

珠江三角洲区域大气二次有机气溶胶的数值模拟

程艳丽^{1,2}, 李³, 白郁华², 李金龙², 刘兆荣², 王雪松²

(1. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 3. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100021)

摘要: 二次有机气溶胶是大气颗粒物污染的重要组成部分, 确定大气中二次有机气溶胶污染状况及来源是深入了解大气颗粒物污染发生、演变规律及其影响因素的前提。基于珠江三角洲区域的污染源和气象资料, 利用耦合了二次有机气溶胶模块的二维空气质量模式对区域尺度上的大气二次有机气溶胶污染状况和来源进行了模拟研究。结果表明, 二次有机气溶胶生成具有明显的光化学反应特征, 浓度高值出现在 14:00 左右; 源排放较大的广州和东莞的部分地区及其下风向的中山、珠海和江门部分地区 SOA 浓度较高; 几类主要污染源对 SOA 的贡献率分别为: 生物源 72.6%, 流动源 30.7%, 点源 12%, 溶剂、油漆源 12%, 面源不足 5%。

关键词: 空气质量模式; 二次有机气溶胶; 贡献率; 数值模拟

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3441-07

Numerical Simulation Study of SOA in Pearl River Delta Region

CHENG Yan-li^{1,2}, LI Tian-tian³, BAI Yu-hua², LI Jin-long², LIU Zhao-rong², WANG Xue-song²

(1. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Institute of Environmental Health and Related Product Safety, China Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China)

Abstract: Secondary organic aerosols(SOA) is an important component of the atmospheric particle pollution, thus, determining the status and sources of SOA pollution is the premise of deeply understanding the occurrence, development law and the influence factors of the atmospheric particle pollution. Based on the pollution sources and meteorological data of Pearl River Delta region, the study used the two-dimensional model coupled with SOA module to stimulate the status and source of SOA pollution in regional scale. The results show: the generation of SOA presents obvious characteristics of photochemical reaction, and the high concentration appears at about 14:00; SOA concentration is high in some areas of Guangzhou and Dongguan with large pollution source-emission, and it is also high in some areas of Zhongshan, Zuhai and Jiangmen which are at downwind position of Guangzhou and Dongguan. Contribution ratios of several main pollution sources to SOA are: biogenic sources 72.6%, mobile sources 30.7%, point sources 12%, solvent and oil paint sources 12%, surface sources less than 5% respectively.

Key words: air quality model; secondary organic aerosols(SOA); contribution ratio; numerical simulation

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)经光氧化和气态/粒子态转化过程形成的二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA)是大气细粒子的主要组分,在典型城市大气中 SOA 要占到有机气溶胶的 10%~35%^[1]。SOA 不但直接和间接影响全球气候变化^[2,3],还严重影响人体健康^[4]。因此如何量化大气 SOA 并确定其来源已成为目前 SOA 研究的重要方向^[5-12],但现有的分析测试技术还不能将大气样品中的二次有机气溶胶与源直接排放的一次有机气溶胶进行分离,因而尚无法对二次有机气溶胶进行直接定量。在已知一次源排放的有机碳(OC)和元素碳(EC)比率 $[(OC/EC)_{-次}]$ 时,可通过测定大气样品中的 OC 和 EC 值与 $(OC/EC)_{-次}$ 相结合来间接估算大气中二次有机气溶胶的数量^[13,14]。但由于用来估算 $(OC/EC)_{-次}$ 的排放清单法

和最小值法^[15]都具有较大的不确定性,并且获得这类信息所需成本较高,劳动强度大,在确定大气中 SOA 来源及源分担方面存在一定的困难。空气质量研究中的数值模拟方法则成为了当前技术条件下进行大气 SOA 源解析的有效手段。

近年来国外已有一些关于 SOA 数值模拟的报道^[5,9,16,17],但受到对 SOA 前体物反应机制及中间产物转化过程了解的局限,SOA 模型仍需发展和完善。在我国,目前也已开始关注 SOA 污染,但尚未见到有关 SOA 来源分析的报道^[18-23]。本研究建立了一个包括生物源异戊二烯形成 SOA 最新研究成果^[24-26]

收稿日期: 2008-11-19; 修订日期: 2009-06-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410802, 2002CB410801); 中国气象局行业专项(GYHY200706036)

作者简介: 程艳丽(1973~),女,博士,主要研究方向为空气质量数值模拟, E-mail: chengyl@cma.gov.cn

在内的 SOA 模块,并将其耦合到已有的二维空气质量模式^[27]中,实现了对大气 SOA 的模拟,同时以细颗粒物污染较重的珠江三角洲地区大气为研究对象^[28,29],探讨区域尺度上大气 SOA 的时空分布特征和来源,以期为制定细颗粒物污染排放控制策略提供参考依据。

1 研究方法

为了实现对二次有机气溶胶的模拟,本研究通过耦合二次有机气溶胶模块对已有的二维空气质量模式进行了改进.关于二维空气质量模式基本原理见文献^[27],本研究重点介绍二次有机气溶胶模块中的气相化学反应机制和气相反应产物的气/粒分配。

表 1 修订的 CBM-IV 机制

Table 1 Modification to CBM-IV

项目	反应式	速率常数 / $\text{cm}^3 \cdot (\text{molec} \cdot \text{s})^{-1}$	文献
人为源	ALK ALK+ OH [→] 0.87XO ₂ + 0.13XO ₂ N+ 0.11HO ₂ + 0.11RCHO+ - 0.11ALK ₂ + 0.76ROR+ 0.21COCCA ₁	8.14×10^{-13}	[31]
	OLE O+ OLE [→] 0.63RCHO+ 0.38HO ₂ + 0.28XO ₂ + 0.3CO+ 0.2HCHO+ 0.02XO ₂ N+ 0.22ALK+ 0.2OH+ 0.54COCCA ₂	1.19×10^{-11}	[31]
	OH+ OLE [→] HCHO+ RCHO+ - 1.0ALK+ XO ₂ + HO ₂ + 0.54COCCA ₂	5.24×10^{-12}	[31]
	O ₃ + OLE [→] 0.5RCHO+ 0.74HCHO+ 0.22XO ₂ + 0.1OH+ 0.33CO+ 0.44HO ₂ + - 1.0ALK+ 0.54COCCA ₂	1.42×10^{-14}	[31]
	NO ₃ + OLE [→] 0.91XO ₂ + HCHO+ 0.09XO ₂ N+ RCHO+ NO ₂ + - 1.0ALK+ 0.54COCCA ₂	7.68×10^{-15}	[31]
TOL TOL+ OH [→] 0.08XO ₂ + 0.36CRES+ 0.44HO ₂ + 0.56TO ₂ + 2.92TOLGA ₁ + 0.567TOLGA ₂	2.10×10^{-12}	[32]	
XYL XYL+ OH [→] 0.7HO ₂ + 0.5XO ₂ + 0.2CRES+ 0.8MGLY+ 1.1PAR+ 0.3TO ₂ + 0.179XYLGA ₁ + 0.79XYLGA ₂	1.66×10^{-11}	[32]	
ISOP OH+ ISOP [→] 0.912ISPD+ 0.629HCHO+ 0.991XO ₂ + 0.912HO ₂ + 0.088XO ₂ N+ 0.02MTOGA ₁ + 0.02MEOGA ₂	9.99×10^{-12}	[25]	
APIN APIN+ OH [→] 0.231APIGA ₁ + 1.98APIGA ₂ + OH	5.37×10^{-11}	[33]	
APIN+ O ₃ [→] 0.76APIGA ₃ + 0.62APIGA ₄ + O ₃	8.66×10^{-17}	[33]	
BPIN BPIN+ OH [→] 0.79BPIGA ₁ + 0.25BPIGA ₂ + OH	7.89×10^{-11}	[33]	
BPIN+ O ₃ [→] 0.16BPIGA ₃ + 2.94BPIGA ₄ + O ₃	1.36×10^{-17}	[33]	
BPIN+ NO ₃ [→] 6.07BPIGA ₅ + NO ₃	2.31×10^{-12}	[33]	
CRP CRP+ OH [→] 9.11CRPGA ₁ + OH	1.97×10^{-10}	[33]	
HUM HUM+ OH [→] 9.2HUMGA ₁ + OH	2.93×10^{-10}	[33]	
生物源	ALKB ALKB+ OH [→] 0.87XO ₂ + 0.13XO ₂ N+ 0.11HO ₂ + 0.11RCHO+ - 0.11ALK ₂ + 0.76ROR+ 0.21COBGA ₁	8.14×10^{-13}	[31]
	O+ OLEB [→] 0.63RCHO+ 0.38HO ₂ + 0.28XO ₂ + 0.3CO+ 0.2HCHO+ 0.02XO ₂ N+ 0.22ALKB+ 0.2OH+ 0.54COBGA ₂	1.19×10^{-11}	[31]
	OH+ OLEB [→] HCHO+ RCHO- 1.0ALK+ XO ₂ + HO ₂ + 0.54COBGA ₂	5.24×10^{-12}	[31]
	O ₃ + OLEB [→] 0.5RCHO+ 0.74HCHO+ 0.22XO ₂ + 0.1OH+ 0.33CO+ 0.44HO ₂ + - 1.0ALK+ 0.54COBGA ₂	1.42×10^{-14}	[31]
	NO ₃ + OLEB [→] 0.91XO ₂ + HCHO+ 0.09XO ₂ N+ RCHO+ NO ₂ + - 1.0ALK+ 0.54COBGA ₂	7.68×10^{-15}	[31]

1.2 SOA 的气/粒分配

在表 1 中,反应式右边产物中物种名为“...GA”的物种,为能够经气/粒转化形成二次有机气溶胶的可凝结产物,其单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 本研究中气/粒分配采用吸收分配理论^{[见公式(1)]^[34,35]}:

$$K_i = \frac{A_i/M_{\text{sum}}}{G_i} \quad (1)$$

式中, K_i ($\text{m}^3/\mu\text{g}$) 是气/粒分配系数,数值取自文献; G_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 是物种在气相中浓度; A_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 是二次有机气溶胶质量浓度; M_{sum} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 是颗粒物相中用

1.1 SOA 气相化学反应机制

在本研究中,气相化学反应机制以 CBM-IV 机制^[30]为基础,并依据目前研究成果添加了人为源和生物源不同前体物生成 SOA 的反应.表 1 列出了修订的 CBM-IV 化学反应机制中描述 SOA 生成的反应,包括 11 个物种的 20 个反应.在人为源中,VOG_s 物种分裂为烷烃、烯烃和芳香烃,其中 ALK 代表大的烷烃,OLE 代表大的烯烃,TOL 和 XYL 分别代表低 SOA 产率和高 SOA 产率的芳香烃.生物源 VOG_s 物种分裂为异戊二烯、萜烯和其他 VOC,其中 ISOP 代表异戊二烯,APIN、BPIN、CRP、HUM 分别代表萜烯中的 α -蒎烯、 β -蒎烯、水芹烯和蛇麻烯,ALKB 和 OLEB 代表其他 VOC.

做吸收中间体的一次和二次有机化合物之和。

则生成的 SOA 质量浓度可由下式得到:

$$A_i = \frac{c_i K_i M_{\text{sum}}}{(1 + K_i M_{\text{sum}})} \quad (2)$$

式中, c_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 是物种在气相和气溶胶相的总浓度。

1.3 模拟区域和时段

本研究选取东经 $113^\circ 36' 25''$ 、北纬 $22^\circ 4' 19''$ 为模拟区域原点,模拟区域大小 $225 \text{ km} \times 225 \text{ km}$,网格水平分辨率为 15 km ,垂直方向不分层,模拟时段为

2004 年 10 月 18~24 日. 源排放估算的基础数据来自广东省环境监测总站和相关统计年鉴, 气象场模拟采用 CALMET 气象模型, 详见文献[27]所述. 为消除初始浓度对模拟结果的影响, 取模拟进行 48 h 以后的结果用于分析.

2 结果与讨论

2.1 模式性能评价

本研究采用 U.S.EPA 推荐的评价标准来进行模式性能评价^[33, 37]. 选用参数 MNGE(mean normalized gross error)、MNB(mean normalized bias) 和 NMB(normalized mean bias). MNGE、MNB 和 NMB 表达式为:

$$\text{MNGE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i - O_i|}{O_i} \quad (3)$$

$$\text{MNB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(P_i - O_i)}{O_i} \quad (4)$$

$$\text{NMB} = \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)}{\sum_{i=1}^N O_i} \quad (5)$$

式中, P_i 和 O_i 分别代表地点 i 处模式模拟结果和监测值. 对于 O_3 是小时浓度值, 颗粒态物种则是 24 h 浓度均值. N 是样本总数.

进行评价的物种包括气态二次产物臭氧和 $PM_{2.5}$ 及其组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、TOC、SOA. 其中将 (OC/EC)_{-2x} 方法估算的 SOA 结果视作二次有机气溶胶的观测值. 依据 U.S.EPA 的评价原则, MNGE 和 MNB 值应分别不大于 30% 和 15%, 但由于这 2 个参数不能反映极端低值情况, 所以臭氧通常是去掉浓度低于 40×10^{-9} 或是 60×10^{-9} 的值后再进行统计, 并附加 NMB 来进行衡量, 要求该指标 $\leq 15\%$. 若只考虑 1 d 中 O_3 的最大值, 则要求上述几个指标在 20% 以内. 表 2 列出了本研究及目前文献报道的结果(臭氧小时值的统计结果均为去掉了 60×10^{-9} 浓度).

从表 2 统计结果可以看出, 用臭氧小时浓度值来进行评价, 本研究中的 MNGE、MNB 和 NMB 值略大于或等于 U.S.EPA 的推荐标准. 细粒子及其组分, 除 SOA 的 MNGE 和 NMB 值超过了 U.S.EPA 建议的标准外, 其他物种的参数均在 U.S.EPA 限定的标准内, 表明耦合了二次有机气溶胶模块的二维空气质量模型在模拟颗粒物方面是比较可靠的(因评价 SOA 指标时所用的实测结果具有很大的不确定性, 所以得到的 SOA 评价指标在此仅作参考). 与其他研究结果相比, 除臭氧小时值的统计结果大于 Zhang 等^[38] 的研究, NO_3^- 的 MNGE 值大于 Lumann 等^[41] 的研究外, 其余指标均小于已有研究的结果.

本研究臭氧最大值的统计结果均 $< 20\%$, 表明该模型能够很好地再现臭氧最大值特征.

表 2 模式性能的定量统计

Table 2 Quantitative statistics for the model performance

项目	MNGE/%	MNB/%	NMB/%	文献
O_3 小时值	35	16	15	本研究
	15~22	-6~7	-8~6	[38]
	38,50			[39, 40]
O_3 最大值	17	-3	-4	本研究
	30~58	19~53	10~38	[38]
	28.5	1.2	12	本研究
$PM_{2.5}$	32	24		[41]
	46	46		[42]
	42	-22	-30	[38]
	19.1	0.6	-6	本研究
SO_4^{2-}	48	-10		[41]
	34	-30		[42]
	56	35	18	[38]
	19.1	0.4	4	本研究
NH_4^+	57	56		[41]
	29	-1.0		[42]
	48	29	41	[38]
NO_3^-	20.4	0.2	2	本研究
	18	11		[41]
	61	47		[42]
	78	-78	-76	[38]
TOC	30	-0.1	-1.5	本研究
SOA	36	2.1	20	本研究

2.2 区域 SOA 模拟

2.2.1 区域 SOA 日变化特征

对珠江三角洲区域 2004 年 10 月 20~24 日逐时的 SOA 进行了模拟, 因该模拟时段内天气状况比较相似, 故对 5d 的小时模拟结果进行平均, 用以表征模拟区域内大气 SOA 的总体变化情况(见图 1).

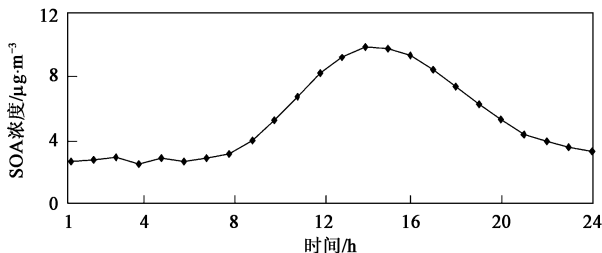


图 1 SOA 浓度日变化

Fig. 1 Diurnal variation of SOA concentration in PRD

从图 1 可见, SOA 的浓度在 08:00 之后开始明显升高, 最大值出现在 14:00 前后, 其它时间浓度水平相对较低, 反映了该产物为光化学生成特征.

2.2.2 区域 SOA 的空间分布

在本研究时段内珠江三角洲地区没有显著的天

气变化过程,故每昼夜之间污染物的形成及分布比较相似,在此以 2004 年 10 月 22 日为例来分析区域二次有机气溶胶污染状况(见图 2)。

从图 2 中可以看出,二次有机气溶胶浓度高值出现在广州、东莞、中山、珠海和江门的部分地区,与 SOA 自身特征及源排放和气象条件有关,其中广州和东莞地区二次有机气溶胶前体物之一的 VOCs 和光化学反应前体物之一的氮氧化物的排放量均较高^[43],而中山、珠海和江门则处于污染物浓度较高的下风向(图中箭头指向为风向),因 SOA 在大气中停留时间较长,可进行长距离输送,易于在下风向积聚. SOA 区域最大值出现的时间为 15:00,呈现光化学反应产物特征。

在珠江三角洲区域, VOCs 主要来自于人为源中的流动源和植被排放的生物源^[43]. 图 3 和图 4 显示的分别是夜间和白天人为源和生物源物种形成的 SOA 空间分布. 夜间,生物源物种对 SOA 形成的贡献较大,主要是来自生物源 β -蒎烯和其他 VOCs 中某些烯烃与 NO_3 自由基的反应. 人为源中的大分子

烯烃与 NO_3 自由基反应虽然也会生成一定量的 SOA,但由于其夜间排放量小且反应速率常数较小使得这一过程对 SOA 生成的贡献较小(见表 1 的反应机制). 但白天的情况与夜间大不相同,人为源排放增加,特别是芳香烃对 SOA 生成的贡献较大,故人为源 SOA 的浓度也明显增大,浓度高值区位于珠江三角洲中部,包括广州、深圳、东莞和中山的部分地区。

2.2.3 源排放对 SOA 生成的贡献

为了进一步研究珠江三角洲区域不同源对二次有机气溶胶生成的贡献,采用源贡献率的方法^[41],研究了各类源排放对二次有机气溶胶生成的贡献. 具体情景设定为: ①将面源的排放置为零,其它源排放不变; ②将点源的排放置为零,其它源排放不变; ③将溶剂使用和油品储运的排放置为零,其它源排放不变; ④将流动源的排放置为零,其它源排放不变; ⑤将生物源的排放置为零,其它源排放不变; ⑥将扬尘源的排放置为零,其它源排放不变. 依次来确定面源、点源、溶剂及油漆源、流动源、生物源、扬尘对二次有机气溶胶的贡献。

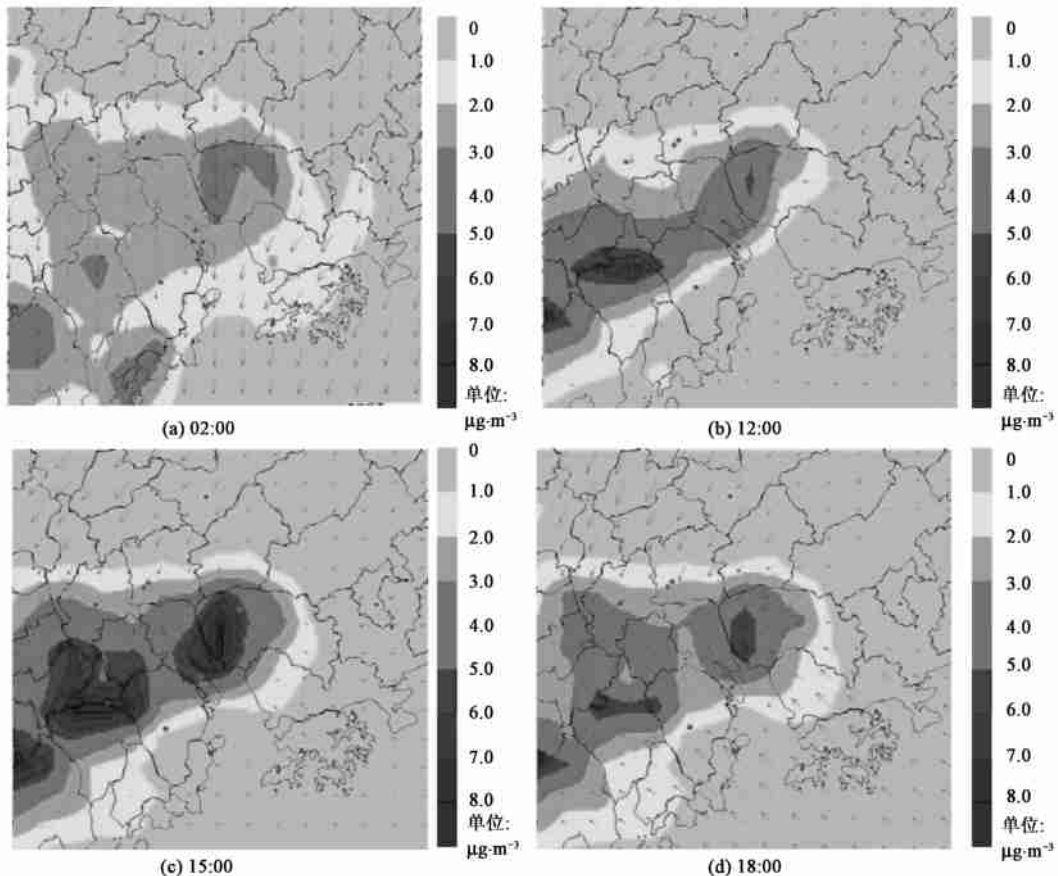


图 2 2004-10-22 珠江三角洲二次有机气溶胶(SOA)浓度空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of SOA in PRD on October 22, 2004

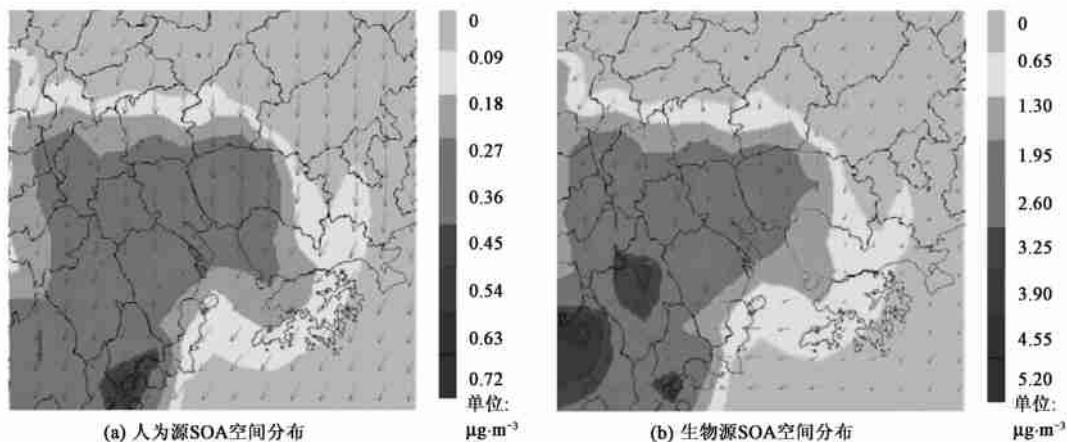


图 3 2004-10-22 02:00 不同物种形成 SOA 的空间分布

Fig.3 Spatial distribution of SOA in PRD on October 22, 2004, at 02:00 LST

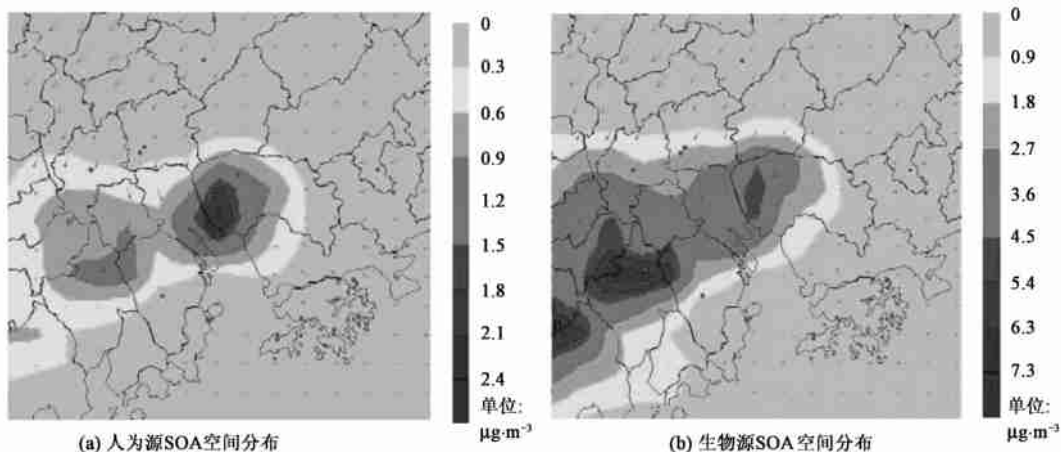


图 4 2004-10-22 15:00 不同物种形成 SOA 的空间分布

Fig.4 Spatial distribution of SOA in PRD on October 22, 2004, at 15:00 LST

从模拟结果来看(见图 5),在区域尺度上,生物源和流动源是对二次有机气溶胶生成贡献最大的两类源,贡献率分别为 72.6% 和 30.7%,其次是点源和溶剂、油漆的使用,二者贡献相当,约为 12%;面源的贡献不足 5%;扬尘虽然不排放 VOCs,并且对二次有机气溶胶形成的另一前体物氧化剂的生成也没有影响,但由于其中含有的颗粒态有机物可作为二次有机气溶胶形成时的吸收介质,因而也对二次有机气溶胶生成有一定贡献。

3 结论

(1) 耦合了二次有机气溶胶模块的二维空气质量模式能够很好地再现臭氧最大值,也能较好地模拟大气细粒子及其组分。

(2) SOA 日变化曲线具有明显的光化学反应特

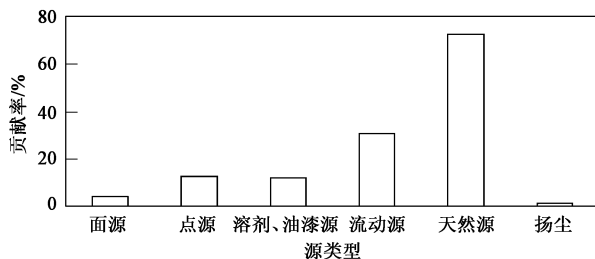


图 5 不同类型源对 SOA 形成的贡献

Fig.5 Contribution of various sources to SOA formation

征,浓度高值出现在 14:00,其它时间浓度水平相对较低。

(3) 珠江三角洲区域大气 SOA 的空间分布受源排放和气象条件等综合影响,高值区主要位于源排放较高的广州和东莞的部分地区及其下风向的中山、珠海和江门的部分地区。

(4)在区域尺度上,夜间二次有机气溶胶以生物源形成为主,白天人为源的贡献相对增加;生物源、流动源、点源、溶剂及油漆源的贡献分别为 72.6%、30.7%、12%、12%、面源和扬尘的贡献不足 5%。

参考文献:

- [1] Schauer J J, Fraser M P, Cass G R, *et al.* Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle phase pollutants during a severe photochemical smog episode[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36** (17): 3806-3814.
- [2] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, **5** (4): 1053-1123.
- [3] Pope C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution[J]. *JAMA*, 2002, **287**: 1132-1141.
- [4] Kostas T, Maria T. Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**(22): 4682-4692.
- [5] Pun B K, Griffin R J, Seigneur C, *et al.* Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents[J]. *J Geophys Res*, 2002, **107**(D17): 4333, doi: 10.1029/2001JD000542.
- [6] Nopmongkol U, Khamwichita W, Fraser M P, *et al.* Estimates of heterogeneous formation of secondary organic aerosol during a wood smoke episode in Houston, Texas[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41** (14): 3057-3070.
- [7] Cocker III D R, Clegg S L, Flagan R C, *et al.* The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: a pinene/ ozone system[J]. *Atmos Environ*, 2001, **35** (35): 6049-6072.
- [8] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor [J]. *Science*, 1997, **276**(4): 96-99.
- [9] Brent K B, Pun B K, Wu S Y, *et al.* Contribution of biogenic emissions to the formation of ozone and particulate matter: modeling studies in the Nashville, Tennessee and northeast domains [R]. Phase 2 Report CRC Project A-23. Atmospheric & Environmental Research, Inc., 2001. 2-12-17.
- [10] Sheehana P E, Bowman F M. Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(11): 2129-2135.
- [11] Griffin R J, Dabdub D, Kleeman M J. Secondary organic aerosol 3. Urban/regional scale model of size and composition-resolved aerosols [J]. *J Geophys Res*, 2002, **107** (D17), doi: 10.1029/2001JD000544.
- [12] Yu S C, Dennis R L, Bhavsar P V, *et al.* Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios[J]. *Atmos Environ*, 2004, **38** (31): 5257-5268.
- [13] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAOS [J]. *Atmos Environ*, 1995, **29** (23): 3527-3544.
- [14] Chu S H. Stable estimate of OC/EC ratios in the E-tracer method[J]. *Atmos Environ*, 2005, **39** (8): 1383-1392.
- [15] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**(17): 2771-2781.
- [16] Utembe S R, Watson L A, Shallcross D E, *et al.* A Common Representative Intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 3: Development of a secondary organic aerosol module [J]. *Atmos Environ*, 2009, **43** (12): 1982-1990.
- [17] Lane T E, Donahue N M, Pandis S N. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model[J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**(32): 7439-7451.
- [18] 王振亚, 郝立庆, 周留柱, 等. 用气溶胶飞行时间质谱实时探测甲苯光氧化产生的单个二次有机气溶胶粒子 [J]. *中国科学 B 辑化学*, 2006, **36** (1): 58-63.
- [19] 黄明强, 郝立庆, 周留柱, 等. 甲苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学成分及反应机理分析 [J]. *物理化学学报*, 2006, **22** (5): 596-601.
- [20] 郝立庆, 王振亚, 黄明强, 等. 羟基自由基浓度对二次有机气溶胶形成的影响 [J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(增刊): 65-67.
- [21] Cheng Y L, Bai Y H, Li J L, *et al.* Modeling of air quality with a modified two-dimensional Eulerian model: A case study in the Pearl River Delta (PRD) region of China [J]. *J Environ Sci*, 2007, **19**(5): 572-577.
- [22] 刘煜, 李维亮, 周秀骥. 夏季华北地区二次气溶胶的模拟研究 [J]. *中国科学 D 辑地球科学*, 2005, **35**(增刊 I): 156-166.
- [23] 王雪松, 李金龙. 北京地区夏季 PM₁₀ 污染的数值模拟研究 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2003, **39** (3): 419-427.
- [24] Pandis S N, Paulson S E, Seinfeld J H, *et al.* Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene [J]. *Atmos Environ*, 1991, **25A**: 997-1008.
- [25] Claeys M, Graham B, Vas Gyogy, *et al.* Formation of secondary organic aerosol through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 2004, **303**(2): 1173-1176.
- [26] Claeys M, Wang W, Ion A C, *et al.* Formation of secondary organic aerosols from isoprene and gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38** (25): 4093-4098.
- [27] 程艳丽, 白郁华, 李金龙, 等. 不同人为源排放对珠江三角洲地区 O₃ 生成贡献的数值模拟 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28** (4): 791-798.
- [28] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究 [J]. *环境科学*, 2002, **23**(增刊): 54-59.
- [29] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38** (27): 4447-4456.
- [30] Gery M W, Whitten G Z, Killus J P. Development and testing of CBM-IV for urban and regional modeling [R]. Final Report, EPA Contract No. 68-02-4136 Atmospheric Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, 1988.

- [31] 唐晓刚. 区域大气二次污染物的模拟研究[D]. 北京: 北京大学, 2003. 96-99.
- [32] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* Aromatics, reformulated gasoline and atmospheric organic aerosol formation[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(7): 1890-1897.
- [33] Griffin R J, Cocker III D R, Flagan R C, *et al.* Organic aerosol formation from the oxidation of organic hydrocarbons[J]. *J Geophys Res*, 1999, **104**(D3): 3555-3567.
- [34] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, *et al.* Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(8): 2580-2585.
- [35] Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 1994, **28**(2): 185-188.
- [36] U S EPA. Draft guidance for demonstrating attainment of air quality goals for $PM_{2.5}$ and regional haze[R]. U S Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, NC. 2001.
- [37] U S EPA. Guidance on the use of models and other analyses in attainment demonstrations for the 8-hour ozone NAAQS[R]. Draft Final Report. EPA-454/R-99-004, 17 February. The US Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation/Office of Air Quality Planning and Standards: Research Triangle Park, NC. 2005.
- [38] Zhang Y, Liu P, Queen A, *et al.* A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the Summer 1999 Southern Oxidants Study episode—Part II: Gas and aerosol predictions[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**(26): 4839-4855.
- [39] Harley R A, Russell A G, McRae G J, *et al.* Photochemical modeling of the southern California air quality study[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**(2): 378-388.
- [40] Harley R A, Sawyer R. Updated photochemical modeling for California's South Coast air basin: comparison of chemical mechanisms and motor vehicle emission inventories[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(10): 2829-2839.
- [41] Lurmann F W, Wexler A S, Pandis S N, *et al.* Modelling urban and regional aerosols-II. Application California, s south coast air basin[J]. *Atmos Environ*, 1997, **31**(17): 2695-2715.
- [42] Meng Z Y, Dabdud D, Seinfeld J H. Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics[J]. *J Geophys Res*, 1998, **103**(D3): 3419-3435.
- [43] 程艳丽. 区域大气复合污染模式研究——大气氧化性与二次有机气溶胶形成及贡献[D]. 北京: 北京大学, 2007. 51.
- [44] 王雪松. 区域大气中臭氧和二次气溶胶的数值模拟研究[D]. 北京: 北京大学, 2002. 68-69.