次的修改完善目前已经成为应用较多的大气化学机理之一，被广泛应用于空气质量模式（Air Quality Simulation Models）、城市气质模式（Urban Airshed Model）以及区域氧化物模式（Re-

gional Oxidant Model) (Dodge, 2000; 唐孝炎等, 2006)。最早的 CBM 被命名为 CBM-I, 只包含 4 种碳键类型和 32 个反应。作为当时精确化学机理的浓缩, CBM-I 体现了对烟雾箱实验的模拟能力。此后, 在积累了大量实验数据的基础上 CBM-I 得到了多次改善, 产生了多个版本的 CBM。到目前为止, 影响较大且被广泛应用于空气质量模式的 CBM 主要包括 CBM-IV、CBM-IV_99 以及 CB-05 等 (Gery et al., 1989; Adelman, 1999; Yarwood et al., 2005)。其中, CBM-IV 由 Gery et al. (1989) 提出, 共包括 33 个物种和 81 个反应, 根据 VOCs 官能团以及反应活性的不同, 将碳键分为碳碳单键 (PAR)、乙烯 (ETH)、除乙烯的碳碳双键 (OLE)、甲苯 (TOL)、二甲苯 (XLY)、异戊二烯 (ISOP)、甲醛 (FORM)、甲醛之外的醛 (ALD₂)、甲基乙二醛 (MGLY)、甲酚以及高阶酚 (CRES)、过氧乙酰硝酸酯 (PAN)、有机硝酸酯 (NTR) 等 12 类。CBM-IV 通过 UNC 和 UCR 烟雾箱近 170 组实验数据的验证, 同一物种的实验值与 CBM-IV 的模拟值吻合较好 (Gery et al., 1989)。Adelman (1999) 对 CBM-IV 中 PAN、ISOP 等子机理部分进行了修改, 修改后的机理被命名为 CBM-IV_99, 共包括 43 个物种和 95 个反应 (Adelman, 1999)。2005 年, EPA 发布了 CB05, 共包括 51 个物种和 156 个反应。CB05 根据国际纯粹与应用化学协会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 和 NASA 提供的最新反应速率常数对机理进行了更新。无机反应方面 CB05 的主要修改内容包括: 1) 增加了涉及 H₂ 的化学反应以适应较高的对流层环境; 2) 增加了奇氧原子的反应; 3) 增加了反映夜间化学过程的 NO₃ 反应; 4) 增加了 NO_x 的反应来表现 NO_x 的多天变化情况。有机反应方面 CB05 给出了甲烷和乙烷的详细化学机理, 将高阶醛类细分为乙醛 (ALD₂) 和更高的

醛 (ALD_x) 并加入了集总萜烯物种 (TERP) 等 (Yarwood et al., 2005)。CBM 几个版本的主要信息见表 1。CBM 由于有机物种类少、反应数目较少、模拟精度高等优点被广泛应用。尽管如此, 由于忽略了一些含氧自由基 (RO 和 RO₂) 参与的化学过程也会导致模拟结果存在一定程度的偏差 (唐孝炎等, 2006)。

2.2 SAPRC

SAPRC 机理最早由 Carter 于 1990 年开发, 被命名为 SAPRC-90。经过多次改进, 目前最新的版本是 SAPRC-99, 共包括 78 个物种和 211 个反应 (Carter, 1988, 2000a, 2000b)。SAPRC 机理最初的目的是为了研究机动车尾气中 VOCs 的增量反应活性 (Incremental Reactivity, IR)、最大增量反应活性 (Maximum Incremental Reactivity, MIR) 和最大臭氧增量反应活性 (Maximum Ozone Incremental Reactivity, MOIR) (Carter et al., 1995; Chang et al., 1999; Kelly and Chang, 1999; Wang et al., 2000), 因此对 VOCs 的分类比 CBM-IV 更加详细。

除了给出详细化学反应的甲烷、乙烯和异戊二烯之外, 根据 VOCs 分子与 OH 自由基反应速率常数 k_{OH} 的不同将烷烃及非芳香族有机物划分为五类: ALK₁ [$k_{OH} < 3.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子), 主要是乙烷]、ALK₂ [$3.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) $< k_{OH} < 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子), 主要是丙烷和乙炔]、ALK₃ [$1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) $< k_{OH} < 3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)]、ALK₄ [$3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) $< k_{OH} < 6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)] 以及 ALK₅ [$k_{OH} > 6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)]; 将芳香族化合物分为两类, $k_{OH} < 1.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 的物种命名为 ARO₁, $k_{OH} > 1.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 的物种命名为 ARO₂; 除乙烯之外的烯烃也分为两类, k_{OH}

表 1 CBM 几个主要版本

Table 1 Several versions of Carbon Bond Mechanism (CBM)

机理名称	反应个数	光解反应个数	无机反应个数	有机反应个数	物种个数	参考文献
CB-IV	81	11	27	54	33	Gery et al., 1989
CB-IV_99	95	10	37	58	42	Adelman, 1999
CB05	156	23	60	96	51	Yarwood et al., 2005

$< 4.76 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 的物种命名为 OLE_1 , $k_{\text{OH}} > 4.76 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 的物种命名为 OLE_2 , 此外该机理也包含了萜烯类化合物, 命名为 TRP_1 (Dodge, 2000)。SAPRC-99 机理中物种的类别及名称详见表 2。SAPRC 机理的明显优势在于研究者可以根据 VOCs 的排放清单对 SAPRC 机理中的 VOCs 进行参数化处理, 以达到最大程度反映实际的 VOCs 污染状况。

表 2 SAPRC-99 机理的物种
Table 2 Species in the SAPRC-99 mechanism

物种类别与名称	表达式
常量物种	$\text{O}_2, \text{M}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$
活泼无机物种	$\text{O}_3, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{HONO}, \text{HNO}_3, \text{HNO}_4, \text{HO}_2\text{H}, \text{CO}, \text{SO}_2$
活泼自由基及算子	$\text{HO}, \text{HO}_2, \text{C}_2\text{O}_2, \text{RO}_2\text{-R}, \text{R}_2\text{O}_2, \text{RO}_2\text{-N}, \text{CCO}_2, \text{RCO}_2, \text{BZCO}_2, \text{MA}_2\text{RCO}_3$
稳态自由基物种	$\text{O}_3\text{P}, \text{OID}_2, \text{TBU}_2\text{O}, \text{BZ}_2\text{O}, \text{BZ}(\text{NO}_2)_2\text{O}, \text{HOCOO}$
PAN 及其相似物	$\text{PAN}, \text{PAN}_2, \text{PBZN}, \text{MA}_2\text{PAN}$
精确的与集总的分子反应性有机产物	$\text{HCHO}, \text{CCHO}, \text{RCHO}, \text{ACET}, \text{MEK}, \text{MEOH}, \text{COOH}, \text{ROOH}, \text{GLY}, \text{MGLY}, \text{BACL}, \text{PHEN}, \text{CRES}, \text{NPHE}, \text{BALD}, \text{METHACRO}, \text{MVK}, \text{ISOPROD}$
集总参数产物	$\text{PROD}_2, \text{RNO}_3$
未定性的活泼芳香环碎片	$\text{DCB}_1, \text{DCB}_2, \text{DCB}_3$
不反应和低活性物种或以不反应代表的未知产物	$\text{SULF}, \text{HCOOH}, \text{CCO}_2\text{-OH}, \text{RCO}_2\text{-OH}, \text{CCO}_2\text{-OOH}, \text{RCO}_2\text{-OOH}$
给出精确机理的一次有机物	$\text{CH}_4, \text{ETHENE}, \text{ISOPRENE}$
集总参数物种	$\text{ALK}_1, \text{ALK}_2, \text{ALK}_3, \text{ALK}_4, \text{ALK}_5, \text{ARO}_1, \text{ARO}_2, \text{OLE}_1, \text{OLE}_2, \text{TRP}_1, \text{其他}$

2.3 RADM 和 RACM

区域酸沉降机理 (RADM) 和区域大气化学机理 (RACM) 均由 Stockwell (1986)、Stockwell et al. (1990, 1997) 提出。RADM 共有两个版本: RADM1 和 RADM2。其中, RADM2 包括 63 个物种和 156 个反应 (Jimenez et al., 2003)。RACM 是 RADM2 的完整修订版, 共包括 77 个物种和 237 个反应, RADM2 和 RACM 的主要特征见表 3。

RACM 将一次 VOCs 集总为 16 个人为源物种以及 3 个生物源物种。除甲烷和乙烷给出了详细化学机理外, RACM 根据 VOC 与 OH 自由基反应速率常数的差异将烷烃、炔烃、醇、酯以及环氧化物分成 3 类, 依次命名为 HC_3 、 HC_5 和 HC_8 。对应的 VOC 与 OH 自由基反应速率常数范围分别为 $1.7 \times 10^{-12} \sim 3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 之间、 $3.4 \times 10^{-12} \sim 6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子) 以及大于 $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)。

RACM 将人为源排放的烯烃归纳为 4 类: 除乙烯 (ETE) 给出了详细化学机理之外, 丙烯与其他终端烯烃用 OLT 表示; 二丁烯或环烯烃等内部烯烃用 OLI 来表示; 相较于其他终端烯烃而言, 1, 3-丁二烯与异戊二烯性质更为接近, 因此与二烯烃一并被命名为 DIEN。RACM 的羰基物种包括甲醛 (HCHO)、乙醛以及高阶的醛类 (ALD)、丙酮及高阶酮 (KET)、不饱和的双羰基物种 (DCB)、乙二醛 (GLY) 以及甲基乙二醛等; 芳香烃包括甲苯 (TOL)、二甲苯 (XYL) 和酚 (CSL); 稳定的生物源烯烃包括异戊二烯 (ISO)、 α -蒎烯和带一个双键的环状单萜烯 (API)、柠檬精油和其他环状二烯烃 (LIM)。RACM 还包括 ONIT 等 3 种有机硝酸盐、 OP_1 等 3 种有机过氧化物、 ORA_1 等 2 种有机酸、 MO_2 等 5 种由烷烃形成的过氧化物、Etep 等 3 种烯烃形成的过氧化物、ISOP 等生物源烯烃形成的过氧化物、PHO 等 7 种芳香烃形成的自由基、 ACO_3 等 3 种带羰基官能团的过氧自由基以及 OLNN 等 3 种过氧自由基。

2.4 MCM

与前面几种化学机理相比较, MCM 的显著不同在于给出了单一 VOC 物种的详细化学机理, 而不是根据 VOCs 分子类型或者结构类型进行简化的集总机理 (Jimenez et al., 2003)。到目前为止, 共发布了 MCMv1、MCMv2 和 MCMv3 和 MCMv3.1 4 个版本的机理草案, 各机理概况见表 4 (Jenkin et al., 1997, 2002, 2003; Saunders et al., 2003; Bloss et al., 2005)。MCMv1 共包括 120 个一次 VOCs 物种, 其中 18 种芳香烃、101 种非芳香族人为排放的有机物以及 1 种生物源有机物 (异戊二烯)。MCMv2、MCMv3 和 MCMv3.1 均是在非芳香烃物种个数上有所扩充, 并

表 3 RADM2 和 RACM 的主要特征
Table 3 Main characteristics of RADM2 and RACM

机理简称	机理全称	反应 个数	物种 个数	常量物 种个数	稳态无机 物种个数	活泼无机 介质个数	稳态有机 物种个数	活泼有机 介质个数	PAN 及其 相似物	芳香族稳 态物种	生物源稳 态物种	参考 文献
RADM2	Regional Acid Deposition Mo- del, version 2	156	63	3	14	4	20	16	2	3	1	Stockwell et al., 1990
RACM	Regional Atmos- pheric Chemis- try Mechanism	237	77	4	13	4	24	24	2	3	3	Stockwell et al., 1997

表 4 MCM 发展历史概况
Table 4 Brief history and development of Master Chemical Mechanism (MCM)

版本	发布时间	非芳香族人为 源 VOCs 个数	生物源 VOCs 个数	一次 VOCs 个数	物种个数	反应个数	参考文献
MCMv1	1996	101	1	120	2400	7100	Jenkin et al., 1997
MCMv2	1999	103	2	123	3800	11400	Jenkin et al., 2002
MCMv3	2002	104	3	125	4400	12700	Jenkin et al., 2003; Saunders et al., 2003
MCMv3.1	2003	114	4	135	5600	13500	Bloss et al., 2005

根据 IUPAC 对部分反应的速率常数进行了实时更新。MCMv3 相对 MCMv2 增加了两个物种：2, 3-二甲基-丁-2-烯和 β 蒎烯；MCMv3.1 在 MCMv3 的基础上又增加了 2-甲基-3-丁烯-2-醇 (MBO) 并扩展了部分卤代烃的子机理。Fantechi et al. (1998) 在 Niwot 站观测到 MBO 与异戊二烯的变化趋势十分接近，推测 MBO 可能有生物源，在此情况下其反应活性不可忽略。MCMv3.1 共包含 20 个无机物种和 135 个一次有机物种，其中 22 种烷烃、16 种烯烃、2 种二烯烃、1 种炔烃、18 种芳香烃、6 种醛、10 种酮、18 种醇及二醇、10 种醚、8 种酯、3 种有机酸、2 种单萜烯、2 种氧化物以及 17 种卤代烃 (Jenkin et al., 2002, 2003; Saunders et al., 2003; Bloss et al., 2005)。

MCM 给出的 VOC 氧化降解过程均可归纳为 3 个主要的步骤：引发反应、中间自由基反应以及终止反应，其流程见 Saunders et al. (2003) 的图 1 所示。VOCs 通过光解反应、与 OH 自由基反应、与 NO_3 自由基反应以及与 O_3 反应启动光化学过程。发生光解反应的 VOCs 物种主要是一些简单的羰基化合物，如醛类、酮类等，同时也包括过氧化氢 (H_2O_2) 和有机硝酸盐等复杂的羰基

化合物。MCMv3.1 中所有一次 VOCs 物种以及氧化性产物都能与 OH 自由发生反应；能够与 O_3 发生反应的 VOC 物种，其速率常数需要满足 $k_{\text{O}_3} > 10^{-8} k_{\text{OH}}$ ，并且 $k_{\text{O}_3} > 10^{-19} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)；其中 k_{O_3} 和 k_{OH} 分别表示 VOC 与 O_3 和 OH 自由基反应的速率常数；能够与 O_3 反应的 VOCs 物种包括烯烃、二烯烃以及不饱和的氧化性产物等。可与 NO_3 发生反应的 VOC 物种，其速率常数需满足 $k_{\text{NO}_3} > 10^{-5} k_{\text{OH}}$ ，且 $k_{\text{NO}_3} > 10^{-16} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (每分子)，满足上述关系的物种包括烯烃、二烯烃、醛类和醚等 (Saunders et al., 2003)。

一次 VOCs 经过上述引发反应产生多种活性自由基，如有机自由基 (R)、过氧自由基 (RO_2)、氧自由基 (RO)、双基团自由基中间体 $[(\text{RC}(\text{OO})\text{R}')^*]$ 等。大部分有机自由基 (R) 均可与 O_2 反应形成过氧自由基 (RO_2)。 RO_2 的消耗途径相对较多，可通过与 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 HO_2 等反应以及两个过氧自由基 (RO_2 和 $\text{R}'\text{O}_2$) 之间的交换反应等转化为稳态化合物。 $(\text{RC}(\text{OO})\text{R}')^*$ 通过分子间碰撞或者分解产生其他自由基或者分子产物。经过引发反应与中间反应之后，产生了复杂程度不同的“第一代产物”，“第一代产物”

可能包括羰基化合物、有机硝酸盐、水和过氧化物等，其中有机物作为二次 VOCs 物种再引发各自的子机理过程，直至全部转化为 CO_2 和 H_2O 。

MCM 与其他机理相比较最明显的优势在于给出单个 VOC 的详细化学机理，充分考虑了自由基参与的反应，光化学过程更加具体。不足之处在于由于反应数目较多、计算耗时，目前为止较难与模式进一步结合。

2.5 CRI

MCM 不包含集总方式的替代物种，最大程度地体现了 VOC 近乎详尽的化学过程，成为研究 VOC 大气化学过程的有效手段。尽管如此，数以千计的化学物种及反应方程在很大程度上影响了计算效率。出于此种考虑，Jenkin et al. (2002) 首次对 MCMv2 进行简化，得到了 CRI 机理，其化学反应以及物种个数分别约 570 个和 250 个，占 MCMv2 的 5% 和 7%。Jenkin et al. (2002) 认为任何一个 VOC 物种通过一系列的中间氧化产物以及化学反应最终均生成 CO_2 和 H_2O 。中间过程经由自由基的引发促进了 NO 向 NO_2 的转化， NO_2 的光解导致了 O_3 的形成。因此， O_3 的潜在生成量在很大程度上取决于 VOC 降解过程中 NO 转化为 NO_2 的数量，同时受到外界条件的影响与制约。究其根本，VOC 的 O_3 生成能力与其结构所决定的动力反应活性“kinetic reactivity”和机制反应活性“mechanistic reactivity”密切相关 (Carter, 1994)。以乙烷为例，MCMv2 给出的子机理表明，在 NO_x 存在的条件下，经由 OH 自由基启动的乙烷大气化学过程除了产生 CO_2 和 H_2O 之外还伴随甲醛和乙醛等中间过程的氧化产物，同时涉及到 7 个 NO 转化为 NO_2 的反应，如 Jenkin et al. (2002) 的图 1 所示。也就是说，1 分子的乙烷对应 7 个分子 O_3 的产生。分析乙烷的化学结构，其化学键的总个数为 7，与所生成的 O_3 分子数一致。对甲烷、乙烯等进行分析，得到同样的结论，即 O_3 的生成数量与 VOC 的反应性化学键 (C-C 键与 C-H 键) 之间密切相关，这是构建 CRI 机理的一个重要前提和假设 (Jenkin et al., 2002)，在此一个 C=C 键被当做两个 C-C 处理。根据 CRI 的构建原则，保留了 MCMv2 中能够引发 VOC 降解为小分子或碎片的中间态自由基的详细化学过程。对其他的化学过程进行归总以

达到最大程度的简化。CRI 的最新版本为 CRIv2，是在 MCMv3.1 的基础上进行简化得到的 (Jenkin et al., 2008; Watson et al., 2008)，包含 1183 个化学反应和 434 个化学物种，约为 MCMv3.1 的 10%。

Jenkin et al. (2002) 采用光化学轨迹模式 (Photochemical Trajectory Model) 对西北欧地区的光化学过程进行了 5 d 的模拟研究，空气团的运动轨迹为澳大利亚—德国—比利时—英国南部。模拟过程中充分考虑了空气团运动路径上 NO_x 、CO、 SO_2 、甲烷、非甲烷碳氢化合物以及异戊二烯的排放过程。分别采用 MCMv2 和 CRI 表征大气化学过程。结果表明，通过调整、优化 CRI 机理中个别中间态羰基化合物与 OH 自由基的反应速率常数能够使得在气团的运动轨迹上两个机理得到的 O_3 浓度水平偏差在 5% 之内，而且改变后的速率常数仍旧在原值的 2 倍之内。与此同时，其他一些关键物种，如 OH 自由基、过氧自由基、 NO_3 自由基、NO、 NO_2 、 HNO_3 以及 PAN 等的模拟值也吻合较好，表明 CRI 机理的构建方法比较成功，既保留了 MCM 对 O_3 等污染物的模拟能力，同时又大大提高了计算效率。

3 大气化学机理的评估及应用

任何一种大气化学机理的发展与评价都离不开烟雾箱实验，烟雾箱实验将大气中发生的化学反应从复杂的气象条件中提炼出来，达到还原反应本身性质的目的。尤其是室内烟雾箱，因为光强、污染物初始浓度以及温湿度的可控性使得实验的重复性能好，为探析和评价光化学机理提供了可靠的数据。到目前为止，国外烟雾箱实验对 CBM、SPRAC 等集总机理以及 MCM 的部分 VOC 子机理等进行了综合评价。

3.1 烟雾箱研究工作简介

包括美国 UNC、UCR、TVA、EPA 烟雾箱、澳大利亚 CSIRO 烟雾箱以及欧洲 EUPHORE 等在内的烟雾箱体系已经广泛应用于模拟真实大气条件下紫外光驱动 VOCs 与 NO_x 形成 O_3 的光化学过程，上述烟雾箱的研究进展武山等 (2007) 已经进行了详细的介绍。国内方面，自 1982 年北京大学建成了国内的第一个烟雾箱之后，中国环境

科学研究院 (王文兴等, 1989, 1995a, 1995b, 1997)、北京大学 (陈忠明等, 1997; 李爽等, 1997; 刘兆荣等, 1999a, 1999b)、中国科学院生态环境研究中心 (吴海等, 2001a, 2001b)、清华大学 (武山等, 2007; Wu et al., 2007) 以及中国科学院大气物理研究所 (杜林等, 2006, 2007; 贾龙等, 2006; Xu et al., 2006; Du et al., 2007a, 2007b) 等多个科研单位及课题组建立了相应的烟雾箱体系, 开展了侧重点不同的科学研究, 并取得了许多重要的成果。

3.2 大气化学机理的烟雾箱验证与数值分析

Carter (1996) 总结了包含 43 个反应的异戊二烯详细化学机理, 并利用室内外烟雾箱模拟了异戊二烯- NO_x 光化学过程。结果表明 O_3 、OH 自由基、硝酸、 H_2O_2 、甲醛以及 PAN 的观测值与异戊二烯机理所得到的模拟值十分吻合。此外, Carter (1996) 还将此机理与 SAPRC-90、RADM-2 和 CB-IV 进行对比, 得到异戊二烯详细化学机理的 O_3 -NO 变化量模拟值比其他机理的模拟值更接近实验值的结论。

Simonaitis et al. (1997) 利用 TVA 28 m^3 的烟雾箱评价了 CB-IV 机理对真实大气环境下 VOCs 和 NO_x 光化学过程的模拟能力。实验过程中 NO_x 的浓度范围介于 $6.2 \times 10^{11} \sim 41 \times 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间, 符合实际大气浓度范围; VOCs/ NO_x 体积浓度比介于 2.7~10 之间。研究表明, CB-IV 机理给出的 O_3 生成速率及 NO 被过氧自由基氧化的速率均比烟雾箱实验数据低 15%~30%。VOCs/ NO_x 体积浓度比介于 2.7~8 之间时, O_3 最大模拟值比实验值低 30%; VOCs/ NO_x 体积浓度比介于 8~10 之间时, O_3 最大模拟值比实验值低 10%。

Jenkin et al. (2003)、Saunders et al. (2003) 和 Bloss et al. (2005) 采用 EUPHORE 烟雾箱进行了 α -蒎烯等非芳香族化合物以及苯、甲苯、对二甲苯和 1, 3, 5-三甲苯的光化学实验, 并评价了 MCMv3 和 MCMv3.1 中相应物种的子机理。结果表明, 烟雾箱实验和模拟结果存在如下差异: 1) 机理得到的 O_3 模拟值高于实验值; 2) 机理对应的 NO 氧化速率常数和 OH 自由基浓度低于实验值。Hynes et al. (2005) 利用 CSIRO 烟雾箱研究了 MCMv3.1 丙烯和正丁烯子机理, 结果也显示在较大 VOCs/ NO_x 体积浓度比范围内, 子机理

中加入 $\text{O} (^3\text{P})$ 与一次烯烃的反应能够使模拟结果与实验数据吻合得更好。敏感性分析进一步明确了辅助机理参数的不确定性以及主要光解速率常数对 O_3 和 NO_x 模拟值的影响。丙烯与 NO_x 比值较低时 O_3 和 NO_x 的模拟结果对甲醛 (HCHO) 的光解通道和 $\text{O} (^3\text{P})$ 参与的反应比较敏感; 比值较高时的 O_3 和 NO_x 模拟值与 HONO 和 NO_2 的初始浓度关系密切。

Pinho et al. (2005, 2006, 2007) 通过美国加利福尼亚州大气污染研究中心 (SAPRC) 的烟雾箱实验数据评价了 MCMv3 和 MCMv3.1 的部分 VOCs 子机理。Pinho et al. (2005) 研究发现异戊二烯光化学产物主要为异丁烯醛 (MACR) 和甲基乙烯基酮 (MVK); 丁烷的光化学产物则包括甲基乙基酮 (MEK)、乙醛 (CH_3CHO) 和甲醛 (HCHO)。研究表明, 模拟结果与依赖烟雾箱性质的辅助机理密切相关。异戊二烯子机理中加入 $\text{O} (^3\text{P})$ 与异戊二烯、MACR 和 MVK 的化学反应使 O_3 等光化学产物的模拟结果与实验数据更吻合。Pinho et al. (2006) 利用 SAPRC 中心的烟雾箱实验数据评价了 MCMv3 的乙烯、丙烯、正丁烯、正己烯子机理, 进一步证明了 $\text{O} (^3\text{P})$ 与乙烯、丙烯、正丁烯、正己烯在烟雾箱实验条件下的重要性。Pinho et al. (2007) 的研究表明, 低 VOCs/ NO_x 体积浓度比情况下 β -蒎烯子机理高估了 O_3 的生成速率常数, 对应高 VOCs/ NO_x 体积浓度比则相反。

3.3 IR 和 POCP

解决高浓度 O_3 产生的有效方法是控制前体物 VOCs 或者 NO_x 的排放, 而控制哪种前体物能有效降低 O_3 的浓度则取决于污染地区的污染特性 (Jenkin et al., 2002)。尽管如此, 即便在明确 VOCs 为影响 O_3 的主要前体物的前提下, 由于不同 VOC 对 O_3 的贡献存在显著差异, 导致 VOCs 的控制问题更加复杂。对此, Carter et al. (1995) 和 Derwent et al. (1998) 分别提出了 IR 和光化学臭氧生成潜势 (Photochemical Ozone Creation Potential, POCP) 来衡量某一 VOC 物种对 O_3 的影响。Carter et al. (1995) 强调 VOC 的“活性”, 利用 IR 估算了城市范围内单天的 VOC O_3 生成状况; Derwent et al. (1998) 和 Jenkin and Hayman (1999) 强调 VOC 的“臭氧生成潜势”, 利用

POCP 调查了欧洲西北部区域范围内 5 d 的 POCP 值。

IR 表述了某一时刻 VOC 物种浓度的微小变化所引起的 O₃ 和 NO 浓度变化，以此来衡量该 VOC 对 O₃ 的贡献。最大增量反应活性 (Maximum Incremental Reactivity, MIR) 指通过调整烟雾箱实验中 NO_x 的浓度使背景 VOCs 的 IR 达到最大，实验总结当 VOCs 与 NO_x 体积浓度比在 3~6 之间时能够达到 MIR。最大臭氧增量反应活性 (Maximum Ozone Incremental Reactivity, MOIR) 指在背景 VOCs 产生最大浓度 O₃ 时计算的 IR，在 VOCs 与 NO_x 体积浓度比范围在 5~8 之间时发生 (Wang et al., 2000)。

Carter et al. (1995) 研究了包括一氧化碳、烷烃、烯烃、芳香烃、醇、二甲基醚以及甲醛和乙醛等共 27 个物种在第 6 小时的 IR 值。CO 的 IR 值约为 0.004；正己烷和正辛烷的 IR 值分别为 -0.1 和 -0.2 左右，说明这两种烷烃对 O₃ 的消耗大于贡献，其他烷烃的 IR 值范围介于 0.01~0.04 之间；烯烃由于不饱和双键的存在使其活性明显大于烷烃，乙烯、丙烯、异丁烯和反-2 丁烯的 IR 值分别为 1.2、1.8、2.4 和 4.8；芳香烃中苯、甲苯和乙苯的 IR 值较小，依次为 0.03、1.6 和 0.8；邻、间、对二甲苯的 IR 值依次为 4、5.4 和 2.8，1, 3, 5-三甲基苯、1, 2, 4-三甲基苯、1, 2, 3-三甲基苯的 IR 值依次为 12.6、6.5 和 8.8。

某一特定 VOC 物种的 POCP 要通过光化学机理和光化学轨迹模式耦合计算得到，可由公式 (1) 表示 (Derwent et al., 1998, 2007; Jenkin and Hayman, 1999; Jenkin et al., 2002; Evtuyugina et al., 2007)：

$$POCP_i = \frac{\Delta c_{O_3}(i)}{\Delta c_{O_3}C_2H_4} \times 100, \quad (1)$$

其中，POCP_i 表示第 *i* 种 VOC 的光化学臭氧生成潜势，Derwent et al. (1998) 在计算 POCP 时，采用的 VOCs 排放总量为 115 kg·km⁻²，单个物种排放量的变化约为总量的 4%，即 4.7 kg·km⁻²。公式 (1) 的分母部分表示乙烯排放量增加 4.7 kg·km⁻² 所引起 O₃ 浓度的增量，分子部分表示第 *i* 个 VOC 物种的排放量增加 4.7 kg·km⁻² 引起 O₃ 浓度的增量。将乙烯的 POCP 为 100 定为基准，

通过第 *i* 个 VOC 物种所引起的 O₃ 浓度增量与乙烯对应的 O₃ 浓度增量的比值求得该物种的 POCP。

3.4 大气化学机理的应用

到目前为止，CBM、SAPRC、MCM 以及 RADM 和 RACM 机理已经被广泛应用在很多的空气质量模式以及气象模式中，如 CBM 机理在空气质量模式、城市气质模式、区域氧化物模式中的应用、SAPRC 机理在空气质量模式和城市尺度的欧拉网格模式 (CALifornia photochemical GRID model, CALGRID) 中的应用、MCM 机理在光化学轨迹模式 (Photochemical Trajectory Model, PTM) 中的应用、RADM 在 EPA 区域酸沉降模拟中的应用等 (Dodge, 2000; Derwent et al., 2007; Evtuyugina et al., 2007)。

Kang et al. (2004) 将 CBM-IV 机理应用到 EPA Model-3 的原型多尺度空气质量模拟平台 (Multiscale Air Quality SIMulation Platform, MAQSIP) 中，研究了美国东南部国家公园高 VOC/NO_x 体积浓度比条件下 O₃ 与 VOCs 的关系，并与观测数据对比发现 NO_x 形成有机硝酸盐的反应过程能有效抑制高浓度 O₃ 的发生。Jiang et al. (1997a) 将 SAPRC90 机理作为 CALGRID 的大气化学模块，模拟研究了加拿大 Lower Fraser Valley (LFV) 的 O₃ 生成浓度与 SAPRC90 机理反应速率常数的敏感性，并找到影响 O₃ 浓度的主要反应。Luecken et al. (2008) 采用 CB05、CB4 和 SAPRC-99 3 种化学机理和三维空气质量模式对比研究了不同机理对 O₃ 浓度预测的影响。结果表明不同机理对美国中部以及部分城市区域的 O₃ 浓度预测存在明显差异，从 O₃ 的平均浓度来看 SAPRC-99 的预测值最高、CB05 居中，CB4 预测的浓度最低。Tonnesen (1999) 将 RADM2 机理应用到 OZIPR 轨迹模式中，研究了 OH 自由基与 NO₂ 反应生成硝酸的速率常数对 O₃ 峰值浓度模拟结果的影响，该速率常数降低 20% 所得的 O₃ 峰值升高 2%~16%。Zhang et al. (2004) 将 RADM2 机理应用在区域多尺度空气质量模式 (Community Multi-scale Air Quality, CMAQ) 系统中研究了东亚对流层春季 O₃ 的光化学转化与传输过程。Derwent et al. (2003) 结合 MCM 与 UK 光化学轨迹模式 (PTM) 得到 120 种 VOC 的 POCP 值，除甲烷、乙烷、丙烷、新戊烷和 2, 2-二甲基丁

烷的 POCP 值低于 25 之外, 其他烷烃的 POCP 值范围在 30~54 之间; 烯烃中除苯乙烯之外都表现较高的 POCP 值, 范围在 62~115 之间; 芳香烃中苯的 POCP 值为 22, 是芳香烃中 POCP 值最低的物种, 其他化合物的 POCP 值在 50~138 之间, POCP 值为 138 的物种是 1, 3, 5-三甲基苯, 这也是所研究的 120 个 VOC 中 POCP 值最高的物种。此外, 醛类的 POCP 值范围在 51~80 之间; 醇和酮的 POCP 值范围为 26~60, 乙二醇、醚等的 POCP 值相对较低, 范围在 15~48 之间; 酯类 VOC 的 POCP 值还低于上述物种, 范围在 3~29 之间; POCP 值最小的 VOCs 物种是羧酸, 其 POCP 值范围在 3~15 之间。Saunders et al. (2003) 利用 MCMv3 机理和 PTM 计算了 106 种除甲烷之外的非芳香族有机化合物的 POCP 值, 得到各 VOC 的 POCP 值与 Derwent et al. (1998) 的结论十分相近, 针对同一 VOC 的 POCP, Saunders et al. (2003) 得到的值与 Derwent et al. (1998) 的偏差绝对值平均为 15%。Derwent et al. (2003) 结合 MCM 机理和 PTM 研究了西北欧的 POCP, 并推测西北欧机动车排放的 VOCs 是生成高浓度 O₃ 的主要前体物, 减少机动车尾气排放能明显降低 O₃ 峰值浓度。Derwent et al. (2007) 用同一方法研究了不同排放源 VOCs 物种的 POCP, 得到的结论是: 交通排放尾气中 VOCs 的 POCP 值为 69、汽油蒸发产生 VOCs 的 POCP 值为 50、溶剂及类似物中 VOCs 的 POCP 值为 44、农业源 VOCs 的 POCP 为 56 等。Evtyugina et al. (2007) 的研究表明 NO_x 和 VOCs 的初始浓度对葡萄牙西海岸海风条件下的 O₃ 峰值均有一定影响。

刘峻峰等 (2001a, 2001b) 采用 CB4-99、RADM2、RACM 和 SAPRC99 4 种化学机理研究了相同初始浓度和排放条件下的 O₃、NO_x、HO_x 以及其他光化学产物随时间的变化, 结果表明 RADM2 和 RACM 模拟的 O₃ 和 NO_x 浓度较高, CB4-99 和 SAPRC99 模拟的 O₃ 和 NO_x 浓度较低。VOCs/NO_x 体积浓度比较低时, 4 种机理的 O₃ 模拟值接近; 从 HO_x 自由基和其他氧化物模拟结果来看, 在 VOCs/NO_x 体积浓度比小于 20 的条件下, 4 种机理的产物模拟结果差异不大, VOCs/NO_x 体积浓度比较高时, RADM2 和 RACM 机理得到的氧化产物浓度相似, 高于 CB4-99 和 SA-

PRC 机理的模拟结果。李冰等 (1998) 结合 CBM 和经验动力学模拟方法, 对兰州西固石油化工区的 O₃ 污染问题提出了前体物削减方案。杨昕和李兴生 (1999) 结合 RADM 机理和 MM5 气象模式研究了我国近地面 O₃ 与前体物 VOC 和 NO_x 的关系, 得到污染地区 O₃ 浓度变化主要受光化学作用控制, 清洁地区 O₃ 浓度变化受背景 O₃ 浓度影响的结论。蒋维楣等 (2001a, 2001b) 利用修改的 OZIPM4 模式及内嵌的 CB-IV 机理研究了南京市低层大气的 O₃ 形成规律, 以及人为源和自然源 VOC 对 O₃ 的贡献。王雪松和李金龙 (2002) 采用三维欧拉型空气质量模式 (CAMx) 和改进的 CBM-IV 机理研究了不同人为源 VOCs 对北京地区 O₃ 的贡献, 结果表明来自流动源的 VOC 对 O₃ 贡献最大, 并说明降低人为源 VOC 的排放能有效降低 O₃ 的浓度。安俊岭 (2006) 采用 CBM-IV 化学机理模拟与外场观测数据对比的方法研究了北京市近交通干线的 O₃ 生成效率, 提出削减近交通干线地区的 VOCs 排放量能有效降低该地 O₃ 浓度的结论。石玉珍等 (2008) 采用 CB-IV 机理研究了北京地区夏秋季节 O₃ 与两种前体物之间的非线性关系, 结果表明影响该地区 O₃ 生成的主要敏感前体物是 VOCs。余琦等 (2004) 通过求解 CBM 的微分方程研究了不同 VOC 和 NO_x 初始浓度、VOC/NO_x 体积浓度比以及排放量对 O₃ 模拟值的影响, 同时分析确定了 VOCs 不同组分对 O₃ 生成的促进和抑制作用。谢旻等 (2007) 采用 SAPRC90 结合欧拉型模式 CALGRID 研究了自然源排放的 NO_x 和 VOC 对 O₃ 光化学的贡献, 以及相关的影响因素。

4 结论与展望

本文综述了几种应用比较广泛的大气化学机理以及各自的优缺点。目前, 针对应用到空气质量模式的大气化学机理, 一方面要能够全面细致地反映实际大气的所有化学过程; 同时, 从应用的角度又希望尽可能科学合理地减少不重要的化学反应。除对必要反应过程的增加以及非必要反应的删减之外, 反应速率常数也是影响机理模拟能力的一个重要因素, 到目前为止仍旧有很多化学反应的速率常数存在很大的不确定性, 需要大

量的反应动力学实验对其进行补充和完善。

烟雾箱实验是发展大气化学机理必不可少的重要手段。今后,在光化学实验方面可建立大型的室内外烟雾箱,采用高灵敏度的新仪器、设备等检测技术。在此基础上,尽可能使实验条件与实际大气条件接近,包括温度、湿度和光照强度等气象条件以及光化学初始物种的浓度水平等,从而使实验结果更符合实际大气。

在大气化学机理的发展方面,兼顾 VOC 转化降解和 O₃ 形成机理的同时应逐步完善二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) 的形成机理。不同一次 VOC 物种所产生的 SOA 物种类型以及组合方式存在较大的差异。到目前为止,单个 VOC 物种的 SOA 形成机制研究处于起步阶段,一方面需要建立高性能的烟雾箱体系辅以高精度的检测系统为 SOA 形成机理的发展提供基础的实验数据支持;同时,在完善单个 VOC 物种的 SOA 形成机理的基础上,可根据 SOA 所包含的物种以及化学性质进行一定程度的集总,以便适合空气质量模式的模拟应用。

在应用方面,大气化学机理可用来研究烟雾箱模拟的光化学实验以及有针对性的外场观测实验,进一步解释污染物的形成过程、化学演变规律等;同时,大气化学机理作为大气化学模式的重要模块,在城市、区域乃至全球尺度上污染物输送和空气质量的模拟研究中扮演重要角色,可为制定污染物的防控和治理措施提供科学依据,该模块也是地球系统模式的重要组成部分,在大气化学与气候变化的相互作用研究中起重要作用。

参考文献 (References)

安俊岭. 2006. 北京近交通主干道地区的臭氧生成效率 [J]. 环境科学学报, 26 (4): 652-657. An Junling. 2006. Ozone production efficiency in Beijing area with high NO_x emissions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 26 (4): 652-657.

Adelman Z E. 1999. A reevaluation of the carbon bond-IV photochemical mechanism; Tests of past changes, current updates, and implications to scientific and regulatory modeling [D]. M. S. thesis, University of North Carolina, Carolina, 208.

Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. Atmos. Environ., 36 (21): 3429-3443.

Beaney G, Gough W A. 2002. The influence of tropospheric ozone

on the air temperature of the city of Toronto, Ontario, Canada [J]. Atmos. Environ., 36 (14): 2319-2325.

Bloss C, Wagner V, Bonzanini A, et al. 2005. Evaluation of detailed aromatic mechanisms (MCMv3 and MCMv3.1) against environmental chamber data [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 5 (3): 623-639.

陈志明, 张远航, 唐孝炎, 等. 1997. 长光路傅立叶变换红外光谱技术研究氯氟烃替代物与氢氧自由基反应速率常数 [J]. 中国环境科学, 17 (1): 41-44. Chen Zhongming, Zhang Yuanhang, Tang Xiaoyan, et al. 1997. Kinetic study of the reaction of CFC substitutes with hydroxyl radicals by long path FTIR spectrometry [J]. China Environmental Science (in Chinese), 17 (1): 41-44.

Carter W P L. 1988. Documentation for the SAPRC atmospheric photochemical mechanism preparation and emissions processing programs for implementation in airshed models [R]. Prepared for California Air Resources Board, Contract (No. A5-122-32). 214.

Carter W P L. 1994. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 44: 881-899.

Carter W P L. 1996. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene [J]. Atmos. Environ., 30 (24): 4275-4290.

Carter W P L. 2000a. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment [R]. Report. 1-231.

Carter W P L. 2000b. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the models-3 framework; Report to the United States Environmental Protection Agency [R]. 1-106.

Carter W P L, Pierce J A, Luo D M, et al. 1995. Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. Atmos. Environ., 29 (18): 2499-2511, doi: 10.1016/1352-2310 (95) 00149-S.

Chang T Y, Nance B I, Kelly N A. 1999. Modeling smog chamber measurements of incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. Atmos. Environ., 33 (28): 4695-4708, doi: 10.1016/S1352-2310 (99) 00232-0.

Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M, et al. 1998. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in Northwest Europe calculated with a master chemical mechanism [J]. Atmos. Environ., 32 (14-15): 2429-2441.

Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M, et al. 2003. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control [J]. Atmos. Environ., 37 (14): 1983-1991.

Derwent R G, Jenkin M E, Passant N R, et al. 2007. Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a master chemical mechanism [J]. Atmos. Environ., 41 (12): 2570-2579, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.019.

- Dodge M C. 2000. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling; Critical review [J]. *Atmos. Environ.*, 34 (12-14): 2103-2130.
- 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 2006. 大气条件下 O₃ 与乙炔反应速率常数的测定 [J]. *化学学报*, 64 (21): 2133-2137. Du Lin, Xu Yongfu, Ge Maofa, et al. 2006. Determination of rate constants for ozone reactions with acetylene under atmospheric conditions [J]. *Acta Chimica Sinica (in Chinese)*, 64 (21): 2133-2137.
- 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 2007. 烟雾箱模拟乙炔和 NO_x 的大气光化学反应 [J]. *环境科学*, 28 (3): 482-488. Du Lin, Xu Yongfu, Ge Maofa, et al. 2007. Smog chamber simulation of atmospheric photochemical reactions of acetylene and NO_x [J]. *Chinese Journal of Environmental Science (in Chinese)*, 28 (3): 482-488.
- Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2007a. Rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide [J]. *Atmos. Environ.*, 41 (35): 7434-7439.
- Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2007b. Rate constant of the gas phase reaction of dimethyl sulfide (CH₃SCH₃) with ozone [J]. *Chemical Physics Letters*, 436 (1-3): 36-40.
- Evtuygina M G, Pio C, Nunes T, et al. 2007. Photochemical ozone formation at Portugal West Coast under sea breeze conditions as assessed by master chemical mechanism model [J]. *Atmos. Environ.*, 41 (10): 2171-2182.
- Fantechi G, Jensen N R, Hjorth J, et al. 1998. Mechanistic studies of the atmospheric oxidation of methyl butenol by OH radicals, ozone and NO₃ radicals [J]. *Atmos. Environ.*, 32 (20): 3547-3556.
- Friedlander S K, Seinfeld J H. 1969. A dynamic model of photochemical smog [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 3: 1175-1182.
- Gery M W, Whitten G Z, Killus J P, et al. 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling [J]. *J. Geophys. Res.*, 94 (D10): 12925-12956.
- Hynes R G, Angove D E, Saunders S M, et al. 2005. Evaluation of two MCM v3.1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data [J]. *Atmos. Environ.*, 39 (38): 7251-7262.
- Jacob D J. 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone [J]. *Atmos. Environ.*, 34 (12-14): 2131-2159, doi: 10.1016/S1352-2310 (99) 00462-8.
- Jenkin M E, Hayman G D. 1999. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: Sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (8): 1275-1293, doi: 10.1016/S1352-2310(98) 00261-1.
- Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. 1997. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development [J]. *Atmos. Environ.*, 31 (1): 81-104, doi: 10.1016/S1352-2310 (96) 00105-7.
- Jenkin M E, Saunders S M, Derwent R G, et al. 2002. Development of a reduced speciated VOC degradation mechanism for use in ozone models [J]. *Atmos. Environ.*, 36 (30): 4725-4734, doi: 10.1016/S1352-2310 (02) 00563-0.
- Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, et al. 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 (1): 181-193, doi: 10.5194/acp-3-181-2003.
- Jenkin M E, Watson L A, Utembe S R, et al. 2008. A common representative intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 1: Gas phase mechanism development [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (31): 7185-7195, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.028.
- 贾龙, 徐永福, 葛茂发, 等. 2006. 丙烯的臭氧化反应动力学研究 [J]. *物理化学学报*, 22 (10): 1260-1265. Jia Long, Xu Yongfu, Ge Maofa, et al. 2006. Kinetic study of the gas-phase ozonolysis of propylene [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (in Chinese)*, 22 (10): 1260-1265.
- 蒋维楣, 蔡晨霞, 李昕. 2001a. 城市低层大气臭氧生成的模拟研究 [J]. *气象科学*, 21 (2): 154-161. Jiang Weimei, Cai Chenxia, Li Xin. 2001a. Simulation of the forming of ozone in the low layer air of urban area [J]. *Scientia Meteorologica Sinica (in Chinese)*, 21 (2): 154-161.
- 蒋维楣, 蔡晨霞, 杨涛, 等. 2001b. 城市交通废气与低层大气臭氧形成和分布的数值模拟 [J]. *气象科学*, 21 (4): 409-416. Jiang Weimei, Cai Chenxia, Yang Tao, et al. 2001b. Numerical simulation on the form and distribution of ozone by urban traffic exhaust emission [J]. *Scientia Meteorologica Sinica (in Chinese)*, 21 (4): 409-416.
- Jiang W M, Singleton D L, Hedley M, et al. 1997a. Sensitivity of ozone concentrations to VOC and NO_x emissions in the Canadian Lower Fraser Valley [J]. *Atmos. Environ.*, 31 (4): 627-638, doi: 10.1016/S1352-2310 (96) 00172-0.
- Jiang W M, Singleton D L, McLaren R, et al. 1997b. Sensitivity of ozone concentrations to rate constants in a modified SAPRC90 chemical mechanism used for Canadian Lower Fraser Valley ozone studies [J]. *Atmos. Environ.*, 31 (8): 1195-1208.
- Jimenez P, Baldasano J M, Dabdub D. 2003. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling [J]. *Atmos. Environ.*, 37 (30): 4179-4194.
- Kang D W, Aneja V P, Mathur R, et al. 2004. Observed and modeled VOC chemistry under high VOC/NO_x conditions in the southeast United States national parks [J]. *Atmos. Environ.*, 38 (29): 4969-4974.
- Kelly N A, Chang T Y. 1999. An experimental investigation of incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (13): 2101-2110.
- 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 1999. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响 [J]. *气候与环境研究*, 4 (1): 61-66. Kong Qinxin, Liu Guangren, Li Guichen. 1999. Surface ozone concentration variation and possible influences on human health [J].

- Climatic and Environmental Research (in Chinese), 4 (1): 61-66.
- 李冰, 陈长和, 余金香. 1998. 利用EKMA曲线制定光化学烟雾污染区域总量控制方案 [J]. 高原气象, 17 (2): 111-119. Li Bing, Chen Changhe, Yu Jinxiang. 1998. Designing photochemical smog pollution regional total control schemes by using EKMA diagram [J]. Plateau Meteorology (in Chinese), 17 (2): 111-119.
- 李爽, 陈忠明, 邵可声, 等. 1997. 异戊二烯与O₃的大气化学反应研究 [J]. 环境科学, 18 (5): 10-14. Li Shuang, Chen Zhongming, Shao Kesheng, et al. 1997. Study of atmospheric reaction between isoprene and O₃ [J]. Environmental Science (in Chinese), 18 (5): 10-14.
- Liang J Y, Jacobson M Z. 2000. Comparison of a 4000-reaction chemical mechanism with the carbon bond IV and an adjusted carbon bond IV-EX mechanism using SMVGEAR II [J]. Atmos. Environ., 34: 3015-3026.
- 刘峻峰, 李金龙, 白郁华. 2001a. 大气光化学烟雾反应机理比较 (I) O₃和NO_x的比较 [J]. 环境化学, 20 (4): 305-312. Liu Junfeng, Li Jinlong, Bai Yuhua. 2001a. A comparison of atmospheric photochemical mechanisms (I) O₃ and NO_x [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 20 (4): 305-312.
- 刘峻峰, 李金龙, 白郁华. 2001b. 大气光化学烟雾反应机理比较 (II) HO_x和光化学氧化产物的比较 [J]. 环境化学, 20 (4): 313-319. Liu Junfeng, Li Jinlong, Bai Yuhua. 2001b. A comparison of atmospheric photochemical mechanisms (II) HO_x and photochemical products [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 20 (4): 313-319.
- 刘兆荣, 陈忠明, 邵可声, 等. 1999a. β -蒎烯与臭氧的大气化学行为的初步实验室模拟研究 [J]. 环境化学, 18 (1): 28-33. Liu Zhaorong, Chen Zhongming, Shao Kesheng, et al. 1999a. Preliminary laboratorial simulation on the atmospheric activity of β -pinene with ozone [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 18 (1): 28-33.
- 刘兆荣, 曾立民, 陈忠明, 等. 1999b. 单萜烯臭氧化反应产物研究 [J]. 环境化学, 18 (4): 321-326. Liu Zhaorong, Zeng Limin, Chen Zhongming, et al. 1999b. Study on the gas-phase ozonization of monoterpene [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 18 (4): 321-326.
- Luecken D J, Phillips S, Sarwar G, et al. 2008. Effects of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB04 chemical mechanism on model predictions; Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations [J]. Atmos. Environ., 42 (23): 5805-5820.
- Pinho P G, Pio C A, Jenkin M E. 2005. Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data [J]. Atmos. Environ., 39 (7): 1303-1322, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.11.014.
- Pinho P G, Pio C A, Carter W P L, et al. 2006. Evaluation of alkene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3, using environmental chamber data [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 55 (1): 55-79, doi: 10.1007/s10874-006-9025-y.
- Pinho P G, Pio C A, Carter W P L, et al. 2007. Evaluation of α - and β -pinene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3.1, using environmental chamber data [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 57 (2): 171-202, doi: 10.1007/s10874-007-9071-0.
- Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, et al. 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 3 (1): 161-180, doi: 10.5194/acp-3-161-2003.
- 石玉珍, 王庚辰, 徐永福. 2008. 北京市城近郊区光化学烟雾模拟研究 [J]. 气候与环境研究, 13 (1): 84-92. Shi Yuzhen, Wang Gengchen, Xu Yongfu. 2008. Simulation study of photochemical smog in Beijing urban and suburban areas [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 13 (1): 84-92.
- Simonaitis R, Meagher J F, Bailey E M. 1997. Evaluation of the condensed carbon bond (CB-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NO_x concentrations [J]. Atmos. Environ., 31 (1): 27-43, doi: 10.1016/S1352-2310(96)00155-0.
- Stockwell W R. 1986. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model [J]. Atmos. Environ., 20 (8): 1615-1632, doi: 10.1016/0004-6981(86)90251-9.
- Stockwell W R, Middleton P, Chang J S, et al. 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling [J]. J. Geophys. Res., 95 (D10): 16343-16367, doi: 10.1029/JD095iD10p16343.
- Stockwell W R, Kirchner F, Kuhn M, et al. 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling [J]. J. Geophys. Res., 102 (D22): 25847-25879.
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 739. Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. 2006. Atmospheric Environmental Chemistry [M] (in Chinese). Beijing: High Education Press, 739.
- Tonnesen G S. 1999. Effects of uncertainty in the reaction of the hydroxyl radical with nitrogen dioxide on model-simulated ozone control strategies [J]. Atmos. Environ., 33 (10): 1587-1598, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00375-6.
- Wang L H, Milford J B, Carter W P L. 2000. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivities [J]. Atmos. Environ., 34 (25): 4349-4360.
- 王文兴, 王德辉, 刘玉敏, 等. 1989. 可抽真空光化学烟雾箱的结构和性能 [J]. 中国环境科学, 9 (4): 304-310. Wang Wenxing, Wang Dehui, Ding Huiling, et al. 1989. The structure and characteristics of the evacuable photochemical smog chamber [J]. China Environmental Science (in Chinese), 9 (4): 304-310.

- 王文兴, 谢英, 林子瑜, 等. 1995a. 甲烷光化学反应机理模式模拟研究 [J]. 中国环境科学, 15 (5): 329-332. Wang Wenxing, Xie Ying, Lin Ziyu, et al. 1995a. Model simulation of CH₄ photochemical reaction mechanisms [J]. China Environmental Science (in Chinese), 15 (5): 329-332.
- 王文兴, 谢英, 林子瑜, 等. 1995b. 甲烷光氧化反应速率常数及其在大气中的寿命 [J]. 中国环境科学, 15 (4): 258-261. Wang Wenxing, Xie Ying, Lin Ziyu, et al. 1995b. Study on reaction rate constants of CH₄ and its life-time [J]. China Environmental Science (in Chinese), 15 (4): 258-261.
- 王文兴, 束永辉, 李金花. 1997. 煤烟粒子中 PAHs 光化学降解的动力学 [J]. 中国环境科学, 17 (2): 97-102. Wang Wenxing, Shu Yonghui, Li Jinhua, 1997. Photochemical degradation of PAHs on smoke particles in atmosphere [J]. China Environmental Science (in Chinese), 17 (2): 97-102.
- 王雪松, 李金龙. 2002. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献 [J]. 中国环境科学, 22 (6): 501-505. Wang Xuesong, Li Jinlong, 2002. The contribution of anthropogenic hydrocarbons to ozone formation in Beijing areas [J]. China Environmental Science (in Chinese), 22 (6): 501-505.
- Watson L A, Shallcross D E, Utembe S R, et al. 2008. A common representative intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 2: Gas phase mechanism reduction [J]. Atmos. Environ., 42 (31): 7196-7204.
- 吴海, 牟玉静, 张晓山, 等. 2001a. 相对速率法测 OH 自由基与几种低碳醇的反应速率常数 [J]. 环境科学学报, 21 (5): 525-529. Wu Hai, Mu Yujing, Zhang Xiaoshan, et al. 2001a. Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with a series of alcohols by relative rate method [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 21 (5): 525-529.
- 吴海, 牟玉静, 张晓山, 等. 2001b. 相对速率法测氯原子与一系列低碳醇的反应速率常数 [J]. 环境科学学报, 21 (6): 649-653. Wu Hai, Mu Yujing, Zhang Xiaoshan, et al. 2001b. Rate constants for reactions of chlorine atoms with a series of alcohols by relative rate method [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 21 (6): 649-653.
- 武山, 吕子峰, 郝吉明, 等. 2007. 大气模拟烟雾箱系统的研究进展 [J]. 环境科学学报, 27 (4): 529-536. Wu Shan, Lü Zifeng, Hao Jiming, et al. 2007. Progress in studies of atmospheric simulation smog chamber facility [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 27 (4): 529-536.
- Wu S, Lü Z F, Hao J M, et al. 2007. Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 24 (2): 250-258.
- 谢旻, 王体健, 江飞, 等. 2007. NO_x 和 VOC 自然源排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究 [J]. 环境科学, 28 (1): 32-40. Xie Min, Wang Tijian, Jiang Fei, et al. 2007. Modeling of natural NO_x and VOC emissions and their effects on tropospheric photochemistry in China [J]. Chinese Journal of Environmental Science (in Chinese), 28 (1): 32-40.
- Xu Y F, Jia L, Ge M F, et al. 2006. A kinetic study of the reaction of ozone with ethylene in a smog chamber under atmospheric conditions [J]. Chinese Science Bulletin, 51 (23): 2839-2843, doi: 10.1007/s11434-006-2180-3.
- 杨昕, 李兴生. 1999. 近地面 O₃ 变化化学反应机理的数值研究 [J]. 大气科学, 23 (4): 427-438. Yang Xin, Li Xingsheng. 1999. A numerical study of photochemical reaction mechanism of ozone variation in surface layer [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 23 (4): 427-438.
- Yarwood G, Rao S, Yocke M, et al. 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05 [R]. Final report prepared for U. S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC 27703, 246.
- 余琦, 马蔚纯, 陈立民. 2004. 碳键机制 (CB-IV) 模拟大气光化学反应的研究 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 43 (4): 633-639. Yu Qi, Ma Weichun, Chen Jianmin. 2004. A study on using carbon bond mechanism (CB-IV) to model atmospheric photochemical reaction [J]. Journal of Fudan University (Natural Science) (in Chinese), 43 (4): 633-639.
- Zhang M G, Xu Y F, Itsushi U, et al. 2004. A numerical study of tropospheric ozone in the springtime in East Asia [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 21 (2): 163-170.