

大气复合污染新型观测技术研究进展

王笑非*, 王琳, 陈建民

复旦大学环境科学与工程学系, 上海 200438

摘要 大气中的污染物种类繁多, 来源和演化过程复杂, 而且污染物之间在一定的条件下发生相互作用, 形成一种彼此耦合的复杂污染体系, 被称为复合污染。为了研究大气复合污染的形成原因及其控制手段, 必然要求对各种大气污染的主要物种浓度进行测量, 特别是超细粒子、有机气溶胶和挥发性有机物组分复杂, 对检测技术要求较高。介绍了针对大气复合污染的新型观测技术, 综述了以下3项技术的发展: 超细气溶胶颗粒物观测新技术、气溶胶有机物组分分析新技术和挥发性有机物分析新技术, 同时综述了大气复合污染的其他监测手段。

关键词 大气污染; 复合污染; 观测技术; 气溶胶测量技术

大气中的污染物可以对人体健康、气候、环境产生重大的影响, 近年来受到人们的广泛关注。大气污染物可以分为气态污染物和气溶胶污染物。其中, 气态污染物包括二氧化硫、氮氧化物、臭氧、一氧化碳、挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs)、甲烷^[1]。另外, 二氧化碳也在2009年被美国环保署(EPA)认为是污染气体^[2]。而气溶胶污染物是悬浮在空气中的微小颗粒或者液滴, 它们的尺寸可以从1 nm到100 μm。近年来大气主要污染物PM_{2.5}或者PM₁₀指的是空气动力学粒径小于2.5 μm或10 μm的气溶胶颗粒物^[1]。气溶胶颗粒的来源有很多, 但主要分为2大类, 第一类是一次排放源, 指的是直接排放到大气的气溶胶污染

源, 如燃烧源、沙尘源、海盐气溶胶源、花粉等。第二类被称为二次排放源, 指的是在大气中气态物质经过物理化学反应, 形成的气溶胶颗粒, 例如空气中的氨气和硝酸气体可以反应生成硝酸铵颗粒, 异戊二烯被OH自由基氧化形成二次有机气溶胶^[3]。

这些气态和颗粒态污染物, 在大气中经过传输、相互混合、发生复杂的物理作用和化学反应后形成的复合污染, 重要污染物包括臭氧、PM_{2.5}、VOCs、硫化物和各类氧化性物质, 例如OH自由基、NO₃自由基、N₂O₅、NO₂等。随着中国经济的发展, 大气污染物排放强度和种类的增加, 中国大气污染开始呈现复合型特征^[4-8]。这其中超细粒子、VOCs和有机气溶胶的化学组分尤其复杂。为了研究、厘

收稿日期: 2021-10-23; 修回日期: 2022-04-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42077193); 国家自然科学基金青年项目(21906024)

作者简介: 王笑非(通信作者), 研究员, 研究方向为大气气溶胶、大气化学, 电子信箱: xiaofeiwang@fudan.edu.cn

引用格式: 王笑非, 王琳, 陈建民. 大气复合污染新型观测技术研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(15): 33-40; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.

2022.15.004

清大气污染物的源、汇以及它们在大气中的物理化学过程,需要针对各个污染物种,发展高精度、高时间分辨率检测技术。本文介绍目前国际和国内对于大气复合污染物的各类前沿检测技术,特别是针对大气化学中热门领域的技术,例如超细粒子、VOCs和有机气溶胶的检测技术。

1 超细颗粒物观测新技术

二次气溶胶的形成主要通过2种方式,一种是二次气溶胶物质凝结在大气中已有气溶胶颗粒的表面;另一种是二次气溶胶物质直接在大气中形成新的气溶胶,该过程被称为新粒子生成(nucleation)^[9]。大气中一些痕量气体分子(如硫酸分子和水分子)会发生碰撞,从而可以黏合在一起,生成分子簇,如果分子簇比较稳定,继续和这些分子发生碰撞,便可以逐渐生长为超细颗粒物,这个过程被称为新粒子生成或者大气成核^[7,10]。大气新粒子形成是一种重要的二次气溶胶形成途径,国内外研究人员已经在不同的大气环境中广泛地观测到大气新粒子形成事件:其最直观的体现是成核模态的颗粒物数浓度的急剧增加,并且这些成核模态的纳米颗粒物的粒径会持续增长至爱根模态。新粒子形成由于可以增加气溶胶颗粒的数浓度而受到广泛的关注,而且该过程牵涉到各种复杂的物理化学过程,因而也是研究的热点^[11]。

现阶段,新粒子成核机理可分为以下几类:(1) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元成核过程;(2) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元成核过程, NH_3 可与 H_2SO_4 反应,生成铵盐,从而稳定 H_2SO_4 分子团簇。在大陆边界层,该过程占主导地位;(3) 硫酸-水-有机胺成核过程,除了氨外,有机胺也可以充当成核稳定剂,该机理可解释该高污染条件下的新粒子成核现象;(4) 大气有机物参与成核,该体系中有有机物可来自生物源和人为排放源,该酸-碱-有机物成核体系可推广到中度污染的城市环境中;(5) 碘参与成核理论及离子诱导成核理论,在沿海地区的新粒子生成现象则以碘化物成核为主。

这些机理生成的新粒子的直径通常在1 nm左

右,检测如此小的气溶胶颗粒在技术上有较大挑战,因此10 nm以下气溶胶数浓度及粒径分布监测是气溶胶技术发展的重要领域之一。

气溶胶数浓度测量主要是利用激光计数的方法,即气溶胶颗粒一颗一颗地穿过一束激光,该激光发出的散射光信号用于气溶胶的计数。然而对于几百纳米以下的气溶胶颗粒,散射光信号过于微弱,为解决这一问题,研究人员开发了凝结气溶胶计数器(condensation particle counter, CPC)^[12]。CPC的原理是通过正丁醇(或者其他挥发性液体)的蒸汽在过饱和状态下凝结到气溶胶表面,增加气溶胶的粒径(到几个微米),从而增强其散射光信号。对于10 nm以下气溶胶,很难通过一次凝结就增长到激光可以计数的大小,因此近年来开发了两级凝结增长,第一级利用二甘醇蒸汽实现10 nm以下气溶胶的粒径增长,然后通过传统CPC把这些气溶胶的粒径增长到激光可以计数的大小^[13]。

颗粒物粒径谱测量技术可以分为气溶胶空气动力学粒径谱仪、光学粒径谱仪和电迁移率粒径谱仪。空气动力学粒径谱仪和光学粒径谱仪主要针对的是大粒径气溶胶。电迁移气溶胶分析仪(differential mobility analyzer, DMA)是测量1 μm 以下粒径的主要工具。DMA和CPC组成的扫描电迁移颗粒物粒径谱仪(SMPS)是目前测量大气颗粒物数浓度粒径分布最常采用的观测仪器。该仪器的主要原理是测量带电气溶胶在电场下的速度或者电迁移率(electrical mobility),而在已知电迁移率与气溶胶的粒径关系下,可以计算出气溶胶的粒径。10 nm以下的气溶胶颗粒由于粒径很小,在空气中的布朗运动会影响其电迁移率测量,为了解决这一问题,近年来加州理工的Richard Flagan和耶鲁大学的Fernandez de la Mora采用增加DMA中流场流速的方法,减小气溶胶在DMA中停留时间,从而降低布朗扩散的影响^[7,14-17]。目前,高流速DMA和二级凝结增长CPC的组合已经能够测量1~10 nm气溶胶的粒径分布。除了以上粒径检测方法,另外一种方法是根据不同CPC对不同粒径气溶胶的检测效率的差异而反推10 nm以下的气溶胶颗粒粒径分布,如芬兰Airmodus公司商业化生产的颗粒物

粒径放大仪 (particle size magnifier, PSM)^[18]。

超细颗粒物或者分子簇由于质量极小,化学组分一般由灵敏度高的质谱检测。大气中部分超细颗粒物带有电荷,可以不经电离过程而被大气常压界面-飞行时间质谱 (atmospheric pressure interface-time-of-flight mass spectrometer) 检测^[19], 质谱的高分辨率和高精确度可以准确地测定分子簇的质量数,从而计算其分子式。但是,大气中仍有相当一部分超细颗粒物是中性分子簇,因此必须利用电离让分子簇带电,从而能被质谱检测。近年来发展的一种方法是化学电离法:利用分子簇与硝酸根试剂离子发生离子-分子反应,从而使其带电,然后被高分辨率质谱检测。

另外,成核的前体物通常是气态物质,例如硫酸、氨、胺、有机酸,以及碘的氧化物,这些物质都可以使用常压化学电离化飞行时间质谱 (APi-ToF-CIMS) 检测。还有,高灵敏度激光诱导荧光 (LIF) 可测量大气 OH 自由基浓度,结合大气中的硫酸前体物 SO₂ 浓度,可以估算气态硫酸的浓度。

2 气溶胶有机物组分分析新技术

气溶胶是指空气中悬浮的颗粒物,气溶胶的主要成分有无机盐 (如硫酸铵、硝酸铵等)、黑碳、有机物、金属和金属氧化物等。气溶胶中有机物的质量占比在 20%~80% 之间^[20], 因为其种类繁多,性质各异,来源复杂,所以一直是气溶胶化学组分分析的难点。气溶胶有机组分的分析主要有在线分析法和离线分析法,在线分析指的是可以实时得到气溶胶组分,而离线分析指的是先把气溶胶颗粒收集起来,然后采用各种化学分析手段进行组分检测。

传统的气溶胶有机物离线分析是把气溶胶颗粒先收集起来,经过一定的前处理,然后分析。基本上所有的有机物分析手段都可以对气溶胶样品进行检测,例如各类色谱质谱联用、光谱等。色谱质谱联用包括气相色谱质谱联用 (GCMS)、液相色谱质谱联用 (LCMS)。

气溶胶质谱是主要的在线分析法。目前应用最广的气溶胶质谱是美国 Aerodyne 公司开发的气

溶胶质谱 (aerosol mass spectrometer, AMS)^[21], 这种质谱是通过气溶胶空气动力学透镜 (aerodynamic focusing lens) 把气溶胶收集到真空中的一个金属块上,该金属块的温度一般设定为 600℃,因此有机物和部分无机物 (如硫酸铵、硝酸铵) 会被气化,其产生的蒸汽随后被电子轰击,形成碎片离子,从而被质谱检测器分析。大部分气溶胶有机物都能被该方法检测,但这一方法会把有机分子打碎,从而失去分子层面的信息。为解决这一问题,色谱分离和“软”电离技术在气溶胶质谱中得到了应用。

热解析气溶胶色谱质谱联用技术就是一种近年来发展起来的色谱分离气溶胶质谱,它的工作原理是气溶胶颗粒通过加湿增长,被撞击器 (impactor) 收集到一块金属片上,该金属片的温度控制在 350℃,因此气溶胶中的大部分有机物发生气化,然后通入气相色谱分离,最后被四极杆质谱检测,其测量时间分辨率为 0.5~1 h 左右^[22]。热解析气溶胶色谱质谱联用技术由于采用了气相色谱分离,因此可以更好地对气溶胶有机物组分进行分析。这种技术的最新发展包括用更好的质谱检测器 (如高分辨率飞行时间质谱)、更好的色谱分离 (如二维色谱技术) 等^[23]。

“软”电离在线气溶胶质谱技术的典型代表是在线电喷雾萃取电离 (extractive electrospray ionization, EESI) 气溶胶质谱^[24], 其基本原理是电喷雾产生的带电液滴与气溶胶发生碰撞合并,随着电喷雾溶剂的蒸发,电荷会被转移到气溶胶中有机分子上,完成电离,这种电离被认为是较“软”电离,基本上不会破坏分子。产生的离子一般由高分辨率的飞行时间质谱或者轨道离子阱 (orbitrap) 质谱检测^[25]。

除了质谱技术以外,光谱技术也是有机分析的重要手段之一。光谱法主要有傅里叶红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman)^[7,26-27], 这些光谱技术可以检测有机物中的特定化学键。近年来,单颗粒光谱法得到了很大的发展。气溶胶颗粒可以被收集到基底上,拉曼光谱可以对基底上的单个颗粒进行扫描,而得到单颗粒光谱。傅里叶红外光谱和拉曼光谱还可以和原子力显微镜 (AFM) 结合起来,利用 AFM 进行精确定位,实现对单颗粒气溶胶的组分测量^[28]。

3 挥发性有机物分析新技术

大气中有机物的存在形式可以是气态或者凝聚态。VOCs在大气化学过程中扮演极其重要的角色,它们是臭氧、新粒子和二次有机气溶胶的重要前体物^[29-31]。挥发性有机物按其挥发性可分为挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)、半挥发性有机物/中等挥发性有机物(SVOCs/IVOCs)和低/极低挥发性有机物(LVOCs/ELVOCs)。VOCs在大气中的浓度极低,体积分数大多为ppt(part per trillion, 万亿分之一)级别,只有一部分的VOCs种类可以达到ppb(part per billion, 十亿分之一)级别。因此,VOC的检测主要靠灵敏度极高的质谱技术以及预浓缩技术。

VOCs的分析检测可分为在线和离线技术,传统的离线技术有罐采样法和吸附剂采样法。罐采样法^[32]是通过经抛光处理或硅烷化处理的罐内负压采集空气样品,然后进行样品预浓缩和除去惰性气体后,用气相色谱分离以及质谱或多检测器技术测定环境空气中的挥发性有机物。罐采样技术的优势主要有经罐采样方法采样后,样品保存期较长以及可同时测定的VOCs种类和数量较多。但气相色谱对于含氧VOCs检测效率不高,对于这些物质可以用吸附剂采样液相色谱分析技术。VOCs吸附剂具有吸附量大、吸附可逆、疏水性、稳定性、再生性以及不与VOCs发生反应的特点。常见的VOCs吸附剂有石墨化炭黑类、碳分子筛类、苯乙烯/二乙烯基苯类、聚二苯醚、单壁碳纳米管等。吸附剂在使用前后依次用溶剂冲洗,随后对收集的样品进行处理后再用高效液相色谱进行分析^[33]。

传统的气相色谱质谱联用(GCMS)技术也可以用于非极性或者极性较小的VOCs检测。然而,GCMS的检测灵敏度远低于化学电离质谱,因而需要通过VOCs的预富集进行半在线或者离线测量。所以该方法通常会利用一些吸附材料并辅以低温,富集大气中痕量的VOCs,然后把VOCs解吸脱附,利用GCMS进行分析。GCMS的电离方式为电子轰击电离(electron impact ionization, EI),这种电离的能量大,往往把分子解离成碎片,从而丢失分子信

息。为了解决这一问题,近年来,真空紫外线光电离(vacuum ultraviolet photoionization, VUV)得到发展,这种电离方式相对较“软”(“软”是指电离过程中不破坏分子结构),VOCs分子在电离过程中可以保持完整性,因而VUV质谱在VOCs的检测中也得到了较广泛的使用。

VOCs分子在大气中是电中性的,然而质谱只能检测带电离子。因此,VOCs的电离技术是质谱检测的关键。近年来,化学电离得到了快速发展,例如质子转移反应质谱(PTR-MS)^[34]被应用于多种VOCs的在线检测。空气可以无需预处理,直接进入PTR-MS进行分析,时间分辨率可小于1 min。PTR-MS通常利用一个放射源(如Po-210)在水蒸气中产生 H_3O^+ 离子。这些离子进入到离子-分子漂移管中与VOCs分子发生碰撞,从而把一个带正电的质子(或者氢离子)转移给VOCs分子,使得该分子带电,然后可以被质谱所检测。除了利用质子转移外,人们也开发了各种其他电离试剂,如硝酸根可以电离中低挥发性、高含氧量的VOCs和有机胺等^[7,35-37],碘离子、醋酸根、铵根和乙醇等化学电离试剂被用于电离各种挥发性的含氧VOCs及其他具有分子极性的VOCs^[7,35-41]。化学电离质谱检测VOCs的灵敏度高,检测限可以达到ppt水平,而且检测时间分辨率很高,可用于大气VOCs浓度的实时在线检测。但化学电离质谱的一个缺点是它的电离方式选择性强,往往一种化学电离试剂只能用于一小部分的VOCs检测,例如PTR-MS所能检测的VOCs分子的质子亲合势需要比水高,这样 H_3O^+ 离子的质子才能被转移到待测分子上。

4 大气复合污染的其他监测手段

目前,激光雷达技术被广泛应用于大气环境监测超级站,大气激光雷达技术是一种高精度、高分辨率的一种大气污染物垂直检测技术^[42]。激光与大气中污染物质发生弹性散射或非弹性散射,弹性散射只改变光的传播方向,非弹性散射改变光的波长。通过比较反射光的强度和波长,从而得到分析数据。其中,弹性散射根据散射粒子相对于入射波

长的尺寸又分为瑞利散射和米散射,非弹性散射主要为拉曼散射。针对不同的散射原理,激光雷达也被分为不同的种类。根据原理的不同,大气激光雷达技术也有多种分支,如瑞利散射主要用于大气密度、温度;米散射主要用于可探测大气气溶胶、烟羽、云等;拉曼散射主要用于气溶胶探测、痕量气体探测、大气密度温度的探测。

差分光学吸收光谱法(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)是另一种光学方法^[43]。通过光源照射污染物质,分析光源的光学特性变化,从而推演大气中成分的含量和特性。目前的DOAS系统主要集中于200~460 nm的紫外和近可见光区域内。因为DOAS技术主要以大气中痕量污染物对紫外和可见光波段的特征吸收光谱为基础,因此适用于在该波段有特征吸收的气体分子。可测量污染物包括乙二醛、臭氧、二氧化硫,二氧化氮、亚硝酸、硫化氢等。

大气污染物暴露会导致人体产生健康问题,轻度引起过敏反应,严重可能导致感染死亡,因此大气污染组分的监测工作变得日益重要。其中,凡能引起中毒的组分统称为毒性组分,包括化学毒性组分和生物毒性组分2大类。而对于二者的检测方法也是种类各异。

大气有毒化学组分主要有金属、氮氧化物、硫氧化物、碳氧化物和多环芳烃等有机污染物^[44]。金属组分常用电感耦合离子质谱仪(ICP-MS),电感耦合发射光谱仪,X射线荧光法(XRF)、质子诱导X射线法(PIXE)、中子活化分析法(NAA)、原子吸收分光光度法进行检测;氮氧化物,硫氧化物常用激光诱导荧光法、光纤和电化学传感法和红外气体分析仪检测;碳氧化物常用不分光红外法和红外气体分析仪进行检测;多环芳烃、挥发性有机物和其他碳氢化合物常用层析法(包括纸层析、柱层析和薄层层析(TLC),该法利用混合物各组分对某一物质的亲和力或者溶解度的差异,使各个组分经过该物质时互相分离)、色谱法(高效液相色谱和气相色谱技术)和光谱法(紫外/可见分光光度法、荧光分析法、质谱法和核磁共振谱分析技术)检测^[45]。

大气有毒生物组分包含细菌、真菌、病毒以及

其他病原体^[46]。其采样方法有自然沉降法^[47]、液体撞击法^[48]、固体撞击法^[49]和过滤法^[46]。检测方法可分为2大类,即培养法和非培养法。培养法是比较传统的技术,适用范围广。培养法分为显微镜法^[50]、激光诱导荧光法(LIF)、基质辅助激光解吸/电离(MALDI)和激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[51]。而培养法的主要缺点是不能提供空气中的微生物总数信息,因此随着荧光染料的发展,定量液体培养基中收集到所有微生物(包括可培养微生物和不可培养微生物)已经成为可能。常见的培养法鉴定微生物技术有荧光显微镜法、聚合酶链式反应技术、流式细胞仪技术、宏基因组学和下一代测序技术、变性梯度凝胶电泳、微流控技术生物标记物和微生物成分分析法。而非培养技术主要是不使用微生物培养,直接通过研究微生物的遗传物质来研究微生物群落。优点是速度快、准确性高,但缺点是成本较高。

另外,为了对细胞毒性、遗传毒性、致突变性、氧化应激和炎症、系统毒理学和胚胎测试进行测试,有必要进行大气污染物的毒性检测。其方法主要有动物吸入方法和体外细胞接触技术。动物吸入法即呼吸系统为吸入空气中的物质和化合物提供了进入血液循环的途径。吸入毒理学家通过将含有特定浓度或剂量的感兴趣化合物的气体呈现给测试对象进行吸入来评估这些吸入化合物的生物效应。这种评测方法叫做动物吸入方法。体外细胞接触技术是通过利用体外组织细胞,观察化合物对细胞生长、繁殖和形态学的影响从而对化合物的细胞毒性进行生物学评价的技术,是近些年来考虑到以气雾剂形式运送的大量化学品和药品以及新开发产品的操作难度,以及严重依赖动物试验方法的不足之处应运而生的,而体外接触技术又可以进一步细分为细胞气-液界面暴露技术、膜技术、静态/动态暴露技术^[52]。

5 结论

大气复合污染极端且复杂,污染物种类繁多,性质各异,有些重要的污染物本身浓度极低,这些

都对检测技术提出了挑战。因此,分子层面的污染物检测技术的开发一直是大气复合污染检测技术发展的重要方向之一。另外,为了更好地研究污染物在大气中的演化过程,要求高空间分辨率以及高时间分辨率的检测。高空间分辨率的检测主要包括遥感技术的应用和网格化布点检测。高时间分辨率主要依靠在线分析仪器的监测。这些都是未来大气污染物监测技术发展的重要方向。最后,大气复合污染检测仪器成本总体较高,维护复杂,因此仪器的低成本化、小型化、简单化也是大气污染物监测技术发展的方向。

参考文献(References)

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change[M]. New Jersey: Wiley, 2016.
- [2] Loris N. EPA formally declares CO₂ a dangerous pollutant [EB/OL]. [2021-09-01]. <https://www.dailysignal.com/2009/12/07/epa-formally-declares-co2-a-dangerous-pollutant/>.
- [3] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. 科学通报, 2013, 58(13): 1178-1187.
- [4] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.
- [5] Fu H, Chen J. Formation, features and controlling strategies of severe haze-fog pollutions in China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 121-138.
- [6] Huang X, Ding A J, Wang Z L, et al. Amplified transboundary transport of haze by aerosol-boundary layer interaction in China[J]. Nature Geoscience, 2020, 13(6): 428-434.
- [7] Wang X F, Zhang Y P, Chen H, et al. Particulate nitrate formation in a highly polluted urban area: A case study by single-particle mass spectrometry in Shanghai[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3061-3066.
- [8] 吴兑. 近十年中国灰霾天气研究综述[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 257-269.
- [9] 王志彬, 胡敏, 吴志军, 等. 大气新粒子生成机制的研究[J]. 化学学报, 2013, 71(4): 519-527.
- [10] Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity[J]. Science, 2018, 361(6399): 278-281.
- [11] Kirkby J, Curtius J, Almeida J, et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation[J]. Nature, 2011, 476(7361): 429-433.
- [12] Kulkarni P, Baron P A, Willeke K. Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications[M]. New Jersey: Wiley, 2011: 41-54.
- [13] Kangasluoma J, Hering S, Picard D, et al. Characterization of three new condensation particle counters for sub-3 nm particle detection during the Helsinki CPC workshop: The ADI versatile water CPC, TSI 3777 nano enhancer and boosted TSI 3010[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2017, 10(6): 2271-2281.
- [14] Rosser S, de la Mora J F. Vienna-type DMA of high resolution and high flow rate[J]. Aerosol Science and Technology, 2005, 39(12): 1191-1200.
- [15] de la Mora J F, Perez-Lorenzo L J, Arranz G, et al. Fast high-resolution nanoDMA measurements with a 25ms response time electrometer[J]. Aerosol Science and Technology, 2017, 51(6): 724-734.
- [16] de la Mora J F, Kozlowski J. Hand-held differential mobility analyzers of high resolution for 1-30 nm particles: Design and fabrication considerations[J]. Journal of Aerosol Science, 2013, 57: 45-53.
- [17] Zhang S H, Akutsu Y, Russell L M, et al. RADIAL differential mobility analyzer[J]. Aerosol Science and Technology, 1995, 23(3): 357-372.
- [18] Vanhanen J, Mikkilä J, Lehtipalo K, et al. Particle size magnifier for nano-CN detection[J]. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(4): 533-542.
- [19] Junninen H, Ehn M, Petäjä T, et al. A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(4): 1039-1053.
- [20] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(14): 5155-5236.
- [21] Jayne J T, Leard D C, Zhang X, et al. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles[J]. Aerosol Science and Technology, 2000, 33(1/2): 49-70.
- [22] Williams B J, Goldstein A H, Kreisberg N M, et al. An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG) [J]. Aerosol Science and Technology,

- 2006, 40(8): 627–638.
- [23] An Z J, Ren H X, Xue M, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry with a solid-state thermal modulator for in-situ speciated measurement of organic aerosols[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625: 461336.
- [24] Gallimore P J, Kalberer M. Characterizing an extractive electrospray ionization (EESI) source for the online mass spectrometry analysis of organic aerosols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7324–7331.
- [25] 姜鸿兴, 李军, 唐娇, 等. 高分辨质谱技术在大气棕色碳研究中的应用[J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1528–1538.
- [26] Wang X F, Sultana C M, Trueblood J, et al. Microbial control of sea spray aerosol composition: A tale of two blooms[J]. *ACS Central Science*, 2015, 1(3): 124–131.
- [27] Fu H B, Wang X, Wu H B, et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO₂ on iron oxides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(16): 6077–6085.
- [28] Bondy A L, Kirpes R M, Merzel R L, et al. Atomic force microscopy-infrared spectroscopy of individual atmospheric aerosol particles: Subdiffraction limit vibrational spectroscopy and morphological analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(17): 8594–8598.
- [29] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. *科学通报*, 2018, 63(12): 1130–1141.
- [30] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(5): 80–86.
- [31] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学, 2009.
- [32] 展先辉, 仝东超, 邵艳珊, 等. 挥发性有机物采样方法的综合评价[J]. *天津理工大学学报*, 2015, 31(4): 61–64.
- [33] Ma C M, Ruan R T. Adsorption of toluene on mesoporous materials from waste solar panel as silica source[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80: 196–201.
- [34] 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.
- [35] Ehn M, Thornton J A, Kleist E, et al. A large source of low-volatility secondary organic aerosol[J]. *Nature*, 2014, 506(7489): 476–479.
- [36] Kirkby J, Duplissy J, Sengupta K, et al. Ion-induced nucleation of pure biogenic aerosols[J]. *Nature*, 2016, 533(7604): 521–526.
- [37] Tröstl J, Chuang W K, Gordon H, et al. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere[J]. *Nature*, 2016, 533(7604): 527–531.
- [38] Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, Mohr C, et al. An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: Application to atmospheric inorganic and organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6309–6317.
- [39] Berndt T, Richters S, Jokinen T, et al. Hydroxyl radical-induced formation of highly oxidized organic compounds [J]. *Nature communications*, 2016, 7(1): 1–8.
- [40] Hansel A, Scholz W, Mentler B, et al. Detection of RO₂ radicals and other products from cyclohexene ozonolysis with NH₄⁺ and acetate chemical ionization mass spectrometry[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 186: 248–255.
- [41] Yao L, Wang M Y, Wang X K, et al. Detection of atmospheric gaseous amines and amides by a high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer with protonated ethanol reagent ions[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(22): 14527–14543.
- [42] 田晓敏, 刘东, 徐继伟, 等. 大气探测激光雷达技术综述[J]. *大气与环境光学学报*, 2018, 13(5): 321–341.
- [43] Verhoelst T, Compernelle S, Pinardi G, et al. Ground-based validation of the Copernicus Sentinel-5P TROPOMI NO₂ measurements with the NDACC ZSL-DOAS, MAX-DOAS and Pandora global networks[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(1): 481–510.
- [44] Manisalidis I, Stavropoulou E, Stavropoulos A, et al. Environmental and health impacts of air pollution: A review [J]. *Frontiers in Public Health*, 2020, 8: 14.
- [45] Lee M L, Novotny M, Bartle K D. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance spectrometric studies of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco and marijuana smoke condensates[J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(2): 405–416.
- [46] Zheng W, Reponen T, Grinshpun S A, et al. Effect of sampling time and air humidity on the bioefficiency of filter samplers for bioaerosol collection[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, 32(5): 661–674.
- [47] Pasquarella C, Pitzurra O, Savino A. The index of microbial air contamination[J]. *Journal of Hospital Infection*, 2000, 46(4): 241–256.
- [48] Sánchez-Monedero M A, Stentiford E I. Generation and

- dispersion of airborne microorganisms from composting facilities[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2003, 81(3): 166–170.
- [49] Henningson E W, Ahlberg M S. Evaluation of microbiological aerosol samplers: A review[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1994, 25(8): 1459–1492.
- [50] Brock T D. How sensitive is the light microscope for observations on microorganisms in natural habitats?[J]. *Microbial Ecology*, 1984, 10(4): 297–300.
- [51] Zare R N. My life with LIF: A personal account of developing laser-induced fluorescence[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2012, 5(1): 1–14.
- [52] Bakand S, Hayes A. Troubleshooting methods for toxicity testing of airborne chemicals *in vitro*[J]. *Journal of Pharmacol Toxicol Methods*, 2010, 61(2): 76–85.

Research progress of new observation techniques for atmospheric composite pollution

WANG Xiaofei*, WANG Lin, CHEN Jianmin

Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China

Abstract Air pollution consists of a large number of pollutants, which usually have complicated sources and aging pathways. There are interactions among these pollutant species, thereby forming so called combined pollution. To study the formation mechanism and control technology for air pollution, it is necessary to measure the concentrations of major pollutants in the air. However, ultrafine aerosol particles, organic aerosols and volatile organic compounds are especially difficult to detect. This paper introduces the new technologies and methods for measuring air pollutants. Specifically, the recently developed methods for measuring ultrafine aerosol particle formation, volatile organic compounds, and particulate organics are discussed in detail. Besides, a short review of other widely used monitoring methods is also included.

Keywords air pollution; combined pollution; monitoring technology; aerosol measurement ●



(责任编辑 祝叶华)