叶芹文,袁 斌,杨晓韵,等.基于盒子模型的挥发性有机物(VOCs)氧化过程的碳平衡研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5399−5409.
Ye Q W, Yuan B, Yang X Y, et al. Study on carbon balance of oxidation process of volatile organic compounds (VOCs) based on box model [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5399−5409.

基于盒子模型的挥发性有机物(VOCs)氧化过程的碳平衡研究

叶芹文[1],袁 斌[1*],杨晓韵[1],彭钰雯[1],刘思利[1],杨素霞[2],宋永欣[1],邵 敏[1] (1.暨南大学环境与气候学院,环境与气候研究院,粤港澳环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443；2.广州市环境保护科学研究院有限公司,广东 广州 510620)

摘要: 作为大气二次污染的关键前体物,挥发性有机物(VOCs)大气氧化机理十分复杂,目前模型模拟普遍存在 VOCs 转化过程的总碳质量难以闭合的问题.为了对 VOCs 氧化机理有更全面的认识,本研究基于零维盒子模型构建了拉格朗日模拟体系,采用 6 种广泛应用的大气化学机理,选取 4 种代表性 VOCs 物种和 56 种光化学评估(photochemical assessment monitoring station, PAMS)组合气团,系统开展了逐代氧化过程的碳平衡模拟与评估.研究结果表明,6 种化学机理模拟均存在显著的碳质量缺失现象(7.5%~76%),且不同机理和不同组分间呈现明显差异.其中,MCMv3.3.1 机理碳缺失程度最低且总碳质量开始缺失对应的 OH 暴露量最高.在单个物种氧化的碳平衡情况中,正戊烷的氧化过程中碳缺失最为严重,其次是甲苯的氧化过程.总碳质量缺失的发生主要与第一代产物的化学消耗和第二代产物的生成有关.本研究结果为完善有机物种氧化机理、提升化学机理完整性提供了重要科学依据.

关键词: 盒子模型；碳平衡；化学机理；挥发性有机物氧化机理
中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000−6923(2025)10−5399−11

Study on carbon balance of oxidation process of volatile organic compounds (VOCs) based on box model. YE Qin-wen[1], YUAN Bin[1*], YANG Xiao-yun[1], PENG Yu-wen[1], LIU Si-li[1], YANG Su-xia[2], SONG Yong-xin[1], SHAO Min[1] (1.Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Institute for Environmental and Climate Research, College of Environment and Climate, Jinan University, Guangzhou 511443, China；2.Guangzhou Research Institute of Environment Protection Co., Ltd., Guangzhou 510620, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5399~5409

Abstract: As a key precursor to secondary air pollution, the atmospheric oxidation mechanism of volatile organic compounds (VOCs) is very complex, and the current model simulation generally has the problem that the total carbon mass of VOCs conversion process is difficult to close. Aiming for a more comprehensive understanding of the oxidation mechanism of VOCs, this study constructed a Lagrangian simulation system based on the zero-dimensional box model, using 6 widely used atmospheric chemical mechanisms, selecting 4 representative VOCs species and 56 PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Station) combined air masses, and systematically carrying out the carbon balance simulation and evaluation of the generational oxidation process. The results showed that there was a significant carbon mass loss phenomenon (7.5%~76%) in the simulation of the six chemical mechanisms, and there were obvious differences between different mechanisms and components. Among them, MCMv3.3.1 had the lowest degree of carbon deletion and the highest OH exposure corresponding to the loss of total carbon mass. In the oxidized carbon balance of a single species, the carbon loss was the most serious during the oxidation of n-pentane, followed by the oxidation process of toluene. The occurrence of total carbon mass loss is mainly related to the chemical consumption of the first generation products and the generation of the second generation products. The results of this study provide an important scientific basis for improving the oxidation mechanism of organic species and improving the integrity of chemical mechanism.

Key words: box model；carbon balance；chemical mechanism；oxidation mechanism of volatile organic compounds

挥发性有机物(VOCs)是重要的大气组成成分,对环境空气质量、生态健康和气候产生重要的影响[1].VOCs 的来源十分复杂,其一次来源主要包括自然界生物排放[2]和大量的工业过程、交通排放等人类活动的排放[3].VOCs 物种代表了一大类分子,由至少数十万个不同的化学物种组成[4].排放到大气中的 VOCs 会经过一系列复杂的大气氧化过程,不断发生反应和转化.一次排放的 VOCs 物种会与强氧化剂(例如 OH 自由基、臭氧或 NO_3 自由基)发生反应,随后通过有机过氧自由基(RO_2)中间体进行反应,可以形成臭氧(O_3,通过 RO_2 与氮氧化物反应)、二氧化碳(CO_2,通过碳的完全氧化),以及二次 VOCs 物种.一次 VOCs 物种的氧化可以形成数千种产物,因此,

收稿日期: 2025−03−20
基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3706200)
* 责任作者, 教授, byuan@jnu.edu.cn

二次 VOCs 物种通常更加复杂,这些物种既包括保留了母体碳骨架并添加了含氧官能团的有机物,也包括了通过碳碳键断裂形成的小分子裂解产物[5].其中挥发性较低的产物,能够分配到颗粒相[6].二次 VOCs 物种可以通过物理沉降从大气中去除,或者进一步氧化,参与自由基循环并形成一系列新的二次产物.由 VOCs 物种的多样性和多代氧化产物的生成导致的化学复杂性是理解 VOCs 生命周期的根本阻碍,因此,也无法准确预测臭氧、颗粒物等重要二次污染物的形成.

大气化学传统方法一般通过单个 VOCs 物种的氧化来应对它的复杂性.虽然将单个 VOCs 物种的氧化反应拼凑起来可以了解能够测量的 VOCs 总浓度,但这种方法可能有遗漏未知或未测量的有机物,甚至一系列二次生成有机物的风险[7-9].长期以来,大气自由基总反应性闭合研究表明存在大量缺失的 VOCs[10-11]:即实测的 OH 总反应性通常超过测量 VOCs 和其他无机成分的计算总反应性[12-13].

为了对大气中 VOCs 氧化过程认识全面,需要采用“总碳的方法”,即对所有 VOCs 物种进行含碳量的系统性检查[14],检查产物中的含碳量是否等于最初反应物中的含碳量,才能确保测量的反应产物总量是“完整的”,从而更准确地揭示大气中 VOCs 氧化的全貌.这种方法首次应用于美国东北部地区,证明已知的气体前体物不能解释观测到的下风向的有机气溶胶的水平[15].随后测量了北美上空和下风向 VOCs 的气相和颗粒相数据,并首次尝试评估该地区观测到的 VOCs 物种的总和,研究表明,评估 VOCs 物种的总和主要依赖于碳质量闭合——需要测量或模拟空气中所有的有机碳[14].第一个 VOCs 收支的全球估算是基于一个强制碳闭合的化学机理的三维化学传输模型构建[16],模型表明 VOCs 的化学损失(最终氧化成 CO_2)大于干湿过程中的物理沉降.三维化学传输模型中的大部分化学机理[17-20]通常是显式方案的简化,例如,将所有具有四个或更多碳原子的烷烃分为一类,这种分类可能会导致碳数和分子量存在一些歧义,化学反应不完全平衡.因此需要从大气化学机理本身的对比来对碳质量闭合进行深入的研究.

本研究利用零维盒子模型 The Framework for 0-D Atmospheric Modeling(F0AM)[21],整合了六种广泛应用的大气化学反应机理进行对比分析.具体包括 MCMv3.3.1[22]、SAPRC07[23]、RACM2[24]、CB05[25]、CB06[26]和 GEOS-Chemv12.07[27]等代表性大气化学机理,针对正戊烷、甲苯、异戊二烯和乙烯这四种典型 VOCs 物种的氧化过程中的碳平衡情况进行模拟分析,并且还对比了包含 56 种前体物的 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Station)组合气团在传输过程中氧化的碳平衡情况,以综合评估六种常用大气化学机理的碳平衡情况,为深入认识有机物氧化机理提供支撑.

1 研究方法

1.1 拉格朗日模拟体系的构建

运用零维盒子模型 F0AM 来搭建拉格朗日模拟体系.零维盒子模型有一个最基础假设,即盒子内部污染物始终保持均匀分布状态.无论受到何种外界干扰,污染物都能在瞬间实现混合均匀.因此,零维盒子模型只能用于模拟污染物浓度随时间的变化,而无法描述污染物的空间分布特征.该模型基于 Matlab 平台开发,具有灵活性强、易于操作等特点,主要用于模拟大气化学体系,定量分析化学系统中活性物种的生成和消耗过程.此前 Yang 等[28]使用该体系对总 VOCs 反应性进行了模拟研究.该体系主要由 3 个模块构成,分别为初始参数输入模块、大气化学机理模块和模拟输出模块.初始参数输入模块的主要功能是对模拟体系的起始状态予以设定.具体而言,初始参数的输入涵盖了气象参数(如大气压强、温度、相对湿度以及光解速率)和反应物浓度.大气化学机理模块是整个盒子模型的核心所在,它对污染物在大气环境中的化学演变过程起着决定性作用.在本研究的模拟过程中,选用当前在零维及三维模型中广泛应用的六种化学机理,分别为 MCMv3.3.1、RACM2、CB05、CB6r2、SAPRC07 和 GEOS-Chemv12.07.其中,MCMv3.3.1 属于详细的化学机理,而其余五种均为归并机理.为了将研究重点聚焦于 VOCs 物种氧化机理本身,本研究对 MCMv3.3.1 机理进行了处理,去除了其中包含的气体-颗粒物反应(例如 HNO_3 = NA、N_2O_5 = NA + NA 和 SO_3=NA 反应),从而使该机理与其余气相机理在反应类型上保持一致.模拟输出模块的作用是在模拟体系经过一段时间的反应后,由模型输出计算所

得的反应物浓度、产物浓度以及反应速率等数据.需要说明的是,本模拟系统仅考虑化学反应过程,未纳入稀释和沉降等物理过程的影响.

在拉格朗日模拟系统中,初始气象参数设定为:大气压 1013mbar、温度 298K 和相对湿度 50%,并在整个模拟过程中保持这些参数恒定.光解速率的计算采用美国国家大气研究中心(NCAR)开发的对流层紫外可见光辐射模型[29-30],计算地点和时间选定 2019 年 9 月 1 日的广州市中心区域(23.1°N,113.2°E),且每日模拟采用相同的光解速率.对于 VOCs、O_3 和 NO 的初始浓度,分别设定为 20×10^{-9}、30×10^{-9} 和 40×10^{-9}.仅对反应物浓度设定初始值,后续让其浓度随着模拟的推进而自由变化.为了代表不同类型的 VOCs 的影响,在烷烃、烯烃、芳香烃中各选取了典型的 VOCs 物种进行单个物种的模拟.其中,烷烃选取了在归并机理中代表了大多数饱和烷烃的典型物质,分别为 MCM 中的 NC5H12、RACM2 中的 HC5、SAPRC07 及 GEOC−Chemv12.07 中的 ALK4 以及 CB 机理中的 PAR;乙烯[31-33]是城市地区排放比最高的烯烃类 VOCs;异戊二烯[34-35]作为另一种烯烃类化合物,是排放量最大的生物源 VOCs;甲苯[36-37]则作为一种芳香烃,是人为源 VOCs 排放比最高的芳香烃之一.本研究基于城市气团的典型排放比构建了 PAMS 组合气团[28],其浓度分配参考 Yuan 等[38]和 Wu 等[39]在广州城市地区的观测所得.根据这 56 种 VOCs 物种在 PAMS 组合气团中的浓度分配情况,这些物种根据归并机理的分类标准被分配到相应的模型物种中.其中,ERs 表示各 VOCs 物种相对乙炔的排放比,R 表示各 VOCs 物种相对乙炔的排放比及拟合浓度与测量浓度之间的相关系数,占比由各 VOCs 物种的 ERs 与 PAMS 组合气团的总 ERs 的比值计算得到.为全面探究气团从排放直至完全沉降的整个过程,本研究将模拟时长设定为 10d,模拟时间分辨率为 5min.10d 的模拟时长足以展现一个在城市地区排放的气团,在不与周围环境发生相互作用的情况下,随风向传输至偏远地区的完整过程.

1.2　数据分析方法

1.2.1　总碳质量计算　碳平衡是指化学反应过程中,参与反应的碳原子总数与生成产物中的碳原子总数相等.为考察反应过程中总碳质量的变化情况,本研究采用如下式(1)计算总碳质量.

$$\text{总碳质量}=\sum_i^n \text{物种}_i\text{碳数}\times\text{物种}_i\text{浓度} \tag{1}$$

式中:“i”表示模拟体系中的某一种有机物种;“n”代表模拟体系中所有有机物的总数;物种 i 碳数指的是有机物种 i 所对应的碳原子数量;物种 i 浓度指的是该有机物种的浓度,10^{-9}.

1.2.2　OH 暴露量计算　OH 暴露量定义为 OH 自由基浓度在反应时间上的积分,它能够作为衡量模拟体系内氧化程度高低的指标.OH 自由基浓度的大小受光解速率、相对湿度、温度、O_3 浓度以及氧化机理等因素的影响.通过计算 OH 暴露量与 OH 自由基平均浓度的比值,能够得到等效大气老化时间.通常,等效大气老化时间的计算采用 Mao 等[40]于真实大气中测得的 OH 自由基平均浓度(1.5×10^6molecule/cm^3).本研究采用如下式(2)计算模拟系统中的 OH 自由基暴露量:

$$\text{OH暴露量}=\int_0^{10\text{d}}[\text{OH}]\text{d}t \tag{2}$$

在本研究中,OH 暴露量定义为模拟期间 OH 自由基浓度对模拟时长的积分.具体而言,OH 暴露量通过对 10d 模拟时长内各时刻的 OH 浓度([OH], molecule/cm^3) 进行积分计算得到,单位为 (molecule·s)/cm^3.在 10d 的模拟中,以 OH 暴露量作为关键指标而非简单的模拟天数.这是因为不同区域的 OH 自由基浓度存在差异,因此难以将根据天数变化的结果类比到实际环境中.通过引入 OH 暴露量这一指标作为后续各情景的模拟结果横坐标,能够更加科学地表征大气化学演变阶段(如总碳质量、碳缺失开始和达到稳定)的氧化程度.

1.2.3　CO_2 浓度计算　CO_2 在大气化学机理中由反应 CO + OH = CO_2 + H_2O 产生,因此本研究中 CO_2 浓度通过对该反应路径的反应速率进行时间积分计算得出,具体表达式如公式(3)所示:

$$CO_2=\int_0^{10\text{d}}k_{CO}+\text{OH}[\text{CO}][\text{OH}]\text{d}t \tag{3}$$

式中:k_{CO+OH} 为反应速率常数,cm^3/(molecule·s); [CO]和[OH]分别表示 CO 和 OH 的浓度,10^{-9}.该积分反映了 CO_2 浓度随时间累积的过程,其值由反应速率 k_{CO+OH}[CO][OH]在整个时间区间内的积分结果决定.

1.2.4　一代产物、二代产物累计生成量　计算 VOCs 物种生成速率在时间上的积分表示该物种在一定时间内的累计生成量,计算式如下所示:

$$\text{生成量}=\int_0^{10\text{d}}\text{物种}i\text{生成速率}\text{d}t \tag{4}$$

式中:物种 i 生成速率是指单位时间内 VOCs 物种的生成量,10^{-9}/s,将物种 i 生成速率对时间进行积分,得到的是该物种在特定时间段内的累积生成量,10^{-9}.

2 结果与讨论

本研究旨在通过碳平衡分析,验证大气化学机理模型中 VOCs 转化与降解过程的完整性.具体而言,本文计算了单个 VOCs 物种氧化模拟情景以及包含 56 种臭氧前体物的 PAMS 组合气团氧化模拟情景中的总碳质量变化情况.并以 MCMv3.3.1 机理模拟结果为参照,对上述 4 种单个 VOCs 物种氧化过程中计算了典型一次产物累计生成量和典型二次产物累计生成量,以及 PAMS 组合气团氧化过程中生成的有机产物浓度进行了对比评估,旨在揭示不同情景下碳平衡差异的潜在原因.研究结果将为进一步优化大气化学氧化机理,提升模型模拟准确性提供科学依据.

2.1 单个物种氧化的碳平衡情况

在针对单个 VOCs 物种氧化的碳平衡研究中,计算了正戊烷、甲苯、乙烯和异戊二烯在氧化过程中,总碳质量随 OH 暴露量变化的模拟结果(图 1−4).对于正戊烷氧化过程,六种大气化学机理均出现了不同程度的碳缺失现象,如表 1 所示,碳缺失程度(以最大碳缺失计算)依次为:GEOS−Chem(13%)<CB05(21%)<CB6r2(23%)<SAPRC07(40%)<MCMv3.3.1(45%)<RACM2(63%).正戊烷在不同机理中的归类情况,以及被归并到的模型物种与 OH 自由基反应的速率常数结果表明,RACM2 和 SAPRC07 机理中的正戊烷与 OH 自由基反应速率常数与 MCMv3.3.1 机理的数值较为接近,而 GEOS−Chem、CB05 和 CB6r2 机理中正戊烷的 OH 自由基反应速率常数相较于前三种机理低 2~5 倍,即 GEOS−Chem、CB05 和 CB6r2 对烷烃的氧化速率小于 MCMv3.3.1、RACM2 和 SAPRC07,因此 GEOS−Chem、CB05 和 CB6r2 机理中正戊烷的总碳质量下降较缓慢且二次有机产物的总碳质量随着 OH 暴露量的增加无显著变化(特别是 CB05 和 CB6r2 机理).

此外,本研究对比了不同机理对正戊烷氧化过程中碳缺失的模拟差异(表 2).MCMv3.3.1 在较高 OH 暴露量(1.1×10^{10}(molecule·s)/cm^3)时出现碳缺失,GEOS−Chem 和 SAPRC07 分别在 4.0×10^9 和 6.7×10^9(molecule·s)/cm^3 时出现,而 RACM2、CB6r2 和 CB05 则在更低 OH 暴露量(2.6×10^8(molecule·s)/cm^3 ~4.3×10^8(molecule·s)/cm^3)时就出现碳缺失.为研究各机理在反应一段时间后是否达到稳定状态,本研究采用 OH 暴露量增加 10%且对应的总碳质量缺失增加小于 1%作为稳定状态的判断依据.仅 MCMv3.3.1 (3.1×10^{12}(molecule·s)/cm^3)、RACM2 (3.6×10^{12}(molecule·s)/cm^3) 和 SAPRC07(1.6×10^{12}(molecule·s)/cm^3)达到稳定状态,其余机理在本研究条件下未达稳态.

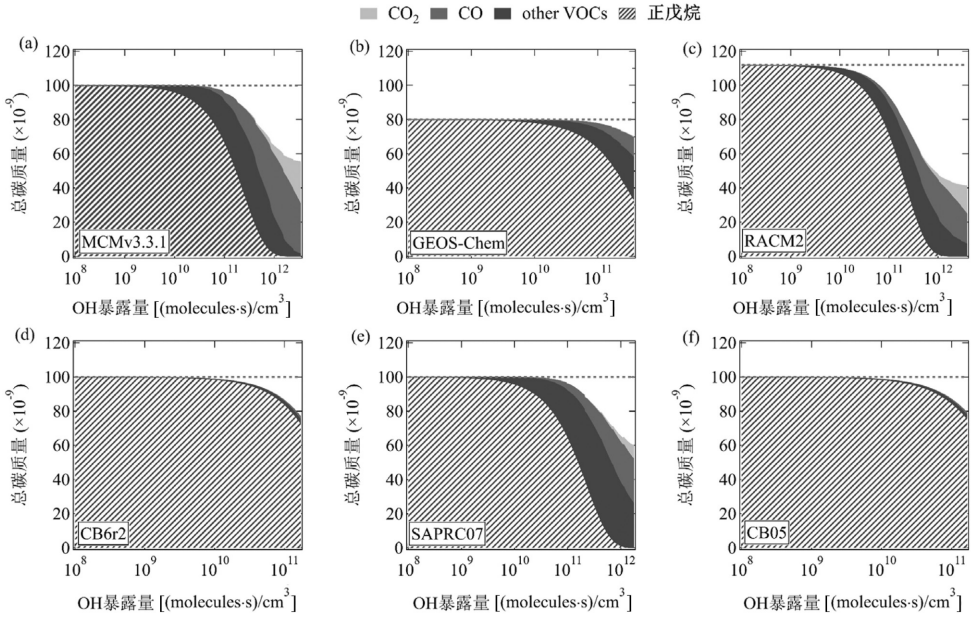


图 1 正戊烷氧化过程中总碳质量随 OH 暴露量的演变

Fig.1 Total carbon mass during n−pentane oxidation evolved with OH exposure

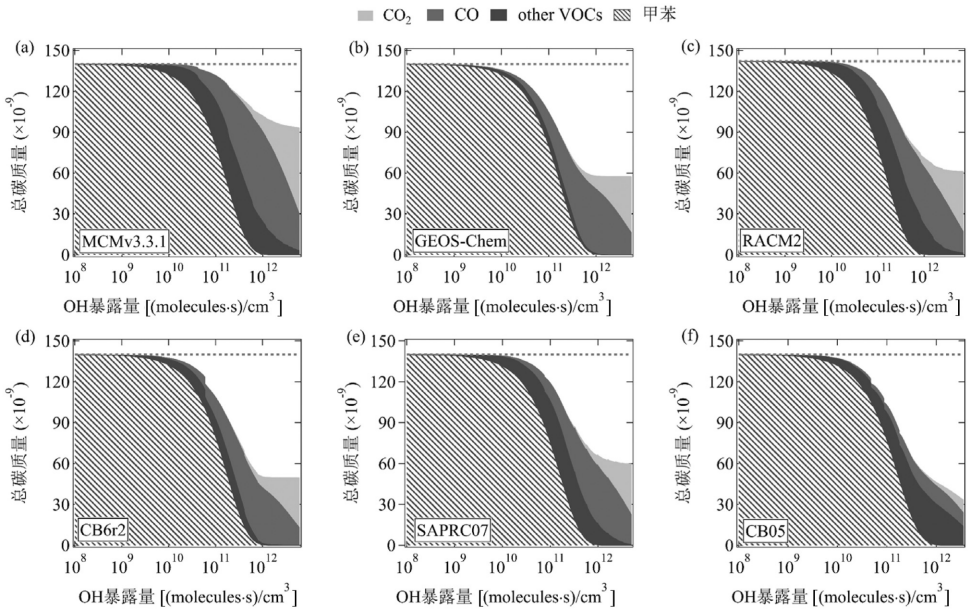


图 2　甲苯氧化过程中总碳质量随 OH 暴露量的演变演变

Fig.2　Total carbon mass during toluene oxidation evolved with OH exposure

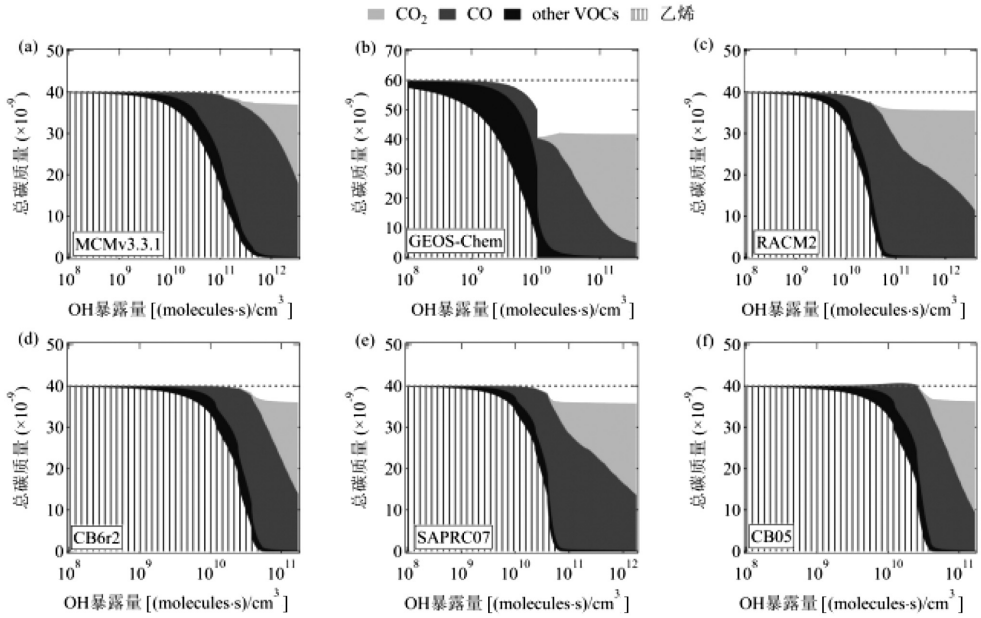


图 3　乙烯氧化过程中总碳质量随 OH 暴露量的演变

Fig.3　Total carbon mass during ethene oxidation evolved with OH exposure

表 1　正戊烷、甲苯、异戊二烯、乙烯和 PAMS 组合气团在六种机理下的碳缺失程度

Table 1　Degree of carbon loss of n−pentane, toluene, isoprene, ethene and PAMS species under six mechanisms

化学机理	正戊烷 (%)	甲苯 (%)	异戊二烯 (%)	乙烯 (%)	PAMS (%)
MCMv3.3.1	45	33	29	7.5	33
GEOS−Chemv12.07	13	59	35	30	35
RACM2	63	57	36	11	52
CB6r2	23	65	42	9.9	54
SARPC07	40	57	36	11	44
CB05	21	76	40	9.3	64

在甲苯的氧化过程中,六种大气化学机理也均出现了不同程度的碳缺失现象.如表 1 所示,碳缺失程度(以最大碳缺失计算)依次为:MCMv3.3.1(33%)<RACM2(57%)≈SAPRC07(57%)<GEOS−Chem(59%)<CB6r2(65%)<CB05(76%).这种差异可能源于各大气化学机理对芳香烃氧化路径的不同简化处理方式,特别是对复杂二次有机产物生成机理的理论假设存在不同.如表 2 所示,各机理出现碳缺失的 OH 暴露量可分为两类:MCMv3.3.1、RACM2 和

SAPRC07 在中等 OH 暴露量(1.0×10^9~4.1×10^9 (molecule·s)/cm^3)时出现缺失,而 GEOS-Chem、CB6r2 和 CB05 在更低 OH 暴露量(1.1×10^8~2.7×10^8(molecule·s)/cm^3)即出现缺失.所有机理最终均达到稳定状态,其 OH 暴露量处于同一个数量级(2.3×10^{12}~6.0×10^{12}(molecule·s)/cm^3).

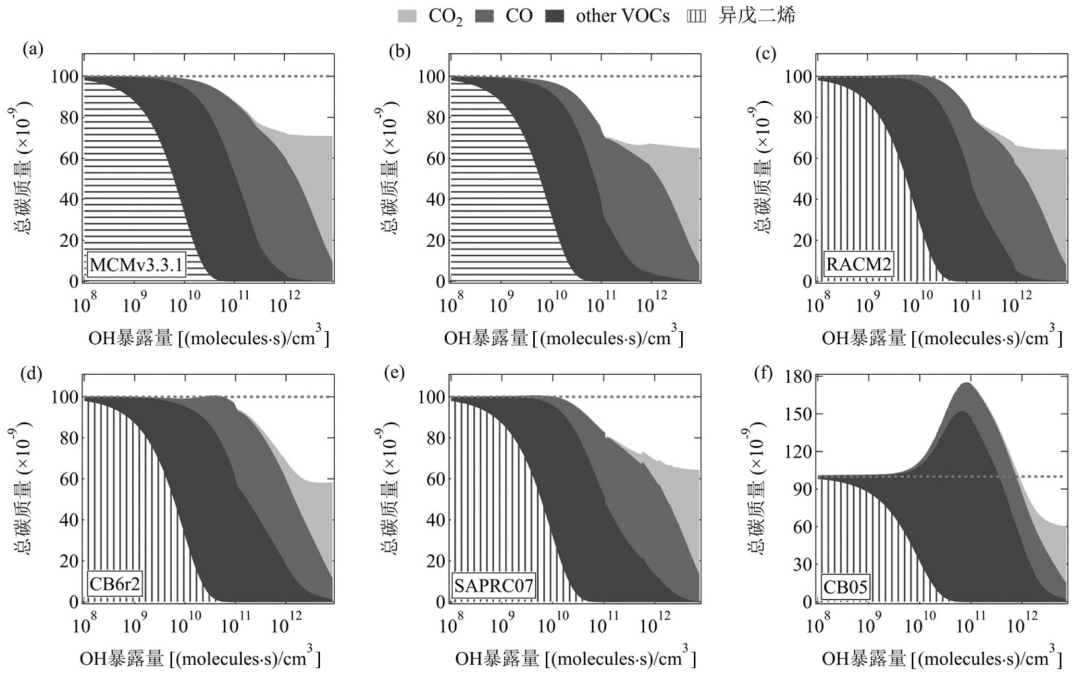


图 4 异戊二烯氧化过程中总碳质量随 OH 暴露量的演变

Fig.4 The total carbon mass during isoprene oxidation evolved with OH exposure

表 2 正戊烷、甲苯、异戊二烯、乙烯和 PAMS 组合气团在六种机理下总碳质量开始缺失时和总碳质量达到稳定状态时对应的 OH 暴露量((molecule·s)/cm^3)

Table 2 OH exposure of n-pentane, toluene, isoprene, ethene and PAMS combined air masses at the beginning of the loss of total carbon mass and when the total carbon mass reaches a steady state under six mechanisms ((molecule·s)/cm^3)

化学机理	总碳质量开始缺失					总碳质量达到稳定				
	正戊烷	甲苯	异戊二烯	乙烯	PAMS	正戊烷	甲苯	异戊二烯	乙烯	PAMS
MCMv3.3.1	1.1×10^{10}	4.1×10^9	2.8×10^8	2.3×10^{10}	3.4×10^9	3.1×10^{12}	5.4×10^{12}	5.2×10^{12}	2.4×10^{12}	-
GEOS-Chemv12.07	4.0×10^9	1.1×10^8	5.8×10^7	7.1×10^7	2.6×10^8	-	2.3×10^{12}	8.1×10^{12}	7.9×10^{10}	2.0×10^{12}
RACM2	2.6×10^8	2.5×10^9	4.2×10^8	7.3×10^8	3.1×10^9	3.6×10^{12}	6.0×10^{12}	5.5×10^{12}	2.9×10^{12}	4.8×10^{12}
CB6r2	4.3×10^8	2.7×10^8	6.3×10^8	7.4×10^9	2.9×10^8	-	2.4×10^{12}	3.4×10^{12}	1.1×10^{11}	-
SARPC07	6.7×10^9	1.0×10^9	3.8×10^8	6.1×10^9	2.5×10^8	1.6×10^{12}	4.3×10^{12}	5.7×10^{12}	5.7×10^{11}	3.3×10^{12}
CB05	3.8×10^8	2.7×10^8	9.4×10^6	1.1×10^9	1.7×10^8	-	3.2×10^{12}	6.6×10^{12}	1.1×10^{11}	-

注:-代表总碳质量未达到稳定状态.

而对于在化学机理中被明确处理的物种(乙烯和异戊二烯)来说,碳缺失程度总体来说略小于甲苯.在乙烯的氧化中,如表 1 所示,碳缺失程度(以最大碳缺失计算)依次为:MCMv3.3.1(7.5%)<CB05(9.3%)<CB6r2(9.9%)<SAPRC07(11%)≈RACM2(11%)<GEOS-Chem(30%).如表 2 所示,各机理碳缺失起始和稳态的 OH 暴露量存在明显差异:MCMv3.3.1 在最高 OH 暴露量(2.3×10^{10}(molecule·s)/cm^3)时出现碳缺失,CB6r2、SAPRC07 和 CB05 在中等水平(1.1×10^9~7.4×10^9(molecule·s)/cm^3),而 RACM2 和 GEOS-Chem 最低(7.1×10^7~7.3×10^8(molecule·s)/cm^3).达到稳态时,MCMv3.3.1 和 RACM2 需要最高 OH 暴露量(2.4×10^{12}~2.9×10^{12}(molecule·s)/cm^3),CB6r2、SAPRC07 和 CB05 次之(1.1×10^{11}~5.7×10^{11}(molecule·s)/cm^3),GEOS-Chem 最低(7.9×10^{10}(molecule·s)/cm^3).

在异戊二烯的氧化中,碳缺失程度(以最大碳缺

失计算)呈现类似的变化规律,如表 1 所示,依次为 :MCMv3.3.1(29%)<GEOS-Chem(35%)<SAPRC07(36%)≈RACM2(36%)<CB05(40%)<CB6r2(42%).如表 2 所示,各机理碳缺失起始的 OH 暴露量差异:MCMv3.3.1、RACM2、CB6r2 和 SAPRC07 在 2.8×10^{8}~6.3×10^{8}(molecule·s)/cm^3 时出现缺失,GEOS-Chem(5.8×10^{7}(molecule·s)/cm^3) 和 CB05(9.4×10^{6}(molecule·s)/cm^3)则更低.达到稳态时,各机理 OH 暴露量较为接近 (3.4×10^{12}~8.1×10^{12}(molecule·s)/cm^3).值得注意的是,CB05 机理模拟的异戊二烯总碳质量呈现先上升后下降的非单调变化趋势,这一现象可能归因于异戊二烯在 CB05 机理中发生氧化反应时,生成的一次有机产物较多且碳数较大,导致反应初期总碳质量增加,随后因进一步氧化分解而逐渐下降.这一结果表明,不同大气化学机理对异戊二烯氧化路径和产物分布的描述存在差异,需进一步通过机理优化以提高模型模拟的准确性.

综上所述,在模拟单个 VOCs 物种氧化过程使用的六种大气化学机理中,MCMv3.3.1 机理的总碳质量缺失程度较低.此外,从总碳质量缺失开始的时间来看,MCMv3.3.1 机理总碳质量缺失开始时 OH 暴露量较大,即该机理总碳质量缺失开始的时间较晚,表明了其在处理有机物氧化过程中增加了更加详细化学反应使得碳缺失开始时间较晚.不同大气化学机理在单个 VOCs 物种氧化一段时间后,甲苯、乙烯和异戊二烯达到稳定状态,而正戊烷氧化过程中 GEOS-Chem、CB6r2 和 CB05 机理未达到稳定状态.对于达到稳定状态的大气化学机理,其对应的 OH 暴露量范围为 7.9×10^{10}~8.1×10^{12}(molecule·s)/cm^3.相比于其他物种,乙烯氧化过程中对应的大气化学机理达到稳定状态的时间最早.

在 VOCs 氧化过程时,不论是详尽的大气化学机理 MCMv3.3.1,还是归并的大气化学机理(GEOS-Chemv12.07、RACM2、CB6r2、SAPRC07、CB05),都难以完整追踪碳元素的氧化路径,导致总碳质量存在缺失.而 Aumont 等[41]开发的超详尽大气化学机理(GECKO-A)为解决碳平衡问题提供了新思路.他们利用 GECKO-A 模拟了正庚烷氧化 5d 的过程,结果表明该模型能够实现氧化过程中总碳质量的平衡.因此,目前常用的大气化学机理模拟的总碳质量缺失的原因可能是对反应路径的简化、对多代氧化产物(如含多个官能团的物种)的形成和转化过程描述不够完善.

2.2　MCMv

3.3.1　机理中碳缺失探究　有机物普遍经历以下的氧化链[42]:前体物→一代产物(二代产物)→饱和多官能团物质→裂解产物(高度氧化产物,如甲醛、乙醛)→CO(或 HCOOH)→CO_2.基于 MCMv3.3.1 机理模拟结果,本研究分析了正戊烷、甲苯、乙烯和异戊二烯氧化过程中生成的有机产物总浓度、浓度较为显著的有机产物、典型一代产物累计生成量、二代产物累计生成量和总碳质量缺失随 OH 暴露量的演变(图 5).

在 MCMv3.3.1 机理模拟结果中显示,正戊烷氧化过程中总碳质量在 OH 暴露量约为 1.1×10^{10} (molecule·s)/cm^3 时出现碳缺失的情况,随后二次有机产物的浓度逐渐达到峰值,总碳质量缺失呈现逐渐上升的趋势.甲苯、乙烯和异戊二烯在 MCMv3.3.1 机理中的模拟结果均表现出与正戊烷相似的变化特征.在单个 VOCs 物种的氧化情景中,饱和多官能团产物/不饱和含氧有机产物裂解生成的甲醛(HCHO)浓度最高,对二次产物浓度贡献最大.正戊烷氧化中总碳质量缺失最大值为 44.7×10^{-9},甲苯氧化中总碳质量缺失最大值为 46.7×10^{-9},异戊二烯和乙烯氧化中总碳质量缺失最大值分别为 29.3×10^{-9} 和 3.0×10^{-9}.综上所述, MCMv3.3.1 机理模拟结果显示,单个 VOCs 物种的氧化过程中总碳质量均出现不同程度的缺失现象.这说明了 MCMv3.3.1 机理未能达到碳平衡,表明 MCMv3.3.1 机理中氧化机理的不完整,存在着有机物种氧化不完全的问题.

在正戊烷氧化过程中,典型一代产物主要包括 3-戊酮(DIEK)和 2-戊酮(MPRK),典型二代产物包括戊醛(C_4H_9CHO)、1,3-戊二酮(CO_3C_4CHO)、丙醛(C_2H_5CHO)、过氧乙酰基硝酸酯(PAN)和过氧丙酰基硝酸酯(PPN).甲苯氧化过程中典型一代产物由甲酚(CRESOL)和苯甲醛(BENZAL)组成,典型二代产物包括甲基乙二醛(MGLYOX)和乙二醛(GLYOX).乙烯氧化过程中典型一代产物有乙二醇(ETHGLY)和乙醇醛($HOCH_2CHO$),典型二代产物包括乙二醛、硝酸乙醇酸(PHAN)和羟基过氧乙酸($HOCH_2CO_3H$).异戊二烯氧化过程中典型一代产物有甲基乙烯基酮

和甲基丙烯醛,典型二代产物包括甲基乙二醛和丙酮醇(ACETOL).图 5 研究结果表明,正戊烷、甲苯、乙烯和异戊二烯氧化过程中,在典型第一代产物累计生成量开始积累时,总碳质量尚未出现缺失的情况.而当典型第二代产物累计生成量开始增加,此时总碳质量也出现缺失现象,这表明了在氧化过程中,总碳质量缺失的发生主要与第一代产物的化学消耗和第二代产物的生成有关.

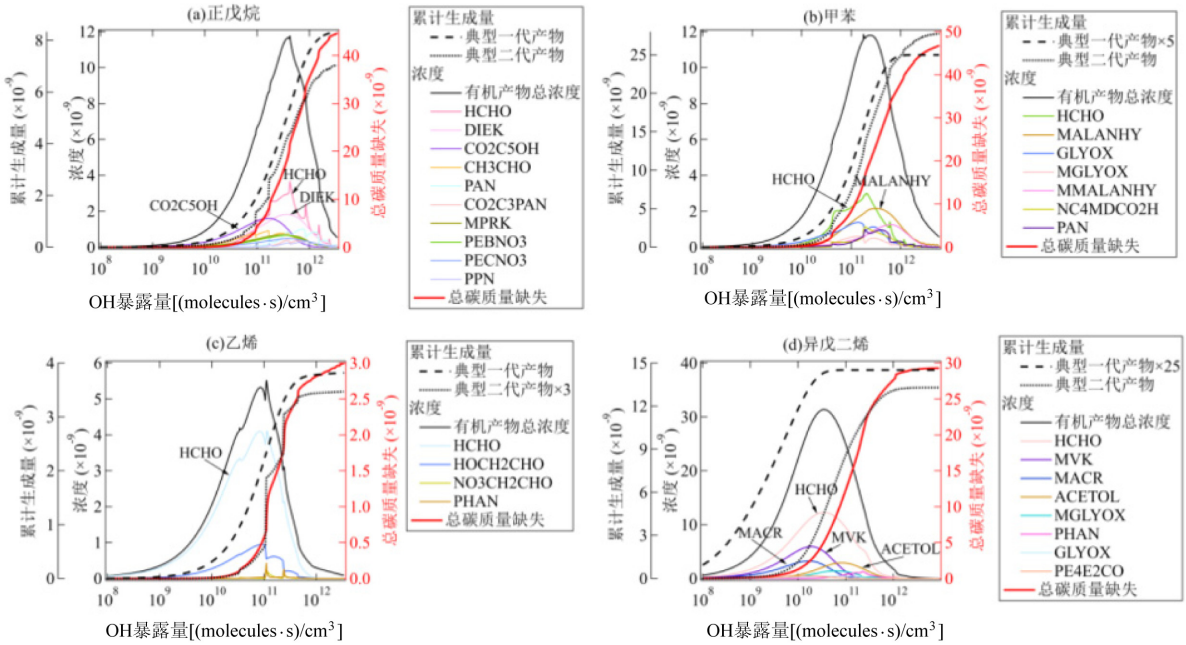


图 5 MCMv3.3.1 机理模拟正戊烷、甲苯、乙烯和异戊二烯氧化中有机产物总浓度、主要产物浓度、典型一/二代产物累计生成量、总碳质量缺失随 OH 暴露量的演变

Fig.5 The mechanism of MCMv3.3.1simulated the evolution of the total concentration of organic products, the concentration of main products, the cumulative production of typical first/second generation products, and the loss of total carbon mass with OH exposure in the oxidation of n−pentane, toluene, ethene and isoprene

2.3 PAMS 组合气团氧化的碳平衡情况

在 PAMS 组合气团氧化过程中,六种大气化学机理均呈现出不同程度的碳缺失现象(图 6).如表 1 所示,碳缺失程度(以最大碳缺失计算)依次为:MCMv3.3.1(33%)<GEOS−Chem(35%)<SAPRC07(44%)<RACM2(52%)<CB6r2(54%)<CB05(64%). 研究结果表明,PAMS 组合气团与单个 VOCs 物种氧化过程的碳缺失情况类似,MCMv3.3.1 机理在 PAMS 组合气团氧化过程中也表现出最低的碳缺失程度,碳键机理模拟结果表现为碳缺失最严重.如表 2 所示,各机理碳缺失开始的 OH 暴露量可分为两类:MCMv3.1 和 SAPRC07 在中等水平(2.4×10^{9}~3.1×10^{9}(molecule·s)/cm^3),而 GEOS−Chem、CB6r2 和 CB05 在较低水平(1.7×10^{8}~2.9×10^{8}(molecule·s)/cm^3).达到稳态的仅有 GEOS−Chem(2.2×10^{12}(molecule·s)/cm^3)、RACM2(5.3×10^{12}(molecule·s)/cm^3)和 SAPRC07 (3.5×10^{12}(molecule·s)/cm^3).对于 MCMv3.3.1 机理,当 OH 暴露量增加 10%时,总碳质量缺失增加 2.0%,这表明 MCMv3.3.1 机理可能基本处于平衡状态,但仍呈现增加的趋势,说明包含多种前体物的 PAMS 组合气团氧化中总碳质量缺失在后期仍然显著.CB6r2 和 CB05 未达稳态标准.

通过模拟 PAMS 组合气团氧化过程中生成的有机产物总浓度、浓度较为显著的有机产物和总碳质量缺失随 OH 暴露量的演变(图 7),可以观察到,在 MCMv3.3.1 机理模拟结果中,在 OH 暴露量为 2.4×10^{9}(molecule·s)/cm^3 时,总碳质量开始出现缺失,随后二次有机产物的浓度逐渐达到峰值,饱和多官能团产物/不饱和含氧有机产物裂解生成的乙醛(CH_3COCH_3)浓度最高,其次是 HCHO.PAMS 组合气团氧化过程中总碳质量缺失最大值为 26.7×10^{-9},小于正戊烷氧化和甲苯氧化过程中的最大碳缺失程

度.这说明了 MCMv3.3.1 机理在 PAMS 组合气团氧化过程中也未能实现碳平衡.

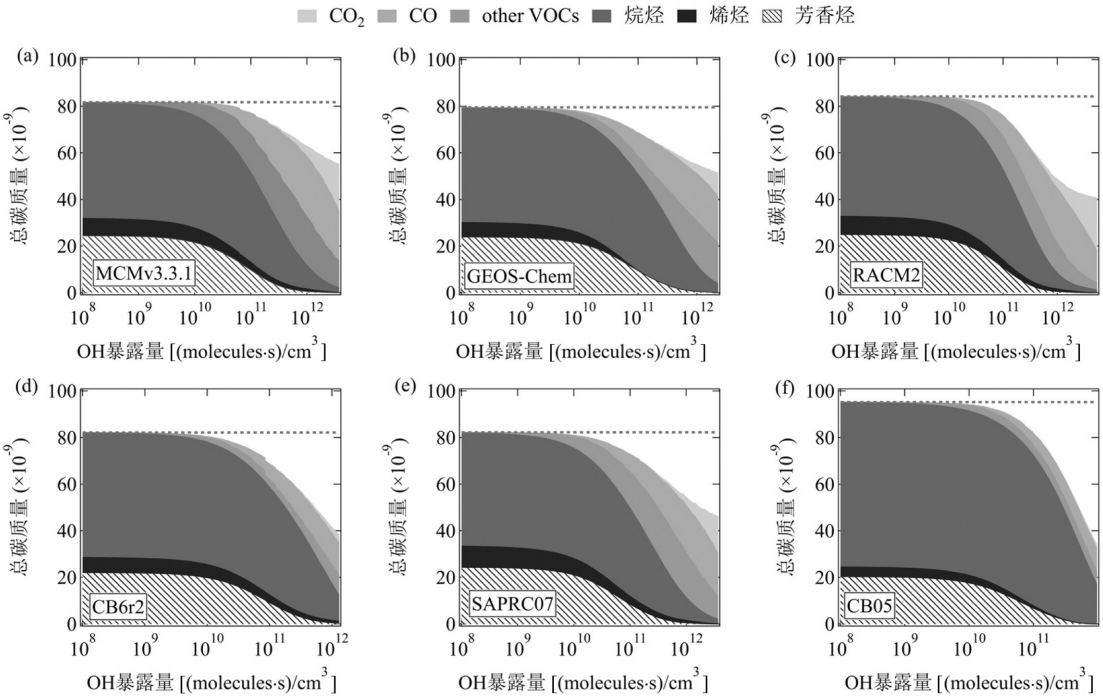


图 6　PAMS 组合气团氧化过程中总碳质量随 OH 暴露量的演变

Fig.6　The total carbon mass during PAMS species oxidation evolved with OH exposure

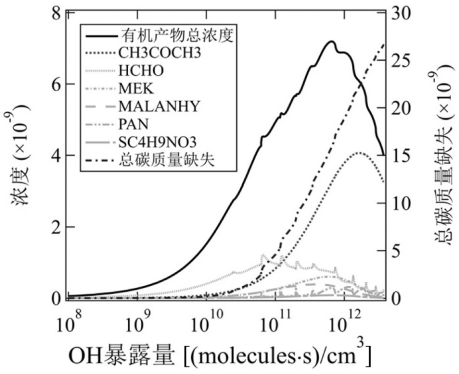


图7　MCMv3.3.1模拟PAMS组合气团氧化过程中生成的有机产物总浓度、主要产物浓度和总碳质量缺失随 OH 暴露量的演变

Fig.7　MCMv3.3.1simulated the evolution of the total concentration of organic products, the concentration of major products and the loss of total carbon mass generated during the oxidation of PAMS species with OH exposure

已有研究表明,使用MCM、SAPRC07、RACM2、碳键机理、GEOS-Chem 机理的不确定度分别在 40%[43]、20%[23]、30%[20]、10%[26]和 15%[16]左右.综上所述,盒子模型模拟的不确定性在 15%~40%左右.虽然模型整体不确定性范围为 15%~40%,但本研究发现不同大气化学机理模拟的碳缺失程度差异范围为 7.5%~76%.因此,即使将盒子模型本身的不确定性纳入考量,碳缺失问题依然是大气化学模拟中不可忽视的问题.

3　结论

3.1　六种研究的大气化学机理的模拟结果中,单个 VOCs 物种和 PAMS 组合气团的氧化均出现了总碳质量缺失的情况,碳缺失程度为 7.5%~76%.其中,MCMv3.3.1 机理的总碳质量缺失程度最低.

3.2　从总碳质量缺失开始的时间(即 OH 暴露量)来看,MCMv3.3.1 机理总碳质量缺失开始时 OH 暴露量较大,即该机理总碳质量缺失开始的时间较晚.就总碳质量缺失达到稳定状态的时间来看,在单个 VOCs 物种和 PAMS 组合气团氧化中,甲苯、异戊二烯和乙烯均达到了稳定状态.相比于其他物种,乙烯总碳质量缺失达到稳定状态的时间最早.

3.3　在单个 VOCs 物种和 PAMS 组合气团氧化的碳平衡中,使用 MCMv3.3.1 机理模拟时,正戊烷(45%)氧化过程中碳缺失最为严重,其次是甲苯(33%)、PAMS(33%)组合气团、异戊二烯(29%)和乙烯(7.5%)

的氧化.

3.4 通过总碳质量开始缺失及典型第一代产物、第二代产物累计生成量开始增加的时间来看,总碳质量缺失出现在第一代产物消耗和第二代产物生成过程中.从碳平衡的角度完善有机物氧化过程(特别是第一代产物的氧化过程),有助于提高化学机理中氧化机理的完整性.

参考文献:

[1] Mellouki A, Wallington T J, Chen J. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: Impacts on air quality and climate [J]. Chemical Reviews, 2015,115(10):3984-4014.

[2] Williams J. Organic trace gases in the atmosphere: An overview [J]. Environmental Chemistry, 2004,1(3):125-136.

[3] Kansal A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1):17-26.

[4] Goldstein A H, Galbally I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(5):1514-1521.

[5] Aumont B, Camredon M, Mouchel-Vallon C, et al. Modeling the influence of alkane molecular structure on secondary organic aerosol formation [J]. Faraday discussions, 2013,165:105-122.

[6] Han D M, Wang Z, Cheng J P, et al. Volatile organic compounds (VOCs) during non-haze and haze days in Shanghai: Characterization and secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. Environmental Science Pollution Research, 2017,24:18619-18629.

[7] Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, et al. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging [J]. Science, 2007,315(5816):1259-1262.

[8] Hunter J F, Day D A, Palm B B, et al. Comprehensive characterization of atmospheric organic carbon at a forested site [J]. Nature Geoscience, 2017,10(10):748-753.

[9] Zhao Y L, Hennigan C J, May A A, et al. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(23):13743-13750.

[10] Sinha V, Williams J, Crowley J, et al. The comparative reactivity method–a new tool to measure total OH reactivity in ambient air [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008,8(8):2213-2227.

[11] Kovacs T A, Brune W H. Total OH loss rate measurement [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001,39:105-122.

[12] Di Carlo P, Brune W H, Martinez M, et al. Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs [J]. Science, 2004,304(5671):722-725.

[13] Yang Y D, Shao M, Wang X M, et al. Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: A review [J]. Atmospheric Environment, 2016,134:147-161.

[14] Heald C L, Goldstein A H, Allan J D, et al. Total observed organic carbon (TOOC) in the atmosphere: a synthesis of North American observations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008,8(7): 2007-2025.

[15] De Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, et al. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002 [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2005,110(D16):1-22.

[16] Safieddine S A, Heald C L, Henderson B H. The global nonmethane reactive organic carbon budget: A modeling perspective [J]. Geophysical Research Letters, 2017,44(8):3897-3906.

[17] Whitten G Z, Hogo H, Killus J P. The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog [J]. Environmental Science & Technology, 1980,14(6):690-700.

[18] Horowitz L W, Liang J, Gardner G M, et al. Export of reactive nitrogen from North America during summertime: Sensitivity to hydrocarbon chemistry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998,103(D11):13451-13476.

[19] Brasseur G P, Hauglustaine D A, Walters S, et al. MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 1. Model description [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998,103(D21):28265-28289.

[20] Stockwell W R, Kirchner F, Kuhn M, et al. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1997,102(D22):25847-25879.

[21] Wolfe G M, Marvin M R, Roberts S J, et al. The Framework for 0-D Atmospheric Modeling (F0AM) v3.1 [J]. Geoscientific Model Development, 2016,9(9):3309-3319.

[22] Jenkin M E, Young J C, Rickard A R. The MCM v3.3.1degradation scheme for isoprene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(20):11433-11459.

[23] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(40):5324-5335.

[24] Goliff W S, Stockwell W R, Lawson C V. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2 [J]. Atmospheric Environment, 2013, 68:174-185.

[25] Yarwood G, Rao S J, Yocke M, et al. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05. Final report for US Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC.

[26] Yarwood G, Jung J, Whitten G Z, et al. Updates to the carbon bond mechanism for version 6 (CB6). proceedings of the In 9th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, NC.

[27] Bey I, Jacob D J, Yantosca R M, et al. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001,106(D19):23073-23095.

[28] Yang X, Yuan B, Peng Z, et al. Inter-comparisons of VOC oxidation mechanisms based on box model: A focus on OH reactivity [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,114:286-296.

[29] Lantz K O, Shetter R E, Cantrell C A, et al. Theoretical, actinometric, and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO_2 during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2 [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996,101(D9): 14613-14630.

[30] Madronich S, Flocke S. The role of solar radiation in atmospheric chemistry [J]. Environmental photochemistry, 1999,2(2):1-26.

[31] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, et al. Characteristics and diurnal

variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China [J]. Atmospheric Environment, 2007,41(38):8620−8632.

[32] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(18):4393−4408.

[33] Liu Y, Shao M, Lu S H, et al. Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008,8(6):1531−1545.

[34] Guenther A, Karl T, Harley P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006,6(11):3181−3210.

[35] 孙溢华,皇甫宜博,袁　斌,等.深圳市春夏 BVOCs 浓度变化、来源及影响因素研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3604−3613.
Sun Y H, Huangfu Y B, Yuan B, et al. Study on concentration variation, sources, and influencing factors of BVOCs in Shenzhen during spring and summer [J]. China Environment science, 2025,45(7):3604−3613.

[36] Li L F, Wang X M. Seasonal and diurnal variations of atmospheric non−methane hydrocarbons in Guangzhou, China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2012,9(5): 1859−1873.

[37] 刘展芸,龚元均,陈云波,等.昆明市人为源大气污染物排放清单研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2025,61(2):301−313.
Liu Z Y, Gong Y J, Chen Y B, et sl. Emission Inventory Study of Anthropogenic Air Pollutants in Kunming, China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2025,61(2):301−313.

[38] Yuan B, Koss A R, Warneke C, et al. Proton−Transfer−Reaction Mass Spectrometry: Applications in atmospheric sciences [J]. Chemical Reviews, 2017,117(21):13187−13229.

[39] Wu C H, Wang C M, Wang S H, et al. Measurement report: Important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile organic compounds in urban air [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(23):14769−14785.

[40] Mao J, Ren X, Brune W H, et al. Airborne measurement of OH reactivity during INTEX−B [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(1):163−173.

[41] Aumont B, Szopa S, Madronich S. Modelling the evolution of organic carbon during its gas−phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005,5(9):2497−2517.

[42] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development [J]. Atmospheric Environment, 1997,31(1):81−104.

[43] Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(3):1541−1569.

作者简介：叶芹文(2000−),女,四川乐山人,暨南大学硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学.yeqinwen0111@163.com.