

大气二次有机气溶胶研究进展

胡若兰, 王书肖*

清华大学环境学院, 北京 100084

摘要 大气二次有机气溶胶(SOA)严重影响着空气质量、大气辐射平衡和人体健康等,对SOA生成和控制的研究对于揭示颗粒物污染成因、为打赢蓝天保卫战提供决策依据都具有重要意义。但由于SOA的组成成分和生成过程复杂、来源繁多、具体机理难以识别,有关SOA的研究仍然面临着众多挑战。在调研近2年表在环境及大气化学等领域的国际重要学术期刊上的研究成果的基础上,总结了在SOA的分子组成、污染特征、前体物或来源、生成与老化过程的机理、关键影响因素、对大气光学性质和人体健康的影响等方面的研究进展。

关键词 细颗粒物;二次有机气溶胶;生物与老化机制

细颗粒物($PM_{2.5}$)是一类全球普遍存在的重要的大气污染物。悬浮在空气中的高浓度颗粒物不仅会降低大气能见度,直接或间接地影响太阳辐射进而影响全球气候,而且会对人体健康产生极大的危害。大气细颗粒物主要由无机盐、有机物、黑碳和重金属元素等组成,按照形成途径可分为一次颗粒物和二次颗粒物。一次颗粒物由自然或人为污染源直接排放进入大气,而二次颗粒物是由排放的气态或颗粒态污染物在大气中的氧化性气体和自由基作用下经过复杂的大气化学反应生成,从化学组成上可将其分为二次无机气溶胶(SNA)和二次有机气溶胶(SOA)。在全球尺度上,SOA在有机气溶胶(OA)中的占比达到60%左右。目前,众多针对SNA的研究使得其来源和形成过程相对清晰,而由于有机物的种类繁多、反应复杂,SOA污染的

形成和控制仍然是一大挑战,也是大气细颗粒物污染研究学者关注的焦点和热点问题。

在我国,随着“大气十条”、煤改气等重大环保战略的实施,近年来大气空气质量有了显著改善。然而,许多地区的颗粒物污染形势仍然十分严峻,采暖季节仍然是雾霾事件的高发期。在我国城市重雾霾天里,SOA对OA浓度的平均贡献分别可达44~71%,其中包含的大量大气棕色碳(BrC)类物质极大地改变了颗粒物的光学性质。因此,大气二次有机气溶胶研究有助于深入揭示灰霾形成机制,对大气细颗粒物污染防治工作具有非凡意义。

本文调研了近2年发表在环境污染及气溶胶化学等领域的重要学术期刊上的研究成果,介绍大气二次有机气溶胶的重要研究进展。

收稿日期:2020-05-03;修回日期:2020-12-05

基金项目:国家自然科学基金杰出青年基金项目(21625701)

作者简介:胡若兰,博士研究生,研究方向为二次有机气溶胶来源解析,电子信箱:904345814@qq.com;王书肖(通信作者),教授,研究方向为大气污染与控制,电子信箱:shxwang@tsinghua.edu.cn

引用格式:胡若兰,王书肖.大气二次有机气溶胶研究进展[J].科技导报,2021,39(15):95-109;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2021.15.010

1 二次有机气溶胶的识别和来源解析

利用采样膜采集大气颗粒物样品并进行水溶性离子、有机碳(OC)、元素碳(EC)、重金属元素等组分测定是直接了解颗粒物浓度和组成的传统科学方法,但这种方法耗时长、时间分辨率低,且无法直接区分一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC)。如何从总OA中更为准确地识别出SOA以便于后续分析一直是一道难题,也存在很多争议。

1.1 基于一次排放示踪物测定的SOC估算方法改进

以往的研究大多使用EC等作为示踪物来估计POC和SOC,即认为一次排放的有机碳POC与这些示踪物呈较为固定的比例,总OC减去POC的部分便是SOC^[1]。这种方法的关键点在于确定POC和示踪物的比例,即 $(OC/EC)_{pm}$,有的研究选取了OC/EC最小值^[2],有的选取了光化学活性最低天的OC/EC比值,有的使用最小相关系数 R^2 法(MRS)来确定该比值。近年来也有越来越多的研究评估了这些方法的优劣,并尝试改进这些方法。

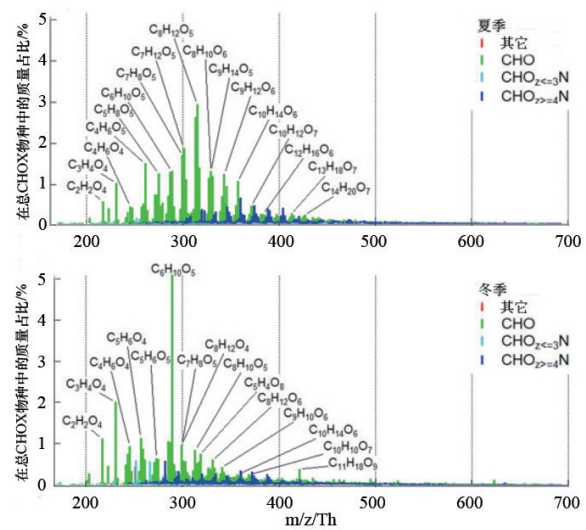
吴晟等^[3]采集了广州郊区站点一年的OC、EC小时浓度数据,并基于MRS法分析了 $(OC/EC)_{pm}$ 的日变化特征,发现该比值在下午和晚上会有所升高,可能是由于某些与EC排放相关的前体物通过光化学反应生成SOC有关;通过将SOC按照与EC的相关度进行分类,该研究表明,MRS法可能会低估SOC的浓度。王雪梅等^[4]利用在广州环境监测中心监测的OC、EC、CO、O₃等小时浓度数据,将O₃作为大气氧化性的标志物,评估了基于MRS的EC示踪物和CO示踪物的SOC估算方法的适用性,并进一步探究了检测不确定度、排放情景和样本量对估算结果的影响。结果显示,由于CO的测量误差(5%)低于EC的测量误差(15%),而且CO示踪法的SOC估算结果和大气氧化性的相关度更高,因此CO更适用于作为示踪物来提高对SOC估计的准确性。此外,他们的研究还表明,考虑排放源之间的共线性和扩大样本量能够提高示踪物法SOC估算结果的可信度。这些研究的开展为未来SOC识别和浓度估算研究提供了重要的参考依据。

1.2 基于质谱法的SOA污染特征和来源解析

近年来,气溶胶质谱仪(AMS)等在线观测仪器的发展帮助研究者深入了解气溶胶的组成和实时变化情况,进一步地,结合AMS得到的OA质谱和正定矩阵因子法(PMF),可对有机气溶胶进行来源解析,获取其组成元素和氧化过程等信息,分析其重要的影响因素。基于此方法,Saathoff等^[5]分析了2016年夏季莱茵河谷上游气溶胶的组成和来源,发现半挥发性氧化有机气溶胶(SV-OOA)和低挥发性氧化有机气溶胶(LV-OOA)在OA中的占比分别达到了16%和75%,再结合区域传输模型模拟识别出重要的本地工业污染源,还强调了区域传输过程中不断生成的SOA的重要性。孙业乐等^[6]探究了2016年冬季北京重污染过程的OA污染特征和重要来源。重污染期间OA浓度达43.8~87.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中SOA占46~66%,而化石燃料燃烧仍然是最重要的一次排放源,足见北京南部仍然存在民用取暖燃煤和区域传输的影响。该研究团队还识别出一类经过液相反应生成的SOA即aq-OOA,其浓度在高湿度时段可高达约40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。aq-OOA质谱特征显示,通过液相反应过程,大量富含S、N元素和羟基官能团的有机气溶胶生成;而且,生物质燃烧排放的有机气溶胶BBOA可能更易于参与液相反应。此外,气溶胶化学组分分析仪(ACSM)作为一种类似AMS但操作更简易的仪器,也常被用来做OA源解析研究。张云江等^[7]基于ACSM-PMF法对巴黎2011年至2018年间的亚微米级OA进行了来源解析,也识别出了2类二次源OOA因子—氧化程度较低的LO-OOA和氧化程度较高的MO-OOA;夏季LO-OOA的浓度和占比会升高,而冬季和春季MO-OOA的贡献更多,可能与人为排放和来自欧洲东北部的长距离传输有关;该研究的长期观察结果表明,逐年来MO-OOA有下降的趋势。

然而,由于AMS等仪器的电离过程将有机物过于碎片化,会丢失很多分子信息,其PMF源解析无法识别SOA的化学结构特征。近年来,结合了气-粒双通道进样器的高分辨率飞行时间化学离子化质谱(FIGAERO-HR-TOF-CIMS)和萃取电喷雾电离飞行时间质谱(EESI-TOF-MS)等仪器能够帮助研究者更清晰地认识OA的分子组成和挥发

性参数等。传统的CIMS仅能够检测有机气体组分,而气-粒双通道进样器FIGAERO能够基于热脱附原理将采集的颗粒物中的组分转化为气态,使其能够被CIMS检测,因此FIGAERO-HR-TOF-CIMS可以分析出不同热挥发性的OA的分子组成^[8]。Mohr等^[9]同时利用FIGAERO-HR-TOF-CIMS和AMS,分析了德国斯图加特市不同季节的OOA,获取了所有CHOX(X=N、S、Cl等)物种的浓度及占比数据(图1^[9]),其中,夏季 $C_8H_{12}O_5$ 等标志分子的显著贡献说明OOA主要受到植物排放影响;而在冬季, $C_6H_{10}O_5$ 等标志分子的识别说明OOA更多地来自生物质燃烧排放;夏季和冬季都观测到甲苯氧化产物 $C_7H_8O_5$ 等标志分子,说明人为交通源、工业源的贡献均不可忽略。挥发性参数分析结果显示,虽然冬季低温有利于半挥发性有机物(SVOCs)向固相分配,但冬季OOA挥发性更低主要是由低挥发性有机物(LVOCs)和极低挥发性有机物(ELVOCs)所贡献的。该研究强调,城市区域除了受到人为源排放的影响外,非化石燃料源对OA污染也具有重要贡献。常压原位软电离的质谱EESI-TOF-MS近年来也被应用于大气气溶胶的外场观测中来^[10]。Slowik等^[11]同时利用EESI-TOF-MS和AMS对苏伊士2016年夏天的有机气溶胶进行了监测,其PMF源解析结果识别出了2种白天的二次源因子和两种夜间的二次源因子(图2^[11]),前者分别显示出人为源芳香类氧化产物和植物排放氧化产物(氧化的单萜烯和倍半萜烯)特征;而后的氧化程度小,除了芳香类氧化产物外,有机氮产物较多。他们的另一项针对苏伊士冬天的OA源研究发现,二次源因子含有有机硝酸盐、单萜烯氧化物种等,主要受到生物质燃烧和区域传输过程影响;基于团簇分析和相关分析,他们还识别了EESI-TOF-MS因子的关键标志离子,为将来的研究选择示踪物提供了参考依据^[12]。使用EESI-TOF-MS观测及源解析对SOA总浓度的估算结果和AMS的结果较为符合,但与AMS相比能够识别更多有意义的因子,更能够反映白天与夜间大气化学反应的差异性,因此EESI-TOF-MS具有很好的应用前景,未来应当更多地被与AMS结合应用于OA源解析研究中去。



由于不同来源排放的 VOCs 及其生成的 SOA 组成不同且具有一定特征,特定分子标志化合物(即示踪物)能够提供 SOA 前体物的来源、生成老化过程和时空分布等信息。自然源 VOCs 方面, Pavuluri 等^[13]通过测定 PM_{2.5} 膜样品中的异戊二烯、 α/β -蒎烯、 β -石竹烯和甲苯产生的 SOA 示踪物的组成和浓度,估算了这些前体物产生的 SOC 浓度,并结合后向气团轨迹模型,探究了天津市夏季、秋季 SOA 的重要来源。结果表明,夏季和秋季芳香烃 SOC 在总 SOC 中的占比分别为(45±11)%和(60±10)%,化石燃料燃烧的贡献显著;夏季陆地植被和海洋生物群排放产生的 SOA 浓度也很高,而秋季生物质燃烧 SOA 产量更高。此外,总 SOC 在 OC 和 WSOC 中的占比分别为 4.16%~23.7% 和 6.28%~30.7%,且在夏季显著升高,说明了夏季高温、强光照下的光化学反应和生物质排放 VOCs 增多的重要性。丁翔等^[14]也观测了珠江三角洲地区单萜烯、异戊二烯和 β -石竹烯产生的 SOA 示踪物,由此估算全年平均植物源 SOA (BSOA) 的浓度约 1.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,且与 O_x(O₃+NO₂)和硫酸盐相关性较高。该地区全年单萜烯 SOA 在总 SOA 中的占比最高(图 3)^[14],而且高 O_x和硫酸盐浓度会促进后代(而非一代)单萜烯 SOA 产物的生成;NO_x会显著影响异戊二烯 SOA 的生成路径; β -石竹烯 SOA 在冬季会增多,可能与生物质燃烧、O₃化学和硫酸盐的增加相关。该研究揭示了人为源污染对于 BSOA 生成的显著影响,也建议通过控制人为排放 O_x和硫酸盐前体物来控制 BSOA 的生成。人为源 VOCs 方面,李想等^[15]则重点关注了上海市重要的人为源污染物——甲苯经过光化学反应生成的 SOA,他们使用在高 NO_x存在下由 OH 引发的甲苯氧化反应的独特产物 2,3-二羟基-4-氧杂戊酸(DHOPA)作为示踪物估算出甲苯 SOA 的浓度约为 2.3±1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,该方法的估算结果与实验室模拟的参数化方法结果较为吻合。Ikemori 等^[16]则测量了环境颗粒物中的一系列硝基芳烃(3,5-二硝基水杨酸,2,4-二硝基-1-萘芬等),通过与人为源 SOA 和生物质形成的有机示踪物进行比较和相关分析,他们得到这些硝基芳烃可以作为人为源 SOA 的新示踪物的结论。

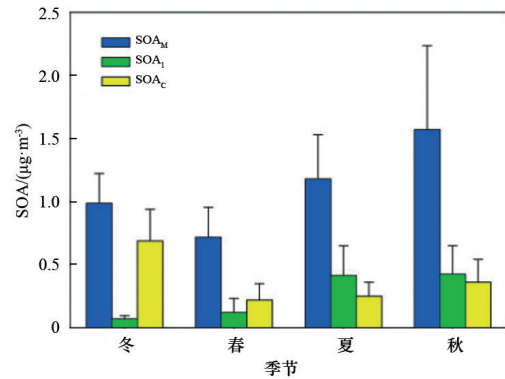


图3 珠江三角洲地区不同季节植物源 SOA 浓度 (SOA_M:单萜烯 SOA;SOA_I:异戊二烯 SOA; SOA_C: β -石竹烯 SOA)

通过同步观测气态及固态中一些有机物种的浓度变化规律,能够分析其从气态进入固态的分配和反应产物。陈忠明研究组测定了北京城区夏季和冬季的气态和颗粒态醛酮类化合物的浓度,计算出了甲醛、乙醛、乙二醛、丙酮醛等物种的气-固分配系数,发现它们比理论值高出 4~6 个数量级,从而指出非均相反应的重要性;PMF 源解析结果显示,夏季二次生成是醛酮类化合物的最主要来源(39%),而冬季汽车尾气的贡献更高(37%),燃煤的贡献比起以往缺少控制措施时大大降低了;作为大气浓度最高的醛酮类化合物,甲醛在夏季和冬季分别有 48% 和 78% 来自于一次人为排放;而作为 SOA 液相反应重要前体物的乙二醛有超过 50% 来自于二次生成^[17]。王韬等^[18]利用吸收光度计、在线 OC/EC 分析仪、高效液相色谱(HPLC)等仪器实时观测到珠江三角洲的一次重污染过程中,氧化挥发性有机物(OVOCs)和 OA 的浓度分别达(33±16) ppbv 和(41±15) $\mu\text{g}/\text{m}^3$,水溶性有机碳 WSOC 在 OC 中的占比为 0.63±0.12,并且识别出了草酸、乙酸、甲酸和丙酮酸等酸类物质。该研究通过相关性分析强调了人为源排放的丙烷、甲苯、正丁烷和间,对二甲苯等通过白天光化学和夜间非均相反应在 WSOC 和酸类物质生成中的重要贡献。这些研究均表明,城市区域控制汽车尾气等人为源排放仍然是当前的主要任务。

直接测定燃煤发电、工业生产、生物质燃烧、机动车等人为污染源的污染物排放因子,并以此估算

SOA产量有助于了解它们对大气SOA的贡献。表1列举了部分2019年针对人为源VOCs排放因子以及SOA生成潜势的研究结果。金陶胜等^[20]测定了达到国V标准重型柴油机在不同循环和不同燃料条件下的一次污染物排放因子,估算柴油机在ETC(european transient cycle)循环条件下的SOA生成潜势很高(10.7~15.9 mg/kg),而在ESC(european stationary cycle)条件下较低(2.8~3.6 mg/kg),其最主要的前体物为苯、对乙基甲苯和甲苯^[19]。陈建民团队则关注了船舶的污染物排放情况,经他们测定,不同引擎速度(400~640 rpm)和不同燃料(柴油和重油)的船只尾气排放的VOCs的SOA和臭氧生成潜势分别为2.7~8.7 mg/kg燃料和0.33~0.83 g/kg燃料,500 rpm条件下的排放最少。该文指出,必须重视船舶排放对臭氧和气溶胶污染的影响,尤其是在沿海地区;而使用柴油替代重油可以有效地

降低船只VOCs(67%)和PM_{2.5}(42%)的排放^[20]。沈振兴^[21]等则在关中平原农村地区采集了10种经典取暖情景下烟囱排放VOCs的样品,测试得知民用燃烧(煤炭、木材等)源的非甲烷VOCs(NMVOCs)排放因子从多到少的燃料种类排序为:木材>玉米秸秆>烟煤>无烟煤。研究估算,燃烧固体燃料排放VOCs的SOA和臭氧生成潜势分别为62~22200 mg/kg燃料和72~18680 mg/kg燃料,分别主要来自于芳香烃和烯烃物质。而使用半气化炉和煤炭压块技术等能够有效地降低VOCs排放,每年分别可降低65000 t和57000 t的SOA生成潜势和臭氧生成潜势。该研究认为,使用清洁取暖技术是解决关中平原VOCs及相关二次污染问题的可行办法。这些研究为人为排放源选择更优的运行条件、技术和燃料等从而减少VOCs排放具有重要的借鉴意义。

表1 2019年部分VOCs排放因子及SOA生成潜势研究结果

人为源种类	VOCs 排放因子	一次颗粒物 排放因子	SOA生成潜势	O ₃ 生成潜势	来源文献
机动车燃油	55.7~121 mg/kwh	15.0~26.8 mg/kwh	2.8~15.9 mg/kg 燃料		[19]
船舶燃油	63.4~156 mg/kg 燃料	0.38~1.05 g/kwh	2.7~8.7 mg/kg 燃料	0.33~0.83 g/kg 燃料	[20]
民用固体燃料 燃烧	90.3~12300 mg/kg 燃料	—	62~22200 mg/kg 燃料	72~18680 mg/kg 燃料	[21]
家具制造企业使 用涂料、粘合剂	—	—	148.66 mg/m ³ 车间	258.01 mg/m ³ 车间	[22]

1.4 基于空气质量模式的SOA时空分布与来源解析

使用空气质量模式结合挥发性分布(VBS)、气象模式、排放清单等方法,能够分析大区域尺度上污染物的时空分布和地域、部门、前体物来源。然而,由于SOA生成机理的复杂性,各类空气质量模式中的气溶胶机制、SOA模块模拟结果与实测值尚有差距,亟待改进。

李杰等^[23]基于VBS框架,在嵌套网格空气质量预报模式系统(NAQPMS)中构建了SOA模块,再结合排放清单,探究了2014年中国中部和东部SOA的浓度和生成途径。研究发现,冬季IVOCs的氧化

对SOA生成的贡献达到了60%~80%,春秋季IVOCs和VOCs的贡献相当,而由于夏季大量植物VOCs的排放,VOCs氧化的贡献占比最高(40%~60%);总体上,半挥发性POA的老化对SOA生成的影响很低(2%~8%)。该研究强调了IVOCs对于中国SOA生成的重要性,同时也提出,未来应当深入地识别和量化IVOCs的排放来源和质量产率,从而更深入地了解SOA的生成。程真等^[24]则使用了天气研究和预报模式(WRF, v3.9)、区域多尺度空气质量模型(CMAQ, v5.0.1)、改进的AERO6气溶胶机制SOA模块和人为源排放清单对冬季中国长三角区域的SOA浓度进行了模拟和来源分析,其

模拟结果与观测结果相符,SOA主要来自芳香类化合物、二羰基化合物(乙二醛和丙酮醛);工业、生活和交通部门对SOA的贡献分别为61%、22%和17%,其中,重污染时段江苏的工业排放贡献占到了31%。Schivastava等^[25]关注了人为排放生成的OA对热带雨林环境的影响,该研究工作通过结合WRF-Chem等高分辨大尺度模型模拟和大气组分飞行航测,发现对于大气化学环境接近于工业化前时代的亚马逊雨林而言,生物源SOA的生成量受到了附近城市人为排放的影响而显著增多(60~200%)。该研究结果强调了对未来人为排放促进原始清洁地区生物质SOA生成的关注。

2 二次有机气溶胶的生成和老化机理及影响因素

2.1 特定有机前体物的SOA生成过程及产物的实验室模拟测定

有机污染物种类的多样性和反应的复杂性给测定气态前体物生成SOA的反应过程带来了很大挑战。研究者们往往通过实验室烟雾箱等设备模拟某些大气条件下,特定物种被氧化后生成SOA的过程,并分析NO_x、光照等条件变化的影响,进而了解其反应机理。

α -蒎烯是世界上植物排放量最高的单萜烯(66Tg/a), α -蒎烯SOA(α P-SOA)的组成可能包含上千种不同的分子,现有的模型仍然会严重低估其实际浓度,因此,对 α P-SOA潜在组分的识别和未

知反应机理的研究仍然是一项挑战。束继年等^[26]首次利用热吸附二氯甲烷低压光电离质谱(TD-CH₂Cl₂-induced LPPI-MS)来在线分析高NO浓度条件下,OH自由基光氧化 α -蒎烯生成的SOA,以探究 α -蒎烯光氧化过程中促进新粒子生成和SOA增长的重要组分。其结果表明,在新粒子生成过程中,龙脑烯酸等化合物的生成起到了关键作用(图4)^[26];而在SOA质量增长过程中生成了很多高活性中间体(质子化蒎酮酸、蒎酸等的碎片)。而McFiggans等^[27]的研究则发现异戊二烯的存在对蒎烯生成SOA有一定的抑制作用。通常 α -蒎烯会与OH等大气氧化剂反应生成高氧化态有机物(HOMs),HOMs具有较高的SOA生成潜势。但其它VOC如异戊二烯存在时,异戊二烯不仅会作为OH捕获剂,降低与 α -蒎烯反应的OH量,其与OH反应生成的过氧自由基会进一步作为HOMs的捕获剂,降低最终的 α -蒎烯SOA的产量(图5)^[27]。

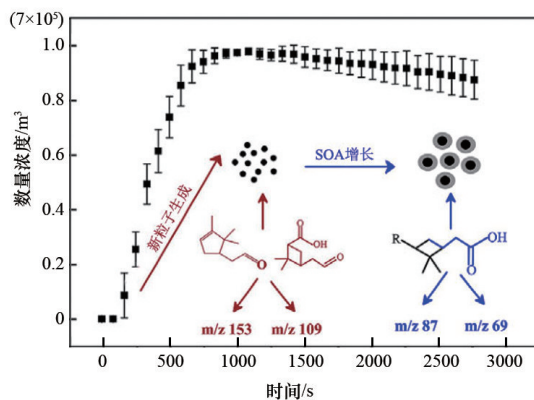


图4 α -蒎烯光氧化反应生成颗粒物浓度变化和主要产物

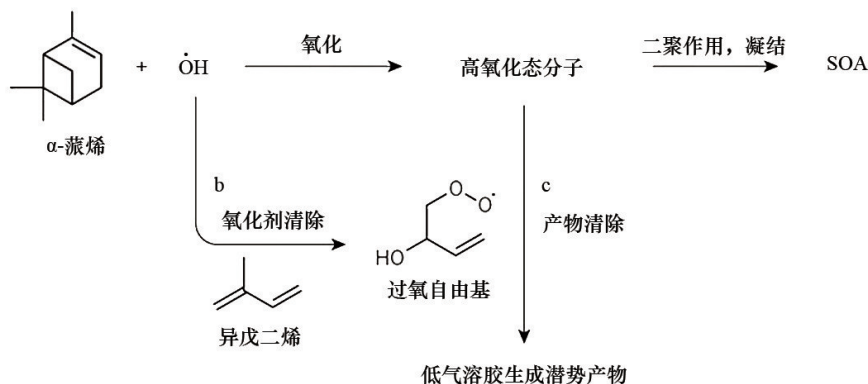


图5 异戊二烯抑制 α -蒎烯生成SOA的机理

与来自植物单萜烯类的 SOA 相比,人为源排放的芳香类化合物及其产生的 SOA 可能对人群的影响更大,在城市区域高 NO_x 的影响下,其产物和生成过程会更加复杂。Sato 研究组在烟雾箱实验中探究了 OH 氧化甲苯的产物在夜间 NO_3 或 O_3 存在条件下的气态和 SOA 产物,发现比起 O_3 而言, NO_3 氧化会生成颗粒相硝基甲酚和硝基水杨醇,显著提高 SOA 产量;而气相中的甲苯酚会分解,硝基甲酚和甲基苯醌会新生成;进一步的模拟实验表明,甲苯酚和 NO_3 的反映对 OH 氧化甲苯在 NO_3 中老化产物的贡献达到约 62%。这项研究证明了夜间 NO_x 的存在对 SOA 生成的重要影响^[28]。还有很多研究关注了 OH 自由基光氧化三甲苯(TMB)生成的 SOA 以及 NO_x 对该反应的影响。Sato 研究组^[29]和 Zaytsev 研究团队^[30]都测定了 NO_x 存在条件下三甲苯光氧化生成的 SOA 组成,发现了甲苯酚、甲苯醛和双环中间产物等保留环产物,以及环氧化物、二羰基产物等开环产物,而这些中间产物与 OH 反应或发生自反应生成 HOMs,构成 SOA 的主体;HOMs 单体大多含有 5 个及以上氧原子,而二聚物还会在老化过程中进一步光解生成小分子物质。这些化合物应当被纳入 OA 模型的挥发性分布中去便于更好地探究人为源 SOA 的生成。Hallquist 等^[31]还关注了该反应生成的有机硝酸盐和新粒子,他们的实验发现随着 $\text{NO}_x/\Delta\text{TMB}$ 比值的升高,HOMs 和新颗粒物生成受到抑制;而随着 HOMs 的消耗,有机硝酸盐不断生成。以他们的结果估算,在城市大气条件下芳香烃类 VOCs 对新粒子生成的贡献并不会很高。

2.2 SOA 的气固分配平衡理论评估和影响因素

现在的空气质量和气候模型在预测 SOA 浓度和组分时,一般假设随着温度变化气固分配瞬时达到平衡,也往往忽略受到温度和湿度影响的颗粒相反应;以往烟雾箱实验探究也很少分析 SOA 的物化性质受到足够长的时间尺度上大气温度和湿度的影响。

Shilling 等^[32]为了探究传统的平衡假设是否有效,利用环境烟雾箱实验,以 SOA 产量和产率作为评估参数,研究了分配平衡在分析 SOA 生成过程中的适用性。在单萜烯和 α -蒎烯同时氧化并凝结

的实验中,分配平衡假设的预估比较准确,2 种物质的 SOA 形成了完全混合状态;而在单萜烯凝结于已存在的单萜烯或 α -蒎烯 SOA 上的实验中,分配并没有很快达到平衡,而是形成了相态分离的 SOA。该研究表明,分配平衡假设在 SOA 经过一段时间光化学老化后已经不再成立。Zhang 等^[33]在烟雾箱中模拟了臭氧氧化 α -蒎烯生成 SOA 在仿大气温度和湿度日常变化条件下的组分变化。与以往对挥发性的认识不同的是, $\alpha\text{P-SOA}$ 的高粘度和颗粒物表面生成的半挥发性有机物可能限制了温度较低时有机蒸汽的凝结。随着温度和湿度的循环变化,颗粒相反应一部分是可逆的,从而改变了 SOA 的组分(图 6)^[33]。另一方面,低温高湿时液态水的存在显著提高了 $\alpha\text{P-SOA}$ 的氧化程度。因此,他们认为现在的模型应当加入颗粒相反应和温湿度循环变化的影响。Virtanen 等^[34]也结合等温蒸发和过程模拟探究了 $\alpha\text{P-SOA}$ 在一系列温湿度条件下的挥发性,发现氧化程度相近的被 O_3 氧化和被 OH 自由基氧化生成的 SOA 在高湿度时蒸发速率相近,而在低湿度时具有不同的蒸发特性;而且它们对温度变化的反应也不同。研究表明,SOA 尤其是粘性颗粒物的分子组成对其蒸发过程的影响可能与其氧化程度的影响同样重要,温度降低会极大地改变其挥发性分布。这些研究说明,应用有机物的气固分配平衡理论时仍需谨慎,温湿度的循环变化、颗粒相表面不同有机物之间的相互作用会影响其自身的挥发性。

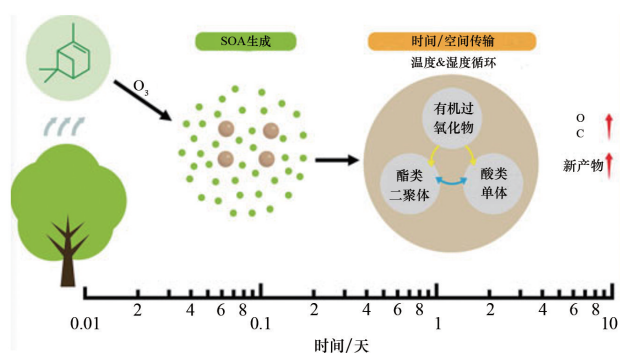


图6 臭氧氧化 α -蒎烯生成 SOA 产物随温度和湿度的循环变化而变化^[33]

2.3 SOA液相反应机理

近年来有越来越多的研究证实了大气液相化学是SOA生成的重要途径,大气中的云水和潮解的颗粒物会促使一些可溶于水的气相有机物分配进入液相,进而参与直接光解、间接光化学反应、夜间氧化反应等生成SOA。贾龙等^[35]和Martin等^[36]研究者的模拟实验研究均表明,随着相对湿度和颗粒相液态水含量的升高,很多前体物的SOA产率会有不同程度的上升。但液相反应复杂的化学机理和产物仍然限制着研究者对液相SOA的认识,也没能够完全应用到大气模型中去,因此SOA的液相生成及老化过程成为了近年来研究重点和难点。

Bianco等^[37]利用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)在大气云水样品中的SOA成分中检测到了异戊二烯、 α/β -蒎烯和其他单萜烯、倍半萜烯的氧化产物;他们的结果再度表明,液相SOA中有大量物质是BrC和硝基芳香化合物。王格慧等^[38]通过测定华北平原PM_{2.5}中的二羧酸及其前体物等组成,以草酸、乙二醛、丙酮醛和硫酸盐、相对湿度、气溶胶液态水(LWC)、酸度的相关性再次证明,液相酸催化氧化是各类二羧酸SOA的重要生成路径,尤其在重污染过程中。

针对在液相(云雾液滴或气溶胶内含水)中反应生成SOA即aqSOA的机制,很多研究团队进行了深入的实验室模拟研究。盖鑫磊等结合使用光反应器、高效液相色谱(HPLC)、离子色谱(IC)、气相色谱-质谱(GC-MS)、电喷雾质谱(ESI/MS)、气溶胶质谱(AMS)和紫外可见分光光度计等仪器,模拟探究了萘醌(植物排放IVOC)、菲(机动车排放IVOC)和4-乙基酚(生物质燃烧排放IVOC)的液相光化学氧化过程,前两者的aqSOA产率约为50%,4-乙基酚的aqSOA产率可达108~122%。菲的降解速率较慢,但可以在黑暗条件下被氧化;而萘醌的光解速率很快。对于4-乙基酚而言,在OH自由基的氧化作用下,其aqSOA产率和氧化程度在模拟阳光照射下不断升高,但在紫外光照射条件下先上升后迅速下降,该研究组基于此提出了4-乙基酚光氧化过程中经过聚合、官能化和分解的反应机制,认为OH自由基可能会抑制聚合和官能化反

应,而有利于分解反应的进行。另一方面,IVOCs前体物浓度的大小也会影响产物的复杂程度。他们的研究进一步证明了IVOCs通过液相反应过程会生成很多类腐殖酸物质等吸光性物种(BrC等),从而极大地影响气溶胶的光学性质^[39-40]。Gligorovski等^[41]在光反应器中模拟探究了广泛存在于云雾液滴和潮解颗粒物中的丙酮醛和乙二醛的光敏反应机制,识别出了又宽又复杂的反应产物谱。通过量子力学理论计算的验证,他们提出一种“交叉反应”机理,即类似丙酮醛的光敏剂物质在光照下受到激发,可以使乙二醛等液相中的有机物不可逆地生成氧化高分子类物质(图7)^[41],从而影响气溶胶的光学和云凝结核性质。该研究展示了OH自由基反应机理之外的液相SOA反应机理,为大气模型模拟SOA生成提供了新思路。Herrmann等^[42]则测定了甲氧基苯酚和相关酚类物质与液相OH自由基反应的速率($1.1\sim 1.9\times 10^{10}\text{ Lmol}^{-1}\text{ s}^{-1}$),该速率受到温度变化的影响,并与完全扩散控制情况下的速率相近;该研究结果能够被应用于提高大气模型的SOA预测能力。

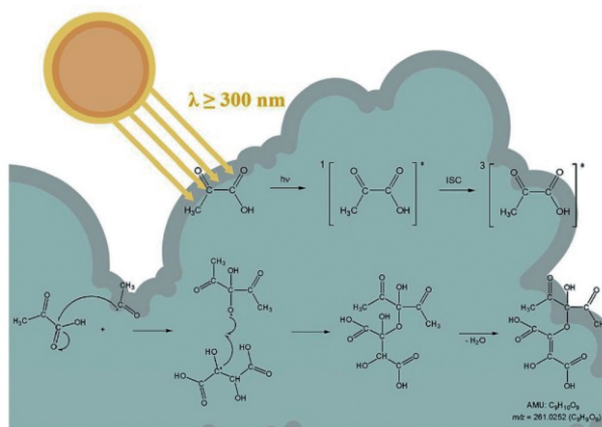


图7 云雾和气溶胶液相中丙酮醛和乙二醛的光敏反应机制

2.4 SOA与无机污染物的相互作用

气溶胶中还存在很多无机盐离子,它们及其前体物SO₂、NO_x等与有机物也会相互反应生成含硫、含氮类的SOA,硫酸在低挥发性有机物凝结在颗粒物上并进一步老化过程中起到重要作用;硫酸盐、硝酸盐的含量也会影响气溶胶的吸湿性、相态、酸

度、活性等进而影响 SOA 生成和老化的多相反应；同时，有机物也会参与 SO₂ 的氧化过程。然而目前研究者对这些无机和有机气溶胶的生成、氧化的关联机制的认识仍不完整。

赵岳等^[43]在实验室气溶胶流动管中进行了臭氧化 α-萜烯生成的 SOA 和 SO₂ 发生多相反应的模拟实验，并测定了所生成的无机硫酸盐、有机硫酸盐等物质，估计出 α-萜烯 SOA 对 SO₂ 的反应摄取系数大约在 10⁻⁴~10⁻³，S(IV) 与 α-萜烯有机过氧化物在弱酸性条件下的液相反应常数为 154~1545 M/s。有机过氧化物在 SO₂ 摄取中起到了关键作用，该摄取过程受化学反应主导，而非由其在颗粒物中的溶解平衡主导；且高湿度（高水含量）会促进有机过氧化物与 SO₂ 反应并衰减。因此，SOA 和 SO₂ 之间的多相反应是硫酸盐生成和 SOA 老化的重要路径，应当被大气质量模型考虑进去。Chan 等^[44]也进行了相似的 SO₂ 有机过氧化物反应的实验研究，并且还使用了 ³⁴S 标记实验揭示了溶解 SO₂ 直接生成有机硫产物的过程。Zhang 等^[45]则通过烟雾箱模拟实验检测了异戊二烯氧化产物——异戊二烯环氧二醇 IEPOX SOA 对已存在的硫酸盐气溶胶的相态、形态、酸度和粘性的影响。结合组分测定、扫描电镜成像和气溶胶热力学和粘度模型等，他们估计在硫酸盐颗粒物吸收 IEPOX 后其表面形成壳层，使得气溶胶酸度下降 1.5 个 pH，黏度则提高了近 7 个数量级，从而起到“自限制”效应，抑制了 IEPOX 其他多相化学反应的进行；而酸度和黏度改变所导致的抑制效果取决于不同地域有机组分和硫酸盐的比例。这些研究结果强调了有机组分和含硫无机组分之间的互相作用。

有很多现场观测研究发现，N₂O₅ 和 ClNO₂ 等分配进入液相后会水解生成硝化亲电试剂，酚类物质和这些活性氮物种 RNS(NO⁺, NO₂⁺, NO 和 NO₂) 的液相反应是硝基酚的重要生成路径，但该反应的机制仍不清晰。杨新团队模拟了在大气 pH 条件下液相中 NO₂⁻/HNO₂ 光氧化生物质燃烧排放物香草醛的反应，提出了包含攫氢、分子内重排、NO₂ 自由基增加等反应在内的机制（图 8）^[46]；高分辨率质谱（HRMS）和气相色谱-质谱（GC-MS）等仪器检测分析结果显示，NO₂⁻/香草醛比值越高，越易生成硝化

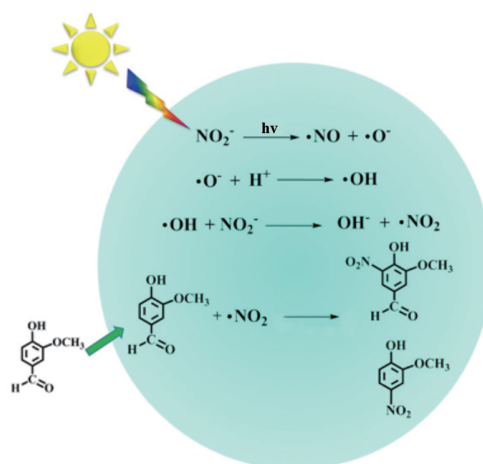


图 8 NO₂⁻/HNO₂ 存在时香草醛的光氧化反应机理

产物；pH 越低，OH 自由基生成速率提高，会使得香草醛的降解加快；但随着 pH 的升高，硝基酚类产物的紫外-可见光谱会发生红移，吸光性增强；OH 自由基清除剂的影响则较小。该研究强调了液相亚硝酸盐参与的光氧化酚类物质反应对 SOA 生成及光学性质的影响，并且建议研究者关注大气环境 pH 变化的作用^[46]。Kroflíc 等^[47]通过电极表面生成的活性中间体的电化学能的测定来验证了他们最近提出的 3-甲基苯邻二酚的硝化机制，并且识别出新的由水分子作为亲核试剂的硝化邻苯二酚的羟基化反应路径，从而推动了对夜间 BrC 液相生成的认识，也表现出电化学在复杂非均相反应系统研究中的优势^[47-48]。Nizkorodov 等^[49]还探究了 α-萜烯和 α-萜草烯经过无光照臭氧化生成的 SOA 在纯水或含有 H₂O₂、无机盐的溶液中的老化过程，从而模拟 SOA 的液相反应以及盐效应的影响。结果表明，无论是在光照还是黑暗条件下，溶液中硝酸盐的存在都会加速高分子物质的损失，使得溶解的 SOA 物种变得更小、更易挥发。他们建议研究者在认识 SOA 在云、雾水中的老化反应时应当考虑这种效应。

气溶胶中的过渡金属离子对气溶胶老化过程会起到催化作用，而其对 SOA 的影响效果仍有待分析。Grassian 等^[50]探究了在不同的过渡金属离子催化下，异戊二烯氧化产物——异丁烯醛 MACR/甲基乙烯基酮 MVK 和亚硫酸盐/重亚硫酸盐在液相中的反应所生成的有机硫产物。结果发现，Fe³⁺ 存在时 C₂~C₄ 有机硫及 C₂₈ 聚合物都会生成，且 Fe³⁺

的催化作用显著高于 Mn^{2+} 。这些反应也是液相中 S(IV) 的重要转化路径。这一结论表明, 不饱和的有机物、亚硫酸盐和过渡金属离子的相互作用不仅是有机硫的生成来源, 也会影响硫酸盐的生成。杨新等研究者进一步关注了 Fe^{3+} -草酸介导的愈创木酚(生物质燃烧排放的典型酚类物质) 的光氧化反应, 发现 Fe^{3+} 浓度、草酸浓度和 pH 都会影响该反应过程, 草酸会抑制黑暗条件下 Fe^{3+} 对愈创木酚的氧化; 而在光照条件下, 草酸的存在会大大促进铁催化愈创木酚的光氧化反应的进行, 愈创木酚被快速氧化成一些低挥发性的聚合物、开环产物等。因此, Fe^{3+} -草酸光化学反应在溶解有机物在大气液相中的转化起着重要作用^[51]。

2.5 颗粒态有机硝酸盐(pON)生命周期

有机气体在 NO_x 的存在下被氧化可能生成颗粒态有机硝酸盐 pON (含 $RONO_2$ 或 RO_2NO_2 基团)。在以往美国和欧洲的研究当中, 大气中的 ON 在 OA 中的占比可达到 5~77%, 它对对流层臭氧的形成起到重要作用。但目前对其生命周期的了解还十分有限。

Lee 等^[52]在地面和飞行器上利用 AMS 首次测定了 Alberta 油田排放所生成的 SOA, 发现 pON 对 SOA 的贡献超过 50%, 并且用沥青排放的 IVOCs 在高 NO_x 环境下的光氧化流动管模拟实验证实了这一结论; 由此估计该油田区域每天可生成 pON 约 15.5 t。他们的另一项实验室氧化流动反应器研究进一步分析了油田排放前体物在高 NO_x 和低 NO_x 条件下的光氧化生成 SOA 产量和产率, 证明了高 NO_x 条件下光氧化油田排放有机前体物是 pON 的重要来源; 高 NO_x 条件下的 SOA 产率低于低 NO_x 条件, 可能是由于 RO_2+NO 反应产物比 RO_2+HO_2 反应产物具有更高的挥发性; 而在高 NO_x 条件下, 减少一次颗粒物排放以减少已存在的颗粒物表面, 能够降低油田下风向区域的 SOA 生成; 另一方面, 他们还发现 AMS 质谱中高质荷比 (>80) 碎片的差异能够用于区分相似的人为 SOA 污染源^[53]。他们的研究表明了油气工业源产生的 pON 对 SOA 性质以及氮沉降研究的影响的重要性, 同时也强调了对有高 IVOCs 和 NO_x 排放的城市区域 pON 生成的关注。

也有研究发现一些 ON 气体在被初期吸收和

后续分配进已生成的臭氧氧化 α -萜烯 SOA 的过程中, 吸收系数的趋势与分配系数并不一致, 表明控制初期吸收的作用和决定气固分配平衡的作用并不相同。为了了解这些 ON 气体进入高粘度半固态的 α -萜烯 SOA 颗粒物中的机制, Finlayson-Pitts 等^[54]设计并对比了 4 种实验条件下 2-乙基己醇硝酸盐等 ON 气体的吸收和分配特征, 发现了一种颗粒物表面的动力学控制的“埋覆”共缩合机制, 该机制提高了 SOA 形成和增长过程中对 ON 的吸收, 解释了动力学分配平衡所低估的 pON 产率。他们的结果强调了 ON 气体和颗粒物表面及主体之间分子水平相互作用的研究对于更准确地估计它们对大气质量的影响的重要性。

以往的现场观测研究发现水解反应是 pON 的重要的汇。Takeuchi 和 Ng 则通过实验室模拟来探究了 α/β -萜烯被 OH 自由基和 NO_3 自由基氧化生成的产物组成和水解反应, 发现 pON 的水解过程时长不超过 30 min, α -萜烯和 β -萜烯被 NO_3 氧化生成的 pON 中可水解的部分分别为 9%~17% 和 9%~15%。这一结果有助于改进全球化学传输模型中的参数, 从而更好地评估有机氮化合物在氮元素循环以及臭氧形成中的作用^[55]。

3 二次有机气溶胶的光学性质

SOA 通过吸收和散射太阳辐射会对全球气候造成不可忽视的影响。近年来, 很多研究者从分子层面出发, 研究一些具体的 SOA 的吸光性能及其形成机制。黄明强等^[56]应用了新型反照率测量仪测定了实验室模拟生成的老化甲苯 SOA 的复折射率 (RI) 和单散射反照率 (SSA), 并用紫外-可见分光光度计和液相色谱-质谱联用仪检测其组成。结果表明, 与新生成的 SOA 的相比, 老化的甲苯 SOA 的 SSA 下降, RI 的虚部 k 值下降, 说明随着氧化程度的升高, 其吸光能力上升, 主要是由于生成了很多有机酸类物质。值得注意的是, 老化甲苯 SOA 的 SSA 与生物质燃烧排放的 BBOA 相近, 因此, 他们认为, 芳香类 SOA 对大气 BrC 的贡献相当可观。Lin 等^[57]探究了硝酸根自由基氧化生物质燃烧排放烟气中的 3 种不饱和杂环物质(吡咯、呋喃

和噻吩)生成 SOA 的光学性质,其平均质量吸收截面 $MAC_{290-700}$ 分别为 $3400 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1100 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于植物源 SOA, 但与高 NO_x 人为源 SOA 相近; 高分辨率质谱对 SOA 分子组成的分析结果表明, 杂环硝基产物或有机硝酸盐可能是这 3 种前体物生成 BrC 中的主要发色团(图 9)^[57]。胡敏等^[58]则测定了二羰基化合物(乙二醛和丙酮醛)和胺类的混合物生成的 BrC 颗粒物的吸光性质, 发现丙酮醛-胺类混合物的 SSA 低于乙二醛-胺类混合物, 其产物主要为含 N 的杂环化合物, 是经过二羰基化合物和胺类的亲核攻击、位阻现象和偶极-偶极相互作用所生成的。该研究反映了丙酮醛和甲基胺物质的颗粒相反应生成 BrC 对大气辐射平衡的重要影响。

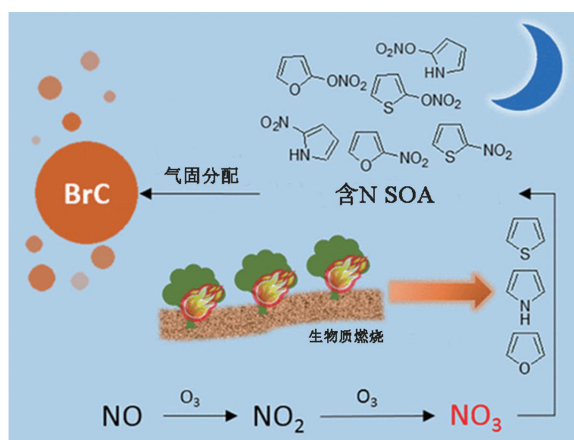


图 9 硝酸根自由基氧化杂环物质生成含 N 的 SOA 产物和 BrC

实际大气中 BrC 的排放、二次生成及其对辐射强迫、空气质量的影响备受关注。沈振兴研究组监测了西安夏季和冬季的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染, 发现冬季样品甲醇提取有机物的吸光系数 $\text{Abs}_{365, \text{methanol}}$ 和质量吸收截面 $MAC_{365, \text{methanol}}$ 分别为 42.0 Mm^{-1} 和 $1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 吸光作用显著高于夏季 (5.9 Mm^{-1} 和 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。同时, 通过 PMF 等来源解析方法, 该研究证明冬季一次排放是 BrC 的主要来源, 而夏季二次生成 SOA 的贡献更高 (74.5%)^[59]。丛志远等^[60]也测定了生态较为脆弱的青藏高原东南部甲醇提取 BrC 的化学和光学性质, 其冬季和夏季 $MAC_{365, \text{methanol}}$ 分别为 $0.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右; 从卫星数据和后向轨迹模型分析看来, 冬季生物质燃烧排放的长距离

传输是 BrC 的主要来源, 而夏季生物气溶胶和二次生成的贡献更高。Sioutas 等^[61]发现洛杉矶中心全年平均的气溶胶中甲醇提取 BrC 的吸光性也呈现冬季高于夏季的规律; 主成分分析法结果表明, 这主要是由冬季家庭取暖燃烧生物质 (贡献 53%) 以及汽车冷启动的排放增多导致的; 夏季 BrC 的主要来源是化石燃料燃烧 (38%) 和二次生成 (30%)。谢鸣捷等^[62]在美国三角研究园的研究发现, OC 和 WSOC 的平均吸光性低于其他地区受到生物质和化石燃料燃烧影响的大气气溶胶; PMF 源解析结果表明, 含有有机硫酸酯的生物源 SOA 是一个重要的 BrC 来源。孙业乐等^[63]则连续在线观测了北京市冬季气溶胶光学性质, 结合线性回归模型和 PMF 分析, 他们发现燃煤占 BrC 来源贡献的 48~55%, 生物质燃烧占 17%, 而光化学反应形成的 SOA 约占 20%。综上所述, 大部分地区夏季 SOA 对气溶胶吸光性质的影响贡献比冬季更高。这些研究使我们对 SOA 对大气辐射平衡的影响有了进一步认识。

4 二次有机气溶胶的人体健康影响

世界卫生组织 WHO 早已声明了气溶胶对人体健康的不利影响, 暴露于大气颗粒物会导致心肺疾病发生和死亡率的上升。近年来一些研究者通过分析大气颗粒物的氧化潜势, 结合源解析方法, 评估了 SOA 对大气颗粒物氧化潜势的贡献以及人体健康的影响。Sioutas 等^[64]分析了希腊雅典 $\text{PM}_{2.5}$ 的氧化潜势, 发现大气颗粒物的氧化潜势主要来源于机动车排放的 EC 颗粒物 (44%), 其次为水溶性的 SOA (16%) 和生物质燃烧排放 (9%)。胡娣等^[65]则探究了香港大气中 HULIS 组分的氧化潜势及其来源贡献, 发现虽然 SOA 对香港大气 HULIS 的质量贡献最大 (54.9%), 但 HULIS 的氧化潜势主要来源于内陆传输的生物质燃烧排放有机物, 而非 SOA。

尽管对不同 NO_x 浓度条件下 SOA 组分和物化性质的研究已有很多, 但随着 SOA 的老化, 其对健康影响的变化仍然不太清晰。Pardo 等^[66]在氧化流动管反应器中, 将肺上皮细胞暴露于不同 NO_x 下光化学老化的 SOA 中, 通过检测细胞活性和活性氧物质 (ROS) 的生成, 发现无 NO_x 时, 随着 SOA 老化,

其含有更多的ROS并具有更高的毒性;且NO_x浓度变化对新生成SOA的ROS含量和毒性没有显著的影响。该研究首次直接地观察到了SOA中的过氧化物和暴露肺部上皮细胞氧化应激的联系。异戊二烯是植被排放进入地球大气最多的非甲烷碳氢化合物,一些研究已经发现其SOA产物会改变炎症/氧化应激基因。Fry等^[67]为了评估异戊二烯SOA是否会改变miRNAs(在基因表达过程中起到转录后的修饰调节关键作用)的表达,将肺部细胞分别暴露于实验室生成的环氧甲基丙烯酸(MAE)和异戊二烯环氧二醇(IEPOX)经过酸性多相化学生成的SOA中,发现分别有2和29条miRNAs的表达发生了变化,其中有很多都与炎症/氧化应激相关,这让我们进一步认识了呼吸道细胞对于SOA暴露的表观遗传反应以及miRNAs在异戊二烯SOA导致的发病中起到的重要作用。二甲基硒DMS_e是一种典型有机硒类物质。美国、加拿大、中国等地土壤中的Se平均含量约为0.4 mg/kg,最高可达到5000 mg/kg;农业地区地下水中的Se浓度也随着含Se肥料的使用而上升,其通过微生物转化和植物代谢以DMS_e等形式从水生和陆生环境释放进入大气环境。而吸入DMS_e被氧化生成的SOA对于人体健康的影响还不太清晰。Lin等^[68]测定了烟雾箱实验中DMS_e被OH自由基和O₃氧化生成的SOA的化学组分和产率,并测定了人体上呼吸道细胞暴露于其中的转录组基因表达的变化,发现OH氧化DMS_e生成的SOA产率显著较高,且会干扰很多主要的生物正常功能,如破坏DNA、升高基因毒性、降低胆固醇生物合成等。

5 结论

二次有机气溶胶SOA的组分和生成机制十分复杂,对SOA的识别、来源解析、老化机理的研究不断推进,研究者利用了多种新型方法深入探究了SOA的来源、分子特征和影响因素等。近年来SOA研究进展主要包含多种新型质谱法应用于SOA的来源解析、实验室模拟分析许多重要的自然源/人为源有机前体物经大气氧化或非均相反应生成SOA的途径、有机-无机污染物的相互作用机制、

SOA对大气光学性质和人体健康影响等方面。然而,目前对SOA的认识还远远不够,SOA生成机制和健康损害的研究仍然是今后较长一段时间内的重要挑战。

参考文献(References)

- [1] 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]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(17): 2771-2781.
- [2] Shivani S, Gadi R, Sharma S K, et al. Seasonal variation, source apportionment and source attributed health risk of fine carbonaceous aerosols over National Capital Region, India[J]. *Chemosphere*, 2019: 124500.
- [3] Wu C, Wu D, Yu J Z. Estimation and uncertainty analysis of secondary organic carbon using 1 year of hourly organic and elemental carbon data[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2019, 124(5): 2774-2795.
- [4] Zhang Q, Sarkar S, Wang X M, et al. Evaluation of factors influencing secondary organic carbon (SOC) estimation by CO and EC tracer methods[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 915-930.
- [5] Shen X L, Vogel H, Vogel B, et al. Composition and origin of PM_{2.5} aerosol particles in the upper Rhine valley in summer[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19: 13189-13208.
- [6] Zhao J, Qiu Y M, Zhou W, et al. Organic aerosol processing during winter severe haze episodes in Beijing[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, 124: 10248-10263.
- [7] Zhang Y J, Favez O, Petit, J E, et al. Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTAs (Paris area, France)[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19: 14755-14776.
- [8] Lopez-Hilfiker F D, Mohr C, Ehn M, et al. A novel method for online analysis of gas and particle composition: Description and evaluation of a filter inlet for gases and AEROSols (FIGAERO) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7: 7983-1001.
- [9] Huang W, Saathoff H, Shen X L, et al. Seasonal characteristics of organic aerosol chemical composition and volatility in Stuttgart, Germany[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19: 11687-11700.
- [10] Lopez-Hilfiker F D, Pospisilova V, Huang W, et al. An Extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF) for online measurement of atmospheric aerosol particles[J]. *Atmospheric Measure-*

- ment Techniques, 2019, 12, 4867–4886.
- [11] Stefanelli G, Pospisilova V, Lopez-Hilfiker F D, et al. Organic aerosol source apportionment in Zurich using an extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF-MS) - Part 1: Biogenic influences and day - night chemistry in summer[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 14825–14848.
- [12] Qi L, Chen M D, Stefanelli G, et al. Organic aerosol source apportionment in Zurich using an extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF-MS)-Part 2: Biomass burning influences in winter[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 8037–8062.
- [13] Wang Y, Pavuluri C M, Fu P Q, et al. Characterization of secondary organic aerosol tracers over Tianjin, north China during summer to autumn[J]. Acs Earth & Space Chemistry, 2019, 3: 2339–2352.
- [14] Zhang Y Q, Chen D H, Ding X, et al. Impact of anthropogenic emissions on biogenic secondary organic aerosol: Observation in the Pearl River Delta, southern China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 14403–14415.
- [15] Gao Y Q, Wang H L, Zhang X, et al. Estimating secondary organic aerosol production from toluene photochemistry in a megacity of China[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 8664–8671.
- [16] Ikemori F, Nakayama T, Hasegawa H, et al. Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan[J]. Atmospheric Environment, 2019, 211: 91–102.
- [17] Qian X, Shen H Q, Chen Z M, et al. Characterizing summer and winter carbonyl compounds in Beijing atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2019, 214: 116845.
- [18] Chang D, Wang Z, Guo J, et al. Characterization of organic aerosols and their precursors in southern China during a severe haze episode in January 2017[J]. Science of the Total Environment, 2019, 691: 101–111.
- [19] Zhou H, Zhao H W, Hu J, et al. Primary particulate matter emissions and estimates of secondary organic aerosol formation potential from the exhaust of a China V diesel engine[J]. Atmospheric Environment, 2019, 218: 116987.
- [20] Wu D, Ding X, Li Q, et al. Pollutants emitted from typical Chinese vessels: Potential contributions to ozone and secondary organic aerosols[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 238: 117862.
- [21] Sun J, Shen Z X, Zhang L M, et al. Volatile organic compounds emissions from traditional and clean domestic heating appliances in Guanzhong Plain, China: Emission factors, source profiles, and effects on regional air quality[J]. Environment International, 2019, 133: 105252.
- [22] Zhang J N, Zeng C L, Liu R Y, et al. Volatile organic compound emission characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the influence on the atmospheric environment[J]. Huanjing Kexue, 2019, 40(12): 5240–5249.
- [23] Yang W Y, Li J, Wang W G, et al. Investigating secondary organic aerosol formation pathways in China during 2014[J]. Atmospheric Environment, 2019, 213: 133–147.
- [24] Liu J, Shen J Y, Cheng Z, et al. Source apportionment and regional transport of anthropogenic secondary organic aerosol during winter pollution periods in the Yangtze River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 135620.
- [25] Shrivastava M, Andreae M, Artaxo P, et al. Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest[J]. Nature Communications, 2019, 10, 1046.
- [26] Zhang P, Ma P K, Shu J N, et al. Characterization of crucial fragments during the nucleation and growth of secondary organic aerosol from the high-NO photo-oxidation of α -pinene[J]. Atmospheric Environment, 2019, 213: 47–54.
- [27] McFiggans G, Mentel T F, Wildt J, et al. Secondary organic aerosol reduced by mixture of atmospheric vapours [J]. Nature, 2019, 565: 587–593.
- [28] Ramasamy S, Nakayama T, Imamura T, et al. Investigation of dark condition nitrate radical- and ozone-initiated aging of toluene secondary organic aerosol: Importance of nitrate radical reactions with phenolic products [J]. Atmospheric Environment, 2019, 219: 117049.
- [29] Sato K, Fujitani Y, Inomata S, et al. A study of volatility by composition, heating, and dilution measurements of secondary organic aerosol from 1,3,5-trimethylbenzene [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 14901–14915.
- [30] Zaytsev A, Koss A R, Breitenlechner M, et al. Mechanistic study of formation of ring-retaining and ring-opening products from oxidation of aromatic compounds under urban atmospheric conditions[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 15117–15129.
- [31] Tsiligiannis E, Hammes J, Salvador C M, et al. Effect of NO_x on 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) oxidation product distribution and particle formation[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 15073–15086.
- [32] Shilling J E, Zawadowicz M A, Liu J M, et al. Photochemical aging alters secondary organic aerosol partitioning behavior[J]. Acs Earth & Space Chemistry, 2019, 3: 2704–2716.
- [33] Zhao Z X, Le C, Xu Q, et al. Compositional evolution of

- secondary organic aerosol as temperature and relative humidity cycle in atmospherically relevant ranges[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 2549–2558.
- [34] Li Z J, Tikkanen O P, Buchholz A, et al. Effect of decreased temperature on the evaporation of α -Pinene secondary organic aerosol particles[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 2775–2785.
- [35] Luo H, Jia L, Wan Q, et al. Role of liquid water in the formation of O₃ and SOA particles from 1,2,3-trimethylbenzene[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 217: 116955.
- [36] Han Y M, Gong Z H, Ye J H, et al. Quantifying the role of the relative humidity-dependent physical state of organic particulate matter in the uptake of semivolatile organic molecules[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 13209–13218.
- [37] Bianco A, Riva M, Baray J L, et al. Chemical characterization of cloudwater collected at Puy de Dôme by FT-ICR MS reveals the presence of SOA components[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 2076–2087.
- [38] Meng J J, Liu X D, Hou Z F, et al. Molecular characteristics and stable carbon isotope compositions of dicarboxylic acids and related compounds in the urban atmosphere of the North China Plain: Implications for aqueous phase formation of SOA during the haze periods[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 705: 135256.
- [39] Ye Z L, Qu Z X, Ma S S, et al. A comprehensive investigation of aqueous-phase photochemical oxidation of 4-ethylphenol[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 976–985.
- [41] Mekić M, Liu J P, Zhou W T, et al. Formation of highly oxygenated multifunctional compounds from cross-reactions of carbonyl compounds in the atmospheric aqueous phase[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 219: 117046.
- [42] He L, Schaefer T, Otto Tobias, et al. Kinetic and theoretical study of the atmospheric aqueous-phase reactions of OH radicals with methoxyphenolic compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2019, 123: 7828–7838.
- [43] Yao M, Zhao Y, Hu M H, et al. Multiphase reactions between secondary organic aerosol and sulfur dioxide: Kinetics and contributions to sulfate formation and aerosol aging[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6: 768–774.
- [44] Wang S Y, Zhou S M, Tao Y, et al. Organic peroxides and sulfur dioxide in aerosol: Source of particulate sulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 10695–17074.
- [45] Zhang Y, Chen Y Z, Lei Z Y, et al. Joint impacts of acidity and viscosity on the formation of secondary organic aerosol from isoprene epoxydiols (IEPOX) in phase separated particles[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 2646–2658.
- [46] Pang H W, Zhang Q, Lu X H, et al. Nitrite-mediated photooxidation of vanillin in atmospheric aqueous phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 14253–14263.
- [47] Vidović K, Jurković D L, Sala M, et al. Nighttime aqueous-phase formation of nitrocatechols in the atmospheric condensed phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 9722–9730.
- [48] Vidović K, Kroflic A, Primoz J, et al. Electrochemistry as a tool for studies of complex reaction mechanisms: The case of the atmospheric aqueous-phase aging of catechols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 11195–11203.
- [49] Klodt A L, Romonosky D E, Lin P, et al. Aqueous photochemistry of secondary organic aerosol of α -Pinene and α -Humulene in the presence of hydrogen peroxide or inorganic salts[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 2736–2746.
- [50] Huang L B, Coddens E M, Grassian V H. Formation of organosulfur compounds from aqueous phase reactions of S(IV) with methacrolein and methyl vinyl ketone in the presence of transition metal ions[J]. *Acs Earth & Space Chemistry*, 2019, 3: 1749–1755.
- [51] Pang H W, Zhang Q, Wang H L, et al. Photochemical aging of guaiacol by Fe(III) – oxalate complexes in atmospheric aqueous phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 127–136.
- [52] Lee A K Y, Adam M G, Liggio J, et al. A large contribution of anthropogenic organo-nitrates to secondary organic aerosol in the Alberta oil sands[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19: 12209–12219.
- [53] Li K, Liggio J, Han C, et al. Understanding the impact of high-NO_x conditions on the formation of secondary organic aerosol in the photooxidation of oil sand-related precursors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 14420–14429.
- [54] Wall A C V, Perraud V, Wingen L M, et al. Evidence for a kinetically controlled burying mechanism for growth of high viscosity secondary organic aerosol[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22: 66–83.
- [55] Takeuchi M, Ng N L. Chemical composition and hydrolysis of organic nitrate aerosol formed from hydroxyl and nitrate radical oxidation of α -pinene and β -pinene[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2019, 19: 12749–12766.
- [56] Feng Z Z, Huang M Q, Cai S Y, et al. Characterization of single scattering albedo and chemical components of

- aged toluene secondary organic aerosol[J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, 10: 1736–1744.
- [57] Jiang H H, Frie A L, Lavi A, et al. Brown carbon formation from nighttime chemistry of unsaturated heterocyclic volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6: 184–190.
- [58] Marrero-Ortiz W, Hu M, Du Z F, et al. Formation and optical properties of brown carbon from small α -ficyarbonyls and smines[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 117–126.
- [59] Lei Y L, Shen Z X, Zhang T, et al. High time resolution observation of PM_{2.5} brown carbon over Xi'an in northwestern China: Seasonal variation and source apportionment[J]. Chemosphere, 2019, 237: 124530.
- [60] Wu G M, Wan X, Ram K, et al. Light absorption, fluorescence properties and sources of brown carbon aerosols in the southeast Tibetan Plateau[J]. Environmental Pollution, 2019, 257: 113616.
- [61] Soleimani E, Mousavi A, Taghvaei S, et al. Impact of secondary and primary particulate matter (PM) sources on the enhanced light absorption by brown carbon (BrC) particles in central Los Angeles[J]. Science of the Total Environment, 2019, 705: 135902.
- [62] Xie M J, Chen X, Holder A L, et al. Light absorption of organic carbon and its sources at a southeastern US location in summer[J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 38–46.
- [63] Xie C H, Xu W Q, Wang J F, et al. Vertical characterization of aerosol optical properties and brown carbon in winter in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2019, 19: 165–179.
- [64] Taghvaei S, Sowlat M H, Diapouli E, et al. Source apportionment of the oxidative potential of fine ambient particulate matter (PM_{2.5}) in Athens, Greece[J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 1407–1416.
- [65] Ma Y Q, Cheng Y B, Qiu X H, et al. Optical properties, source apportionment and redox activity of humic-like substances (HULIS) in airborne fine particulates in Hong Kong[J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113087.
- [66] Chowdhury P H, He Q F, Carmieli R, et al. Connecting the oxidative potential of secondary organic aerosols with reactive oxygen species in exposed lung cells[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 13949–13958.
- [67] Eaves L A, Smeester L, Hartwell H J, et al. Isoprene-derived secondary organic aerosol induces the expression of microRNAs associated with inflammatory/oxidative stress response in lung cells[J]. Chemical Research in Toxicology, 2019, 33: 381–387.
- [68] Ahmed C M S, Cui Y M, Frie A L, et al. Exposure to dimethyl selenide (DMSe)-derived secondary organic aerosol alters transcriptomic profiles in human airway epithelial cells[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 14660–14669.

Research progress of secondary organic aerosol

HU Ruolan, WANG Shuxiao*

School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Secondary organic aerosol (SOA) is one of the most important components of PM_{2.5}. It significantly influences air quality, radiation balance and human health. Thus, studying the formation and control of SOA has a significant meaning in revealing the cause of particulate pollution and improving eco-environment. However, there are still many challenges in the field of SOA study because of the complexity of organic compounds, reactions and atmospheric conditions. The purpose of the paper is to summarize the progress of SOA research based on investigating the literature published on the top international academic journals in the field of environment and atmospheric chemistry in 2019. The molecular characteristics and sources of SOA are delved into with a variety of novel or modified methods and instruments in both field studies and laboratory simulations. The formation process and major influence factors of SOA from some natural and anthropogenic precursors are investigated. Atmospheric aqueous chemistry and the interaction between organic and inorganic compounds are found playing an important role in the formation and aging of SOA. In addition, the contribution of SOA to the change of aerosol optical property and the impact of aerosol on human health are estimated. In conclusion, it is necessary to pay attention to the further research of SOA so as to take effective actions to control particulate pollution.

Keywords fine particles; secondary organic aerosol; formation and aging mechanism ●



(责任编辑 祝叶华)