

徐永福, 贾龙. 2018. 实验室模拟研究大气二次有机气溶胶的形成 [J]. 大气科学, 42 (4): 767–785. Xu Yongfu, Jia Long. 2018. Laboratory simulation studies of the formation of secondary organic aerosols in the atmosphere [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 42 (4): 767–785, doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1805.17251.

实验室模拟研究大气二次有机气溶胶的形成

徐永福^{1,2} 贾龙^{1,2}

1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2 中国科学院大学地球科学学院大气化学与环境学教研室, 北京 100049

摘 要 二次有机气溶胶 (SOA) 是大气中重要的气溶胶组分, 主要由挥发性有机物 (VOCs) 经化学转化形成, 对天气、气候、大气环境和人体健康有重要影响, 但至今其确切的化学成分和形成机制还十分不清楚。研究 SOA 的方法主要采用实验室单个物种或多物种的化学过程的模拟研究, 野外实际大气的 SOA 化学成分、源汇和多尺度分析的观测研究, 以及大气中 SOA 形成的数值模拟的回报和预报研究。实验室研究是对 SOA 形成过程中获取基础数据和推究 SOA 生成机制的最主要手段。在过去的几十年中, 特别是近五年, SOA 的研究取得了较大的进展, 其中包括 SOA 前体物、SOA 形成机制及影响因子的进一步理解。本文就这些方面展开了概要性的综述, 重点强调了我国研究人员所做的研究工作。在采用实验室烟雾箱系统模拟研究 SOA 方面, 首先简述了烟雾系统的发展以及表征, 讨论了跟烟雾箱体相关的壁效应问题, 重点综述了萜烯类、芳香烃类、小分子类等化学物种转化形成 SOA 的研究进展。在采用流动管和其他反应器类模拟研究 SOA 方面, 重点讨论了挥发性有机物在颗粒物表面或在液相中所形成的 SOA 的主要化学成分及其可能的作用。

关键词 二次有机气溶胶 烟雾箱系统 生成机制 非均相反应 挥发性有机物

文章编号 1006-9895(2018)04-0767-19 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1805.17251

Laboratory Simulation Studies of the Formation of Secondary Organic Aerosols in the Atmosphere

XU Yongfu^{1,2} and JIA Long^{1,2}

1 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2 Department of Atmospheric Chemistry and Environmental Sciences, College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract SOA (secondary organic aerosol) is an important component of aerosols, which forms from the chemical conversion of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere and imposes great influence on weather, climate, atmospheric environment, and human health. However, so far the exact chemical composition and formation mechanism of SOA are still not clear. The approaches for the study of SOA include laboratory simulation of chemical conversion processes of individual species or multiple species, observational study of the chemical composition, sources and sinks, multiple scale analysis of SOA from the real atmosphere and hindcast and prediction studies of the formation of SOA in the atmosphere by numerical simulations. Laboratory studies are a main tool for obtaining basic parameters of the SOA

收稿日期 2017-10-15 ; 网络预出版日期 2018-05-29

作者简介 徐永福, 男, 1962 年出生, 研究员, 主要从事大气化学、大气环境和全球环境变化方面的研究。E-mail: xyf@mail.iap.ac.cn

资助项目 国家自然科学基金资助项目 41375129, 国家重点基础研究发展计划项目 2017YFC0210005

Funded by National Natural Science Foundation of China (Grant 41375129), National Basic Research Program of China (Grant 2017YFC0210005)

formation and examining the formation mechanism for SOA. Over the last several decades, particularly in the recent five years, great progress has been made in the research of formation of SOA, including further understanding of SOA precursors, formation mechanisms for SOA and its influencing factors. This paper briefly reviews the progress on these aspects with a focus on the research conducted by Chinese researchers. In the study of SOA with indoor chamber system in the laboratory, the development and characteristics of the chamber system are summarized. The wall effects related to the chamber reactor are discussed. The research progress on the formation of SOA from the conversion of different kinds of organic species, such as terpenes, aromatics, and light-weight molecules are emphatically reviewed. In the study of SOA by flow reactors and other reactors, the main chemical composition and the role of SOA formed from VOCs on the surface of particles and in the liquid phase are particularly described.

Keywords Secondary organic aerosol, Smog chamber system, Formation mechanism, Heterogeneous reaction, Volatile organic compounds

1 引言

大气中存在的颗粒物来源广泛, 化学组成复杂多样, 一般认为大气颗粒物的化学组分主要包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐、矿尘、黑炭以及有机碳等。由于大气颗粒物污染, 特别是细粒子, 不仅影响大气空气质量和大气能见度, 而且会对全球气候和人体健康带来严重影响 (Jacobson et al., 2000; Pope III and Dockery, 2006; Bai, 2014), 因而大气颗粒物研究一直是大气科学研究领域受到广泛关注的课题。

大气颗粒物的粒径、化学成分和浓度存在着很大的时空变化。一般认为城市地区由于人为活动会带来较高的颗粒物浓度。在 2013 年 1 月的高污染事件中我国主要大城市 (北京、上海、广州) $PM_{2.5}$ 中有机碳占了 33%~48%, 而主要无机盐占了 34%~41% (Huang et al., 2014)。有研究还表明, 北京大气 $PM_{2.5}$ 中的有机成分所占比例还与污染事件的过程有关, 从空气清洁时的 74%~77% 减少到重污染时的 35%~42% (Guo et al., 2014)。据估计全球大气中大约有 20%~50% 的气溶胶为有机气溶胶 (Kalberer et al., 2004), 其中二次有机气溶胶 (SOA) 占总有机气溶胶的 70%~80% (Hallquist et al., 2009; Spracklen et al., 2011)。相对于有机碳来说, 目前对无机颗粒物 (硫酸盐、硝酸盐、铵盐等) 的来源和形成机制已比较清楚。大气中有机物按其来源常将分为一次和二次有机颗粒物 (也称气溶胶), 一次有机气溶胶 (POA) 是直接排放到大气中的有机物, 而 SOA 主要由气体污染物 (主要是挥发性有机物, 简称 VOCs) 经化学转化形成。跟 POA 相比, SOA 含有更多的极性官能团, 从而具有更强的极性、吸湿性、可溶性等特性, 因而其对

天气气候有更大的影响 (Suda et al., 2014)。

尽管对 SOA 已进行了很多研究, 但目前对 SOA 的化学成分及其形成机制仍知之甚少, 这是因为 SOA 的前体物 VOCs 太复杂, 有研究认为目前观测到的 VOCs 物种已达到了 $10^4 \sim 10^5$ 个, 该数只是实际存在的一小部分, 而且这些物种很大部分有可能成为 SOA 的前体物 (Goldstein and Galbally, 2007)。为了阐明大气 SOA 的组成、来源以及形成过程, 一般结合多种研究方法, 包括外场观测、实验室研究和模式研究, 它们互为补充。外场研究是对实际大气的最直接了解, 但要深入分析 SOA 在大气中的演变情况往往离不开实验室得到的各种参数及较为详细的反应机制, 也离不开模式所预报的各种气象条件及污染物随时间演变的态势。实验室研究主要是对大气化学反应机制进行模拟研究, 它排除了复杂的气象和地形等因素的影响, 单纯模拟大气中的化学过程, 这样的模拟过程是可以人为的加以控制、改变和重复, 尽管该方法所得结果仍与实际大气有较大的差异, 但该方法对于获得基础数据具有较大的优越性。过去几十年, 特别是近十年, 大量的化学反应过程得到了较深入的研究, 一些新的机制得到了不断的认识, 取得了很多新进展。我国众多研究工作者从不同的角度对烟雾箱系统的发展及其应用、大气中发生的非均相反应过程等做过很好的评述。

武山等 (2007) 简要地综述了过去 30 多年来国内外烟雾箱系统的发展情况, 重点介绍了国外一些有代表性的烟雾箱系统, 包括箱体、检测设备等, 同时还提到了这些烟雾箱系统的初步应用。王宗爽等 (2016) 在界定和分类了烟雾箱后, 重点介绍了国外烟雾箱系统, 并就它们的应用做了简短的评述。叶兴南和陈健民 (2009) 概述了大气二次细

颗粒物的形成机制和吸湿性增长因子的研究进展, 包括大气主要氧化剂(OH、NO₃、O₃)引发的 VOCs 转化机制, 以及在海盐和矿尘表面的非均相(或多相)形成二次细颗粒的反应机制。谢绍东和田晓雪(2010)也概述了 VOCs 和半挥发性有机物 SVOCs 转化形成 SOA 的反应机制。Shen et al. (2013) 综述了 VOCs 的非均相反应研究的进展, 特别是有关羰基化合物、有机酸、醇等, 并就这些物种在变化的实验条件下的非均相反应过程, 以及对大气中痕量气体收支、SOA 形成、气溶胶的理化特性的影响等展开了分析。祁骞等(2014)重点介绍了大气 SOA 在水相形成的实验室研究工作, 包括暗反应条件下的非自由基反应和光照条件下的自由基反应等。在上述工作的基础上, 本文重点总结近 5 年来我国科学家在实验室模拟研究大气中二次有机气溶胶的形成过程的工作, 特别是利用烟雾箱所做的研究工作。

2 烟雾箱系统及其表征

2.1 烟雾箱系统的发展

烟雾箱系统是用于研究大气中发生的化学过程的模拟装置, 一般由箱体(反应器)、空气净化系统、配气系统、光源系统、控制系统、采样系统和检测系统组成, 如图 1 所示。箱体常采用惰性材料(如 FEP 膜、玻璃等)制成, 箱体的形状与体积大小各异, 有几升到几百立方米的。国外的烟雾箱研究始于 20 世纪 70 年代, 至今有很多研究小组拥有烟雾箱系统, 我国的烟雾箱系统建立始于 20 世纪 80 年代。1982 年, 在北京大学唐孝炎课题组搭建了国内第一个烟雾箱(唐孝炎等, 1982), 20 世纪 90 年代中国环境科学研究院也建立过多个烟雾箱(王文兴等, 1995, 1997)。进入 21 世纪国内多个科研单位相继建立了多个烟雾箱系统, 例如, 中国科学院生态环境研究中心、清华大学、中国科学院安徽光学精密机械研究所、复旦大学、中国科学院大气物理研究所等, 并开展了一系列反应动力学和光化学烟雾研究, 目前有更多的科研单位的课题组拥有自己的烟雾箱系统。中国科学院生态环境研究中心于 21 世纪初采用 100 L 聚四氟乙烯袋建立了烟雾箱系统, 用相对速率法研究了氯原子和 OH 与一系列低碳醇的反应速率常数(吴海等, 2001a, 2001b)。聂劲松等(2002a, 2002b)采用 4 mm 厚的石英玻璃建立了一个约 23 L 的烟雾箱系统, 成功地用于研究了苯和甲苯在大气中的演化过程和

演化产物。清华大学郝吉明课题组于 2005 年建立了一个温度可控的 2 m³ 烟雾箱系统, 箱体由厚 50 μm 的透明 FEP 薄膜围在铝框上制成, 该烟雾箱系统已用于很多研究工作(武山等, 2007)。

中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室徐永福课题组自 2004 年起先后搭建过多套烟雾箱系统, 箱体体积也从早期不到 100 L 增加到了目前的几立方米。使用这些烟雾箱系统先后研究了乙烯、丙烯、丁烯等烯烃、乙炔以及含硫物种(二乙基硫、二甲基硫)与臭氧反应的反应动力学(Xu et al., 2006; 贾龙等, 2006; 杜林等, 2006; Du et al. 2007a, 2007b; Shi et al., 2011), 所得研究结果已发表在国内外杂志上, 丰富了国际化学反应动力学的数据库。还进一步开展了 VOCs 与 NO_x 在光照条件下生成 O₃ 和 SOA 的研究工作, 并取得了一定的研究成果(杜林等, 2007; Jia et al., 2009; 贾龙和徐永福, 2010; 胡高硕等, 2011; Hu et al., 2011; Jia et al., 2012; 贾龙和徐永福, 2014; Jia and Xu, 2014, 2016, 2018)。

目前国内科研单位在使用的烟雾箱箱体大多是几立方米的, 如, 中国科学院安徽光学精密机械研究所张为俊课题组所建的室内烟雾箱箱体体积为 0.8 m³(Hu et al., 2014); 中国科学技术大学盛六四课题组的室内烟雾箱为 1.5 m³(Pan et al., 2012); 南通大学戴兵课题组所建立的烟雾箱为 2.1 m³(杨宗苓等, 2016); 北京大学尚静课题组搭建了体积 3.3 m³ 的烟雾箱系统(刘佳和尚静, 2015); 复旦大学陈建民课题组建有体积 4.8 m³ 的罐状室内烟雾箱系统(Zhang et al., 2011b); 南京信息工程大学马嫣课题组建有 5 m³ 的室内烟雾箱系统(Yao et al., 2014); 中国科学院化学研究所葛茂发课题组建有最大体积 5 m³ 的双体室内烟雾箱系统(Wang et al., 2015)。目前国内比较大的并已投入使用的烟雾箱系统是由中国科学院广州地球化学研究所王新民课题组所建, 该系统的箱体为 30 m³(Wang et al., 2014)。这些烟雾箱系统已广泛地用于大气化学过程的研究中, 并取得了较好的成果。

2.2 烟雾箱系统的表征

烟雾箱由多个分系统组成, 在用于实际反应体系前, 需要对这些分系统做详细的研究, 特别是光源系统和烟雾箱箱体。由于不同烟雾箱箱体(反应器)的结构、材料和大小不同, 不同光源的透光率不同会使反应器内的有效光强不同, 关键活性物种

在器壁上的损失会不同,此外,可能会有来自反应器壁的一些重要自由基源。因此,每个烟雾箱均需要进行多种表征实验,以确定依赖于反应器的一些辅助反应,如反应器内的有效光强、关键活性物种的壁损失速率常数、颗粒物壁损失速率常数以及来自反应器壁的 OH 自由基源等。

国内外有很多研究者对烟雾箱进行过表征实验研究。Carter et al. (2005) 对建立的体积 90 m^3 的室内烟雾箱进行了较详细的表征和测试实验。我国科研人员也对他们所建的烟雾箱进行过各种表征实验(聂劲松等, 2002a; 任凯锋等, 2005; Wu et al., 2007; 赵喆等, 2008; 刘宪云等, 2009), 主要研究了各活性物种的反应器壁损失, 反应器的重复性实验, 以及 HONO 生成速率等。不过, 这些工作并没有开展湿度对烟雾箱特性的影响的研究。

贾龙等(2011)对自制箱体为 145 L (厚度 0.05 mm Teflon 膜制成) 的烟雾箱系统进行了比较详细的表征实验。实验结果表明, O_3 和 NO_2 在新反应袋(使用小于 25 次)中壁损失受湿度影响很小, 而在旧反应袋(使用超过 25 次)中影响较大, 旧反应袋中臭氧壁损失高湿时比低湿时大了将近 4 倍。通过 $\text{CO}-\text{NO}_x$ 光氧化实验确定了低湿 ($\text{RH} = 5\%$) 和高湿 ($\text{RH} = 75\% \sim 77\%$) 时, 在反应器壁上生成亚硝酸的表观速率常数 ($k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}}$) 分别为 $4.2 \times 10^{-5} \sim 5.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.3 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 这些值与 Svensson et al. (1987) 和 Meagher et al. (1990) 所得结果十分一致。在基本的表征基础上, 还给出了乙烯- NO_x 以及苯- NO_x 光氧化实验的基本结果, NO_x 、 O_3 等实验结果与采用一个近显式的总体化学机理 MCM (Master Chemical Mechanism) 的模式模拟结果比较一致, 反映了烟雾箱系统在研究 VOCs 光化学产生 O_3 和 SOA 等二次污染物时的可靠性。然而, 该研究并没有给出相对湿度 (RH) 与这些物种壁损失常数之间的关系。Hu et al. (2011) 对该烟雾箱进行了进一步的表征, 得到臭氧的壁损失随 RH 的增加线性地增大; NO_2 的壁损失似乎随 RH 增加而减小, 但没有明确的统计学上意义; HONO 表观生成速率常数 ($k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}}$) 随 RH 增加而减小, 与 RH 呈良好的负线性关系, 即 $k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}} (10^{-3} \text{ min}^{-1}) = -0.0255\text{RH} + 2.64$ 。由于颗粒物的壁损失是一个很重要的参数, 直接影响到 VOCs 生成 SOA 的产率的计算, 因而课题组对该参数进行了多种研究 (Jia and Xu, 2014)。如, 在 RH 为 $6\% \sim 95\%$

范围内对氯化钠颗粒物的壁损失进行了广泛测定, 所得的一级速率常数有较大的波动性, 跟 RH 没有明确的统计学上关系, 多次测定结果的平均值为 $4.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Jia and Xu, 2016)。

Hu et al. (2014) 表征了其课题组搭建的体积为 0.8 m^3 箱体的烟雾箱系统, 结果得到该反应器内有效光强为 0.21 min^{-1} 。此外, 他们还测量了不同粒径颗粒物的壁损失, 得到 100 nm 颗粒物的壁损失常数约 $6.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。在表征的基础上, 他们采用 α -蒎烯- O_3 暗反应体系测试了该系统在模拟研究 SOA 生成方面的能力。Wang et al. (2014) 对他们近年来新建的 FEP 膜制成的 30 m^3 箱体的烟雾箱系统进行了比较详细的表征实验。该系统温度可控制在 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间, 背景气可纯化至非甲烷烃 $< 0.5 \text{ ppb}$ ($\times 10^{-9}$), NO_x ($/\text{O}_3$ / 碳基化合物) $< 1 \text{ ppb}$ ($\times 10^{-9}$), 颗粒物 $< 1 \text{ cm}^{-3}$, NO_2 的光解速率可控在 0 和 0.49 min^{-1} 之间。在 25°C 干条件下分别测得 NO 、 NO_2 和 O_3 的壁损失一级常数为 $1.41 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 、 $1.39 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 和 $1.31 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 颗粒物数浓度壁损失常数为 0.17 h^{-1} 。使用该烟雾箱系统他们还评估和模拟了 $\text{C}_3\text{H}_6-\text{NO}_x$ -air 光照实验, 取得了较合理的结果。还继续进行了 α -蒎烯臭氧氧化形成 SOA 的研究, 所得结果跟文献结果相近, 反映该烟雾箱系统的可靠性。VOCs 的壁损失是一个非常重要的过程, 一般也用一级反应常数来表征, 尽管很多 VOCs 的壁损失比较小, 如苯和乙苯 (Jia and Xu, 2014), 但由于不同的 VOCs 有不同的性质, 而一个初始 VOC 物种在反应过程中会产生很多种新的 VOCs 物种, 因此在实际工作一般会选择一些重要的物种逐一确定。刘佳和尚静 (2015) 对他们建立的箱体为 3.3 m^3 体积的室内烟雾箱系统进行了表征实验, 并测得甲醛的壁损失速率常数为 0.01 min^{-1} 。

近年来中国科学院化学研究所对于新建的双反应器烟雾箱系统进行了系统的表征研究 (Wang et al., 2015)。该烟雾箱由一个绝热的外箱及其内置两个体积为 5 m^3 的 FEP 薄膜反应器组成, 箱内的温度可以精确控制在 -10°C 到 40°C 之间。在 25°C 和 $\text{RH} < 10\%$ 条件下, 测得的 NO 、 NO_2 和 O_3 的壁损失一级常数, 以及硫酸铵颗粒壁损失常数均在文献报道值之内。在对丙烯气相氧化机理的研究中, 发现相对于传统的黑光灯光源, 采用多重光源所得结果可以与模型更好的匹配。对丙烯和间二甲苯光氧化实验结果的分析表明, 所建烟雾箱系统可用于模拟

可产生臭氧或 SOA 的气相氧化过程, 间二甲苯在不同 NO_x 条件下光氧化得到的 SOA 产率与前人的研究结果比较符合。

3 二次有机气溶胶的形成

3.1 芳香烃

在城市或工业地区, 人为源排放的芳香烃是局地 SOA 的主要前体物。Haagen-Smit (1952) 最早认识到含有苯环的挥发性有机物在大气中转化时, 会在分子中引入极性官能团而使得饱和蒸气压降低, 进而生成颗粒物。自此以后, 芳香烃光氧化研究便成为大气污染研究的重要课题。伴随我国工业化进程以及城市化的发展, 灰霾成为影响大气环境质量的重要问题, 因此芳香烃光氧化生成 SOA 的研究重新得到国内科研工作者的重视。

大气中的芳香烃种类繁多, 有较高排放量并有较高浓度的芳香烃主要是单环芳烃, 如在我国北京市大气中苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯可占总芳香烃的 60%~75%, 其中春天苯、甲苯和乙苯的含量在 5.5~66.5 μg m⁻³ (陆思华等, 2003), 他们在大气中的光化学过程会对大气中的臭氧和 SOA 水平产生很大的影响, 因而这些芳香烃物种在大气中的转化受到了广泛的关注 (Hao et al., 2005; 贾龙和徐永福, 2014)。单环芳烃中, 苯是于 2005 年才认识到可以生成 SOA 的前体物 (Martín-Reviejo and Wirtz, 2005)。大气中芳香烃主要通过 OH 自由基氧化, 生成一些含多官能团的半挥发性或难挥发性有机物, 进而通过气-粒分配形成 SOA, 图 2 为苯氧化降解生成 SOA 的主要反应通道。在过去的 20 多年里, 甲苯光化学生成 SOA 的反应机制及产物的化学组成得到了大量的研究 (聂劲松等, 2002b; Hao et al., 2005)。在 OH 自由基引发甲苯氧化的研究中, Hao et al. (2005) 得到, SOA 的生成量随光照强度增加而增加, 在 NO 初始浓度 < 30 ppm (×10⁻⁶) 时 SOA 随 NO 初始浓度的增加而减少。在比较 (NH₄)₂SO₄、CaCl₂、Na₂SiO₃ 和 NaNO₃ 四种不同种子颗粒物对 OH 自由基引发的甲苯氧化生成 SOA 影响的研究中 (Huang et al., 2013), 在室温 (25°C) 和 RH 为 15% 条件下实验结果表明, 这四种种子均在反应开始时可促进 SOA 生长, 但随着时间的延长四种种子开始抑制 SOA 的进一步增长。这四种种子中, NaNO₃ 和 Na₂SiO₃ 对甲苯形成 SOA 的作用相当, 其他种子的促进能

力以 CaCl₂ > (NH₄)₂SO₄ > NaNO₃ (Na₂SiO₃) 顺序减少。他们还指出, 尽管 Na₂SiO₃ 或 NaNO₃ 的存在对 SOA 形成的生长速率并没有显著的影响, 但分别增加了有机酸和含氮有机物的产率, 而 CaCl₂ 和 (NH₄)₂SO₄ 不但明显增加 SOA 生长速率, 还导致了高分子量物种的生成。他们认为, 非均相的酸催化作用是 CaCl₂ 和 (NH₄)₂SO₄ 种子有更大种子效应的原因。

在室温 (30°C) 和 RH 为 50% 的条件下, Chu et al. (2016) 得到不管是否有 Al₂O₃ 存在, SO₂ 和 NH₃ 气体对甲苯-NO_x 光氧化生成 SOA 都能起到促进作用, 硫酸盐、硝酸盐、铵盐和有机颗粒都线性地随 SO₂ 浓度增加而增加, 并注意到了 SO₂ 和 NH₃ 对甲苯生成 SOA 有协同作用。采用纯化空气和实际环境空气作为烟雾箱背景空气, Deng et al. (2017) 研究了甲苯-NO₂-SO₂ 光氧化体系生成 SOA 以及 SO₂ 转化情况。实验结果表明, 在实际环境背景空气中形成的 SOA 的浓度和产率分别是纯化背景空气中的 9.0~34.0 倍和 5.6~12.9 倍, 而 SO₂ 转化速率则是 2.0~7.5 倍。他们认为这是由于颗粒物酸性的增加导致了实际环境背景空气中更高的 SOA 产率。此外, 他们还认为 (NH₄)₂SO₄ 种子的作用并不大。这些研究结果同时反映了颗粒物种子与相应气体的作用并不等同, 可能跟实际反应体系会有更大的关系。

在研究高浓度无机盐种子 (CaSO₄、Ca(NO₃)₂ 和 (NH₄)₂SO₄) 对于间二甲苯-NO_x 反应体系生成 SOA 产率的影响时, 实验结果表明, 固态 CaSO₄ 和液态 Ca(NO₃)₂ 种子对 SOA 并没有影响, 仅干燥硫酸铵种子可增加 SOA 的产率 (吕子峰等, 2008; Lu et al., 2009)。有研究 (Liu et al., 2015) 发现在室温和 RH 为 50% 条件下氧化铝颗粒会促进间二甲苯光氧化生成 SOA, 但 SOA 产率随氧化铝浓度增加反而下降, 他们认为作为种子的氧化铝在该反应体系中主要扮演了凝结核作用, 高浓度的种子反而导致间二甲苯光氧化产物 SVOCs 在颗粒物表面的分散, 进而减少了气溶胶的尺度, 从而导致 SOA 的产率减小。

以上研究说明无机盐种子的类型和反应条件会对芳香烃生成 SOA 产生不同的影响。(NH₄)₂SO₄ 是大气中非常重要的无机成分, 对甲苯和间二甲苯生成 SOA 都有促进作用。尽管国内外该类研究已有不少, 但至今确切化学作用机制和 SOA 的化学成分还不十分清楚, 需要进一步深入研究。

除了种子和各种无机气体的作用外, 一般认为水会对芳香烃生成 SOA 产生明显的影响。本文作

者的课题组通过烟雾箱实验研究了苯、甲苯、乙苯和苯乙烯在 NO_x 存在下光氧化形成的 SOA, 特别研究了相对湿度 (RH) 对 SOA 化学组成和产率的影响, 以及蒸发过程中 SOA 组分的变化等。在苯乙

烯体系中, 由于水蒸气和 Criegee 双自由基之间的反应, 高相对湿度条件可以显著减少 SOA 数浓度。SOA 主要由过氧苯甲酸硝酸酯、带羟基酯和苯甲酸组成。高 RH 时气相产物中甲酸量显著提高, 同时

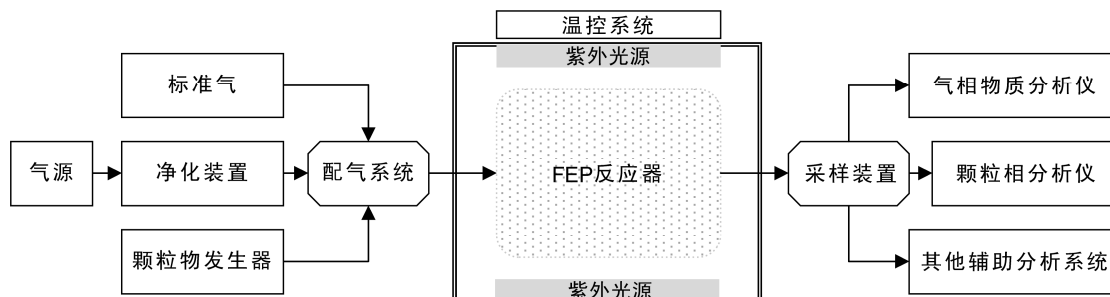


图 1 常见室内烟雾箱系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of conventional indoor smog chamber

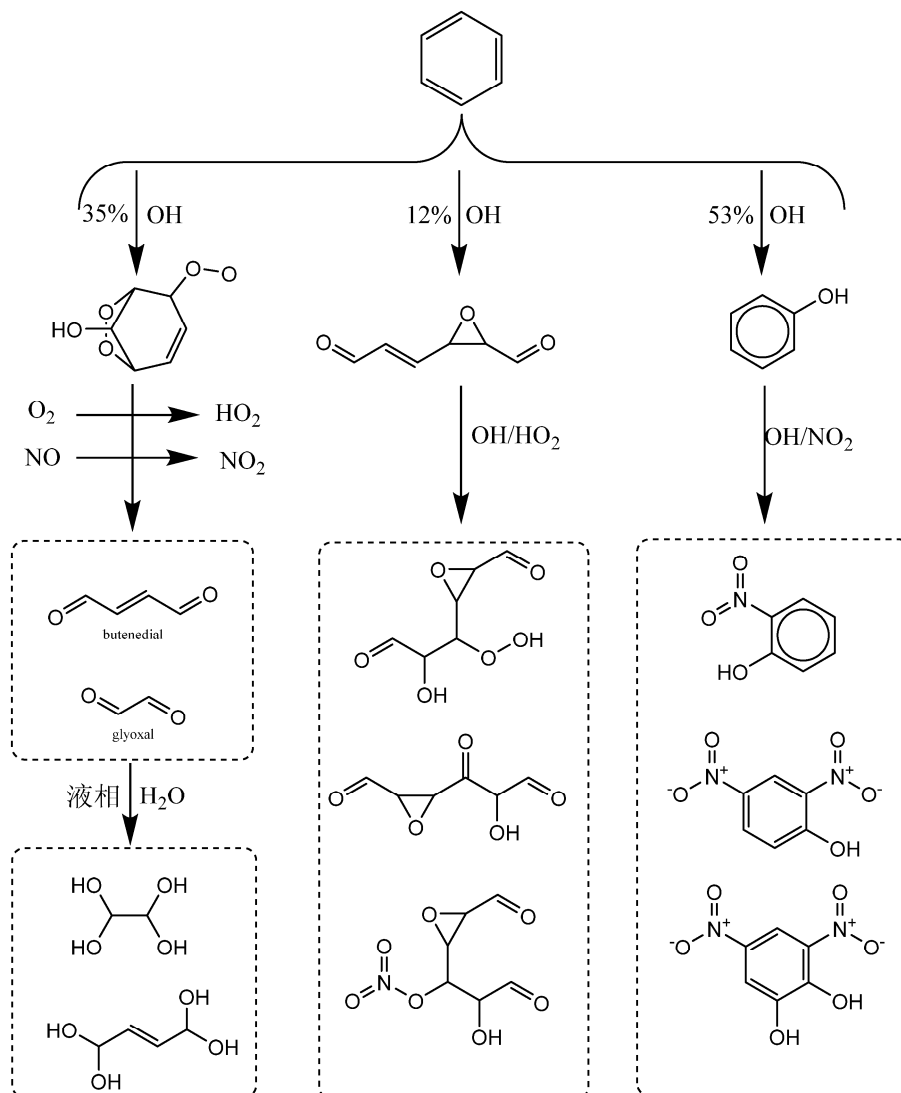


图 2 苯光氧化生成 SOA 的主要反应通道 (Jenkin et al., 1997, 2003; Jia and Xu, 2014; Huang et al., 2014)

Fig. 2 Major reaction channels for the SOA (secondary organic aerosol) formation from photochemical oxidation of benzene (Jenkin et al., 1997, 2003; Jia and Xu, 2014; Huang et al., 2014)

SOA 中新增了苯甲酸，酯中的羰基吸收峰却比低 RH 时降低，从而证实了水与 Criegee 自由基反应生成苯甲酸的路径（贾龙和徐永福，2010）。在苯和乙苯体系中，当 RH 增高时，会增强乙二醛以及乙基乙二醛等水溶性物质的液相化学反应，从而导致 SOA 中含羟基和羰基等含氧类有机物显著增加（SOA 产率增加）。蒸发时，苯与乙苯 SOA 中挥发掉的物质具有相似的结构，表明含乙基的物质是难以蒸发的，残留的乙二醛和乙基乙二醛等物质的水合物通过聚合等反应形成含羰基等基团的稳定物质。总之，提高湿度可以不可逆地提高苯和乙苯的 SOA 产率（Jia and Xu, 2014）；并进一步以苯和甲苯光氧化体系为对象，研究颗粒水对于 SOA 生成的影响规律，发现一方面颗粒水通过与 N_2O_5 反应减少苯和甲苯光氧化生成的臭氧，另一方面通过液相反应促进 SOA 生成（Wang et al., 2016b; Jia and Xu, 2018）。上述研究说明水汽会通过改变颗粒相反应环境而影响 SOA 的生成，其在 SOA 形成中起着不可忽视的作用。

大气中的 SOA 一旦形成，它就可能经历进一步的物理和化学过程，从而改变该气溶胶的化学组成，导致其理化特性的变化，因而影响其毒性、吸湿性、光学特性和它的云凝结核活性。这种新形成的 SOA 的进一步转化过程常称为 SOA 老化，那么可认为 SOA 的形成过程其实就可能伴随着 SOA 的老化过程，只是在不同的条件下可能老化的程度不同而已。为了推究老化的进程和结果，国内外开展了很多室内外观测实验和数值模拟工作。烟雾箱是研究老化过程的一个很好研究设备，已有大量的研究结果报道。

Huang et al. (2014, 2015) 在烟雾箱中模拟研究了苯和 1, 3, 5-三甲苯由 OH 自由基氧化生成 SOA 的老化过程，在保持 OH 浓度大于 5×10^5 molecule cm^{-3} 条件下整个氧化过程进行了 24 h。使用激光电离气溶胶飞行时间质谱测量了老化过程中 SOA 化学组分的变化。结果表明，两种苯系物 SOA 老化反应主要是通过苯环打开后产物的内部双键的氧化、酚类化合物的氧化以及羰基产物的酸催化非均相反应进行，并以形成芳香有机酸、含氮有机物、氧代羧酸、低聚物等稳定物质为主要特征。他们还进一步研究了硫酸铵种子颗粒物在苯 SOA 和乙苯 SOA 的老化中的作用（Huang et al., 2016a, 2016b）。研究结果表明，在高浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($100 \mu\text{g m}^{-3}$)

条件下，苯 SOA 的老化产物以铵离子参与反应所形成各种新产物为特征，而在乙苯 SOA 老化的产物中还发现了含氮的咪唑类物质及更高分子量产物，说明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 促进了这些物种的生成。由于咪唑类物质和更高分子量产物可以有效地吸收紫外—可见光，因此硫酸铵种子参与 SOA 老化会影响 SOA 的光学特性。在研究 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaNO_3 和 CaCl_2 在 1, 3, 5-三甲苯 SOA 老化中的作用时（Huang et al., 2017），三种种子都能导致新的老化产物形成， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 种子的作用主要来自铵离子与甲基乙二醛的反应， NaNO_3 种子的作用来自 OH 跟 NO_2 的反应，而 CaCl_2 种子的作用是因为其强烈的吸湿性，形成更多氢离子促进酸催化非均相反应。这些研究进一步表明，老化过程确实能改变 SOA 的化学组成，从而改变其理化特性。

大气中的气溶胶通过吸收和散射太阳辐射直接影响光在大气中的转播，从而对气候变化产生重要的影响。气溶胶的折射率是大气气溶胶粒子的重要物理参数，其实部主要与光散射有关，而其虚部主要与光吸收有关，是大气气溶胶吸收特性的一个重要参数。由于在实际大气中气溶胶粒子化学成分不同，因而其折射率有较大差异。为了获得不同 SOA 的折射率，Li et al. (2014) 在 532 nm 波长处测量了在低浓度和高浓度 NO_x 条件下由苯、甲苯、乙苯和间二甲苯光氧化生成的 SOA 的折射率 (RI)。结果表明，SOA 对 532 nm 波长的光没有吸收作用，即可认为虚部为零，得到的 SOA 折射指数的实部在 1.38~1.59 之间，RI 跟 NO_x 浓度有关。来自苯和甲苯的 SOA 的 RI 随 NO_x 浓度增加而增加，而由乙苯和间二甲苯得到的 SOA，它们的 RI 值随 NO_x 增加反而减少。这反映了这些物种在不同浓度 NO_x 条件下形成的 SOA 的化学成分有一定差异。Li et al. (2017a) 进一步对比研究了间二甲苯在有种子存在下在干、湿化和潮湿条件下生成的 SOA 的折射指数，仍采用 532 nm 波长进行实验测量。由于在高湿度条件下 (RH=80%) 乙二醛等中间产物在液相会发生聚合等反应，得到无种子潮湿下生成的 SOA 具有最高的光散射效率，跟干燥且无种子条件相比 RI 增加了 8%。该工作进一步反映了 SOA 的化学成分的重要性。

3.2 萜烯

萜烯是分子式为异戊二烯的整数倍的烯烃类化合物，其通式可以写成 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ ，萜烯是植物体

以甲戊二羟酸为原料合成的, 因此, 广泛存在于自然界中。据估计, 在全球尺度上, 植物源排放的异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯等萜类有机物占了 VOCs 排放量的近 88% (Kesselmeier and Staudt, 1999; Lindfors and Laurila, 2000), 它们大多是 SOA 的前体物, 对全球 SOA 有最大的贡献 ((Hallquist et al., 2009)。国外对于植物源 SOA 的研究最早始于 Went (1960), 他认为森林上空的蓝色烟雾源于植物排放的挥发性有机物氧化降解形成的 SOA。此后由于 SOA 在局地空气污染和全球气候变化中的重要作用, 而受到广泛重视和研究。近年来国内科学家也在萜烯 VOCs 降解过程中生成 SOA 方面做了许多重要研究。

异戊二烯是萜烯类物质最基本单元, 自 Claeys et al. (2004) 提出异戊二烯在大气中能形成 SOA 以来, 已有大量文献报道了其形成 SOA 的各种反应途径、SOA 产率和化学组成, 图 3 表示了目前被认可的由 OH 引发并由其生成 SOA 的两种反应通道。耿春梅等 (2011) 在烟雾箱中模拟研究了异戊二烯被 OH 自由基氧化形成 SOA 的过程。结果得到该过程形成的主要气相产物有: 甲基丙烯醛 (MACR)、甲基乙烯基酮 (MVK)、乙醛、甲醛、甲醇、甲酸、乙醇、乙醇醛、甲基乙二醛、丙酮、丙醛等, SOA 产率在 5.6%~11.7% 之间, 粒径在 22~165 nm 之间。Pan et al. (2012) 通过真空光电离质谱技术研究了 OH 自由基引发的异戊二烯光氧化生成的 SOA 产物, 得到的气相产物除了有乙二醛外, 其他产物都包括在耿春梅等 (2011) 鉴定的结果中了, 反应在 70 分钟后 SOA 的体积浓度达到最大值。Fang et al. (2012) 采用同样的真空光电离质谱技术继续研究了 OH 自由基与异戊二烯的光氧化反应, 并主要通过调节电离能级的检测方法得到了新的结果, 并认为颗粒相存在一些分子量较小的挥发性和半挥发性产物 (如甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮、甲基丙烯醛等)。Jia and Xu (2018) 在研究了不同湿度条件下异戊二烯- NO_2 反应体系生成的 SOA 后得到, 与 OH 反应通道生成的 SOA 相比, 由臭氧反应通道生成的 SOA 更加富含羰基; 在没有额外 OH 自由基时, 该反应体系中的 SOA 产率和化学组成主要由异戊二烯与臭氧的反应控制, 稳态 Criegee 双自由基间的聚合反应是异戊二烯- NO_2 光氧化反应体系 SOA 的重要来源; 由于 Criegee 自由基与水汽存在竞争反应, 因而高湿度会抑制异戊二烯- NO_2 反应体系的 SOA

产量。同时还得到, 与高湿相比, 低湿条件下生成的 SOA 在可见光波长范围具有更强的吸收。

Chen et al. (2017) 在烟雾箱中对柠檬烯- O_3 -NO 在无光照条件下生成 SOA 进行了研究, 得到当 O_3/NO 比例接近 1 时 SOA 产量最高, 同时结合微量震荡天平和静电迁移率粒径分析仪测量了不同条件下 SOA 的密度在 1.21~1.48 g cm⁻³ 之间, 其中当 O_3/NO 比值最低时 SOA 的密度最大。使用真空光电离质谱技术在线监测 α -蒎烯, β -蒎烯, Δ^3 -蒎烯和柠檬烯通过 OH 反应通道以及臭氧反应通道生成 SOA 的研究中 (Fang et al., 2017), 通过与早期离线过滤样品分析法和其他在线测量方法以及单萜烯氧化机制的比较, 同时观测到了 SOA 中很多重要的化学成分, 包括蒎酸、蒎酮酸、3-卡隆酸、萜醛等; 还首次观测到了柠檬烯 SOA 中的一些化学成分, 并做了初步鉴定, 包括 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 和 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, 以及 Δ^3 -蒎烯 SOA 中的氧代卡隆酸。同时还指出 OH 自由基加成引发的氧化生成 SOA 比臭氧化得到的氧化产物具有更大分子量。SOA 形成产物的在线分析可作为单萜烯氧化生成 SOA 的直接证据, 同时也为分类大气中单萜烯的氧化过程和前体物提供了有益的参考。

有研究已注意到了种子颗粒物对 α -蒎烯- NO_x 光氧化体系以及 α -蒎烯- O_3 暗反应生成的 SOA 的产率的可能影响 (Zhao et al., 2008a, 2008b)。在 α -蒎烯- O_3 暗反应过程中, 尽管干燥硫酸铵种子对 SOA 形成过程及粒子尺度分布有影响, 但对其产率没有显著影响 (Zhao et al., 2008a); 不过, α -蒎烯- NO_x 光氧化体系中, 他们得到在 RH=40% 条件下硫酸铵种子对 SOA 产率有重要的影响。在使用含铁硫酸盐和氧化铝作种子研究 α -蒎烯- NO_x 光氧化生成 SOA 的过程中 (Chu et al., 2012; Liu et al., 2013), 结果表明, 在约 30°C 和 RH=50% 条件下硫酸亚铁抑制了 SOA 形成, 而硫酸铁没有显示明显的作用 (Chu et al., 2012)。他们认为含亚铁的种子对 SOA 的负效应可能源于亚铁跟某些含羰基、羟基及羧基的有机物发生反应生成冷凝性更低的有机物。氧化铝种子也会抑制了 SOA 形成, 主要是因为 SVOCs 的生成量的减少 (Liu et al., 2013), 在低浓度的氧化铝种子时, SVOCs 会在种子表面冷凝导致气溶胶尺度增长, 当种子浓度超过 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ 时, 由于 SVOCs 被种子表面耗散, 结果气溶胶尺度减少。在这些工作的基础上, Chu et al. (2014) 还研究了在

不同硫酸盐或不同氧化条件下 α -蒎烯- NO_x 光氧化生成的 SOA 的吸湿性。结果得到, 在 $\text{RH}=85\%$ 时 SOA 包裹的硫酸铵粒子的吸湿增长因子 (GF) 为 1.05~1.13, SOA 包裹的硫酸亚铁和硫酸锌的 GF 分别为 1.00 和 1.02, 它们的吸湿性类似于或小于无种子的 SOA 的吸湿性。

与烷烃和芳香烃不同, 萜烯物质含有不饱和 C=C 双键, 因此与臭氧反应也是其重要的反应通道。一些研究证实烯烃与臭氧反应生成的稳定中间体 (即稳定 Criegee 双自由基, SCIs) 在 SOA 生成中有重要作用。在 α -柏木烯与臭氧反应生成 SOA 中, Criegee 双自由基的双分子反应扮演了很重要的作用 (Yao et al., 2014), 初步认定了 14 个气相物种和 17 个颗粒相物种, 在颗粒相中主要是具有多基团的有机酸, 在不同的反应条件下得到气溶胶的产率在 0.24~0.46 之间。该研究工作中, 由于加入多种自由基清除剂, 在帮助理解过程的同时, 也给区分 SOA 的贡献带来了一定的困难。 SO_2 气体的引入明显地增加了新粒子的形成, 这可能跟硫酸的形成有很大关系。Yuan et al. (2017) 进一步研究了 α -蒎烯、 α -柏木烯、柠檬烯和 α -葎草烯四种萜烯与臭氧反应生成的气溶胶的云凝结核 (CCN) 活性, 同样采用了多种 OH 自由基和 SCIs 的清除剂。结果表明, 来自单萜烯的气溶胶的 CCN 活性对 OH 清除剂的选择比较敏感, 而来自倍半萜烯的气溶胶的 CCN 活性则受到 SCI 清除剂的影响比较大。他们声称该工作强调了 Criegee 自由基在萜烯臭氧化生成的气溶胶在 CCN 活性中的重要作用, 同时也指出了在大气环境条件下要考虑大气中存在的 SO_2 、 H_2O 、CO 等相关物种的作用。

老化过程对萜烯形成的 SOA 同样有很重要的作用。Li et al. (2017b) 研究了异戊二烯- NO_x - SO_2 光氧化体系对烟炱 (Soot) 老化的影响。根据不同实验条件所得结果, 他们推测在烟炱老化过程中 SO_2 和异戊二烯之间存在协同作用, 使得形成更多的二次颗粒, 硫酸开始冷凝在新鲜的烟炱上, 随后在有硫酸先包裹的烟炱上异戊二烯氧化产物加速形成。高 RH 可能对烟炱的老化和新粒子的形成都有贡献。该工作反映了多种物种之间的相互作用的复杂性。

目前国际上关于萜烯类物质 SOA 的光学性质已经做了不少的研究, 如, Lambe et al. (2013) 发现 α -蒎烯的 SOA 折射率随着氧化程度的加深而增

大。Nakayama et al. (2015) 发现在有 SO_2 和 NO_x 存在下, 异戊二烯氧化生成的 SOA 具有极强的吸光特性。我国近几年在这方面的相关研究工作还不多。Peng et al. (2018) 研究了 OH、 NO_3 和 O_3 三种氧化剂与柠檬烯反应生成 SOA 的光学性质, 结果认为, 与 OH 和 O_3 反应通道相比, 来自 NO_3 氧化通道的 SOA 具有更强的折射率。从三种通道的 SOA 化学成分分析得到, 柠檬烯 SOA 的折射率主要受含氮有机物和大分子量有机物控制, 说明来自不同氧化通道的 SOA 具有不同的光学性质。

3.3 小分子有机物

小分子类的化学物种是以分子量来说的, 并非按有机化学中的一般归类来分的。早期认为像这样碳原子只有 2~3 个的 VOCs 是不能生成 SOA 的。Kroll et al. (2005) 在烟雾箱中系统地研究了无光照时一系列含醛基小分子物种在不同种子气溶胶表面吸附生成 SOA 的情况, 发现只有乙二醛可以快速吸附到种子气溶胶上, 对 SOA 增长有很大贡献, 还发现酸性种子对于乙二醛形成 SOA 作用不是很明显, 推测可能有其他机制存在。Volkamer et al. (2009) 发现乙炔光氧化产物可在种子气溶胶表面生成 SOA, 其主要贡献来自乙二醛在种子表面的非均相光化学反应。同时他们指出随着种子中液态水含量的增加 SOA 产率也随之而增加。Sakamoto et al. (2013) 发现在低湿 ($\text{RH}<1\%$) 且无人为添加种子颗粒物条件下, 乙烯在无光照情况下跟臭氧的反应 (即臭氧化) 生成的中间体 (Criegee intermediate) 通过低聚反应也可以生成数量不多的 SOA, 在反应物乙烯和臭氧初始浓度分别为 2.9 ppm 和 4.5 ppm 时反应生成的 SOA 只有大约 $1 \mu\text{g m}^{-3}$ 。尽管这些工作并没有就小分子 SOA 的形成机制及化学成分进行深入的研究, 但这些工作说明了并非通常人们所认为的大于 6 个碳的 VOCs 才能生成 SOA, 一些分子量较小的 VOCs 在一定条件下不但可以生成 SOA, 而且会对大气中的 SOA 有一定贡献。

近年来, 本文作者的课题组就小分子形成 SOA 的问题做了较为深入的研究工作。在乙烯的光氧化研究中, 实验结果表明在有 NaCl 种子颗粒物存在且 NaCl 为液滴时, 乙烯通过光氧化非均相反应可以生成 SOA, 而 SOA 产率随种子含水量的增加而随之增加, 其主要过程是乙烯光氧化生成了乙醇醛, 而乙醇醛是 SOA 形成的重要前体物 (如图 4), 同时强调了液相反应的重要性 (Jia and Xu, 2016)。

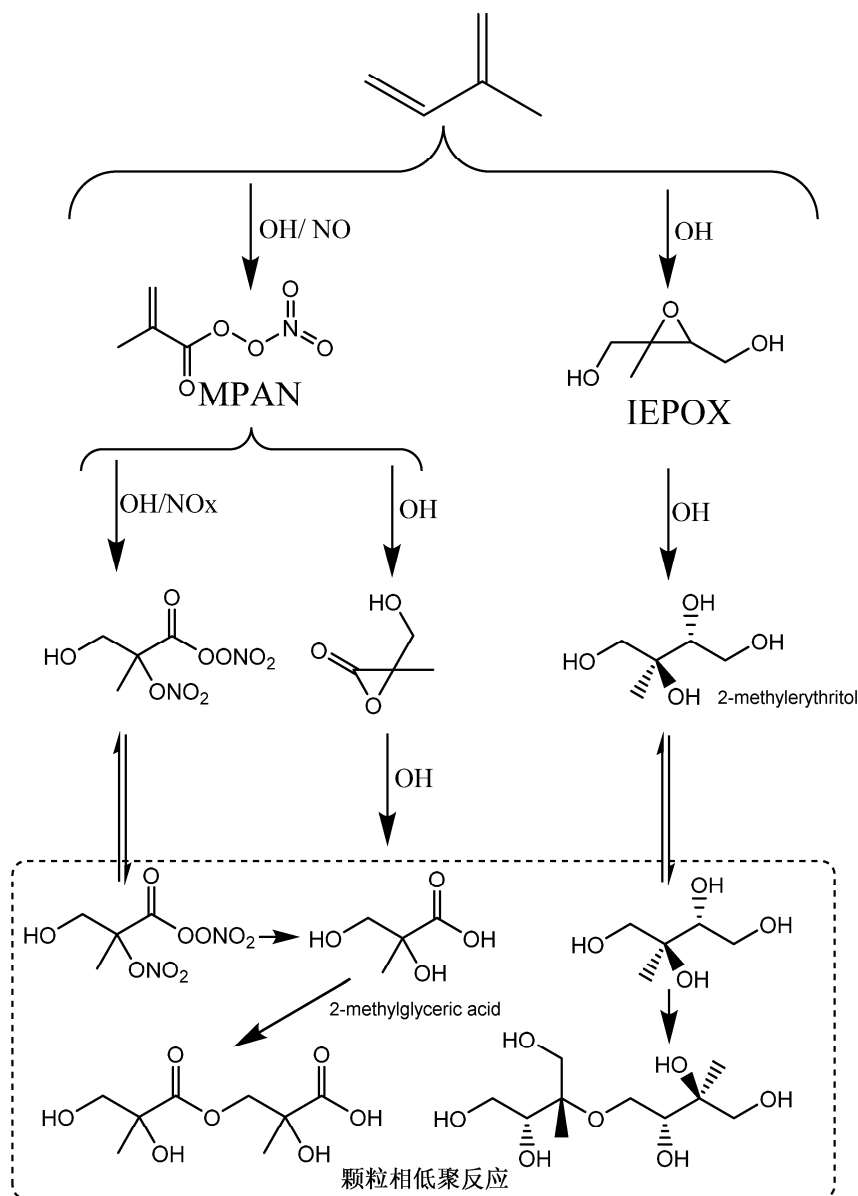


图3 异戊二烯由OH氧化生成SOA的两种反应通道 (Surratt et al., 2010; Zhang et al., 2011a; Lin et al., 2013)

Fig. 3 Two reaction channels for the SOA formation from the OH induced oxidation of isoprene (Surratt et al., 2010; Zhang et al., 2011a; Lin et al., 2013)

在无光照条件下的乙烯臭氧化反应研究中, 实验结果表明种子颗粒物 (NaCl) 的形态变化对 SOA 的形成起到至关重要的作用。当 NaCl 种子颗粒物以固态形式存在时, SOA 很难在颗粒物表面生成, 当 NaCl 以液滴状态存在时, 乙烯臭氧化反应通过非均相液相反应可以明显的生成较大量的 SOA, 而且随着反应体系中相对湿度 (即液态水含量) 的增加, SOA 的生成量也随之增加。同时, 进一步明确指出乙烯臭氧化反应中 SOA 的形成过程主要是通过液相反应生成的, 随着相对湿度的增加, 更多的中间产物会溶于颗粒态水中, 从而导致生成更多的

SOA (Ge et al., 2017a)。

在乙炔光氧化实验中, 同样表明相对湿度是 SOA 形成的重要控制因素。在 NaCl 种子存在的条件下, 当相对湿度为 29% 时乙炔 SOA 开始生成, 随着相对湿度的增加, SOA 的产率也是增加的。乙炔 SOA 主要通过液相反应形成, 其氧化生成的乙二醛首先经历水合反应形成水合乙二醛 ((HO)₂CHCH(OH)₂), 然后再经过氧化反应形成烷氧自由基。通过自由基-自由基反应可以形成二聚体化合物, 或者再经过进一步反应可以生成三聚体化合物甚至更高碳数的有机物, 从而形成稳定的 SOA。因此, 液相反应

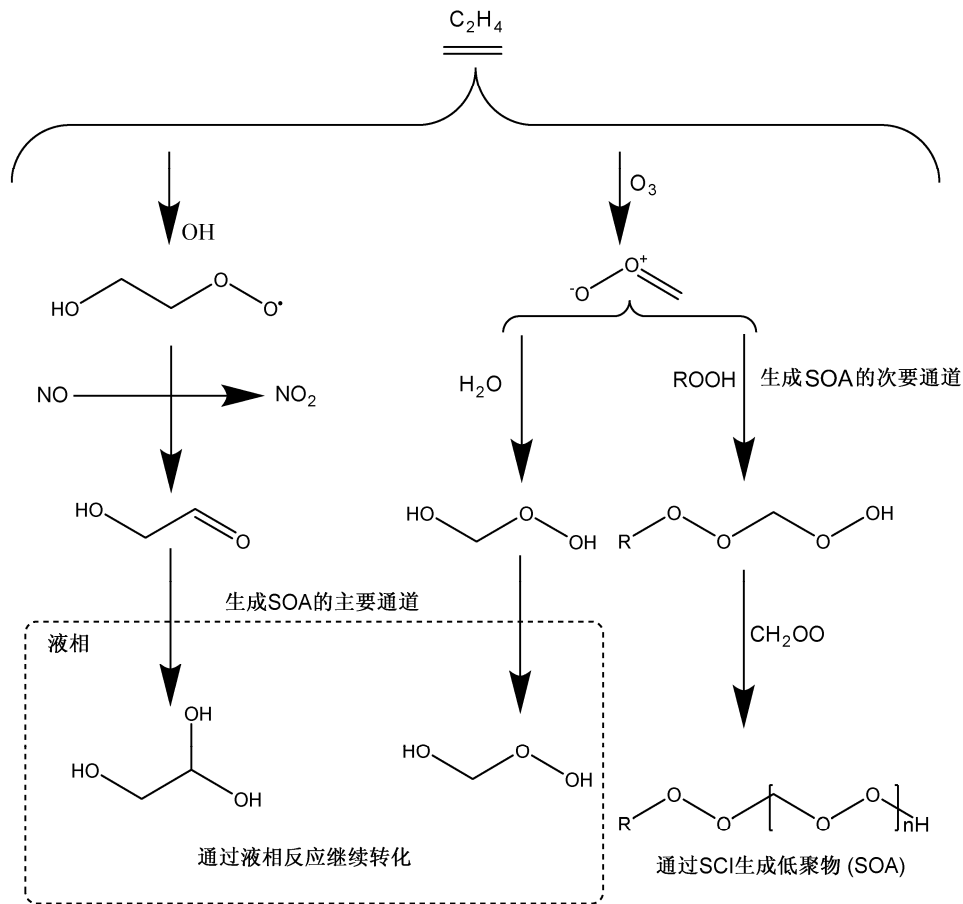


图4 乙烯氧化生成 SOA 的关键反应通道 (Sakamoto et al., 2013; Jia and Xu, 2016; Ge et al., 2017a)

Fig. 4 Key reaction channels for the SOA formation from the oxidation of ethylene (Sakamoto et al., 2013; Jia and Xu, 2016; Ge et al., 2017a)

过程对于小分子有机物形成 SOA 是非常重要的途径 (Ge et al., 2016)。

丙烯光氧化实验结果证明, 在没有人添加种子颗粒物的实验中, 在不同反应湿度条件下, 都只有非常少量的 SOA 生成。在人为添加 NaCl 种子颗粒物后, 实验结果表明 SOA 质量浓度与液态水含量 (LWC) 存在很好的线性关系 $SOA = 0.164LWC + 1.14$ ($R^2 = 0.97$)。在不同初始浓度 C_3H_6/NO_x 比值条件下, SOA 的生成量随着比值的降低呈指数增长变化。当 C_3H_6/NO_x 初始比值从 46.5 降低到 6.3 时, SOA 的质量浓度从 $12.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 增长到 $47.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 。当丙烯氧化反应在 NO_x 控制区时 ($C_3H_6/NO_x > 11$), 随着比值的降低, SOA 的质量浓度随着比值的增加缓慢的增长, 从 $12.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 增长到 $18.6 \mu\text{g m}^{-3}$; 然而, 当反应在丙烯控制区时 ($C_3H_6/NO_x < 11$), 随着比值的降低, SOA 质量浓度快速的增长, 从 $28.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 增长到 $47.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 。高分辨率质谱结果还表明, SOA 的化学成分中包含了多种含氯的有机成

分, 包括氢过氧化物 [如 $\text{HOCH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{OOH}$]、酯类物质 [如 $\text{CH}_2\text{ClC}(\text{O})\text{OCHClCHO}$] 和有机硝酸盐类物质 [如 $\text{HO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{OCCl}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{OCHClCH}_2\text{ONO}_2$]。这说明种子颗粒物参与了 SOA 的形成过程, 初步认为气相中的中间产物溶于液态水中, 通过氯代反应、酯化反应或者氧化反应等过程最终生成稳定的有机化合物 (Ge et al., 2007b)。

丙酮是最小分子的酮, 在烟雾箱中探究了不同种子颗粒物 [NaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3] 对丙酮光氧化反应生成 SOA 的影响 (Ge et al., 2017c)。NaCl 种子颗粒物以固态形式存在时, 丙酮光氧化反应不能生成 SOA; 只有当 NaCl 以液滴形态存在时, 丙酮 SOA 才会通过液相反应形成。在以 NaCl 为种子颗粒物的实验中, 丙酮 SOA 中的化学组成包括氢过氧化物、含氮有机物以及含氯有机物。这说明 NaCl 种子颗粒物不仅为丙酮 SOA 形成提供液态水, 同时对 SOA 化学成分存在重要影响。在以硫酸铵为种子颗粒物时, SOA 中除了硫酸酯类物质存在外,

还包含氢过氧化物、酯类物质以及含氮有机物等有机成分。以 NaNO_3 为种子时对丙酮 SOA 进行鉴定, SOA 的化学组成主要包括含氮有机物、氢过氧化物以及酯类物质等, 并没有检测到含氯和含硫的有机物的存在, 间接说明了氯化钠和硫酸铵确实在反应过程中参与到了 SOA 形成过程中。三种种子结果表明, 影响丙酮 SOA 形成的控制因素是液态水而不是种子类型, 但是不同类型种子颗粒物对 SOA 化学成分存在重要影响。同样丙酮 SOA 是通过液相反应生成的, 主要包括酯化反应、自由基自由基 (R+R) 反应以及其他氧化反应等途径。

3.4 其他物种

除了上面讨论的芳香烃、萜烯和小分子有机物外, 还有一些烷烃和烯烃也能生成 SOA, 如, 长链烷烃、大分子量烯烃, 这些物质已在实验室确认为 SOA 的前体物。为了推断氧化机制和气溶胶形成特征, 环己烯常用于单萜烯的代用品, 因为它含有单萜烯和倍半萜烯的基本结构单元, 因此也得到了广泛的研究。最近, 在环己烯- NO_x 光氧化形成 SOA 的研究中 (Liu et al., 2017), 已得知 SO_2 对该反应体系生成的 SOA 产率有很大影响。随着 SO_2 浓度增加, SOA 产率首先降低随后增加。SOA 产率在初始 SO_2 浓度为 30~40 ppb 时最小, 这可能跟 SO_2 引发的酸催化作用的 SOA 促进作用和 OH 浓度减少的抑制作用有关, 这个竞争作用导致了 SOA 产率随 SO_2 浓度变化而变化。另外, 研究者还指出了在有 SO_2 时, SOA 中存在有机硫酸酯。这说明 SO_2 经反应转移到了 SOA 中, 反映了无机小分子与有机物之间的相互作用。

在研究三种长链烷烃 (十二烷、十五烷和十七烷) 在有种子条件下光氧化生成 SOA 中 (Li et al., 2017c), 得到十二烷在低 NO_x 条件下, 反应前 2 个小时粒子生长很快, 粒径稳定在 140 nm, 而在高 NO_x 条件下, 反应前 1 个小时粒子生长快, 粒径稳定在 160 nm, 都有比较高的产率。他们进一步测量了该三种链烷烃生成的气溶胶的光折射率, 测得在 532 nm 波长下折射率为 1.33~1.57。由于在 532 nm 处, 该颗粒没有吸收, 因此该折射率反映的是粒子的散射性质。在低 NO_x 时无种子存在导致 RI 值降低, 但在高 NO_x 时无种子所得颗粒物的 RI 值低于有种子条件所得值, 这说明了 RI 值跟颗粒物的化学成分有关, 反映了颗粒物前体物和氧化条件的影响。

目前, 烟雾箱中 SOA 形成的研究大多是基于单个有机物种的, 这对于认识单个物种的化学行为非常重要, 但对于认识实际大气环境, 就可能存在着很大的差异, 即便将这些众多的物种进行综合考虑, 还会有很大不确定性, 因实际大气环境是有机气体、无机气体和颗粒物混合在一起的气溶胶体系, 况且物种之间就存在不同的相互作用。为了更接近实际大气环境, 有研究就以实际环境空气作为反应体系的背景气体 (Deng et al., 2017)。此外, 为了研究机动车对大气环境的影响, 有人就采用烟雾箱做了这方面的研究工作。

Liu et al. (2015a) 在烟雾箱中采用来自 2 个空转的轻型汽油机动车的尾气来研究其形成 SOA 的能力, 从机动车排气管来的尾气被稀释 13~30 倍, 另外还人为加入 NO 以调节 VOC/NO_x 的比值在 2~10 之间, 烟雾箱中的反应在 25°C 和 $\text{RH}=50\%$ 条件下进行了 5 个小时。结果得到形成的 SOA 是 POA 的 12~259 倍, SOA 有效产率为 0.028~0.17, 化学成分类似于环境中半挥发低氧化态有机气溶胶 (SV-OOA)。在该工作基础上, 他们研究了 NH_3 对汽油机动车尾气 (GVE) 生成的颗粒物的影响 (Liu et al., 2015b)。当将 NH_3 从 GVE 中去除后, 颗粒物的形成受到了大大的抑制, 在 GVE 经过 3 个小时的光化学氧化后再人为加入 NH_3 , 颗粒物的数浓度和质量浓度爆炸性地跃起到很高水平。因此, 他们认为如果老化了 GVE 被输送到含高浓度 NH_3 区域 (如乡村) 有可能导致高颗粒物浓度的形成。此外, 通过对比引入 NH_3 前后 SOA 的 O:C 比和 H:C 比得知 NH_3 对于机动车尾气生成的 SOA 的平均碳氧化态没有显著影响 (Liu et al., 2015b)。他们进一步研究了 SO_2 对于机动车尾气生成 SOA 的影响 (Liu et al., 2016)。在高浓度 SO_2 (152 ppb) 存在下形成了大量的硫酸盐, 该硫酸盐的形成并非是因 OH 自由基氧化 SO_2 形成的, 而尾气中烯烃与臭氧反应生成的 Criegee 双自由基与 SO_2 反应是生成硫酸的主要过程, 生成的硫酸进而通过酸催化促进尾气氧化生成更多的 SOA。他们认为 SO_2 对于机动车尾气的二次粒子形成有互相促进作用。

最近, Peng et al. (2017) 也采用烟雾箱研究了汽油机动车尾气生成 SOA 的情况。结果表明, 尾气中芳香烃的含量对 SOA 生成有很大影响, 当汽油中芳香烃含量从 29% 升高到 37% 后, 从 GVE 来的 SOA 生产会放大 3~6 倍。进一步分析表明, 汽

油中的其他成分(如 7~11 碳的烷烃和烯烃)对 SOA 贡献不大,起主要作用的是芳香烃。因此,他们呼吁更加严格的控制汽油中的芳香烃的含量,以便减少城市地区大气中颗粒物的形成。

4 其他反应器

除了烟雾箱用于大气中有机物和氮氧化物的气相光化学反应的模拟研究,以及近年来大气非均相反应研究外,实验室还有多种研究方法(或反应器)用于大气中的液相反应和非均相反应(如,气-固、气-液),其中包括化学上比较常用的液相反应器,再配以各种检测设备,以及用于反应性气体跟颗粒物接触,测定反应气体的损耗或反应产物的生成量随时间的变化,以获得反应动力学参数(如摄取系数)或者测定反应后的产物推导反应机理的各种方法。

目前研究气体物质在颗粒物表面非均相反应动力学和机理的常用方法有努森池、原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)、红外傅立叶变换光谱、透射傅里叶变换红外光谱(T-FTIR)、流动管等。有很多研究涉及无机气体分子(如 NO_2 、 SO_2 、 HNO_3) 在矿物颗粒(金属氧化物)表面的非均相反应(Underwood et al., 2000; Goodman et al., 2001; 张泽锋等, 2011)。韩力慧等(2014)采用 DRIFTS 与离子色谱技术,研究了 NO_2 在 MgO 颗粒表面的非均相反应。结果表明,无光照时, NO_2 在 MgO 颗粒表面生成的主要产物为硝酸盐和亚硝酸盐;在 NO_2 - MgO - O_3 和 NO_2 - MgO - $h\nu$ 两种反应体系中主要产物均为硝酸盐,生成的硝酸根峰面积分别是无光照条件下的 1.54 倍和 3.04 倍,影响 NO_2 与 MgO 颗粒反应的敏感因素为紫外光照和臭氧,其次为相对湿度和温度。在 25°C 、RH 为 5% 时,无光照条件和紫外光照条件下反应初始摄取系数分别为 9.01×10^{-4} 和 5.65×10^{-3} 。已有研究使用 DRIFTS 原位反应器和离子色谱技术研究了有机物在颗粒物表面的非均相转化,甲醛可在 α - Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒物表面生成甲酸盐、二氧亚甲基以及少量多聚甲醛,甲酸盐是由中间产物二氧亚甲基进一步氧化生成。研究结果还表明,升高温度和增加紫外光照可加速甲醛的非均相转化(徐冰焯等, 2006, 2010; Xu et al., 2011)

有研究采用自行开发的常压流动管反应器与 T-FTIR 原位分析相结合的技术,再结合多种检测手

段,对乙二醛在 SiO_2 和 α - Al_2O_3 两种沙尘组分颗粒表面非均相反应过程进行了分析(申晓莉等, 2012),结果表明,在无光照和无氧化剂参与条件下,乙二醛在以上两种沙尘组分颗粒表面吸附后均生成了低聚物,在 α - Al_2O_3 上还能生成有机酸;水汽能促进颗粒对乙二醛摄取,并有利于低聚物生成,但会抑制有机酸生成。在多种相对湿度没有光照也没有氧化剂情况下,Shen et al. (2016) 进一步研究了乙二醛在清洁的 SiO_2 、 α - Al_2O_3 和 CaCO_3 颗粒物上,以及在被 SO_2 老化了的 α - Al_2O_3 颗粒物上和被 HNO_3 老化了的 CaCO_3 颗粒物上的非均相形成 SOA 过程,结果得到 SOA 的主要化学成分为低聚物、有机硫酸酯和有机酸。该研究还指出,颗粒上的水有利于乙二醛的吸收,并促进低聚物和有机硫酸酯的形成,但抑制有机酸的生成。过氧化氢气体 H_2O_2 的存在会极大地促进异丁烯醛在多种矿物颗粒(如,高岭石 α - Al_2O_3 、 α - Fe_2O_3 和 TiO_2) 上的吸收和氧化,氧化产物为低分子量的有机酸,产量因 H_2O_2 的存在而增大 2~6 倍,此外还形成了过氧化物。实验还确认了表面氧化反应为涉及到 OH 自由基的反应,而 OH 自由基来自 H_2O_2 的分解(Zhao et al., 2014)。Wang et al. (2016) 在流动管中结合化学电离质谱研究了臭氧与颗粒态油酸间的非均相反应。结果表明,除了众所周知的第一代 C9 产物外,还存在很多最大 670 u 的高分子量的物种,这些物种以比较一致的碳氧化状态为特征。这些高分子量的化合物源于颗粒相稳态 Criegee 双自由基的进一步反应,该新机制有助于理解大气中复杂的非均相反应。

除了气体在颗粒物表面发生非均相转化外,大气中的气体物种可溶解在云水、雾水和气溶胶水中,并可能在水溶液中发生化学转化。Wang et al. (2012) 在一个石英反应器中研究了 515 ml 溶液中在无光照情况下溶解臭氧与溶解溶液的异戊二烯的反应,在 pH 值为 3~7 温度为 $4\sim 25^\circ\text{C}$ 时,他们检测到了 3 类重要的反应产物,包括羰基化合物、过氧化物和有机酸,羰基化合物和过氧化物有较高的摩尔产率,而且这些物种的摩尔产率几乎跟溶液的 pH 值与温度无关。他们认为,这些高摩尔产率的羰基化合物和过氧化物的形成是跟较大容量的冷凝水有关,反映大气中液相反应的潜在作用。Ma et al. (2017) 在一个 4.3 ml 的石英小池中,采用激光闪光光解光谱与 GC-MS 相结合的技术研

究了亚硝酸 (HONO) 与三氯生 (TCS) 的液相反应。三氯生是近几年认识到一个污染物, 尽管其本身毒性并不大, 但其转化产物有可能会产生较高的毒性。该物种在大气环境可能会经过多种途径转化, 他们研究了该物种的液相氧化途径, 并提出该反应的机制为: 由 HONO 光解产生的 OH 自由基加入到 TCS 分子结构的苯环上形成中间产物, 该中间产物迅速被硝化形成含氮的有机化合物。进一步分析还认为, TCS 被 OH 液相氧化是高液态水时的主要通道, 低液态水时 TCS 的光解是其主要通道。该研究不仅对于三氯生在液相中的归宿进行了探讨, 还提出了 HONO 液相化学的重要性, 从而进一步反映了大气中液相反应的重要性。Lai et al. (2015) 在流动管中测量了不同湿度条件下固态蒽醌酸与 OH 自由基的非均相反应速率常数, 发现高湿度对反应有轻微的抑制作用。

5 结语

大气中 SOA 是由其前体物 VOCs 经过在大气中的化学转化形成的颗粒态有机物, 对天气、气候、大气环境以及人体健康都有重要影响, 但目前对其化学组成及其形成过程还认识很不足, 因而围绕 SOA 的研究是目前大气化学、大气环境和天气气候研究中的一个重要研究领域。本文就过去几十年来实验室研究 SOA 形成过程的工作, 特别是近 5 年我国科研工作者所做的研究工作做了概要性的综述, 重点以烟雾箱系统的研究成果进行较系统的分析总结。在概要论述了我国科研单位在发展烟雾箱系统和其表征研究后, 重点就萜烯物、苯系物、小分子等 VOCs 形成 SOA 的模拟研究进行了总结分析, 明确了我国在这些研究方向中所取得的科研成果。可以预料, 在未来的研究中, 我国学者不仅在学术上会对国际社会做出贡献, 也会对我国大气环境质量的改善作出贡献。笔者以为, 我们在以下的某些研究方面取得了进展, 可望在今后会有更大的进展。

SOA 的前体物不断扩大, 10 多年前认识到异戊二烯是 SOA 前体物, 随后苯也被认为是 SOA 的前体物, 到目前已明确一些小分子 VOCs 在特定的条件下也是 SOA 的前体物, 在不久的将来对 SOA 前体物的认知方面会取得更大的进展。

SOA 形成机制的认识取得了很大的进展, 在对早期均相反应转化形成低挥发性有机物、产物的气

粒转化、成核, 以及非均相反应的认识进一步完善的基础上, 还进一步认识到了 Criegee 自由基参与的氧化过程、低聚化过程、缩合过程, 以及液相中的多种化学过程的重要性。

尽管我们已经认识到了种子颗粒物在 SOA 形成中的重要作用, 他们不仅是作为持有液态水的介质, 而且在特定的条件下会参与到 SOA 的形成过程中, 并作为 SOA 的化学成分存在 SOA 中, 但至今对种子如何参与到 SOA 形成过程的具体细节还不十分了解。

在非均相反应中介质的酸度及离子强度对 SOA 形成的作用早就认识到, 但至今仍有较大的争议, 特别是颗粒表面酸催化问题, 因其实际测量的困难该类研究仍有待于今后进一步的深入。

无机气体 (SO₂、NO₂、NH₃ 等) 在 VOCs 形成 SOA 中的作用近几年得到了更进一步的认识, 已认识到它们与有机物之间在非均相反应中的相互作用, 但确切的机制还有待于进一步推究。

大气环境是一个复杂的多相体系, 要准确预报未来空气质量, 准确的化学机制是基础, 为了更实际地模拟大气环境中化学物种的演变过程, 实验室的模拟体系也需要不断完善。使用实际环境空气作反应体系的背景气和以汽车尾气为研究对象, 这样的研究已取得了很多有益的启示, 也为实验室模拟研究大气中 SOA 的形成过程提供了十分有意义的参考。

参考文献 (References)

- 白春礼. 2014. 中国科学院大气灰霾研究进展及展望 [J]. 中国科学院院刊, 29 (3): 275-281. Bai C L. 2014. Progress and prospect on atmospheric haze research in Chinese Academy of Sciences [J]. Bull. Chinese Acad. Sci., 29 (3): 275-281, doi:10.3969/j.issn.1000-3045.2014.03.001.
- Carter W P L, Cocker III D R, Fitz D R, et al. 2005. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation [J]. Atmos. Environ., 39 (40): 7768-7788, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.08.040.
- Chen F, Zhou H, Gao J X, et al. 2017. A chamber study of secondary organic aerosol (SOA) formed by ozonolysis of d-limonene in the presence of NO [J]. Aerosol Air Quality Res., 17 (1): 59-68, doi:10.4209/aaqr.2016.01.0029.
- Chu B W, Hao J M, Takekawa H, et al. 2012. The remarkable effect of FeSO₄ seed aerosols on secondary organic aerosol formation from photooxidation of α -pinene/NO_x and toluene/NO_x [J]. Atmos. Environ., 55: 26-34, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.006.
- Chu B W, Wang K, Takekawa H, et al. 2014. Hygroscopicity of particles

- generated from photooxidation of α -pinene under different oxidation conditions in the presence of sulfate seed aerosols [J]. *J. Environ. Sci.*, 26 (1): 129–139, doi:10.1016/S1001-0742(13)60402-7.
- Chu B W, Zhang X, Liu Y C, et al. 2016. Synergetic formation of secondary inorganic and organic aerosol: Effect of SO_2 and NH_3 on particle formation and growth [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 16 (22): 14219–14230, doi:10.5194/acp-16-14219-2016.
- Claeys M, Graham B, Vas G, et al. 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 303 (5661): 1173–1176, doi:10.1126/science.1092805.
- Deng W, Liu T Y, Zhang Y L, et al. 2017. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of toluene with NO_x and SO_2 : Chamber simulation with purified air versus urban ambient air as matrix [J]. *Atmos. Environ.*, 150: 67–76, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.11.047.
- 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 2006. 大气条件下 O_3 与乙炔反应速率常数的测定 [J]. *化学学报*, 64 (21): 2133–2137. Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2006. Determination of rate constants for ozone reactions with acetylene under atmospheric conditions [J]. *Acta Chim. Sin. (in Chinese)*, 64 (21): 2133–2137, doi:10.3321/j.issn:0567-7351.2006.21.001.
- 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 2007. 烟雾箱模拟乙炔和 NO_x 的大气光化学反应 [J]. *环境科学*, 28 (3): 34–40. Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2007. Smog chamber simulation of atmospheric photochemical reactions of acetylene and NO_x [J]. *Environ. Sci. (in Chinese)*, 28 (3): 34–40. doi:10.3321/j.issn:0250-3301.2007.03.007
- Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2007a. Rate constant of the gas phase reaction of dimethyl sulfide (CH_3SCH_3) with ozone [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 436 (1–3): 36–40.
- Du L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2007b. Rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide [J]. *Atmos. Environ.*, 41 (35): 7434–7439, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.041.
- Fang W Z, Gong L, Sheng L S. 2017. Online analysis of secondary organic aerosols from OH-initiated photooxidation and ozonolysis of α -pinene, β -pinene, Δ^3 -carene and d-limonene by thermal desorption-photoionisation aerosol mass spectrometry [J]. *Environ. Chem.*, 14 (2): 75–90, doi:10.1071/EN16128.
- Fang W Z, Gong L, Zhang Q, et al. 2012. Measurements of secondary organic aerosol formed from OH-initiated photo-oxidation of isoprene using online photoionization aerosol mass spectrometry [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (7): 3898–3904, doi:10.1021/es204669d.
- Ge S S, Xu Y F, Jia L. 2016. Secondary organic aerosol formation from ethyne in the presence of NaCl in a smog chamber [J]. *Environ. Chem.*, 13 (4): 699–710, doi:10.1071/EN15155.
- Ge S S, Xu Y F, Jia L. 2017a. Secondary organic aerosol formation from ethylene ozonolysis in the presence of sodium chloride [J]. *J. Aerosol Sci.*, 106: 120–131, doi:10.1016/j.jaerosci.2017.01.009.
- Ge S S, Xu Y F, Jia L. 2017b. Secondary organic aerosol formation from propylene irradiations in a chamber study [J]. *Atmos. Environ.*, 157: 146–155, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.03.019.
- Ge S S, Xu Y F, Jia L. 2017c. Effects of inorganic seeds on secondary organic aerosol formation from photochemical oxidation of acetone in a chamber [J]. *Atmos. Environ.*, 170: 205–215, doi:10.1016/j.atmosenv.017.09.036.
- 耿春梅, 杜莎莎, 殷宝辉, 等. 2011. 异戊二烯与 OH 自由基光化学反应的二次有机气溶胶的生成 [J]. *中国科学: 化学*, 41 (7): 1206–1214.
- Geng C M, Du S S, Yin B H, et al. 2011. Secondary organic aerosol formation from the photochemical reaction of isoprene with OH radical [J]. *Science China Chemistry (in Chinese)*, 41 (7): 1206–1214, doi:10.1360/032010-774.
- Goldstein A H, Galbally I E. 2007. Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (5): 1514–1521, doi:10.1021/es072476p.
- Goodman A L, Bernard E T, Grassian V H. 2001. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water [J]. *J. Phys. Chem. A*, 105 (26): 6443–6457, doi:10.1021/jp003722l.
- Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. 2014. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111 (49): 17373–17378, doi:10.1073/pnas.1419604111.
- Haagen-Smit A J. 1952. Chemistry and physiology of Los Angeles smog [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (6): 1342–1346, doi:10.1021/ie50510a045.
- Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (14): 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, et al. 2005. Size distribution of the secondary organic aerosol particles from the photooxidation of toluene [J]. *J. Environ. Sci.*, 17 (6): 912–916, doi:10.3321/j.issn:1001-0742.2005.06.006.
- 韩力慧, 陈媛媛, 贾龙, 等. 2014. NO_2 在 MgO 颗粒物表面的非均相反应 [J]. *中国科学: 化学*, 44 (12): 2004–2012. Han L H, Chen Y Y, Jia L, et al. 2014. Heterogeneous reactions of NO_2 on the surface of MgO particles [J]. *Science China Chemistry (in Chinese)*, 44 (12): 2004–2012, doi:10.1360/N032013-00054.
- Hu C J, Cheng Y, Pan G, et al. 2014. A smog chamber facility for qualitative and quantitative study on atmospheric chemistry and secondary organic aerosol [J]. *Chin. J. Chem. Phys.*, 27 (6): 631–639, doi:10.1063/1674-0068/27/06/631-639.
- 胡高硕, 徐永福, 贾龙. 2011. 烟雾箱模拟丙烯- NO_x 的大气光化学反应 [J]. *化学学报*, 69 (14): 1593–1600. Hu G S, Xu Y F, Jia L. 2011. Smog chamber simulation of atmospheric photochemical reactions of propene and NO_x [J]. *Acta Chim. Sin. (in Chinese)*, 69 (14): 1593–1600.
- Hu G S, Xu Y F, Jia L. 2011. Effects of relative humidity on the characterization of a photochemical smog chamber [J]. *J. Environ. Sci.*, 23 (12): 2013–2018, doi:10.1016/S1001-0742(10)60665-1.
- Huang M Q, Hao L Q, Gu X J, et al. 2013. Effects of inorganic seed aerosols on the growth and chemical composition of secondary organic aerosol formed from OH-initiated oxidation of toluene [J]. *J. Atmos. Chem.*, 70 (2): 151–164, doi:10.1007/s10874-013-9262-9.
- Huang M Q, Lin Y H, Huang X Y, et al. 2014. Chemical analysis of aged benzene secondary organic aerosol using aerosol laser time-of-flight mass spectrometer [J]. *J. Atmos. Chem.*, 71 (3): 213–224, doi:10.1007/s10874-014-9291-z.
- Huang M Q, Lin Y H, Huang X Y, et al. 2015. Experimental study of particulate products for aging of 1,3,5-trimethylbenzene secondary

- organic aerosol [J]. *Atmos. Pollut. Res.*, 6 (2): 209–219, doi:10.5094/APR.2015.025.
- Huang M Q, Zhang J H, Cai S Y, et al. 2016a. Mass spectrometric study of aged benzene secondary organic aerosol in the presence of dry ammonium sulfate [J]. *J. Atmos. Chem.*, 73 (3): 329–344, doi:10.1007/s10874-016-9328-6.
- Huang M Q, Zhang J H, Cai S Y, et al. 2016b. Characterization of particulate products for aging of ethylbenzene secondary organic aerosol in the presence of ammonium sulfate seed aerosol [J]. *J. Environ. Sci.*, 47: 219–229, doi:10.1016/j.jes.2015.11.033.
- Huang M Q, Hao L Q, Cai S Y, et al. 2017. Effects of inorganic seed aerosols on the particulate products of aged 1,3,5-trimethylbenzene secondary organic aerosol [J]. *Atmos. Environ.*, 152: 490–502, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.01.010.
- Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science [J]. *Rev. Geophys.*, 38 (2): 267–294, doi:10.1029/1998RG000045.
- Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. 1997. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development [J]. *Atmos. Environ.*, 31 (1): 81–104, doi:10.1016/S1352-2310(96)00105-7.
- Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, et al. 2003. Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 3 (1): 181–193, doi:10.5194/acp-3-181-2003.
- 贾龙, 徐永福. 2010. 苯乙烯-NO_x光照的二次有机气溶胶生成 [J]. *化学学报*, 68 (23): 2429–2435. Jia L, Xu Y F. 2010. Formation of secondary organic aerosol from the styrene-NO_x irradiation [J]. *Acta Chim. Sin. (in Chinese)*, 68 (23): 2429–2435.
- 贾龙, 徐永福. 2014. 烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 35 (2): 495–503. Jia L, Xu Y F. 2014. Studies of ozone formation potentials for benzene and ethylbenzene using a smog chamber and model simulation [J]. *Environ. Sci. (in Chinese)*, 35 (2): 495–503.
- Jia L, Xu Y F. 2014. Effects of relative humidity on ozone and secondary organic aerosol formation from the photooxidation of benzene and ethylbenzene [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 48 (1): 1–12, doi:10.1080/02786826.2013.847269.
- Jia L, Xu Y F. 2016. Ozone and secondary organic aerosol formation from ethylene-NO_x-NaCl irradiations under different relative humidity conditions [J]. *J. Atmos. Chem.*, 73 (1): 81–100, doi:10.1007/s10874-015-9317-1.
- Jia L, Xu Y F. 2018. Different roles of water in secondary organic aerosol formation from toluene and isoprene [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 8137–8154, doi: 10.5194/acp-18-8137-2018.
- 贾龙, 徐永福, 石玉珍. 2011. 光化学烟雾箱的表征及初步应用 [J]. *环境科学*, 32 (2): 351–361. Jia L, Xu Y F, Shi Y Z. 2011. Characterization of photochemical smog chamber and initial experiments [J]. *Environ. Sci. (in Chinese)*, 32 (2): 351–361.
- Jia L, Xu Y F, Shi Y Z. 2012. Investigation of the ozone formation potential for ethanol using a smog chamber [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 57 (34): 4472–4481, doi:10.1007/s11434-012-5375-9.
- 贾龙, 徐永福, 葛茂发, 等. 2006. 丙烯的臭氧化反应动力学研究 [J]. *物理化学学报*, 22 (10): 1260–1265. Jia L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2006. Kinetic study of the gas-phase ozonolysis of propylene [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin. (in Chinese)*, 22 (10): 1260–1265, doi:10.1016/S1872-1508(06)60060-0.
- Jia L, Xu Y F, Ge M F, et al. 2009. Smog chamber studies of ozone formation potentials for isopentane [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 54 (24): 4624–4632, doi:10.1007/s11434-009-0482-y.
- Kalberer M, Paulsen D, Sax M, et al. 2004. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols [J]. *Science*, 303 (5664): 1659–1662, doi:10.1126/science.1092185.
- Kesselmeier J, Staudt M. 1999. Biogenic Volatile Organic Compound (VOC): An overview on emissions, physiology and ecology [J]. *J. Atmos. Chem.*, 33 (1): 23–88, doi:10.1023/A:1006127516791.
- Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, et al. 2005. Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds [J]. *J. Geophys. Res.*, 110 (D23): D23207, doi:10.1029/2005JD006004.
- Lai C Y, Liu Y C, Ma J Z, et al. 2015. Heterogeneous kinetics of cis-pinonic acid with hydroxyl radical under different environmental conditions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 119 (25): 6583–6593, doi:10.1021/acs.jpca.5b01321.
- Lambe A T, Cappa C D, Massoli P, et al. 2013. Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (12): 6349–6357, doi:10.1021/es401043j.
- Li J L, Li K, Wang W G, et al. 2017c. Optical properties of secondary organic aerosols derived from long-chain alkanes under various NO_x and seed conditions [J]. *Sci. Total Environ.*, 579: 1699–1705, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.189.
- Li K, Wang W G, Ge M F, et al. 2014. Optical properties of secondary organic aerosols generated by photooxidation of aromatic hydrocarbons [J]. *Sci. Rep.*, 4: 4922, doi:10.1038/srep04922.
- Li K, Li J L, Liggio J, et al. 2017a. Enhanced light scattering of secondary organic aerosols by multiphase reactions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (3): 1285–1292, doi:10.1021/acs.est.6b03229.
- Li K W, Chen L H, Han K, et al. 2017b. Smog chamber study on aging of combustion soot in isoprene/SO₂/NO_x system: Changes of mass, size, effective density, morphology and mixing state [J]. *Atmos. Res.*, 184: 139–148.
- Lin Y H, Zhang H F, Pye H O T, et al. 2013. Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110 (17): 6718–6723, doi:10.1073/pnas.1221150110.
- Lindfors V, Laurila T. 2000. Biogenic volatile organic compound (VOC) emissions from forests in Finland [J]. *Boreal Environ. Res.*, 5 (2): 95–113.
- Liu C, Chu B W, Liu Y C, et al. 2013. Effect of mineral dust on secondary organic aerosol yield and aerosol size in α -pinene/NO_x photo-oxidation [J]. *Atmos. Environ.*, 77: 781–789, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.064.
- Liu C, Ma Q X, Chu B W, et al. 2015. Effect of aluminium dust on secondary organic aerosol formation in m-xylene/NO_x photo-oxidation [J]. *Sci. China Earth Sci.*, 58 (2): 245–254, doi:10.1007/s11430-014-5023-0.
- 刘佳, 尚静. 2015. 小型室内烟雾箱的设计和搭建 [J]. *环境科学与技术*, 38 (8): 191–195. Liu J, Shang J. 2015. Design and construction of indoor small-scale smog chamber [J]. *Environ. Sci. Technol. (in Chinese)*,

- 38 (8): 191–195, doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2015.08.035.
- 刘宪云, 黄明强, 王振亚, 等. 2009. 用于模拟 SOA 形成的烟雾腔的构造和表征 [J]. 环境科学与技术, 32 (9): 105–109. Liu X Y, Huang M Q, Wang Z Y, et al. 2009. Construction and characterization of a new smog chamber for simulating the formation of secondary organic aerosol [J]. Environ. Sci. Technol. (in Chinese), 32 (9): 105–109, doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2009.09.024.
- Liu S J, Jia Long, Xu Y F, et al. 2017. Photooxidation of cyclohexene in the presence of SO₂: SOA yield and chemical composition [J]. Atmos. Chem. Phys., 17 (21): 13329–13343, doi:10.5194/acp-17-13329-2017.
- Liu T, Wang X, Deng W, et al. 2015a. Secondary organic aerosol formation from photochemical aging of light-duty gasoline vehicle exhausts in a smog chamber [J]. Atmos. Chem. Phys., 15 (15): 9049–9062, doi:10.5194/acp-15-9049-2015.
- Liu T Y, Wang X M, Deng W, et al. 2015b. Role of ammonia in forming secondary aerosols from gasoline vehicle exhaust [J]. Sci. China Chem., 58 (9): 1377–1384, doi:10.1007/s11426-015-5414-x.
- Liu T, Wang X, Hu Q, et al. 2016. Formation of secondary aerosols from gasoline vehicle exhaust when mixing with SO₂ [J]. Atmos. Chem. Phys., 16 (2): 675–689, doi:10.5194/acp-16-675-2016.
- 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 2003. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. 中国环境科学, 23 (2): 127–130. Lu S H, Bai Y H, Chen Y K, et al. 2003. The characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing [J]. China Environ. Sci. (in Chinese), 23 (2): 127–130, doi:10.3321/j.issn:1000-6923.2003.02.004.
- Lu Z F, Hao J M, Takekawa H, et al. 2009. Effect of high concentrations of inorganic seed aerosols on secondary organic aerosol formation in the m-xylene/NO_x photooxidation system [J]. Atmos. Environ., 43 (4): 897–904, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.047.
- 吕子峰, 郝吉明, 李俊华, 等. 2008. 硫酸钙及硫酸铵气溶胶对二次有机气溶胶生成的影响 [J]. 化学学报, 66 (4): 419–423. Lü Z F, Hao J M, Li J H, et al. 2008. Effect of calcium sulfate and ammonium sulfate aerosol on secondary organic aerosol formation [J]. Acta Chim. Sin. (in Chinese), 66 (4): 419–423, doi:10.3321/j.issn:0567-7351.2008.04.004.
- Ma J Z, Zhu C Z, Lu J, et al. 2017. Photochemical reaction between triclosan and nitrous acid in the atmospheric aqueous environment [J]. Atmos. Environ., 157: 38–48, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.03.011.
- Martín-Reviejo M, Wirtz K. 2005. Is benzene a precursor for secondary organic aerosol? [J] Environ. Sci. Technol., 39 (4): 1045–1054, doi:10.1021/es049802a.
- Meagher J F, Olszyna K J, Simonaitis R. 1990. Smog chamber study of H₂O₂ formation in ethane–NO_x and propene–NO_x mixtures [J]. Int. J. Chem. Kinet., 22 (7): 719–740, doi:10.1002/kin.550220708.
- Nakayama T, Sato K, Tsuge M, et al. 2015. Complex refractive index of secondary organic aerosol generated from isoprene/NO_x photooxidation in the presence and absence of SO₂ [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 120 (15): 7777–7787, doi:10.1002/2015JD023522.
- 聂劲松, 秦敏, 杨勇, 等. 2002a. 一种用于研究光化学反应烟雾腔的结构和性能 [J]. 原子与分子物理学报, 19 (2): 186–190. Nie J S, Qin M, Yang Y, et al. 2002a. The structure and performance of a kind of photochemical smog chamber [J]. Chinese J. Atomic Mol. Phys. (in Chinese), 19 (2): 186–190, doi:10.3969/j.issn.1000-0364.2002.02.014.
- 聂劲松, 秦敏, 杨勇, 等. 2002b. 用烟雾箱研究甲苯与 OH 自由基光化学反应 [J]. 原子与分子物理学报, 19 (3): 304–306. Nie J S, Qin M, Yang Y, et al. 2002b. The photochemical reaction study of toluene by smog chamber [J]. Chinese J. Atomic Mol. Phys. (in Chinese), 19 (3): 304–306, doi:10.3969/j.issn.1000-0364.2002.03.012.
- Pan G, Hu C J, Huang M Q, et al. 2012. A VUV photoionization mass spectrometric study on the OH-initiated photooxidation of isoprene with synchrotron radiation [J]. J. Environ. Sci., 24 (12): 2075–2082, doi:10.1016/S1001-0742(11)61051-6.
- Peng C, Wang W G, Li K, et al. 2018. The optical properties of limonene secondary organic aerosols: The role of NO₃, OH, and O₃ in the oxidation processes [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 123 (6): 3292–3303, doi:10.1002/2017JD028090.
- Peng J F, Hu M, Du Z F, et al. 2017. Gasoline aromatics: A critical determinant of urban secondary organic aerosol formation [J]. Atmos. Chem. Phys., 17 (17): 10743–10752, doi:10.5194/acp-17-10743-2017.
- Pope III C A, Dockery D W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect [J]. J. Air Waste Manage. Assoc., 56 (6): 709–742, doi:10.1080/10473289.2006.10464485.
- 祁骞, 周学华, 王文兴. 2014. 二次有机气溶胶的水相形成研究 [J]. 化学进展, 26 (2–3): 458–466. Qi Q, Zhou X H, Wang W X. 2014. Studies on formation of aqueous secondary organic aerosols [J]. Prog. Chem. (in Chinese), 26 (2–3): 458–466, doi:10.7536/PC130827.
- 任凯锋, 李建军, 王文丽, 等. 2005. 光化学烟雾模拟实验系统 [J]. 环境科学学报, 25 (11): 1431–1435. Ren K F, Li J J, Wang W L, et al. 2005. Investigation on experiment system for modeling of photochemical smog [J]. Acta Sci. Circumst. (in Chinese), 25 (11): 1431–1435, doi:10.3321/j.issn:0253-2468.2005.11.001.
- Sakamoto Y, Inomata S, Hirokawa J. 2013. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis [J]. J. Phys. Chem. A, 117 (48): 12912–12921, doi:10.1021/jp408672m.
- Svensson R, Ljungström E, Lindqvist O. 1987. Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour [J]. Atmos. Environ., 21 (7): 1529–1539, doi:10.1016/0004-6981(87)90315-5.
- 申晓莉, 陈忠明, 赵岳, 等. 2012. 乙二醛在沙尘颗粒物表面吸附与转化的红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 32 (11): 2946–2949. Shen X L, Chen Z M, Zhao Y, et al. 2012. In-situ FTIR study on the absorption and transformation of glyoxal on the surface of dust particles [J]. Spectrosc. Sepct. Anal. (in Chinese), 32 (11): 2946–2949, doi:10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-2946-04.
- Shen X L, Zhao Y, Chen Z M, et al. 2013. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere [J]. Atmos. Environ., 68: 297–314, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.027.
- Shen X L, Wu H H, Zhao Y, et al. 2016. Heterogeneous reactions of glyoxal on mineral particles: A new avenue for oligomers and organosulfate formation [J]. Atmos. Environ., 131: 133–140, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.048.
- Shi Y Z, Xu Y F, Jia L. 2011. Arrhenius parameters for the gas-phase reactions of O₃ with two butenes and two methyl-substituted butenes over the temperature range of 295–351 K [J]. Int. J. Chem. Kinet., 43 (5): 238–246, doi:10.1002/kin.20553.

- Spracklen D V, Jimenez J L, Carslaw K S, et al. 2011. Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (23): 12109–12136, doi:10.5194/acp-11-12109-2011.
- Suda S R, Petters M D, Yeh G K, et al. 2014. Influence of functional groups on organic aerosol cloud condensation nucleus activity [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (17): 10182–10190, doi:10.1021/es502147y.
- Surratt J D, Chan A W H, Eddingsaas N C, et al. 2010. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107 (15): 6640–6645, doi:10.1073/pnas.0911114107.
- 唐孝炎, 毕木天, 李金龙, 等. 1982. 光化学烟雾箱的试制和性能实验 [J]. *环境化学*, 1 (5): 344–351. Tang X Y, Bi M T, Li J L, et al. 1982. Trial manufacture and capability experiment of a photochemical smog chamber [J]. *Environ. Chem.* (in Chinese), 1 (5): 344–351.
- Underwood G M, Li P, Usher C R, et al. 2000. Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor [J]. *J. Phys. Chem. A*, 104 (4): 819–829, doi:10.1021/jp9930292.
- Volkamer R, Ziemann P J, Molina M J. 2009. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C₂H₂): Seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (6): 1907–1928, doi:10.5194/acp-9-1907-2009.
- Wang H L, Huang D, Zhang X, et al. 2012. Understanding the aqueous phase ozonolysis of isoprene: Distinct product distribution and mechanism from the gas phase reaction [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 12 (15): 7187–7198, doi:10.5194/acp-12-7187-2012.
- Wang M Y, Yao L, Zheng J, et al. 2016a. Reactions of atmospheric particulate stabilized Criegee intermediates lead to high-molecular-weight aerosol components [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 50 (11): 5702–5710, doi:10.1021/acs.est.6b02114.
- Wang W G, Li K, Zhou L, et al. 2015. Evaluation and application of dual-reactor chamber for studying atmospheric oxidation processes and mechanisms [J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 31 (7): 1251–1259, doi:10.3866/PKU.WHXB201504161.
- 王文兴, 束勇辉, 李金花. 1997. 煤烟粒子中 PAH_s 光化学降解的动力学 [J]. *中国环境科学*, 17 (2): 97–102. Wang W X, Shu Y H, Li J H. 1997. Photochemical degradation of PAH_s on smoke particles in atmosphere [J]. *China Environ. Sci.* (in Chinese), 17 (2): 97–102.
- 王文兴, 谢英, 林子瑜, 等. 1995. 甲烷光氧化反应速率常数及其在大气中的寿命 [J]. *中国环境科学*, 15 (4): 258–261. Wang W X, Xie Y, Lin Z Y, et al. 1995. Study on reaction rate constants of CH₄ and its life-time [J]. *China Environ. Sci.* (in Chinese), 15 (4): 258–261.
- Wang X M, Liu T Y, Bernard F, et al. 2014. Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation [J]. *Atmos. Meas. Techn.*, 7 (1): 301–313, doi:10.5194/amt-7-301-2014.
- Wang Y J, Luo H, Jia L, et al. 2016b. Effect of particle water on ozone and secondary organic aerosol formation from benzene–NO₂–NaCl irradiations [J]. *Atmos. Environ.*, 140: 386–394, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.022.
- 王宗爽, 徐舒, 王晟, 等. 2016. 国外环境烟雾箱及其应用研究 [J]. *环境工程技术学报*, 6 (4): 363–370. Wang Z S, Xu S, Wang S, et al. 2016. Foreign Environmental smog chambers and current application researches [J]. *J. Environ. Eng. Technol.* (in Chinese), 6 (4): 363–370, doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2016.04.054.
- Went F W. 1960. Blue hazes in the atmosphere [J]. *Nature*, 187 (4738): 641–643, doi:10.1038/187641a0.
- 吴海, 牟玉静, 张晓山, 等. 2001a. 相对速率法测 OH 自由基与几种低碳醇的反应速率常数 [J]. *环境科学学报*, 21 (5): 525–529. Wu H, Mu Y J, Zhang X S, et al. 2001a. Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with a series of alcohols by relative rate method [J]. *Acta Sci. Circumst.* (in Chinese), 21 (5): 525–529, doi:10.3321/j.issn:0253-2468.2001.05.003.
- 吴海, 牟玉静, 张晓山, 等. 2001b. 相对速率法测氯原子与一系列低碳醇的反应速率常数 [J]. *环境科学学报*, 21 (6): 649–653. Wu H, Mu Y J, Zhang X S, et al. 2001b. Rate constants for reactions of chlorine atoms with a series of alcohols by relative rate method [J]. *Acta Sci. Circumst.* (in Chinese), 21 (6): 649–653, doi:10.3321/j.issn:0253-2468.2001.06.001.
- 武山, 郝吉明, 吕子峰, 等. 2007. 硫酸铵气溶胶对甲苯–NO_x–空气体系光化学反应的影响 [J]. *环境科学*, 28 (6): 1183–1187. Wu S, Hao J M, Lü Z F, et al. 2007. Effect of ammonium sulfate aerosol on the photochemical reaction of toluene/NO_x/air mixture [J]. *Environ. Sci.* (in Chinese), 28 (6): 1183–1187, doi:10.3321/j.issn:0250-3301.2007.06.003.
- Wu S, Lü Z F, Hao J M, et al. 2007. Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber [J]. *Adv. Atmos. Sci.*, 24 (2): 250–258, doi:10.1007/s00376-007-0250-3.
- 谢绍东, 田晓雪. 2010. 挥发性和半挥发性有机物向二次有机气溶胶转化的机制 [J]. *化学进展*, 22 (4): 727–733. Xie S D, Tian X X. 2010. Formation mechanism of secondary organic aerosols from the reaction of volatile and semi-volatile compounds [J]. *Prog. Chem.* (in Chinese), 22 (4): 727–733.
- 徐冰焱, 朱彤, 唐孝炎, 等. 2006. 甲醛在 α -Al₂O₃ 颗粒物表面的非均相反应研究 [J]. *高等学校化学学报*, 27 (10): 1912–1917. Xu B Y, Zhu T, Tang X Y, et al. 2006. Heterogeneous reaction of formaldehyde on surface of α -Al₂O₃ particles [J]. *Chem. J. Chinese Univ.* (in Chinese), 27 (10): 1912–1917, doi:10.3321/j.issn:0251-0790.2006.10.022.
- 徐冰焱, 朱彤, 唐孝炎, 等. 2010. 甲醛在 TiO₂ 颗粒物表面的非均相反应 [J]. *中国科学: 化学*, 40 (12): 1757–1764. Xu B Y, Zhu T, Tang X Y, et al. 2010. Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of titanium dioxide particles [J]. *Sci. Sin. Chim.* (in Chinese), 40 (12): 1757–1764.
- Xu B Y, Shang J, Zhu T, et al. 2011. Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of γ -Al₂O₃ particles [J]. *Atmos. Environ.*, 45 (21): 3569–3575, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.067.
- Xu Y F, Jia L, Ge M F, et al. 2006. A kinetic study of the reaction of ozone with ethylene in a smog chamber under atmospheric conditions [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 51 (23): 2839–2843, doi:10.1007/s11434-006-2180-3.
- 杨宗苓, 石鑫, 乔星, 等. 2016. 用于汽车尾气光氧化的烟雾箱研究及其表征实验 [J]. *环境科学与技术*, 39 (12): 7–11. Yang Z L, Shi X, Qiao X, et al. 2016. Characterization experiments and studies on smog chamber of automobile exhaust photo-oxidation [J]. *Environ. Sci. Technol.* (in Chinese), 39 (12): 7–11, doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.12.002.
- Yao L, Ma Y, Wang L, et al. 2014. Role of stabilized Criegee intermediate in secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of α -cedrene [J].

- Atmos. Environ., 94: 448–457, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.063.
- 叶兴南, 陈健民. 2009. 大气二次细颗粒物形成机理的前沿研究 [J]. 化学进展, 21 (2–3): 288–296. Ye X N, Chen J M. 2009. Advances in the mechanism of secondary fine particulate matters formation [J]. Prog. Chem. (in Chinese), 21 (2–3): 288–296.
- Yuan C, Ma Y, Diao Y W, et al. 2017. CCN activity of secondary aerosols from terpene ozonolysis under atmospheric relevant conditions [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 122 (8): 4654–4669, doi:10.1002/2016JD026039.
- Zhang H, Surratt J D, Lin Y H, et al. 2011a. Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: Enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions [J]. Atmos. Chem. Phys., 11 (13): 6411–6424, doi:10.5194/acp-11-6411-2011.
- Zhang H F, Hu D W, Chen J M, et al. 2011b. Particle size distribution and polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from agricultural crop residue burning [J]. Environ. Sci. Technol., 45 (13): 5477–5482, doi:10.1021/es1037904.
- 张泽锋, 朱彤, 尚静, 等. 2011. NO₂ 在高岭石表面的非均相反应研究 [J]. 环境科学学报, 31 (10): 2073–2079. Zhang Z F, Zhu T, Shang J, et al. 2011. Heterogeneous reaction of NO₂ on the surface of kaolinite particles [J]. Acta Sci. Circumst. (in Chinese), 31 (10): 2073–2079.
- Zhao Y, Huang D, Huang L B, et al. 2014. Hydrogen peroxide enhances the oxidation of oxygenated volatile organic compounds on mineral dust particles: A case study of methacrolein [J]. Environ. Sci. Technol., 48 (18): 10614–10623, doi:10.1021/es5023416.
- 赵喆, 郝吉明, 李俊华, 等. 2008. 大气模拟烟雾箱中 HONO 的表征 [J]. 环境科学学报, 28 (12): 2465–2469. Zhao Z, Hao J M, Li J H, et al. 2008. Characterization of the HONO source in an atmosphere simulation chamber [J]. Acta Sci. Circumst. (in Chinese), 28 (12): 2465–2469, doi:10.3321/j.issn:0253-2468.2008.12.010.
- Zhao Z, Hao J M, Li J H, et al. 2008a. Second organic aerosol formation by irradiation of α -pinene–NO_x–H₂O in an indoor smog chamber for atmospheric chemistry and physics [J]. Chinese Sci. Bull., 53 (21): 3294–3300, doi:10.1007/s11434-008-0478-z.
- Zhao Z, Hao J M, Li J H, et al. 2008b. Second organic aerosol formation from the ozonolysis of α -pinene in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol [J]. J. Environ. Sci., 20 (10): 1183–1188, doi:10.1016/S1001-0742(08)62207-X.