OH 自由基总反应性的实地测量

杨新平^{a,b} 王海潮^{a,b} 谭照峰^{a,b,c} 陆克定^{*,a,b} 张远航^{*,a,b,d,e}

(^a 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实验室 北京 100871)

(^b 北京大学 大气化学国际合作联合实验室 北京 100871)

(^c Institute of Energy and Climate Research, IEK-8: Troposphere, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany 52425)

(^d 中国科学院 区域大气环境研究卓越创新中心 厦门 361021)

(^e 北京大学工程科学与新兴技术高精尖创新中心 北京 100871)

摘要 OH 自由基作为大气氧化性的重要衡量指标, 其去除途径仍无法完全准确地被量化, OH 自由基总反应性作为描述 OH 自由基总去除能力和大气氧化性的重要参数, 是 OH 自由基收支闭合分析的关键参数. OH 自由基活性高、寿命短, 其反应活性的准确测量具有挑战性. 本综述总结了 OH 自由基总反应性的实地测量方法, 并对移动注射-激光诱导荧光法、闪光光解-激光诱导荧光法、化学离子质谱法和相对反应活性法四种方法的测量原理、仪器架构等进行了系统阐述, 综合分析认为闪光光解-激光诱导荧光法是目前 OH 自由基总反应性测量技术的发展方向. 同时进一步总结了 OH 自由基总反应性在城市、森林和郊区等大气环境下的化学行为等, 并对研究难点和可能的重点研究方向进行了探讨.

关键词 OH 自由基总反应性; 测量方法; 外场观测; 活性组成; 活性缺失

Observations of OH Radical Reactivity in Field Studies

Yang, Xinping^{a,b} Wang, Haichao^{a,b} Tan, Zhaofeng^{a,b,c} Lu, Keding^{*,a,b}
Zhang, Yuanhang^{*,a,b,d,e}

(^a State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(^b International Joint Research Center for Atmospheric Research, Peking University, Beijing 100871)

(^c Institute of Energy and Climate Research, IEK-8: Troposphere, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany 52425)

(^d CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021)

(^e Beijing Innovation Center for Engineering Sciences and Advanced Technology, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The hydroxyl radical (OH) is the main source of atmospheric oxidation capacity, which oxidizes the primary pollutants into the secondary pollutants. Therefore, the measurements and characterization of source and sink of OH radical are critical to understand the formation mechanism of regional secondary pollution. However, the removal routes of OH radical still cannot be quantified accurately. OH radical reactivity can describe the OH total loss rate and the atmospheric oxidation, thus playing an important role in the OH budget analysis. The OH radical reactivity is defined as the total pseudo first-order rate coefficient for all atmospheric reactions of OH in an air parcel. It is challenging to accurately measure the OH radical reactivity due to the high activity and short life of OH radical. In this paper, we summarized all kinds of measurement techniques used in the field observations of OH radical reactivity, including Total OH Loss-rate Measurement (TOHLM), Laser flash Photolysis-Laser Induced Fluorescence (LP-LIF), Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS) and Comparative Reactivity Method (CRM). The techniques were reviewed on the aspects of measurement principles, instrument modules, and so on. Overall, LP-LIF is proposed to be the best technical approach. In addition, the measured OH radical reactivity and the major scientific findings of corresponding measurement campaigns conducted in typical tropospheric conditions as urban, forest and rural environments, *etc.* were outlined. The OH radical reactivity varies significantly in different conditions, ranging from less than 10 per second to hundreds. Comparison of measured OH radical reactivity and the calculated or modeling results reveals a significant missing reactivity, ranging from 20% to over 80% in some environments. Depending on the emission and pollution characteristics of the field observation sites, the sources of missing reactivity are generally attributed to the undetected or unknown organic species, *i.e.* primary organic species, secondary organic species or a combination of both. The accurate observation and the numerical modeling of the OH radical reactivity can provide a possibility for achieving numerical closure study of RO_x radicals. Finally, we discussed the current research difficulties and possible new directions for future studies of the OH radical reactivity.

* E-mail: k.lu@pku.edu.cn; yhzhang@pku.edu.cn

Received March 21, 2019; published June 3, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 91544225) and Integrative study on the key chemical mechanisms of the Air Pollution Complex in China (No. 91844301).

项目受国家自然科学基金(No. 91544225)和中国大气复合污染生成的关键化学过程集成研究(No. 91844301)资助.

Keywords OH radical reactivity; measurement techniques; field observation; compositions of OH radical reactivity; missing reactivity

1 引言

羟基自由基(OH)是大气中最重要的氧化剂, OH 自由基与人类或生物排放到大气中的还原性气体发生反应, 可决定大气中绝大部分痕量气体(包括甲烷、一氧化碳、氮氧化物、二氧化硫、挥发性有机化合物等)的化学寿命, 并生成 O₃ 等二次污染物造成大气污染. 因此, 系统研究 OH 自由基及其化学反应机制对于理解大气氧化性和大气污染形成过程等具有关键作用^[1].

早期人们对 OH 自由基的研究主要侧重于其浓度水平和变化特征等方面, 并主要集中在以 CO 和 CH₄ 为主要污染物的清洁地区, 该类地区 OH 自由基浓度的模拟结果与测量结果能较好地吻合^[1]. 随着测量技术的发展, OH 自由基浓度已实现较为精准的测量^[2], 然而在运用大气光化学数值模型对局部区域的 OH 自由基浓度进行模拟时, 在部分污染地区频繁出现 OH 自由基浓度实测值与大气光化学模型计算值不能完全吻合的问题. 近年来, 大量外场测量研究尽可能多地测量能与 OH 自由基发生反应的大气组分, 但 OH 自由基浓度模拟值和测量值比对结果依然存在问题^[3,4], 说明光化学模型中所依赖的 OH 自由基化学机制依然不够完整.

现阶段的研究表明, OH 自由基来源主要包括两部分, 即 OH 自由基的初级来源和 OH 自由基的循环再生, 其中初级来源过程包括臭氧光解、气态亚硝酸光解、臭氧烯烃反应等, 循环再生过程指 HO₂ 自由基与 NO 或 O₃ 反应再生 OH 自由基的循环过程, 此外 OH 自由基来源还包括其他未知部分^[5]. 与 OH 自由基的来源过程相比, 其去除过程同样复杂. 通常所认为的 OH 自由基反应物为 CO、NO_x、CH₄、SO₂ 以及 VOCs 等, 但 VOCs 种类繁多、数量巨大^[6], 受限于测量仪器与技术, 很多活性物种无法测定, 又或存在未知的痕量组分, 导致 OH 自由基的去除难以准确定量. 因此, OH 自由基总生成速率或总去除速率的准确定量成为 HO_x 自由基化学研究的核心问题之一.

基于以上背景, 发展直接测量 OH 自由基总生成速率或 OH 自由基总去除速率的技术有助于加深对 OH 自由基收支的认识. 1999 年, Kovacs 和 Brune^[7]首次提出 OH 自由基总反应性 k_{OH} 的概念. OH 自由基总反应性 k_{OH} 的定义为大气中所有能与 OH 自由基反应的活性物质的浓度及其与 OH 自由基反应的反应速率常数乘积的加和, 是大气中各活性物质与 OH 自由基发生反应能力的综合量度, 数值上等于 OH 自由基寿命的倒数 τ^{-1} , 单位为 s⁻¹, 如式(1)所示:

$$k_{OH} = k_{OH+NO_x}[NO_x] + k_{OH+CO}[CO] + k_{OH+SO_2}[SO_2] + k_{OH+O_3}[O_3] + k_{OH+VOC_i}[VOC_i] + \dots = \Sigma k_{OH+X_i}[X_i] \quad (1)$$

其中, $[X_i]$ 表示可与 OH 自由基反应的活性物质的浓度, k_{OH+X_i} 表示各活性物质与 OH 自由基反应的反应速率常数, $k_{OH+X_i}[X_i]$ 表示某种活性物质 $[X_i]$ 的活性.

测量 OH 自由基总反应性对于深入了解以 HO_x 自由基化学为核心的大气光化学过程而言具有十分重要的意义. 首先, 直接测量得到的 OH 自由基总反应性与 OH 自由基浓度相乘, 可直接得到 OH 自由基总去除速率, 用于表征大气氧化能力, 如式(2)所示:

$$D_{OH} = k_{OH+NO_x}[NO_x][OH] + k_{OH+CO}[CO][OH] + k_{OH+SO_2}[SO_2][OH] + k_{OH+O_3}[O_3][OH] + k_{OH+VOC_i}[VOC_i][OH] + \dots = \Sigma k_{OH+X_i}[X_i][OH] = k_{OH}[OH] \quad (2)$$

其次, OH 自由基总反应性的测量可在一定程度上检验 VOCs 测量的完整度, VOCs 活性可表示如下:

$$k_{VOCs} \approx k_{OH} - \Sigma k_{OH+Y_i}[Y_i] \quad (3)$$

其中, $[Y_i]$ 表示可与 OH 自由基反应的无机活性物质(如 CO、NO_x、SO₂ 等)的浓度, k_{OH+Y_i} 表示各无机活性物质与 OH 自由基反应的反应速率常数, $k_{OH+Y_i}[Y_i]$ 表示某种无机活性物质 Y_i 的活性. 通过直接测量 OH 自由基总反应性, 可间接得到 VOCs 总活性测量值, 与通过加和各 VOCs 物种活性所得到的 VOCs 总活性计算值进行比对, 可判断 VOCs 测量的完整度^[8]. 第三, 根据光稳态假设下 OH 自由基总生成速率与总去除速率的相等关系, 由 OH 自由基总去除速率间接定量 OH 自由基总生成速率, 进而对 OH 自由基的来源进行定量分析, 以进一步开展 OH 自由基化学的来源研究. 总的来说, OH 自由基总反应性的测量与研究具有十分重要的大气化学意义.

本文的研究内容如图 1 所示, 整体研究框架可分为四个层次的总结, 即 OH 自由基总反应性测量仪器、大型综合观测实验中 OH 自由基总反应性大气化学行为的分析, 活性缺失及缺失来源, 以及 OH 自由基总反应性在 HO_x 闭合实验中的应用.

图1 研究框架图

Figure 1 The research framework of this review

2 OH 自由基总反应性的外场测量技术

目前应用较为广泛的 OH 自由基总反应性测量技术可分为两大类, 第一类方法为直接测量法, 即通过测量人为产生的 OH 自由基与环境空气中活性物种反应, 基于 OH 自由基浓度随反应时间的衰减直接获得 OH 自由基总反应性. 现有的直接测量方法分为三种, 即移动注射-激光诱导荧光法(TOHLM, Total OH Loss-rate Measurement)、闪光光解-激光诱导荧光法(LP-LIF, Laser flash Photolysis-Laser Induced Fluorescence)和化学离子质谱法(CIMS, Chemical Ionisation Mass Spectrometry); 第二类方法为间接测量法, 即通过对比环境空气中活性物质和参比物种与 OH 自由基反应的相对竞争关系间接得到 OH 自由基总反应性, 通常所用的方法为相对反应活性法(CRM, Comparative Reactivity Method).

移动注射-激光诱导荧光法由美国宾夕法尼亚州立大学 Kovacs 和 Brune 开发, 并分别于 1999 年和 2006 年被首次应用于地面站点观测和航测^[7,9], 目前主要在美国宾夕法尼亚州立大学、美国印第安纳大学和英国利兹大学等单位有所应用^[10]; Sadanaga 等^[11]提出了闪光光解-激光诱导荧光法, 并于 2003 年在日本进行了第一次外场观测实验, 目前主要在日本首都大学东京、英国利兹大学、法国里尔大学和德国于利希研究中心等单位有所应用^[10]. 随后德国马克斯普朗克化学研究所 Sinha 和 Williams 等^[12]开发了相对反应活性法, 并于 2005 年在德国美因茨站点进行了第一次外场观测, 目前主要在德国马普所、法国国立杜埃高等矿业学院、法国气候科学与环境实验室、印度科学与教育研究所、芬兰气象学院、北京大学、英国莱斯特大学和美国加州大学欧文分校等单位有所应用^[10]. 2009 年德国气象局 DWD 在运用 CIMS 方法连续测量 OH 自由基浓度的同时开始测量 OH 自由基总反应性, 而目前基于 CIMS 测量 OH 自由基总反应活性的方法主要在德国 MOHp 站点有所应用, 并于 2009 年至 2017 年间进行了长期观测实验^[10,13].

2.1 直接测量法

OH 自由基总反应性的直接测量法分为三种, 即移动注射-激光诱导荧光法(TOHLM)、闪光光解-激光诱导荧光法(LP-LIF)和化学离子质谱法(CIMS). 从基本原理来看, 三种直接测量方法均由人为发生的高浓度 OH 自由基和实际大气反应时随时间的衰减曲线来得到 OH 自由基总反应性. 从本质上讲, 上述三种方法的系统结构具有一致性, 如图 2 所示, 三种方法均包含了 OH 自由基发生装置, 反应流动管以及 OH 自由基检测系统, 但在具体设计上有一定区别.

从 OH 自由基人为发生原理来讲, TOHLM 和 CIMS 方法的 OH 自由基发生原理均为 184.9 nm 紫外光下的水蒸气光解, 即

图 2 OH 自由基总反应性直接测量系统的模块
Figure 2 The modules of OH reactivity direct measurement system

LP-LIF 方法 OH 自由基发生原理为 266 nm 高能量激光脉冲下的臭氧光解生成 $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^1\text{D})$ 和水汽反应生成 OH 自由基, 即

从流动管的设计来看, TOHLM 方法基于经典的排气流体技术, 通过移动 OH 自由基发生源注射器的位置来控制 OH 自由基在流动管中的停留时间(即和实际大气的反应时间), 从而得到不同反应时间下的 OH 自由基浓度, 再通过拟合 OH 浓度随反应时间的衰减来定量 OH 自由基总反应性^[7,14,15]. LP-LIF 方法的流动管是与激光光解泵-探针配合使用的^[11,16], 激光工作的一个脉冲过程中, 会先在流动管内实时产生一定量的 OH 自由基, 随后 OH 自由基的浓度将会随着在流动管中与活性物质反应而衰减, 再通过拟合 OH 自由基浓度衰减来定量 OH 自由基反应活性, 该方法的 OH 发生源和反应流动管是同一模块. TOHLM 和 LP-LIF 方法中 OH 自由基检测系统均为激光诱导荧光系统 LIF, LIF 系统之前研究中已有详细介绍^[17~19]. CIMS 方法是在反应流动管的前后两个不同位置分别测量 OH 自由基的浓度, 定量不同停留时间下的自由基浓度, 进而根据其浓度随时间的衰减得到 OH 自由基总反应性. 该方法的关键在于采用化学离子质谱作为 OH 自由基检测系统, 其原理是通入 SO_2 与 OH 自由基反应生成 H_2SO_4 , 通过定量 H_2SO_4 来获得 OH 自由基浓度, 反应式如下所示^[13,20]:

生成的 H_2SO_4 利用负离子 NO_3^- 的电荷转移, 随后被离子化形成 HSO_4^- , 由质谱法检测得到 H_2SO_4 浓度, 进而间接得到 OH 自由基浓度.

上述三种方法均通过拟合 OH 自由基浓度的指数衰减来得到 OH 自由基衰减速率, 即为 OH 自由基总反应性, 衰减曲线拟合式如下:

$$k_{\text{OH}} = -\Delta \ln(S_{\text{OH}}) / \Delta t \quad (4)$$

其中 S_{OH} 为 OH 自由基浓度信号, Δt 为积分时间.

三种方法的优缺点也各有异同. 第一, 三者的共同优点在于检测结果准确性均较高, 缺点在于仪器维护成本较高、难度较大; 第二, TOHLM 和 LP-LIF 方法相比于 CIMS 方法来讲, 前两者测量 OH 自由基浓度进而得

到 OH 自由基总反应性的方法比化学离子质谱法更加直接;第三,TOHLM 和 CIMS 方法中 OH 自由基在水蒸气光解下的产率较高,但在产生 OH 自由基的同时会产生等量的 HO₂ 自由基,在 NO 浓度较高时会因 HO_x 循环对测量结果产生干扰,反应如下:

LP-LIF 方法因臭氧光解产生 OH 自由基,故不存在此干扰问题,但臭氧光解法的 OH 自由基产率较低;第四,TOHLM 方法因需手动移动注射器位置以得到衰减曲线,故相比于 LP-LIF 方法来讲,其时间分辨率较低,且操作复杂;第五,CIMS 方法测量范围较窄,一般适用于 40 s⁻¹ 以下的观测实验,对于更高活性的测量应通过手动标定来进行实现^[10].

2.2 间接测量法

相对反应活性法(CRM)基本原理为将空气中不存在的某种已知浓度的参比物质(通常为吡咯, Pyrrole)通入反应管与人为产生的高浓度 OH 自由基发生反应,在零空气和环境空气中分别测得其浓度衰减,检测装置包括气相色谱质谱 Gas-Chromatography Mass-Spectrometry (GC-MS)、质子转移四极质谱 Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry (PTR-QMS)、质子转移飞行时间质谱 Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight-Mass-Spectrometry (PTR-ToFMS) 或气相色谱光电离检测 Gas-Chromatographic Photo-Ionization-Detector (GC-PID) 等^[12,21,22]. OH 自由基人为发生原理为 184.9 nm 紫外光下的水蒸气光解,如反应式(R1)所示. 通过比较零空气和环境空气中参比物质的浓度确定参比物质分别与环境空气中活性物质和 OH 自由基反应的竞争关系,从而间接测量得到 OH 自由基总反应性.

该方法整个测量过程是在三种不同模式下进行的,模式 1 为“零 OH 自由基模式”,即仅通入参比物质;模式 2 为“零空气模式”,即通入参比物质和一定量的 OH 自由基;模式 3 为“工作模式”,即同时通入参比物质、OH 自由基和环境空气. 根据三种不同模式下参比物质浓度 C₁、C₂ 和 C₃ 的关系即可实现对 OH 自由基总反应性的测量,计算公式为:

$$k_{\text{OH}} = (C_3 - C_2) / (C_1 - C_3) \cdot C_1 \cdot k_{\text{X}+\text{OH}} \quad (5)$$

该方法的优点在于无需对 OH 自由基的浓度变化进行测量,同时因化学分析仪器的商业化应用使得该方法的操作维护较为简便^[23]. 然而,该方法也具有一定的缺点:第一,在高 NO 环境下的干扰严重,其原理如反应式(R7)、(R8)所示. 由于本法无法直接测量 HO₂ 自由基或者 OH 自由基浓度,因此较难直接通过定量计算的方法进行修正. 目前实验者通过稀释和 NO 干扰实验的方法进行校正,但结论的可靠性仍有待印证,因此不适于高 NO_x, 尤其是高 NO 条件下的测量;第二,作为参比

物质的吡咯在紫外光条件下存在一定的光解,可能会对计算过程造成一定影响. 应保证模式 1~3 全过程均是在有吡咯光解的条件下进行,以尽量排除吡咯光解对于定量结果造成的不利影响;第三,测量结果受相对湿度变化的影响,通常使用零空气来确定吡咯基线,但因零空气和环境空气间相对湿度存在差别,会导致真实大气环境条件下所扣除的基线信号与零空气下的基线信号相比有所偏差,从而对 OH 自由基总反应性的测量产生干扰. 不过此干扰可以通过使用 Nafion 管对零空气进行湿度补偿以减小相对湿度对测量结果的干扰;第四,该方法的前提假设是该系统中参比物质与 OH 自由基的反应为准一级反应,为满足此要求,需参比物质浓度远高于 OH 自由基浓度,而在此条件下,会导致 C₁ 和 C₂ 十分接近,因此误差会大大加大. 实际过程中往往选取较为合适的 Pyrrole/OH 比,一般在 1.7:1~5:1 之间,而此条件并不严格满足计算的假设,这也从实验结果中得到了一定的验证. 对此,研究者通常通过引入较为简单的一元化学反应模型对实验过程进行模拟,通过模拟结果和测量结果的比较来确定较为合适的校正比,从而将计算得到的 OH 自由基总反应性进行适当校正,但此模型的实用范围和准确性还有待进一步考证^[12].

2.3 测量技术总结与对比

OH 自由基总反应性测量方法的测量原理及时间分辨率、检测限、不确定度和优缺点等进行总结,如表 1 所示. 自 OH 自由基测量仪器开发以来,OH 自由基总反应性测量仪器的大型比对实验主要有三次,包括同一方法内部的比对,以及不同方法间的比对. 同一方法间的比对为 2013 年夏季 Zannoni 等^[24]于地中海盆地进行的两台 CRM 仪器内部比对实验;不同方法间的成功比对有两次,分别为 2012 年秋季 Hansen 等^[25]于法国里尔大学进行的 CRM 和 LP-LIF 比对实验,以及 2015 年、2016 年 Fuchs 等^[10]于德国于利希研究所 SAPHIR 烟雾箱中开展的 TOHLM、LP-LIF、CIMS 和 CRM 方法的大型比对实验.

同一方法间的第一次比对实验为 2015 年 7 月于地中海盆地进行的两台 CRM 仪器内部比对实验. 在此次比对观测实验中,两台 CRM 的 OH 自由基总反应性测量结果具有较好的一致性(线性最小二乘拟合的斜率为 1, R² 为 0.75).

2012 年 10 月 CRM 和 LP-LIF 方法间的比对为第一次成功开展的 OH 自由基总反应性测量方法比对实验,此次比对实验之前,研究者利用 CRM 法对 OH 自由基总反应性进行测量大多在低 NO_x 条件下进行,而此次比对实验是在对 CRM 法具有较大挑战的高 NO_x 条件下进行,因此该比对实验最重要的意义之一在于证明了 CRM 法在高 NO_x 条件下经过校正可实现 OH 自由基总反应性的准确测量. 比对结果表明,CRM 和 LP-LIF 方

表1 OH 自由基总反应性测量方法汇总

Table 1 The summary of OH reactivity measurement methods

Method	Direct measurement method			Indirect measurement method
Specific methods	Total OH Loss-rate Measurement (TOHLM)	Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence (LP-LIF)	Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS)	Comparative Reactivity Method (CRM)
OH source	the photolysis of H ₂ O (g)	the photolysis of O ₃	the photolysis of H ₂ O (g)	the photolysis of H ₂ O (g)
Detectors	LIF	LIF	CIMS	PTR-MS/GC-PID
Time resolution/s	50~200	30~180	60~300	180~300
Detection limit/s ⁻¹	1	1	1	3~5
Uncertainties	10%~15%	10%~15%	3%~7%	15%~30%
Advantages	(1) high OH radical yield, (2) direct and high accuracy	(1) the little interference, (2) direct and high accuracy	(1) high accuracy	(1) high OH radical yield, (2) well commercialized detector
Disadvantages	(1) the interference at NO condition, (2) high cost and complicated operation	(1) low OH radical yield, (2) high cost and complicated operation	(1) narrow measurement range, (2) high cost and complicated operation	(1) the interference at NO condition
Reference	7	11	13	12

法对 OH 自由基总反应性测量值在不确定性范围之内一致性较好,但两种方法对 OH 自由基总反应性的测量均存在一定程度的低估,LP-LIF 法由于归零问题对 OH 自由基总反应性的测量存在低估,该低估不随 OH 自由基总反应性的变化而变化,准确定量零空气的反应活性对于准确测量 OH 自由基总反应性是至关重要的,尤其是在低 OH 自由基总反应性的条件下;CRM 法由于 VOCs 在采样器内的光解导致对 OH 自由基总反应性的测量存在低估,低估程度随 OH 自由基总反应性的变化而变化,提高 OH 自由基总反应性测量准确性的方法有以下三种,第一,通过改变汞灯位置减少采样器内部的光解过程;第二,采用零空气发生器动态调节相对湿度以模拟环境空气湿度,从而减少零空气和环境空气的相对湿度差来减少湿度校正;第三,通过使用不产生 HO₂ 的 OH 源来减少 HO₂+NO 校正^[25]。

2015 年 10 月和 2016 年 4 月,OH 自由基测量不同方法间的大型比对实验在德国于利希研究所 SAPHIR 烟雾箱中开展,比对仪器包括 TOHLM、LP-LIF、CIMS 和 CRM 方法等。比对结果表明,LP-LIF 和 CIMS 方法的检测限和时间分辨率均优于 CRM 法;对于复杂化学条件来说,LP-LIF 法的精度高于 TOHLM 和 CIMS 法,而 CRM 法精度较差,数据较离散;CIMS 方法作为一种新兴的测量方法,适用于低活性和低 NO_x 环境下的测量。总的来看,LP-LIF 法在测量精度、检测限、时间分辨率、环境适用性等方面均优于其他方法,为不同的大气环境下进行 OH 自由基总反应性准确测量的最佳方法^[10]。

3 OH 自由基总反应性的大气化学特征

随着测量技术的成功开发,OH 自由基总反应性相关的外场综合观测实验在多种类型的站点相继展开。表 2 对全球不同站点 OH 自由基总反应性外场观测情况进行

行了汇总整理,包括测量站点、测量时间、测量方法、OH 自由基总反应性水平以及活性缺失等情况。近二十年来,OH 自由基总反应性外场测量已在城市、郊区、森林等多种类型站点展开,不同大气环境下的 OH 自由基总反应性呈现出不同的大气化学特征。总体来说,研究者对于清洁海洋环境或高 NO_x 环境下的 OH 自由基总反应性认识较为清晰,但对于低 NO_x 高 VOCs 环境(如森林地区)和受大陆性气团影响严重的大气环境下的 OH 自由基总反应性的认识还存在不足^[26]。

从观测站点上来说,OH 自由基总反应性外场测量的大部分站点分布于北美洲、欧洲和东亚地区,东亚地区的观测主要集中于中国京津冀和珠三角地区,如图 3 所示。

OH 自由基总反应性大气化学特征的观测主要在两种大气环境下开展,即人为源排放影响的区域和生物源排放影响的区域。对不同大气环境下的 OH 自由基总反应性大气化学特征进行总结,一方面有利于全面了解世界范围内 OH 自由基总反应性特征,另一方面可为研究者测量参数的选择提供一定的参考,即可根据其研究区域的实际大气环境状况选择合适的测量参数。

3.1 人为源排放影响地区

典型城市地区和部分郊区一般受人为源排放影响较大,当该类地区受到交通源和工业源排放的高浓度 NO_x 和 VOCs 影响,或受到大陆性气团影响时,其 OH 自由基总反应性通常会呈现出相似的化学特征。

从活性水平来看,该类地区 OH 自由基总反应性变化范围较大,从低于 10 s⁻¹(如德国美因茨,2005 年夏季)至 200 s⁻¹不等(如墨西哥城,2003 年春季)^[12,34],且活性水平通常与观测点位基本特征及观测季节等因素密切相关。

表2 全球不同站点 OH 自由基总反应性测量情况汇总

Table 2 OH reactivity measurements in different sites all over the world

Campaign	Site	Time	Condition	Instrument	$k_{\text{OH}}/\text{s}^{-1}$	k_{OH} missing	REF
PROPHET 2000	Michigan, USA	summer, 2000	forest	TOHLM	1~12 ^a	33%	27
PMTACS-NY	New York, USA	summer, 2002	forest	TOHLM	5.6 ^b	agreed well	28
OP3	Borneo, Malaysian	spring, 2008	forest	TOHLM	29.1 ^b	38%	26
GABRIEL	Brownsberg, Suriname	autumn, 2005	forest	CRM	53 ^b	65%	12
BFORM	Hyttiala, Finland	summer, 2008	forest	CRM	9 ^b	50.6%	29
HUMPPA-COPEC 2010	Hyttiala, Finland	summer, 2010	forest	CRM	3~76 ^a	(1) 58% (normal) (2) 89% (stressed)	22
BEACHON-SRM08	Colorado, USA	summer, 2008	forest	LP-LIF	6.7 ^b	29.5%	30
CABINEX	Michigan, USA	summer, 2009	forest	TOHLM	3~33 ^a	(1) 55.8% (6 m) (2) 51.7% (21 m) (3) 57.3% (31 m)	15
CANOPEE	Haute Provence, France	spring, 2014	forest	CRM	24 ^b	(1) agreed well (day) (2) 50% (night)	24
SOS	Nashville, USA	summer, 1999	urban	TOHLM	11 ^b	29%	31
—	Helsinki, Finland	winter, 2016	semi-urban	CRM	7.6 ^c	47%	32
PMTACS-NY2001	New York, America	summer, 2001	urban	TOHLM	19 ^b	within 10%	33
MCMA 2003	Mexico City, Mexico	spring, 2003	urban	TOHLM	20 ^b	30%	34
TEXAQ2000	Houston, USA	summer, 2000	urban	TOHLM	7~12 ^a	agreed well	35
TRAMP2006	Houston, USA	summer, 2006	urban	TOHLM	9~22 ^a	agreed well	35
—	Tokyo, Japan	2003~2004	suburban	LP-LIF	10~100 ^a	30%	11
—	Tokyo, Japan	summer, 2007	urban	LP-LIF	10~55 ^a	29%	36
—	Tokyo, Japan	spring, 2009	suburban	LP-LIF	10~35 ^a	20%	37
—	Tokyo, Japan	summer, 2007	urban	LP-LIF	33.4 ^b	26.5%	38
—	Tokyo, Japan	autumn, 2009	urban	LP-LIF	32.3 ^b	34.7%	38
—	Mainz, Germany	summer, 2005	urban	CRM	10.4 ^b	—	12
MEGAPOLI	Paris, France	winter, 2010	urban	CRM	10~130 ^a	54%	39
—	Lille, France	autumn, 2012	urban	CRM, LP-LIF	70 ^b	agreed well	25
—	Wangdu, China	summer, 2014	urban	LP-LIF	10~20 ^a	agreed well	40
—	Pennsylvania, USA	spring, 2002	rural	TOHLM	6.1 ^b	—	41
TORCH-2	Weybourne, England	spring, 2004	rural	TOHLM	4.9 ^b	39%	14
CAREBeijing 2006	Yufa, China	summer, 2006	rural	LP-LIF	10~30 ^a	67%	2
PRIDE-PRD	Backgarden, China	summer, 2006	rural	LP-LIF	10~120 ^a	50%	16
DOMINO	El Arenosillo	winter, 2008	rural	CRM	3.5~84 ^a	—	42
HOxComp	Jülich, German	summer, 2005	rural	LP-LIF	8.8 ^b	40%	43

^a The range of the measured reactivity during the whole campaign. ^b The mean of the measured reactivity during the whole campaign. ^c The median of the measured reactivity during the whole campaign.

图3 OH 自由基总反应性测量不同类型站点分布

Figure 3 The distribution of different types of sites for OH reactivity measurements

从日变化来看, 该类地区的 OH 自由基总反应性通常会呈现早晚高峰现象^[31,33~35,39], 第一个峰值大约于清晨出现, 在上午晚些时候略有下降, 到傍晚时分出现第二个高峰, 主要原因有三个: 第一, 早晚受局地污染排放(如机动车排放)的活性, 即 NO_x 和 VOCs 浓度升高故而活性增强; 第二, 早晚光照条件较弱, 氧化剂浓度较低, 化学反应对这些活性气体的去除较慢; 第三, 晨间逆温现象较为普遍, 造成污染物在近地面的积累, 表现为 OH 反应活性水平在早高峰明显高于晚高峰。在墨西哥城的观测中发现了比其他城市更高的早高峰现象, 活性值达到了 120 s^{-1} , 主要与当地极强的排放与特殊的城市地形有关, 其中早高峰期间总碳氢化合物的浓度大约为其他城市的 5 倍以上^[34]。

从活性组成来看, 该类地区的 OH 自由基总反应性

组成可根据所在区域的污染特征分为两大类,第一类为以交通源排放为主导或受交通源排放类气团传输影响较大的污染地区,第二类为以工业源排放为主导或受工业源排放类气团传输影响较大的污染地区.在第一类污染地区,OH 自由基总反应性组成主要为 NO_x .如法国巴黎、日本东京、美国纽约等地^[11,33,39], NO_x 贡献超过 OH 总活性的 50%,其次是 NMHCs (non-methane volatile organic compounds)、CO 和 OVOCs (oxygenated volatile organic compounds)等.在第二类污染地区,OH 自由基总反应性组成主要为 NMHC 及其氧化物种.如墨西哥城和美国休斯敦等地^[34,35],NMHCs 大约贡献了 OH 总反应活性的 50%,其次为 NO_x 、OVOCs 和 CO,其中墨西哥城的高 NMHCs 主要受生物质燃烧的影响,而美国休斯敦的工业排放非常强,且芳香烃物种所占比重较大^[44].当站点受到大陆性气团影响时,因长距离输送的影响气团为老化气团,以醛酮类为主的二次有机氧化物种 OVOCs 对 OH 总反应性有较大贡献.综上,受人为源排放影响较大地区的 OH 自由基总反应性主要来源于 NO_x 和 NMHCs 及其氧化物种,但具体情况与观测站点所在地区的排放结构和强度等均有直接关系.以人为源排放为主的典型站点中 OH 自由基总反应性的组成情况如图 4 上半部分所示.

3.2 生物源排放影响地区

研究表明,全球天然源 VOCs (BVOCs)排放量(约 1150 TgC/year)比人为源 VOCs (AVOCs)排放量(约 160 TgC/year)高一个数量级^[45].BVOCs 的天然排放主要来自于森林地区和部分偏远郊区,包括异戊二烯、单萜烯、倍半萜烯等^[6,46,47].BVOCs 可被氧化为二次物种,在低 NO 环境下(尤其是北方森林)易形成过氧化物(日间被

OH 自由基氧化)、醛和有机酸(日间和夜间被 O_3 氧化)等^[48],可对环境造成进一步影响.

此类地区的第一次 OH 自由基总反应性外场观测由 Di Carlo 等^[27]在 PROPHET 项目中于北方密歇根森林进行,之后研究者在热带^[12,26]、温带^[15,24,30]和寒带森林^[22,29]等多个站点进行了观测,同时对不同高度上的 OH 自由基总反应性进行了观测及比对分析^[15,49].研究表明,森林地区 OH 总反应性与测量高度有关^[50],截至目前森林站点中 OH 自由基总反应性外场观测大多在树冠之上进行,因为多数观测中排放的 VOCs 及其氧化产物、远距离传输而来的痕量气体及太阳辐射均位于树冠之上,故该大气环境被认为是森林中化学活性最强的区域^[15].然而,树冠层之上和之下均能观测到 VOCs 氧化产物,表明树冠层以下也可作为 OH 自由基活性缺失提供有用信息^[49].

BVOCs 的化学成分和排放速率高度依赖于树种^[51],目前在同类地区的 OH 自由基总反应性外场观测通常分为两种环境,第一种环境为异戊二烯主导的 BVOCs 排放地区^[12,14,26,27],主要集中于热带森林地区.异戊二烯排放的主控因子为温度和光照,两者通过影响异戊二烯合成酶的活性进而影响其排放速率,且对植物排放异戊二烯排放速率的影响均存在一个饱和值.随环境温度或光照的升高,植物对异戊二烯的排放速率增大,但升至一定温度或光照时,又会使排放速率减小^[52,53];第二种环境为单萜烯主导的 BVOCs 排放地区^[22,29],主要集中于温带和寒带森林地区,单萜烯排放的主控因子为温度,温度主要通过控制单萜合成酶的活性影响其排放速率,研究表明单萜烯排放速率与温度变化呈较好的指数关系但同样存在饱和值.与异戊二烯相比,大多植物单

图 4 全球典型站点 OH 自由基总反应性组成(此图中所有物种活性均为计算值,且活性缺失均为 OH 自由基总反应性测量值与计算值之差)
Figure 4 OH reactivity and calculated contributions in some typical sites all over the world (Here the contributions are calculated results, and the missing reactivity is the difference between the measured and calculated reactivity)
^a Calculated contributions from 15:00-17:00 JST on August 20, 2003, ^b calculated contributions towards the noontime OH reactivity, ^c calculated contributions above canopy, ^d calculated contributions after 20 June, 2014

4.1 有机物一次排放物种

研究表明, 有机物一次排放物种为 OH 自由基总反应性缺失的重要来源, 有机物一次排放物种的人为源主要为化工生产、溶剂使用和汽车尾气等, 天然源主要为植物排放. 在受人为源影响比较严重的地区, 未测或未知的 AVOCs 为活性缺失一次来源的重要组成. 在 1999 年美国纳什维尔观测中, 机动车排放的短寿命 VOCs 为活性缺失的重要来源^[31]; 此外, 在 2004 年春季在英国海岸站点的观测中, 发现活性缺失大部分来源于高分子芳香类化合物^[56].

对于受生物源排放影响较大的地区来讲, 未测或未知的 BVOCs 为活性缺失一次来源的重要组成. 国内外对于全球 BVOCs 的研究主要集中于异戊二烯和单萜烯^[57], 两者在外场观测中一般可被准确测量, 但其他萜烯类物质的测量依然不够完全^[58], 因此可能为 OH 自由基总反应性缺失的重要组成部分. 如 Di Carlo 等^[27]研究表明在美国密歇根森林站点的活性缺失可能主要来源于与温度相关性较高的萜烯类 BVOCs; 此外, Sinha 等^[29]在芬兰森林的观测中推测 OH 自由基总反应性缺失主要来源于未测得的生物源 VOCs 排放.

4.2 有机物氧化产物

在受人为源影响比较严重的地区, 即受工业排放或者典型大陆性气团影响严重的地区, 活性缺失一般来源于 AVOCs 的氧化态产物. OVOCs 作为光化学烟雾过程中的重要中间产物, 为该类地区最重要的活性缺失组成之一, 对 OH 自由基总反应性影响较大的 OVOCs 一般为甲醛、乙醛、乙二醛和异戊二烯氧化产物(甲基乙烯基酮、甲丙烯醛)等. 因物种组成的复杂性和测量仪器的限制, 仅在少数 OVOCs 物种在外场观测中被测量到^[11,58], 在部分研究中, 还可以通过模型模拟的 OVOCs 来进行活性缺失分析^[16,59]. 目前观测实验中 OVOCs 的测量和模拟还比较缺乏, 但现阶段的研究认为 OVOCs 可能是活性缺失的重要组成部分, 甚至在一些条件下能弥补所有的活性缺失^[16]. 此外, 大陆性气团所携带的高氧化态产物对活性缺失也具有一定贡献, 如 2010 年冬季法国巴黎观测期间, 受大陆气团影响, 高达 74% 的活性缺失表现出与长寿命化合物和光化学生成的气溶胶相似的变化, 表明该站点的大陆性气团可能携带高氧化态产物^[39].

在受天然源影响较为严重的地区, BVOCs 氧化产物对活性缺失可能具有很大贡献^[22,26,60,61]. OH 自由基与异戊二烯之间的光氧化反应所产生的二次物种被认为是 HO_x 化学过程中的关键物种之一^[30], 因异戊二烯氧化产物活性可高达异戊二烯活性的 150%, 故未测得的异戊二烯氧化产物可在一定程度上有助于解释活性缺失^[60,61]. 因此对于该类地区所出现的活性缺失现象, 应对 BVOCs 氧化过程开展全面研究, 以确定二次物种是否足以解释观测中出现的活性缺失, 亦或存在其他活性

气体对活性缺失有所贡献.

4.3 我国的 OH 自由基总反应性活性缺失研究

图 6 总结了现有的部分城市、郊区和森林不同类型站点上 OH 自由基总反应性、NO_x 浓度和活性缺失的相对大小情况. 城市站点和部分郊区站点分布于高活性、高 NO_x 区域, 森林站点一般分布于高活性、低 NO_x 区域, 大部分郊区站点分布于低活性、低 NO_x 区域, 表明了三种类型站点的活性情况与排放源排放状况具有紧密联系. 其中中国北京榆垓站点和广东后花园虽为郊区站点, 但其 OH 自由基总反应性和 NO_x 浓度的相对大小分布于偏向城市站点的区域内, 且活性缺失均在 50% 以上. 说明中国郊区的污染状况与世界范围内其他国家郊区站点的污染状况具有显著区别.

图 6 不同类型站点 OH 自由基总反应性、NO_x 浓度和活性缺失的相对大小关系

Figure 6 Relative relationship of OH reactivity, NO_x concentration and the missing reactivity at different types of sites

5 基于 OH 自由基总反应性开展的 OH 自由基来源分析

开展 HO_x 化学机制研究的收支闭合实验最为常见的形式为对 HO_x 浓度的测量值和光化学模式的模拟值进行比对. 对于 OH 自由基而言, 因其大气化学寿命较短, 故在通常考虑的时间尺度下处于光化学稳态, 即其生成速率和去除速率相等^[2]. OH 自由基总反应性为进行 OH 自由基收支分析的重要参数. 基于该参数, 结合 OH、HO₂ 和 NO 等浓度数据, OH 自由基收支闭合分析即可基于观测实验开展, 而无需依赖于模型. 因为 OH 自由基总反应性 k_{OH} 结合 OH 自由基浓度 $[OH]$ 可直接定量 OH 自由基总去除速率 D_{OH} , 即 $D_{OH} = k_{OH} \times [OH]$, 光稳态条件下的 OH 自由基总生成速率 P_{OH} 与总去除速率 D_{OH} 相等, 进而得到 OH 自由基总生成速率. 因此, 可根据式(6)判断目前已知的 OH 自由基来源机制是否正确.

$$k_{OH} \times [OH] = P(OH) + k_8[HO_2][NO] \quad (6)$$

目前, 已有多个研究基于 OH 自由基总反应性的观测实验进行了 OH 自由基来源分析, 包括墨西哥墨西哥城, 美国纽约、纳什维尔, 英国伦敦以及中国珠三角后

花园、北京榆垓、河北望都、北京怀柔等地。在 1999 年美国纳什维尔、2001 年英国纽约和 2003 年墨西哥城等地的观测中,均出现了早高峰期间 OH 自由基总生成速率高于总去除速率的现象,纳什维尔和纽约观测均认为此差异最可能的解释为没有正确修正 NO 对移动注射-激光诱导荧光系统测量方法的干扰,从而导致了 OH 自由基总反应性的低估;墨西哥观测中研究者对此不平衡现象的解释是,HO₂ 和 NO 的部分反应产物可能不是 OH 和 NO₂,而是造成了 HO_x 的直接去除,或者伴随着某些循环反应使得反应产物不经过 OH 直接迅速变为 HO₂,因此导致计算得到的 OH 自由基总生成速率比实际情况偏大^[33,34,62]。而在纳什维尔和纽约观测中,均发现夜间 OH 自由基总去除速率高于总生成速率,表明 OH 自由基存在未知来源,该未知源可能来自于未知反应通道,如 HO₂、O₃ 和 HCHO 等化合物参与的未知反应机制^[62];而基于纽约观测认为此差异可能为观测中未测量到的生物排放的高活性不饱和萜烯的臭氧分解产生 OH 自由基,或者人为源 VOCs 与 O₃ 或 NO₃ 的反应生成的 OH 自由基^[33]。

自 2006 年以来,中国地区关于 OH 自由基总反应性的大型外场观测实验逐渐在广东后花园(2006 年)、北京榆垓(2006 年)、河北望都(2014 年)、北京怀柔(2016 年)等地逐渐展开。近十年中国地区的研究结果表明,OH 自由基未知来源可能有 HO₂ 或 RO₂ 自由基向 OH 自由基转化的未知机制、萜类化合物的臭氧分解、PAN 等自由基储物通过夜间边界层的向下输送、异戊二烯氧化机制等^[5,18,19,58,59]。在研究过程中,可通过在模型中对新机理的添加,如异戊二烯氧化机制、温室气体七氟醚降解产生的七氟醚自由基与 O₂ 反应再生 OH 的微观机理等^[19,63],以完善大气 HO_x 自由基光化学过程。

6 总结

自 20 世纪 90 年代研究者对 OH 自由基总反应性进行首次测量以来,作为以 OH 自由基为核心的大气光化学过程研究的关键参数,其测量技术在进行不断发展与完善。目前 OH 自由基总反应性主要有三种测量技术,即直接测量法(移动注射-激光诱导荧光法和闪光光解-激光诱导荧光法)、半直接测量法(化学离子质谱法)和间接测量法(相对反应活性法),相比于闪光光解-激光诱导荧光法来讲,另外三种方法易受 NO 干扰,一般适用于低 NO_x,尤其是低 NO 环境下的测量;此外,移动注射-激光诱导荧光法和相对反应活性法分辨率较低,化学离子质谱法测量范围相对较窄。因此,闪光光解-激光诱导荧光法凭借其高时空分辨率、较低的检测限、较低的不确定性及较小的干扰等优势逐渐成为了国际上 OH 自由基总反应性的主要测量方法。

近二十年以来,OH 自由基总反应性相关的外场综合观测实验在城市、郊区及森林等多种类型的站点相继

展开。相比于森林和郊区站点来讲,城市站点的 OH 自由基总反应性水平更高,日变化因受机动车排放影响而通常呈现典型的双峰现象,NO_x 和 NMHC 一般在城市站点的 OH 自由基总反应性组成中占较大比例;森林站点的 OH 自由基总反应性的主要组成部分为 BVOCs,日变化因 BVOCs 排放与温度和光照密切相关而呈现日间高、夜间低的变化趋势;郊区站点因不同站点所受人为源排放和生物源排放程度不同而不同。此外,活性缺失为外场综合观测实验中的一个普遍现象,缺失部分一般来源于未测或未知的一次排放 VOCs,以及未测或未知的光氧化 OVOCs 等。

总的来说,关于 OH 自由基总反应性测量技术和外场观测中所出现的研究难题可以总结为如下五个方面:第一,闪光光解-激光诱导荧光法在高 NO 条件下的数据拟合问题有待优化,而移动注射-激光诱导荧光法和相对反应活性法在高 NO 条件下的干扰问题有待解决;第二,不同模型对于 OH 自由基总反应性模拟结果的比对比为缺乏,增加模型间的比对比分析将有助于理解具体化学机理在大气光化学循环中的作用;第三,全球范围内不同类型站点 OH 自由基总反应性水平、活性组成、活性缺失大小及缺失来源等问题,大多停留在对数值进行报道及初步分析猜测阶段,而对背后真正的化学机理缺乏深入分析;第四,目前全球范围内的各个观测之间仍缺乏普遍性和共通性,需要对 OH 自由基总反应性缺失提炼参数化公式;第五,OH 自由基总反应性长期自动观测站的建立将成为该领域的一个待努力方向。

作者简介

杨新平,女,北京大学环境科学与工程学院 2016 级博士研究生,研究方向为基于 OH 自由基总反应性的大气 HO_x 收支分析研究。

王海潮,男,北京大学环境科学与工程学院博士后,研究方向为大气痕量在线测量技术研发和夜间大气自由基化学。

谭照峰, 男, 德国亥姆霍兹国家研究中心联合会于利希研究中心博士后, 博士毕业于北京大学环境科学与工程学院, 研究方向为大气自由基化学和二次污染生成等研究。

陆克定, 男, 北京大学新体制研究员、长聘副教授、博士生导师。主要研究方向为大气自由基化学, 基于自由基直接观测和动力学模拟等研究手段, 关注典型城市环境中大气自由基的来源和转化以及相应大气化学机理的研发, 致力于从化学的角度解读区域二次污染的形成机理, 为区域二次污染防治提供科技支撑。曾入选长江学者奖励计划青年学者(2017)、国家自然科学基金优秀青年科学基金(2015)、北京市科技新星(2015)、国家环境保护专业技术青年拔尖人才(2016)、获得教育部自然科学奖一等奖(2017)等。

张远航, 男, 北京大学环境科学与工程学院教授, 博士生导师, 中国工程院环境与轻纺学部院士。主要研究领域为大气环境化学, 重点研究城市与区域大气复合污染形成机制, 环境影响及控制对策, 主持在珠江三角洲和京津冀开展了系列大型区域空气质量综合观测实验, 完成科技部 973/863 课题、国家自然科学基金课题、省部重点课题等十几项, 形成了集污染探测、理论研究、决策支持和区域实践为一体的学术思路, 取得大气氧化性增强机制及灰霾成因的理论创新, 实现区域空气质量立体监测的技术突破, 构建了区域大气复合污染防治技术体系。

致谢

感谢在文章完成期间上海市环境科学研究院楼晟荣老师和北京大学环境科学与工程学院刘硕英同学的支持和帮助。

References

- [1] Ehhalt, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5401.
- [2] Lu, K.-D.; Zhang, Y.-H. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 500 (in Chinese). (陆克定, 张远航, 化学进展, **2010**, *22*, 500.)
- [3] Hofzumahaus, A.; Aschmutat, U.; Hessling, M.; Holland, F.; Ehhalt, D. H. *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 2541.
- [4] Heard, D. E.; Pilling, M. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 5163.
- [5] 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. *Science* **2009**, *324*, 1702.
- [6] Goldstein, A. H.; Galbally, I. E. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1514.
- [7] Kovacs, T. A.; Brune, W. H. *J. Atmos. Chem.* **2001**, *39*, 105.
- [8] Yang, Y.; Shao, M.; Wang, X.; Noelscher, A. C.; Kessel, S.; Guenther, A.; Williams, J. *Atmos. Environ.* **2016**, *134*, 147.
- [9] Mao, J.; Ren, X.; Brune, W. H.; Olson, J. R.; Crawford, J. H.; Fried, A.; Huey, L. G.; Cohen, R. C.; Heikes, B.; Singh, H. B.; Blake, D. R.; Sachse, G. W.; Diskin, G. S.; Hall, S. R.; Shetter, R. E. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 163.
- [10] Fuchs, H.; Novelli, A.; Rolletter, M.; Hofzumahaus, A.; Pfannerstill, E. Y.; Kessel, S.; Edtbauer, A.; Williams, J.; Michoud, V.; Dusanter, S.; Locoge, N.; Zannoni, N.; Gros, V.; Truong, F.; Sarda-Estève, R.; Cryer, D. R.; Brumby, C. A.; Whalley, L. K.; Stone, D.; Seakins, P. W.; Heard, D. E.; Schoemaeker, C.; Blocquet, M.; Coudert, S.; Batus, S.; Fittschen, C.; Thames, A. B.; Brune, W. H.; Ernest, C.; Harder, H.; Müller, J. B. A.; Elste, T.; Kubistin, D.; Andres, S.; Bohn, B.; Hohaus, T.; Holland, F.; Li, X.; Rohrer, F.; Kiendler-Scharr, A.; Tillmann, R.; Wegener, R.; Yu, Z.; Zou, Q.; Wahner, A. *Atmos. Meas. Tech.* **2017**, *10*, 4023.
- [11] Sadanaga, Y.; Yoshino, A.; Watanabe, K.; Yoshioka, A.; Wakazono, Y.; Kanaya, Y.; Kajii, Y. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2648.
- [12] Sinha, V.; Williams, J.; Crowley, J. N.; Lelieveld, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 2213.
- [13] Müller, J. B. A.; Elste, T.; Plass-Dümler, C.; Stange, G.; Holla, R.; Claude, A.; Englert, J.; Gilge, S.; Kubistin, D. *Atmos. Meas. Tech.* **2018**, *11*, 4413.
- [14] Ingham, T.; Goddard, A.; Whalley, L. K.; Furneaux, K. L.; Edwards, P. M.; Seal, C. P.; Self, D. E.; Johnson, G. P.; Read, K. A.; Lee, J. D.; Heard, D. E. *Atmos. Meas. Tech.* **2009**, *2*, 465.
- [15] Hansen, R. F.; Griffith, S. M.; Dusanter, S.; Rickly, P. S.; Stevens, P. S.; Bertman, S. B.; Carroll, M. A.; Erickson, M. H.; Flynn, J. H.; Grossberg, N.; Jobson, B. T.; Lefter, B. L.; Wallace, H. W. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 2923.
- [16] Lou, S.; Holland, F.; Rohrer, F.; Lu, K.; Bohn, B.; Brauers, T.; Chang, C. C.; Fuchs, H.; Haeseler, R.; Kita, K.; Kondo, Y.; Li, X.; Shao, M.; Zeng, L.; Wahner, A.; Zhang, Y.; Wang, W.; Hofzumahaus, A. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 11243.
- [17] Holland, F.; Hessling, M.; Hofzumahaus, A. *J. Atmos. Sci.* **1995**, *52*, 3393.
- [18] Lu, K. D.; Rohrer, F.; Holland, F.; Fuchs, H.; Bohn, B.; Brauers, T.; Chang, C. C.; Haeseler, 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. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 1541.
- [19] Tan, Z.; Rohrer, F.; Lu, K.; Ma, X.; Bohn, B.; Broch, S.; Dong, H.; Fuchs, H.; Gkatzelis, G. I.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Li, X.; Liu, Y.; Liu, Y.; Novelli, A.; Shao, M.; Wang, H.; Wu, Y.; Zeng, L.; Hu, M.; Kiendler-Scharr, A.; Wahner, A.; Zhang, Y. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 12391.
- [20] Berresheim, H.; Elste, T.; Plass-Dümler, C.; Eisele, F. L.; Tanner, D. *J. Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *202*, 91.
- [21] Kumar, V.; Sinha, V. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**, *374*, 55.
- [22] Noelscher, A. C.; Williams, J.; Sinha, V.; Custer, T.; Song, W.; Johnson, A. M.; Axinte, R.; Bozem, H.; Fischer, H.; Povesle, N.; Phillips, G.; Crowley, J. N.; Rantala, P.; Rinne, J.; Kulmala, M.; Gonzales, D.; Valverde-Canossa, J.; Vogel, A.; Hoffmann, T.; Ouwersloot, H. G.; De Arellano, J. V.-G.; Lelieveld, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 8257.
- [23] Williams, J.; Brune, W. *Atmos. Environ.* **2015**, *106*, 371.
- [24] Zannoni, N.; Gros, V.; Lanza, M.; Sarda, R.; Bonsang, B.; Kalogridis, C.; Preunkert, S.; Legrand, M.; Jambert, C.; Boissard, C.; Lathiere, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 1619.
- [25] Hansen, R. F.; Blocquet, M.; Schoemaeker, C.; Leonardis, T.; Locoge, N.; Fittschen, C.; Hanoune, B.; Stevens, P. S.; Sinha, V.; Dusanter, S. *Atmos. Meas. Tech.* **2015**, *8*, 4243.

- [26] Edwards, P. M.; Evans, M. J.; Furneaux, K. L.; Hopkins, J.; Ingham, T.; Jones, C.; Lee, J. D.; Lewis, A. C.; Moller, S. J.; Stone, D.; Whalley, L. K.; Heard, D. E. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 9497.
- [27] Di Carlo, P.; Brune, W. H.; Martinez, M.; Harder, H.; Leshner, R.; Ren, X. R.; Thornberry, T.; Carroll, M. A.; Young, V.; Shepson, P. B.; Riemer, D.; Apel, E.; Campbell, C. *Science*. **2004**, *304*, 722.
- [28] Ren, X.; Brune, W. H.; Oliger, A.; Metcalf, A. R.; Simpasa, J. B.; Shirley, T.; Schwab, J. J.; Bai, C.; Roychowdhury, U.; Li, Y.; Cai, C.; Demerjian, K. L.; He, Y.; Zhou, X.; Gao, H.; Hou, J. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2006**, *111*, D10S03.
- [29] Sinha, V.; Williams, J.; Lelieveld, J.; Ruuskanen, T. M.; Kajos, M. K.; Patokoski, J.; Hellen, H.; Hakola, H.; Mogensen, D.; Boy, M.; Rinne, J.; Kulmala, M. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 6614.
- [30] Nakashima, Y.; Kato, S.; Greenberg, J.; Harley, P.; Karl, T.; Turnipseed, A.; Apel, E.; Guenther, A.; Smith, J.; Kajii, Y. *Atmos. Environ.* **2014**, *85*, 1.
- [31] Kovacs, T. A.; Brune, W. H.; Harder, H.; Martinez, M.; Simpasa, J. B.; Frost, G. J.; Williams, E.; Jobson, T.; Stroud, C.; Young, V.; Fried, A.; Wert, B. *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 68.
- [32] Praplan, A. P.; Pfannerstill, E. Y.; Williams, J.; Hellen, H. *Atmos. Environ.* **2017**, *169*, 150.
- [33] Ren, X. R.; Harder, H.; Martinez, M.; Leshner, R. L.; Oliger, A.; Shirley, T.; Adams, J.; Simpasa, J. B.; Brune, W. H. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3627.
- [34] Shirley, T. R.; Brune, W. H.; Ren, X.; Mao, J.; Leshner, R.; Cardenas, B.; Volkamer, R.; Molina, L. T.; Molina, M. J.; Lamb, B.; Velasco, E.; Jobson, T.; Alexander, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 2753.
- [35] Mao, J.; Ren, X.; Chen, S.; Brune, W. H.; Chen, Z.; Martinez, M.; Harder, H.; Lefter, B.; Rappenglueck, B.; Flynn, J.; Leuchner, M. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 4107.
- [36] Chatani, S.; Shimo, N.; Matsunaga, S.; Kajii, Y.; Kato, S.; Nakashima, Y.; Miyazaki, K.; Ishii, K.; Ueno, H. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 8975.
- [37] Kato, S.; Sato, T.; Kajii, Y. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 5531.
- [38] Yoshino, A.; Nakashima, Y.; Miyazaki, K.; Kato, S.; Suthawaree, J.; Shimo, N.; Matsunaga, S.; Chatani, S.; Apel, E.; Greenberg, J.; Guenther, A.; Ueno, H.; Sasaki, H.; Hoshi, J.-Y.; Yokota, H.; Ishii, K.; Kajii, Y. *Atmos. Environ.* **2012**, *49*, 51.
- [39] Dolgorouky, C.; Gros, V.; Sarda-Estevé, R.; Sinha, V.; Williams, J.; Marchand, N.; Sauvage, S.; Poulain, L.; Sciare, J.; Bonsang, B. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 9593.
- [40] Fuchs, H.; Tan, Z.; Lu, K.; Bohn, B.; Broch, S.; Brown, S. S.; Dong, H.; Gomm, S.; Haeseler, R.; He, L.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Li, X.; Liu, Y.; Lu, S.; Min, K.-E.; Rohrer, F.; Shao, M.; Wang, B.; Wang, M.; Wu, Y.; Zeng, L.; Zhang, Y.; Wahner, A.; Zhang, Y. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 645.
- [41] Ren, X. R.; Brune, W. H.; Cantrell, C. A.; Edwards, G. D.; Shirley, T.; Metcalf, A. R.; Leshner, R. L. *J. Atmos. Chem.* **2005**, *52*, 231.
- [42] Sinha, V.; Williams, J.; Diesch, J. M.; Drewnick, F.; Martinez, M.; Harder, H.; Regelin, E.; Kubistin, D.; Bozem, H.; Hosaynali-Beygi, Z.; Fischer, H.; Andres-Hernandez, M. D.; Kartal, D.; Adame, J. A.; Lelieveld, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 7269.
- [43] Elshorbany, Y. F.; Kleffmann, J.; Hofzumahaus, A.; Kurtenbach, R.; Wiesen, P.; Brauers, T.; Bohn, B.; Dorn, H. P.; Fuchs, H.; Holland, F.; Rohrer, F.; Tillmann, R.; Wegener, R.; Wahner, A.; Kanaya, Y.; Yoshino, A.; Nishida, S.; Kajii, Y.; Martinez, M.; Kubistin, D.; Harder, H.; Lelieveld, J.; Elste, T.; Plass-Duelmer, C.; Stange, G.; Berresheim, H.; Schurath, U. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2012**, *117*, D03307.
- [44] Leuchner, M.; Rappenglueck, B. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 4056.
- [45] Haque, M. M.; Kawamura, K.; Kim, Y. *Atmos. Environ.* **2016**, *130*, 95.
- [46] Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1995**, *100*, 8873.
- [47] Fehsenfeld, F.; Calvert, J.; Fall, R.; Goldan, P.; Guenther, A.; Hewitt, C.; Lamb, B.; Liu, S.; Trainer, M.; Westberg, H.; Zimmerman, P. *Global Biogeochem. Cycles*. **1992**, *6*, 389.
- [48] Atkinson, R.; Arey, J. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, S197.
- [49] Holzinger, R.; Lee, A.; Paw, K. T.; Goldstein, A. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 67.
- [50] Mogensen, D.; Smolander, S.; Sogachev, A.; Zhou, L.; Sinha, V.; Guenther, A.; Williams, J.; Nieminen, T.; Kajos, M. K.; Rinne, J.; Kulmala, M.; Boy, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 9709.
- [51] Laohawornkitkul, J.; Taylor, J. E.; Paul, N. D.; Hewitt, C. N. *New Phytol.* **2009**, *184*, 276.
- [52] Yang, D.-J.; Bai, Y.-H.; Li, J.-L.; Pan, N.-M.; Yu, K.-H.; Tang, L.; Peng, L.-X.; Su, H. *China Environ. Sci.* **2001**, *21*, 422 (in Chinese). (杨丹青, 白郁华, 李金龙, 潘南明, 俞开衡, 唐丽, 彭立新, 苏行, 中国环境科学, **2001**, *21*, 422.)
- [53] Peng, L.-X.; Tang, X.-Y.; Bai, Y.-H.; Li, J.-L. *China Environ. Sci.* **2000**, *20*, 132 (in Chinese). (彭立新, 唐孝炎, 白郁华, 李金龙, 中国环境科学, **2000**, *20*, 132.)
- [54] Xu, T.-Y. *Master Dissertation*, Gansu Agricultural University, **2018** (in Chinese). (徐天堂, 硕士论文, 甘肃农业大学, **2018**)
- [55] <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>
- [56] Lee, J. D.; Young, J. C.; Read, K. A.; Hamilton, J. F.; Hopkins, J. R.; Lewis, A. C.; Bandy, B. J.; Davey, J.; Edwards, P.; Ingham, T.; Self, D. E.; Smith, S. C.; Pilling, M. J.; Heard, D. E. *J. Atmos. Chem.* **2009**, *64*, 53.
- [57] Bai, J.-H.; Guenther, A.; Turnipseed, A. *J. Environ. Sci.-China* **2012**, *32*, 2236 (in Chinese). (白建辉, Guenther Alex, Turnipseed Andrew, 环境科学学报, **2012**, *32*, 2236.)
- [58] Fuchs, H.; Tan, Z.; Lu, K.; Bohn, B.; Broch, S.; Brown, S. S.; Dong, H.; Gomm, S.; Haeseler, R.; He, L.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Li, X.; Liu, Y.; Lu, S.; Min, K.-E.; Rohrer, F.; Shao, M.; Wang, B.; Wang, M.; Wu, Y.; Zeng, L.; Zhang, Y.; Wahner, A.; Zhang, Y. *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 645.
- [59] Lu, K. D.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Bohn, B.; Brauers, T.; Fuchs, H.; Hu, M.; Haeseler, R.; Kita, K.; Kondo, Y.; Li, X.; Lou, S. R.; Oebel, A.; Shao, M.; Zeng, L. M.; Wahner, A.; Zhu, T.; Zhang, Y. H.; Rohrer, F. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 1057.
- [60] Karl, T.; Guenther, A.; Turnipseed, A.; Tyndall, G.; Artaxo, P.; Martin, S. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 7753.
- [61] Kim, S.; Guenther, A.; Karl, T.; Greenberg, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 8613.
- [62] Martinez, M.; Harder, H.; Kovacs, T. A.; Simpasa, J. B.; Bassis, J.; Leshner, R.; Brune, W. H.; Frost, G. J.; Williams, E. J.; Stroud, C. A.; Jobson, B. T.; Roberts, J. M.; Hall, S. R.; Shetter, R. E.; Wert, B.; Fried, A.; Alicke, B.; Stutz, J.; Young, V. L.; White, A. B.; Zamora, R. J. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2003**, *108*, 4617.
- [63] Wu, W.-R.; Yuan, X.-M.; Hou, H.; Wang, B.-S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 793 (in Chinese). (武卫荣, 员晓敏, 侯华, 王宝山, 化学学报, **2018**, *76*, 793.)

(Cheng, B.)