基于外场观测的大气二次有机气溶胶研究

郭松 胡敏* 尚冬杰 郭庆丰 胡伟伟

(北京大学环境模拟与污染控制国家重点实验室 北京大学环境科学与工程学院 北京 100871)

摘要 二次有机气溶胶(SOA)是指挥发性有机物在大气中发生光化学氧化进入到颗粒相的产物,由于其具有强烈的环境效应、气候效应和人体健康效应,因此成为大气化学研究的热点.然而由于 SOA 的复杂性和测量技术的限制,目前对 SOA 的研究还非常有限.总体来说,对 SOA 的研究手段主要有三种方法:实验室模拟、模式模拟和基于外场观测的 SOA 研究.由于 SOA 的研究非常广泛,本文仅综述了基于外场观测的 SOA 组成、来源和生成机制的研究,重点在于 SOA 组分的测量和总量的估算.基于外场观测的 SOA 研究是随着技术的发展而发展的,早期的研究仅仅能对 SOA 的少数物种进行测量,主要是一些有机酸和多羟基化合物;也有利用一些假设对 SOA 进行粗略的估算,如受体模型法、非生物质燃烧水溶性有机物法;随着 SOA 实验室模拟研究和示踪物测量技术的发展,二次有机示踪物法真正做到了对特定前体物 VOC 生成 SOA 的估算;随着在线测量技术的提高,EC 示踪/CO 示踪和 OC/EC 比值法和基于气溶胶质谱(AMS)-正交矩阵模型(PMF)的方法被广泛应用于 SOA 的估算.尤其是 AMS-PMF 联用方法的出现为 SOA 来源和生成机制的研究开拓了新的方向.对 AMS 技术和示踪物技术的进一步联合和开发有望成为未来 SOA 研究重要的方向.

关键词 有机气溶胶;二次有机气溶胶;二次有机碳;外场观测

Research on Secondary Organic Aerosols Basing on Field Measurement

Guo, Song Hu, Min* Shang, Dongjie Guo, Qingfeng Hu, Weiwei

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Secondary organic aerosol (SOA) is from the oxidation of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), and accounts for a large fraction of ambient fine particles. SOA can directly and indirectly affect the solar radiation forcing, so it has great impact on global climate and regional air quality. Adverse effects of SOA on human health have also been found these years. Thus SOA study has become one of the hottest topics of atmospheric chemistry. However, due to the complexity of SOA and the limit of technology, our understanding about SOA's composition, sources and formation mechanism is very limited. The major approaches of SOA study include: laboratory simulation, modeling simulation and field measurement. This paper reviews the SOA studies basing on field measurement. The development of SOA measurement depends on the development of technology. Early studies can only measure limited polar compounds of ambient particles. Rough estimations have been made by using relatively well developed approaches, e.g. receptor model and non-biomass burning water soluble organic compounds. Tracer-yield method combines laboratory and ambient studies, and is so far the only approach that can estimate SOA from specific precursors. Development of on-line detection technique encourages new approaches to study SOA, e.g. EC (elemental carbon)/CO (carbon monoxide) tracer method, and AMS-PMF approach. The combination of AMS and organic tracer technique is probably the important direction of SOA study in the future.

Keywords organic aerosols; secondary organic aerosols; secondary organic carbon; field measurement

1 引言

颗粒有机物(POM)是大气颗粒物的主要组分,约占颗粒物总质量的 20%~90%,对人体健康、能见度和全球气候变化都有重要影响^[1~5].按照来源颗粒有机物可分为一次源和二次源有机颗粒物(又称一次和二次有机气溶胶):一次有机气溶胶(POA)是直接排放到大气中的有机气溶胶;二次有机气溶胶(SOA)主要来自于气态前

体物(主要是 VOCs)在大气中的氧化.与一次有机气溶胶相比,二次有机气溶胶具有较强的极性、吸湿性和水溶性等特点^[6].考虑到这些性质与颗粒物吸湿长大和形成云的凝结核等方面的关系,SOA 可以通过影响成云等间接作用对大气的辐射平衡、全球气候变化和能见度的降低等产生影响^[4,7,8].但是由于 SOA 的来源、组成和生成机制尚未清楚,因此 SOA 被认为是造成全球气候模型不确定性的最大因素^[1,3].

* E-mail: minhu@pku.edu.cn

Received November 19, 2013; published January 6, 2014.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2013CB228503), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21025728, 21190052, GZ663, 41121004).

项目受国家重点基础研究发展计划(No. 2013CB228503)和国家自然科学基金(Nos. 21025728, 21190052, GZ663, 41121004)资助.

SOA 研究的最大难点在于其化学组成和生成过程的复杂性. 目前对无机气溶胶的研究已经相对比较清楚, 其中的主要成分如硫酸盐、硝酸盐、铵盐等的来源以及生成机制已经相对比较清楚^[2,9,10], 研究者利用受体模型还可以计算出各种二次生成途径对二次无机组分的贡献^[11]. 相反的, SOA 的生成则复杂许多. SOA 的前体物 VOCs 本身就十分复杂, 目前已经测量到的大气中的 VOCs 种类就有 10000 到 100000 种, 而其中很大一部分可以作为 SOA 的前体物^[12]. 这些具有生成 SOA 潜力的 VOCs 在大气中经过氧化可以生成复杂的产物. 这些产物根据蒸汽压的不同或者仍然以气态存在, 或者由于半挥发或难挥发进入到颗粒相. 继续以气态存在的 VOCs 由于处于氧化态, 因此蒸汽压比氧化前明显降低, 而且含氧的基团使其水溶性增加, 因此可能进一步的发生非均相的氧化反应或者通过云中过程生成 SOA; 进入到气溶胶相中的组分可能继续进行第二步甚至更多步骤的氧化, 进而形成更稳定的颗粒相产物, 同时也有可能生成一些低分子量高挥发性的有机物重新回到气相^[13,14].

鉴于 SOA 的重要性和复杂性, 对于 SOA 组成、来源和生成机制的研究成为目前大气环境化学领域最具挑战的研究之一. 本文简要介绍了目前对于 SOA 研究的主要手段, 由于 SOA 的研究非常广泛, 因此本研究仅综述了基于不同观测手段的 SOA 组成、来源和生成机制的研究, 重点关注 SOA 组分的测量和总量的估算.

2 二次有机气溶胶的研究手段

目前, 对于 SOA 组成、来源和生成机制的研究主要集中在三个方面: 实验室模拟、模型模式模拟和基于外场观测的 SOA 估算.

2.1 实验室模拟

环境大气中 SOA 的生成受到源排放、前体物浓度变化、大气氧化气氛和气象条件等多种因素的影响, 使得在实际大气中研究 SOA 生成机制变得十分复杂. 因此较为普遍的研究方法是通过烟雾箱实验, 在可控条件下模拟不同的单体或者混合 VOCs 作为前体物生成 SOA 的过程, 通过测定生成的颗粒相产物的化学组成探讨 SOA 的生成机制^[13,15-19]. 烟雾箱的方法针对单一或有限物种生成 SOA, 对于 SOA 化学组成和生成机制的研究十分有效. 目前国内也开展了很多相关的报道, 研究不同前体物在光照条件下和 OH 自由基反应, 以探讨 SOA 的生成机制^[20-22]. 早期研究中前体物浓度远高于实际大气中浓度, 因此造成很大的误差, 虽然最近的烟雾箱研究已经克服了这一缺点, 但是由于烟雾箱实验本身依然简化了实际大气中的情况, 而且时间尺度过短、无法研究多代反应和产物, 因此烟雾箱实验的结果不能够完全真实的反映实际大气中 SOA 的生成和转化.

流动管也是 SOA 研究的一个重要手段, 流动管由于条件控制比烟雾箱更加容易, 能更好的研究 SOA 的反应机理, 因此也被广泛应用. 流动管技术最大的应用在于研究表面反应, 研究这些反应的产物、反应常数等. 目前已经有很多报道利用流动管研究不同前体物生成 SOA 的产物和反应常数^[23-25]、SOA 的生成机制^[26]、有机颗粒物表面的氧化过程和对不同气体的摄取系数等^[27]. 流动管技术对 SOA 生成机制的揭示具有重要意义, 但是和烟雾箱一样, 很难完全反映真实大气中的情况, 因此将模拟的结果直接应用到实际大气中 SOA 的生成, 存在很大的不确定性.

2.2 模型和模式模拟与估算

通过模型模式等研究 SOA 的浓度水平以及来源贡献也是目前研究 SOA 的重要手段, 常用的模型是化学传输模型, 可分为盒子模式和三维模式.

模式模拟的研究中最重要的一个部分就是估算 SOA 的全球产量. 对 SOA 全球产量估算的方法可以归结为两类. 第一类是传统的自下而上(bottom up)的方法, 这种方法利用生物源与人为源 VOCs 前体物的排放通量, 结合全球模型对 SOA 产量进行估算, 全球模型中 VOCs 向 SOA 的转化参数主要来自实验室烟雾箱实验的结果^[1,28-30]; 另外一类为自上而下(top-down)的方法, 这种方法利用已知前体物的反应机制和源汇特征估算总的 SOA 生产速率^[12], 进而估算 SOA 的全球产量. 但是这两种方法估算的结果存在非常大的差异, 相差甚至可以达到一个数量级, 这主要是由于机制的不明确和实际大气中的复杂性造成的.

Tsigaridis 等^[31]利用三维全球化学传输模型估算了全球 SOA 的贡献分布. 结果显示在特定环境下, 全球中纬度大陆地区近地面的大气颗粒物中, SOA 可以占到颗粒有机物的 50%以上. 在边界层以下, 由于一次源排放强烈, 因此总的有机物浓度和一次源颗粒有机物的浓度都非常高, 但是在对流层的自由层中, 由于高空温度较低, 由局地或者传输的半挥发性二次有机物更容易冷凝进入颗粒相, 因此在对流层的自由层, SOA 对颗粒有机物具有非常高的贡献(如图 1)^[31].

目前可利用的用于模拟 SOA 的化学传输模型很多, 虽然这些模型可以很好的给出 SOA 全球的分布, 但是这些模型之间的结果相差很大, 甚至相同的模型在不同地点的模拟都存在很大的不一致性. 其原因还是由于目前对于 SOA 的来源和生成机制尚不清楚, 而且缺少环境大气中监测数据的验证.

2.3 基于观测的 SOA 研究

目前基于观测的 SOA 研究成为目前 SOA 研究的主要方向. 基于观测的 SOA 研究是随着有机气溶胶的测量技术的发展而发展的. 早期的 SOA 研究仅仅是对少量极性颗粒有机化合物的测量, 因此对 SOA 的认识极

图1 三维全球化学传输模型计算得到的 SOA 与 OA 的比值. 左: 地面模拟结果; 右: 垂直模拟结果^[1,31]

Figure 1 3D global Chemical transport model to estimate the fraction of SOA to OA. left: ground distribution, right: vertical distribution^[1,31]

为有限^[32~34]. 随着有机物测量技术的提高和源解析技术的发展, 受体模型被广泛的应用在颗粒有机物的源解析中, 如化学质量平衡模型(CMB)和正交矩阵因子分析模型(PMF)都是比较成熟的对一次源颗粒有机物的解析方法^[35~38]. 研究者们通过对一次源的准确解析, 认为未能解析出的有机物主要是二次源有机物, 从而间接得到二次有机气溶胶对颗粒有机物的贡献. 另外还有研究者试图建立一些估算 SOA 的经验公式, 例如利用非生物质燃烧水溶性有机碳(WSOC)的方法对 SOC 进行估算, 但是这些方法都只是粗略的估算, 估算结果的不确定性很大^[39~41]. EC 示踪和 CO 示踪 OC/EC 比值法是目前技术相对比较成熟的方法, 该方法通过一次源排放颗粒物中 OC/EC 的比值, 来对大气中的 SOA 进行估算, 该方法也是目前应用最广的方法^[42~45]. 最近美国环境保护署结合烟雾箱实验和外场观测, 开发出一种示踪物产率法. 这种方法利用烟雾箱获得的示踪物与 SOA 的关系, 然后通过外场观测获得示踪物浓度计算生成 SOA 浓度, 虽然这种方法也有一定的不确定性, 但是这种方法是目前唯一一种可以解析出不同 VOCs 前体物对 SOA 贡献的方法^[46]. 另外随着气溶胶质谱技术的发展, 基于 AMS-PMF 的方法可以估算得到高时间分辨率的不同挥发性的含氧有机物(OOA), 这种方法已经成为目前 SOA 研究的重要方面, 也有望成为未来发展的方向^[47~50].

3 二次有机气溶胶组分的测量技术

SOA 化学组成的测量需要利用一系列现代分析测量技术, 近几年, 已经有一些研究者对 SOA 测量的技术进行了综述^[51~53]. 目前对于 SOA 组分测量的最大障碍在于以现有的技术手段能够从分子水平测定的物种种类非常少, 能测量的物种仅占 SOA 总质量的很小一部分. 这主要是由于 SOA 化学组成和来源的复杂性造成的. 前文已经提到 SOA 的前体物 VOCs 是非常复杂的. Goldstein 等^[12]的研究结果表明, 大气中仅含有十个碳(C10)的烷烃 VOCs 就可能会形成 100 种以上的异构体, 而如果考虑到含有杂原子的 C10 的所有有机物异构体

的数目则可能有超过一百万种. 这些复杂的 VOC 每一种又可能生成多种结构复杂的颗粒相产物. 就算不考虑结构上的差别, 仅仅是对所有这些单体有机物的分子组成进行测定都是十分困难.

目前对 SOA 进行定量和化学组成的测量可以分为直接测量和间接估算两类. 直接测量是指从分子水平对 SOA 化学组成的测定^[3]; 间接估算方法根据使用仪器的特点分为离线和在线两种. 图 2 从有机物测量的完整性、物种的分辨率和时间/粒径分辨率三个方面对目前 SOA 测量技术进行比较.

图2 目前 SOA 测量技术在完整性、物种分辨率、时间/粒径分辨率三个方面的比较^[3]

Figure 2 Comparison of SOA measurement techniques in integrity, species resolution, time and particle size resolution^[3]

间接估算方法一般是针对总有机碳的分析, 然后根据有机碳和主要来自一次源的元素碳做比值. 这种方法仅能定性分析是否存在 SOA 或者 SOA 是否重要.

离线估算方法中热/光碳分析法是目前应用很广泛的总碳分析法, 包括热光反射法和热光透射法. 此方法最早由 Cadle 等^[54]提出, 后来 Chow 等^[55]对区分有机碳和元素碳进行了更新校正. 虽然这种方法对有机总碳和元素碳的测定非常有用, 但只提供了很少的有机物种类

和源的信息,而且由于没有区分有机碳和元素碳的标准方法,导致分析相同的样品测得的元素碳结果经常相差很大^[51,56,57].

在线技术的测量具有高时间分辨率的优点,可以对快速的大气化学过程进行研究.在线的热/光碳分析技术可以提供1小时分辨率的单一粒径OC和EC的浓度.大气颗粒物在线水萃取采样仪(*particle-into-liquid sampler*, PILS)与水溶性有机物(WSOC)分析仪连用,可以用来定量单一粒径水溶性OC的浓度,而且时间分辨率可以达到几分钟.但是由于大气中SOA单一物种的浓度都非常低,要想达到分析所需要的量一般需要几个小时甚至几天时间,因此在线技术很难对单个SOA物种进行测量,所以无法获得有机物种类的信息.

分子水平对SOA的直接测量能够提供更多的SOA化学组分的信息,因此对SOA生成机制的研究十分重要,而且对SOA的健康与环境效应的研究也能提供重要的依据.一般对SOA的直接测量都是离线的,最常用的方法是膜采样.利用采样膜收集足量的大气颗粒物,然后对颗粒物中复杂的有机物种进行分析.分析手段包括气相色谱质谱联用仪(GC-MS)和液相色谱质谱联用仪(LC-MS)等.

LC也经常被用在颗粒有机物的研究,但是由于LC可选择的柱子种类繁多,并且许多设计都是用来在很窄范围内分离有机物的,因此在鉴别大量未知化合物时很不方便.但是由于在大多数地区,GC-MS只能检测出一小部分颗粒有机物,所以可以考虑利用LC等的方法来弥补GC-MS测量的不足.更重要的是LC对于分析极性有机物和热不稳定有机物具有明显优势,例如水溶液可以直接进入许多种柱子,极性化合物无需衍生化即可分析.使用不同柱子,LC可以按照分子量或极性大小来分离有机化合物,然后用紫外/可见、荧光、电化学、质谱等检测器或其它方法进行检测.常见的LC方法包括毛细管电泳(CE)测定低分子量二元羧酸和酮酸、醛酸^[32,58]和离子色谱(IC)测定低分子量二元羧酸^[34],受检测器的限制,这些方法能鉴定出的物种只是很少一部分.LC和MS的联用极大地提高了对SOA物种的鉴别能力,尤其是极性高、分子量大的物种的识别,其中一个重要的研究方向就是对类腐殖酸HUMic-Like Substances (HULIS)类气溶胶进行分析^[59-61].HULIS气溶胶的一个重要的来源就是通过凝结、聚合反应等二次生成^[62,63],由于其具有很强的表面活性,可以影响到液滴的气液接触面特性,所以能够强烈的影响气溶胶的光吸收特性和含水量,成为良好的云凝结核,进而直接和间接影响全球气候,因此成为目前SOA研究的热点^[64-66].虽然目前利用LCMS对HULIS的研究仅处于初步阶段,但是可预见在未来SOA的研究中,有可能成为一个重要的研究方向.

Saxena和Hildemann^[6]给出了一个包含一百种多种

极性有机物的水溶性有机物候选物种列表.基于它们的溶解度和凝结性质,他们认为以下化合物很有可能作为水溶性有机物而存在于大气颗粒物中:二元羧酸(C2~C6);二羧基化合物;酮酸(C2~C5);多官能团化合物(C3~C6);多羟基化合物(C2~C7);羟基胺、氨基酸(C2~C6)和硝基酚等.但是这还只是假设,这些化合物一部分已经被证实存在于大气中存在,但是仍然有很多物种并不能确定是否存在于实际大气中,而且其对有机物总量的贡献还需要进一步研究.

此外,还有一些方法能够提供有价值的有机物的信息,它们通过测定有机物的某些特性,如官能团、同位素和碳分布等,了解有机物来源和行为,如傅里叶红外光谱等.利用傅立叶变换红外光谱(Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR)能够鉴别样品的大部分,得到有关官能团和碳键的信息.该方法不能提供单个化合物的信息,但可直接测定颗粒物样品,无需萃取或其它样品处理,分析是非破坏性的,并且相对于传统的提取和分析方法样品用量很少,约10~15 μg .该方法可以连续除去非极性有机物、极性有机物和无机盐来得到这些颗粒物组分的光谱.FTIR这种相对快速和廉价的技术提供的化学信息可以用来优化和弥补昂贵的GC-MS分析,以改善分子水平鉴定的有机物部分^[67,68].这种方法曾在洛杉矶地区脂肪族化合物、羰基和有机硝酸盐的来源和粒径分布的研究,烟雾箱中二次有机气溶胶形成的研究,把颗粒物用环己烷、二氯甲烷和丙酮提取,然后压成KBr片,对其组成、极性和致突变性的研究,还有对颗粒物的组成、极性和一次二次来源的研究^[67].

GC-MS是分离和鉴别个别有机化合物强有力的工具,是鉴别颗粒有机物最常用的方法,因此也成为研究颗粒有机物最主流的方法和手段.GC的优点是在一根毛细管柱上就能分离非常广泛的化合物,配上简单的质谱仪,就可以直接鉴别多种化合物.然而利用GCMS对SOA的直接测量仍然存在很多困难.首先SOA组分多为高极性多官能团物种,如二元羧酸和多羟基化合物,使得如果不衍生化,这些化合物将不能从GC柱中流出,然而对样品进行衍生则可能发生多种副反应,增加定量的不确定性.目前报道的研究结果主要是二元羧酸、多元醇类、还有少量酮酸和二羧基化合物^[33,69-73].在SOA组成中,最为重要的具有源示踪作用的示踪物,结合SOA示踪物和模型可以对SOA进行估算,这样减轻了SOA物种测量的负担,因此,寻找和准确定量SOA示踪物是未来SOA物种测量的重要方向^[46,74-76].

高分辨质谱技术(HRMS)为SOA的化学组成的研究提供了新的方法,这些方法包括飞行时间质谱(ToF MS)、Orbitrap和傅里叶变换质谱或傅里叶变换离子回旋共振质谱(FTMS、FT-ICR MS)等.高分辨质谱可以利用高质量分辨的优势对同位素特征等进行分析,随着分子量的增加,低分辨质谱已经无法区分分子量相差很小

的不同物种,因此高分辨质谱在对大分子有机物种的鉴别上表现出了优势^[77]。已经有一些研究利用高分辨质谱对有机物种尤其是水溶性二次物种的分子特征进行研究^[78,79];另外这一领域的研究热点还包括对二次反应生成的低聚物(Oligomer)的组成、性质和生成机制进行研究^[80]以及对 HULIS 分子特征的研究等^[81,82]。高分辨质谱的另一个优势在于对二次有机物中的含硫和含氮有机物的鉴定及其生成机制的研究。最近的研究表明,在 SOA 生成的产物中,存在大量的含硫和含氮的组分^[78,83],在 HULIS 中也有许多含硫含氮的组分^[82]。可以预见,随着高分辨质谱在 SOA 研究中的应用将会促进对 SOA 化学组成和生成机制的研究。

4 二次有机气溶胶的估算

由于 SOA 物种测量具有很大的困难,因此很多研究者采用不同的手段对 SOA 进行了估算。这些方法或基于某种假设,或利用实验室模拟的结果,或采用受体模型,虽然这些方法各有各的局限性,但是对于认识 SOA 的来源和生成机制都有着重要的意义。目前,基于观测的 SOA 估算方法主要有受体模型法、非生物质燃烧水溶性有机物方法、EC 示踪/CO 示踪 OC/EC 比值法、示踪物-产率法和基于 AMS-PMF 的 SOA 估算方法。

4.1 受体模型法估算 SOA

常用的受体模型包括化学质量平衡(CMB)、因子分析(正交矩阵因子分析 PMF 或主因子分析)、主成分分析(PCA)及多元线性回归(MLR)法。

受体模型主要是针对颗粒有机物一次来源解析,这种方法一般认为并没有被模型解析出的部分主要为二次来源,因此利用这种假设对 SOA 的估算需要满足两个条件:(1) 这种方法是建立在质量平衡的基础上;(2) 一次来源的解析必须准确和全面。因此在这些受体模型中,CMB 方法是满足这一假设来进行 SOA 估算的。CMB 是最早用于城区大气颗粒物源解析的受体模型,Schauer 等^[35]在 1996 年首次将该模型应用到颗粒有机物研究中,并成功解析出 9 种污染源对洛杉矶大气细颗粒物污染的贡献。由于 CMB 模型物理原理清楚,方法较为成熟,是目前实际研究最多、应用最广的受体模型之一,被许多研究者用来解析大气颗粒有机物的来源^[36-38,84,85]。目前,已经有一些研究利用 CMB 模型对我国大气颗粒有机物的来源进行解析。Guo 等^[36]总结了研究者利用 CMB 模型对北京颗粒有机物源解析的结果,模型未解析出的部分在 2000 年、2005 年、2006 年和 2008 年夏季分别占总 OC 的 40.6%, 41.1%, 51.4%和 60.7%,表明北京夏季 SOA 占 OC 的比例越来越高,二次颗粒有机物污染越来越重要。CMB 方法得到的二次源贡献的不确定性在于模型自身解析的不确定性和无法全面的对一次源进行解析。最新的研究表明,在 CMB 模型中使用的示踪物在大气中会不断降解,并不能完全满足质量

守恒的条件,因此造成模型结果的不确定性;另一方面,虽然源解析技术的发展使得 CMB 方法对一次来源的解析越来越准确,但是却依然无法涵盖所有的一次来源,这些未解析出的一次来源被归在其他有机物中当作二次源,因此该方法得到的结果只能作为大致的 SOA 估算。

正矩阵因子分析(Positive Matrix Factor, PMF)方法也是最为常见的受体模型之一。PMF 方法最早是由 Paatero^[86-89]开发和完善的,该方法是一种能够有效发掘数据信息的一种新型因子分析方法。但是方法本身的局限使得所有解析出的因子全部归为已知的来源中,在缺少二次有机气溶胶示踪物的情况下,无法判断和解析出独立的二次有机气溶胶的因子,因此二次有机气溶胶经常是混在其它的二次源中被解释,例如二次硫酸盐、二次硝酸盐等。

4.2 非生物质燃烧水溶性有机物方法

二次有机气溶胶组分由于氧化程度较高,因此大多数为极性化合物,比一次有机气溶胶更容易溶于水。大气颗粒物中的水溶性颗粒有机物(Water Soluble Organic Compounds, WSOC)主要有两个来源:生物质燃烧和二次转化^[90]。因此,一些研究者们用测量得到的 WSOC 扣除生物质燃烧产生的 WSOC,认为得到的 OC 主要是二次有机碳。该方法用来估算 SOA 需要注意两点:(1)确定生物质燃烧贡献的 WSOC;(2)确定非水溶性的 SOA。其中第一点中生物质燃烧贡献的 OC 可以利用 CMB 模型得到,然后乘以生物质燃烧产生颗粒物中 WSOC/OC 的比值。但是现实的情况是 WSOC/OC 的比值随着时间和地点的不同而不同,一般都是根据实验利用一个经验的比值;对于第二点,需要获得当地 SOA 中非水溶性组分占总 SOA 的比例,这个比例一般也是经验性的。Kondo 等通过气溶胶质谱(AMS)和 PILS-WSOC 估算这个比例在 2%~26%^[40];然而最新的一份研究表明,SOA 中非水溶的部分在某些地区可能占到将近 60%^[39]。综上,该方法最重要的是获得符合本地情况的生物质燃烧颗粒物 WSOC/OC 的比值和非水溶 SOA/OC 的比值。然而,即使能够得到可信的这两个比值,这种方法仍然存在着其他的不确定性,例如 WSOC 除了生物质燃烧和二次转化的其他来源等。但是由于其简单易行,对仪器要求和数据处理要求较低,因此在实际应用中仍然有一定的价值。

4.3 EC 示踪和 CO 示踪的 OC/EC 比值法估算 SOC

EC 示踪、CO 示踪 OC/EC 比值法是目前应用最为广泛的 SOC 估算方法之一。EC 示踪 OC/EC 比值法利用大量的在线 OC、EC 数据,通过 OC/EC 的比值来估算 SOC。OC/EC 比值法由于只需要利用外场观测的数据、方法简单和时间分辨率高等优点而得到了广泛的应用^[42-45,91,92]。EC 示踪 OC/EC 比值法基于以下假设:(1) 元素碳直接来自于化石和生物质含碳燃料的不完全燃

烧; (2)一次有机碳(POC)和 EC 几乎来自相同的燃烧源, 因此 SOC 的估算可以用以下方程式表示:

$$OC_{\text{sec}} = OC_{\text{tot}} - OC_{\text{pri}} \quad (1)$$

$$OC_{\text{pri}} = EC \times (OC/EC)_{\text{pri}} \quad (2)$$

其中 OC_{sec} , OC_{tot} 和 OC_{pri} 分别为二次有机碳, 总有机碳和一次有机碳, $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 为一次源排放 OC/EC 比值, OC_{tot} 和 EC 是仪器直接测量得到的. 此方法的关键是确定一次源排放的 OC/EC 的比值 $(OC/EC)_{\text{pri}}$. 确定 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 是该方法最大的不确定性, 这主要是由于 EC 示踪物方法的基本假设是污染源直接排放的颗粒物中 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 浓度比值是一个相对稳定的值, 但在实际大气中, 这个排放源的 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 比值是随着时间变化的, 确定这个排放源 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 不仅需要掌握区域各污染源的排放特征以及这些源之间的比例, 还要考虑源排放的日变化、季节波动及气象条件的影响.

一般研究中确定这一比值的做法有两种: 第一种是选择光照强度低, 臭氧浓度低, 大气状况比较稳定的时段, 认为在这一时段中二次转化过程较弱, SOC 的浓度可以忽略, 用这样的时段里 OC/EC 的比值作为 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ ^[44]. 但是不同研究中对这样的时段定义不同, 对 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 选择的不同会对估算结果造成很大的影响. 也有利用统计学的方法, 对所有的 OC/EC 比值数据做频率分布, 选择一定置信区间(一般为 5% 或者 10%)的最小浓度作为一次源排放的 OC/EC 比值^[43], 但是置信区间的选择同样会对结果造成影响; 第二种方法是直接利用源清单中各类源 OC/EC 的比值. 但是源清单本身的不确定性加上一些地区源清单的不完善, 使得这种方法确定的一次源 OC/EC 比值也具有很大的不确定性^[93]. 已经有许多研究利用 EC 示踪法对大气中的 SOC 进行估算, 研究发现各地区二次有机物占总颗粒有机物的比例变化很大: 亚特兰大 46%; 台湾高雄 40%; 圣华金河谷 20%, 广州 42.6%, 北京 50%^[42,43,92,94,95]. 这些研究的结果表明, 通常情况下一次源排放的颗粒物对大气颗粒有机物的贡献是重要的, 但是在重污染过程/事件中二次源的贡献会超出一一次源的贡献, 如洛杉矶盆地光化学烟雾事件中二次有机碳的贡献高达 80%^[44]. 北京夏季时常出现的“桑拿天”重污染事件中, 二次有机气溶胶的贡献有时甚至高达 90% 以上^[43].

最近, Millet 等^[96]利用统计方法开发了源-示踪物比值法确定 $(OC/EC)_{\text{pri}}$. 这种方法首先假定一系列 $(OC/EC)_{\text{pri}}$, 一般选择从 1 到 15, 步长为 0.01, 然后根据每一个假定的比值计算得到对应的两组 OC_{pri} 和 OC_{sec} . 对得到的 OC_{pri} 和 OC_{sec} 进行相关性分析, 获得每一个 OC/EC 比值下的相关系数 R . 当 R 最小时对应的 OC/EC 比值, 认为是 $(OC/EC)_{\text{pri}}$. Hu 等^[42]利用这种方法对我国珠三角地区区域站点的 SOC 进行了估算. 估算得到的 SOC 与 AMS-PMF 方法得到的 OOA 具有很好的相关性.

源-示踪物比值法通过统计方法确定 $(OC/EC)_{\text{pri}}$, 减少了研究者主观判断带来的不确定性, 使得估算结果更加可信.

CO 示踪方法原理大致相似于 EC 示踪方法. CO 示踪方法基于有机物和 CO 的相关性, 将有机物划分为三个因子: 背景有机物、燃烧源有机物和剩余有机物. 其中, 背景有机物根据背景 CO 浓度计算, 一般做浓度的频率分布, 选择最低的 5% 或者 10% 浓度的平均值. 燃烧源有机物表示与燃烧排放源有关的有机物, 而剩余有机物大致相当于二次有机物. 由于 CO 示踪物方法的原理与 EC 示踪物方法类似, 因此也存在与 EC 示踪物方法类似的缺点.

4.4 二次有机示踪物法估算 SOA

有机示踪物是指只有在特定源排放的颗粒物中存在或者其他源排放颗粒物中含量很少的物种. 在种类繁多的颗粒有机物中, 示踪物由于其对来源的指纹表征作用, 因此对于源解析的研究十分重要. 示踪物的研究已经被广泛的应用在颗粒有机物一次源解析技术中, 也取得了很多的成果^[35,37,38,84]. 但是对于二次有机示踪物的研究以及应用则非常少. 准确的说, SOA 的来源是相对于前体物 VOCs 来说的, 也就是说所谓的 SOA 来源是指由哪种 VOCs 作为前体物生成的. 对于 SOA 示踪物研究的难点一方面 SOA 本身就是由于二次转化生成的, 其化学组成及化学组成的浓度在大气中一直转化中, 因此很难建立 SOA 二次生成的产物和前体物; 另一方面是受到技术的限制, 对生成的化合物定量也存在一定难度.

对 SOA 示踪物的研究首先需要通过实验室模拟, 即通过烟雾箱实验, 确定单一的 VOCs 或多种 VOCs 混合物在一定条件下生成颗粒有机物化学组成, 通过改变条件, 进而研究这些 VOCs 的大气氧化反应机理, 包括它们在不同氧化剂如 O_3 、OH 自由基、 NO_3 自由基等的作用下的氧化途径和氧化产物等; 然后通过野外观测测量实际大气中是否存在这些氧化产物以及浓度水平, 从而确定这些氧化产物是否能作为示踪物. 目前研究较多的 SOA 前体物 VOCs 包括生物源的异戊二烯、萜烯和人为源的甲苯.

异戊二烯是排放量很大的天然源 VOC, 而且活性很强, 因此在大气中极易被氧化. 但是由于异戊二烯分子量很小, 研究者们曾经认为异戊二烯不能作为 SOA 的前体物^[16], 直到 Claeys 等^[17]第一次在亚马逊热带雨林采集的颗粒物样品中识别出两种非对映异构体: 两种 2-甲基丁四醇. 由于这两种非对映异构体的结构与异戊二烯极其相似, 而且该地区有大量的异戊二烯排放, 因此 Claeys 等认为异戊二烯很有可能是这两种非对映异构体的前体物. Claeys 还估计异戊二烯对全球 SOA 产量的贡献约为 2 Tg/a, 因此由异戊二烯作为前体物生成的 SOA 受到普遍关注.

早在 20 世纪 80 到 90 年代, 研究者就发现天然源排放的萜烯^[97]和人为源排放的芳香烃^[98]都可以作为 SOA 的前体物; 很多研究已经发现这些 VOCs 通过气相氧化反应可以生成大量羰基化合物^[99]; 这些化合物还可以在无机酸(H_2SO_4 , HNO_3)的催化下发生非均相反应生成颗粒物^[100]. 挥发性芳香族化合物(Aromatics)是城市地区 SOA 最重要的人为源前体物, 研究表明城市大气中 50%~70% 的 SOA 来自苯及其衍生物^[101]. 在北美和欧洲, 芳烃占城市大气烃混合物的 45% 左右, 其中甲苯(Toluene)、(邻-, 间-, 对-)二甲苯(*o*-, *m*-, *p*-Xylene)、1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethyl benzene)和乙苯(Ethylbenzene) 6 种苯系物占芳烃的 60%~75%.

最近美国环境保护署利用烟雾箱实验和野外观测, 寻找并确定了一系列典型 VOCs 作为前体物生成二次有机气溶胶的示踪物^[46,74]. Kleindienst 等利用烟雾箱对几种 VOCs 包括异戊二烯、 α -蒎烯、 β -丁香烯和甲苯等作为前体物生成 SOA 的过程进行模拟, 然后对生成的气溶胶进行化学衍生化, 最后进行 GC-MS 分析. 与此同时采集实际大气颗粒物样品, 通过分析和比较烟雾箱实验结果和野外观测结果, 确定一系列二次有机气溶胶示踪物. 最后, 基于烟雾箱实验中示踪物与 SOA 质量关系以及野外观测中示踪物的浓度建立示踪物产率法, 以此来估计二次源对大气中有机碳的贡献.

目前国外已经有一些研究对大气中二次有机气溶胶的示踪物进行了测量^[46,84,85,102,103], 但是受到测量技术的限制, 这些研究主要集中在美国和欧洲. Kleindienst 等^[46]在北卡罗来纳州三角园研究中心对大气颗粒物进行了一年的观测, 测定了以异戊二烯、 α -蒎烯、 β -丁香烯和甲苯为前体物生成的 SOA 示踪物浓度, 并估算了各个月份以这些 VOCs 为前体物生成 SOA 的浓度. 研究发现, 该地区冬季 SOA 含量偏低, 但是从五月到十月, SOA 占总有机物的比例可以达到 40% 以上. Stone 等^[85]对美国不同城市和乡村地区的 SOA 示踪物浓度进行了测量, 在克利夫兰和底特律两个工业城市地区, 测得的 SOA 可以分别占到总有机物的(46 $\pm$ 6)%和(37 $\pm$ 3)%, 而在相对干净的河滨市 SOA 可以占到总有机物的(53 $\pm$ 3)%. Gelencser 等^[102]对欧洲六个站点大气颗粒物进行了两年的观测, 包括两个葡萄牙站点, 一个法国中部站点, 一个德国西南部站点, 一个奥地利站点和一个匈牙利站点, 并对大气颗粒有机物进行了一次源和二次源的解析, 研究结果发现, 在欧洲夏季非化石燃料来源的 SOA 占主导, 可以占到总碳的 63%~76%.

目前, 亚洲地区对 SOA 示踪的研究还非常少, Hu 等^[104]对 2006 年夏季香港四个站点的大气颗粒物样品进行分析, 首次在亚洲地区测定了 SOA 示踪物的浓度并估算了测得的 SOA 对颗粒有机物的贡献, 在有区域传输和无区域传输的情况下, 测得的 SOA 分别占到总有机物的 49% 和 21%. Guo 等^[84]测量了北京夏季异戊二烯、 α -蒎烯、 β -丁香烯和甲苯生成的 SOA 示踪物浓度, 并跟国

际上不同地区的测量结果进行比较, 发现北京 SOA 具有很高的区域背景, 而且老化程度要低于国外, 可能是受到大量的一次排放的影响. Guo 等^[84]还利用 CMB 模型和示踪物产率法首次在亚洲地区全面解析了颗粒有机物的一次来源和二次来源, 并探讨了前体物和氧化剂浓度、温度、颗粒物含水量和颗粒物酸度对 SOA 生成的影响. 此外 Ding 等^[105]在珠江三角洲地区也测量了 SOA 示踪物, 并探讨了温度和颗粒物酸度对 SOA 生成的影响. Fu 等^[106]在泰山上测定了 α/β -蒎烯和 β -丁香烯为前体物生成 SOA 的浓度, 其浓度可以分别占到总有机物的 2.9%~23% (平均 10%) 和 3.2%~28% (平均 9.8%).

SOA 示踪物的测量是对 SOA 组成最直接的认识, 但是示踪物产率法估算 SOA 也存在着非常大的不确定性. 首先从方法本身来看, 这种方法最重要的参数是 SOA 示踪物占总 SOA 的质量分数(即 f_{soa} 和 f_{soc}), 而这个参数来自于烟雾箱实验的结果, 但是实际大气中的情况是十分复杂的, 利用烟雾箱实验获得的参数模拟实际大气中的情况本身就存在着很大的不确定性, 而且利用单一参数进行估算也会造成结果的不确定; 其次, 示踪物的选择也会造成结果的不确定. 减少这种不确定性的方法是增加更多的示踪物, 当示踪物种类非常少时, 每种示踪物对于整个结果的敏感性就会增加, 因此增加估算结果的不确定性. 例如甲苯生成 SOA 的示踪物只有一种, 而且 f_{soc} 又非常的小, 仅为 0.0079 ± 0.0026 , 因此对甲苯 SOC 示踪物的测量有微小的变化, 估算结果的误差也会因为 f_{soc} 很小而被放大. 虽然有着很大的不确定性, 但是这种方法是目前唯一一种可以估算不同生物源和人为源 VOC 生成 SOA 的方法^[46,74].

另外, 由于 SOA 示踪物研究的发展, 使得利用 PMF 模型对 SOA 进行解析成为可能. Zhang 等^[107]将 SOA 示踪物与 PMF 模型相结合, 对美国中西部五个城市冬季大气颗粒有机物进行来源解析. 解析结果表明, 研究的五个城市冬季所有二次有机物的因子之和平均可以占到总有机物的 43%, 同时还将 PMF 解析的方法和示踪物产率法进行比较, 两种方法计算得到的 SOA 相关系数 R^2 为 0.763 ($n=58$), 斜率和截距分别为 1.01 ± 0.07 和 $0.19 \pm 0.10 \mu\text{gOC}/\text{m}^3$, 表明两种方法解析颗粒有机物二次源具有很好的一致性. PMF 的方法能够避免烟雾箱实验和实际大气情况不符以及示踪物选择对 SOA 估算结果的影响, 有可能成为未来在示踪物法估算 SOA 研究中比较重要的方法.

4.5 基于 AMS 有机物质谱图的 SOA 估算方法

近十年来, 随着气溶胶质谱(Aerosol Mass Spectrometry, AMS)技术在软件和硬件方面的升级改造, 其测量性能日趋完善, 尤其是 Aerodyne Research Inc. 公司(ARI)开发的 AMS, 已经在大气环境领域研究中得到越来越广泛的应用, 成为最重要的在线有机气溶胶测量仪器之一^[47]. 由于 AMS 具有快速响应的优点, 可以得到

高时间分辨率的大气颗粒物化学成分及其粒径谱分布信息,因此 AMS 的优越性在于它不仅可以对大气颗粒物化学组分、粒径分布等污染特征进行研究,而且可以对大气中快速的大气化学反应过程进行分析。

AMS 最大的优势在于能够获得大量高时间分辨率的质谱碎片信息,因此逐渐发展起来基于质谱碎片的有机气溶胶源解析。进行源解析的第一步,在获得 AMS 测量的各个质谱离子信号的质量浓度的基础上,还需对将打碎的离子碎片整合。研究结果显示硫酸盐和硝酸盐等无机盐离子碎片比较简单并且主要碎片不会对其他的气溶胶中的化学物种造成干扰(集中在有机离子信号很低的地方出峰),因此较易识别^[108]。但仅利用离子碎片无法识别大气环境中所有的单分子有机化合物。因为环境大气中的有机气溶胶可能是由几千至几十万个单独的化学物种构成的,在没有经过任何事先分离的情况下,所有的物种在 AMS 中都会立刻同时挥发并且离子化。不同物种产生的离子碎片,会同时断裂到相同质荷比范围中,例如最常见的例子就是氧化性离子碎片和 CO₂ 都有可能产生 m/z 44 的碎片。因此,在 AMS 数据处理中利用了“碎片表格”(fragmentation table),这个碎片表格是一系列不同的组分对不同质荷比离子贡献的非圆线性函数(non-circular linear dependencies),是利用所有纯物质和已知的不同原子的同位素比在实验室中推导出来的碎片比例建立的^[109]。每种化学物种的贡献可以利用一组化学物种的“碎片表格”清晰地计算出来^[110]。

准确获得碎片信息后,便可以利用不同碎片的源指示特征,对有机物来源进行解析。Zhang 等^[50]首先利用自定义主因子分析法解析美国匹兹堡的 AMS 数据。利用 AMS 质谱中特定的离子作为源的特征物质(氧化性离子碎片 m/z 44 和还原性烷基离子碎片 m/z 57),因此能够解析出两个主要有化学意义和物理意义的有机气溶胶因子:氧化性有机气溶胶(OOA)和还原性有机气溶胶(HOA)^[49]。

由于 AMS 数据量大、许多质谱碎片具有丰富的来源信息等特点,因此适合与 PMF 联用对颗粒有机物的来源进行解析。在 AMS-PMF 方法解析颗粒有机物的技术中,最为关键的是确定各种来源的特征质谱碎片,也就是有机物碎片示踪物。AMS 有机物质谱图中比较重要的有机物碎片有 m/z 43, m/z 44, m/z 55 和 m/z 57。其中, m/z 57 (C₄H₉⁺)通常来自于燃烧排放的一次有机物,可代表一次源颗粒有机物; m/z 44 (CO₂⁺)一般来自氧化有机物,可代表二次源颗粒有机物;而 m/z 43 (C₃H₇⁺和 C₂H₃O⁺)来自一次来源和二次/氧化来源的贡献大约相当,能够作为总有机物的代表^[49,50];此外, m/z 60 在左旋葡聚糖的 AMS 质谱图中信号较强,而且与生物质燃烧排放有机颗粒物(BBOA)相关性良好,因此 m/z 60 可指示生物质燃烧排放有机颗粒物。除了生物质燃烧排放以外, m/z 60 也可能来自一次排放或者二次生成的有机酸

(C₂H₄O⁺),因此会对 AMS 方法估算生物质燃烧排放颗粒物产生影响。利用这些碎片的源示踪特性, Lanz 等^[111]在 2007 年首次报道了利用 AMS 数据和 PMF 解析有机颗粒物的来源。解析结果发现了 6 个因子,包括一个 HOA, 2 个 OOA, 和烧烤源, 生物质燃烧源和食物烹饪等三个一次源因子。其中, OOA-1 老化程度较高、挥发性较低,并且和老化的硫酸盐变化一致,因此后来被重新命名为低挥发氧化性有机气溶胶(LV-OOA);相对于老化的 OOA-1,氧化程度低的 OOA-2 因子被认为是在大气中历过程短,挥发性较高的氧化性有机气溶胶,其浓度变化和半挥发性的硝酸铵和氯化铵相似,因此被重新命名为半挥发氧化性有机气溶胶(SV-OOA)^[48]。随着 AMS 在外场观测中的广泛应用, PMF 方法已经广泛应用于分析 AMS 有机物质谱图以及解析颗粒物中的二次有机气溶胶^[48,111~114]。表 1 给出了国际上部分 AMS 解析颗粒有机物的结果。

表 1 世界各地 AMS 解析颗粒有机来源

Table 1 Source apportionment of particulate organic matters by AMS in the world

观测点	OA/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	HOA/%	LV-OOA/%	SV-OOA/%	文献
匹兹堡	8.8	13.6	31.8	47.7	[113]
纽约	5.9	18.6	50.8	30.5	[48,144,145]
墨西哥	17.3	28.9		46.8	[146]
美国公爵公园	1.4	7.1	57.1	35.7	[147]
休斯顿	6.0	11.7		45.0	[48,148]
曼彻斯特	4.9	38.8		61.2	[48,149]
巴塞罗那	10	16	28	27	[150]
苏黎世	6.6	7.6	43.9	21.2	[151]
东京	7.6	38.2	42.1	19.7	[152]
芬兰北部森林	1.2		50	50	[153]
冲绳	1.7	0.0	70.6	29.4	[154]
济州岛	4.3	7		93	

我国也开展了大量利用 AMS-PMF 解析有机气溶胶来源的研究。最早的报道是 Sun 等^[112]利用四级杆气溶胶质谱(Q-AMS)解析了 2006 年北京有机气溶胶的来源,但是由于使用低分辨的四级杆质谱,因此仅解析出了 HOA 和两种 OOA。2008 年, Huang 等^[115]首次利用高分辨飞行时间气溶胶质谱(HR-ToF-AMS)解析了北京奥运期间有机气溶胶的来源,获得了 HOA、两种 OOA 和 BBOA,并根据 He 等^[116]利用模拟得到的中式餐饮的质谱碎片特征,解析出餐饮排放 OA(COA)。随后在我国不同的地区也进行了 AMS 观测并对有机气溶胶进行了来源解析。这些地区包括城市站点,如北京地区^[117,118]、2009 年深圳的秋冬季^[119,120]、2010 年上海世博会期间^[121]、2010 年长江三角洲地区的夏季和冬季^[122]、2011 年深圳大运会期间^[123]、乡村点,如珠江三角洲的开平点和鹤山点^[124,125]、海上区域受体点长岛的春季^[126]。

基于 AMS 和 PMF 的有机物源解析能给出高时间分辨率的颗粒有机物二次来源,但是方法仅限于将 SOA 分为少数的几类 OOA,而且严格意义上讲 OOA 仅代表一类含氧的有机颗粒物,并不完全等同于二次有机气溶胶。而且由于 AMS 数据本身的复杂性(来源于颗粒物化学组分的复杂性),对于 AMS 质谱数据的解析仍然存在很大的不确定性和改进空间。另外单颗粒气溶胶质谱例如 ATofMS 和 SPAMS 近年来也被广泛的应用^[127~130]。单颗粒气溶胶质谱的优点在于可以对单个颗粒物进行测量,对金属元素和沙尘气溶胶的研究有很广的应用^[131];也有很多研究者利用单颗粒气溶胶质谱研究颗粒物的混合状态和生成机制^[128,129,132];利用聚类分析和单颗粒数据,可以对颗粒物进行来源解析^[127]。单颗粒气溶胶质谱技术可以与 AMS 技术互补,对一次和二次有机气溶胶进行研究^[130]。

目前,分子水平上对有机气溶胶物种的测量仍是深入研究 SOA 生成机制的重要方面。目前研究者们已经在这方面进行了尝试,例如采用较为温和的化学离子化源(CI)对气溶胶进行离子化,产生相对简单的离子碎片以便于鉴别有机物种。例如最新开发的单颗粒激光消融飞行时间质谱利用激光消融技术对颗粒物进行软电离,从而获得相对简单的质谱碎片(SPLAT, Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer)^[133];另外,热解析技术也为更好的解析有机气溶胶提供了更多的信息。按照这一思路开发的热解析气溶胶气相色谱/质谱(Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID, TAG)目前已经实现小时分辨率下 150 多种气态 VOCs 和颗粒态有机物的测量^[134~136]。TAG 的出现对实现分子量级上测量半挥发性有机物种以及相应的气固分配具有重要的促进作用,并且可以实现动态量化半挥发性有机物对 SOA 生成的贡献。目前 Aerodyne 公司正在致力于将 TAG 仪器和 AMS 联用,这也许会成为未来 SOA 研究领域重要的方向。

5 基于外场观测的 SOA 生成机制研究

由于实际大气情况的复杂性,基于外场观测对 SOA 生成机制的研究是十分困难的。本文简要介绍基于示踪物法和 AMS 技术两种观测手段对 SOA 生成机制的研究。

首先是 SOA 示踪物法,SOA 示踪物能够最为直接的表征 SOA 的组成,由于这些示踪物是通过不同的反应途径生成,例如自由基化学、液相反应、非均相反应等得到的,在实际大气中对这些示踪物含量的测量可以直接的证明 SOA 的生成机制,进一步验证实验室模拟和理论计算确定的反应机制^[46]。Guo 等^[84]对北京大气颗粒物中 SOA 示踪物的研究表明,北京大气中液相反应和气相反应都是 SOA 生成的重要途径;Ding 等^[105]发现,在广州 SOA 的生成途径中液相反应比气相反应更重要。

需要指出的是,利用示踪物法对 SOA 机制的研究仅仅是定性的分析和验证,对新机制的发现和定量不同机制贡献的研究是非常困难的。

AMS 技术的出现,为 SOA 生成机制的研究提供了新的方法和手段。虽然 AMS 难以直接从分子水平上测量,但是高质谱分辨率的 AMS 能够获得指示 SOA 生成的参数,例如最常用的参数包括有机气溶胶元素比(O/C)^[48]。元素比值 O/C 与 H/C 被认为能够直接代表大气有机气溶胶的氧化性和还原性的表征参数,和有机气溶胶的老化过程直接相关,被广泛的用于 SOA 生成的研究^[48,137]。早期的研究中,有机气溶胶中碳(C)、氢(H)、氮(N)和氧(O)元素最常用的测量方法是热解法,并且是必须基于膜采样而实现的离线分析,时间分辨率较低。Aiken 等^[137,138]通过对 AMS 高质量分辨率的离子质谱的识别,可以直接拟合得到有机气溶胶的不同元素含量,包括碳(C)、氢(H)、氮(N)、氧(O)和硫(S)等,时间分辨率高且数据获得较为简便。

利用 O/C 等参数,AMS-技术从另一个角度——有机物的氧化性和挥发性对有机气溶胶的生成和演化机制进行研究。氧化性和挥发性是 SOA 生成和演化过程中最重要的两个性质,决定了 SOA 在气固两相的分配以及老化的程度。

目前对于有机气溶胶挥发性的高时间分辨率的测量可以通过热解析管(Thermodenuder)和 AMS 联用来实现^[139]。Robinson 等^[140]根据有机物的饱和蒸汽压(C^*)将有机物分为不挥发有机物($C^* < 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、半挥发性有机物($C^* = 0.1 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、中挥发性有机物($C^* = 100 \sim 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和高挥发性有机物($C^* > 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。随着有机气溶胶的老化,有机气溶胶氧化程度逐渐增高,挥发性逐渐降低。SOA 生成的气固分配,可以通过有机气溶胶质量和有机气溶胶挥发性进行表征^[141],目前常用的 SOA 模拟模型:两项式模型和基于挥发性分组(VBS)模型。两者都是基于有机物挥发性而开发的模型。

但是,随着对 SOA 生成复杂性的进一步理解,研究发现很多地区单纯的参照有机物挥发性的模型无法完全的捕捉 SOA 生成的动态变化^[142,143]。O/C 被认为是代表和约束 SOA 形成的另一重要参数。Jimenez 等^[48]首先报道了基于有机气溶胶氧化性(O/C)和挥发性(C^*)的二维 VBS 模型的 SOA 模拟结果。相对于之前的基于有机物种碳原子数和极性的 SOA 模拟,该方法的最大的优势在于输入的参数可以进行实时在线的测量,用来修正模型的结果。

虽然 AMS 不能够从分子水平测量 SOA,但是将氧化性和挥发性引入全球气候模型中对全球气候变化影响研究以及降低全球模式的不确定性具有重要意义,而且对二次气溶胶的形成以及大气环境化学过程的研究中有着非常好的发展前景^[48]。

6 结论与展望

二次有机气溶胶(SOA)是由气态前体物 VOCs 在大气中发生光化学反应生成的颗粒态产物. 由于 SOA 具有很强的极性和吸湿性, 因此对气溶胶成为云凝结核的能力、气溶胶的光学性质和健康效应具有很强的影响, 对探讨区域和全球大气化学、气候变化和环境效应等都有非常重要的意义, 因此成为大气环境化学研究的热点; 但是由于 SOA 的复杂性, 人们对 SOA 的认识还非常有限, 因此也是大气化学研究中的难点. 目前对于 SOA 的研究很重要的一个研究方向就是基于外场观测的 SOA 组分、来源和生成机制的研究. 笔者认为, 未来 SOA 研究领域可能的方向包括:

(1) 开展不同环境下 SOA 组成、来源和生成机制研究. 目前对于 SOA 认识的局限一个重要的方面就是缺少对全球范围内 SOA 的测量. 因此需要在全世界范围内开展针对 SOA 的前体物、氧化剂、气象条件等进行综合研究, 测量或估算 SOA 的化学组成和浓度水平, 探讨各种条件对 SOA 生成的影响, 结合受体模型和化学模型等手段研究 SOA 的生成机制.

(2) 在分子层面和质谱信息方面获得准确有代表性的“源谱”特征. SOA 示踪物在 SOA 研究中扮演着重要的作用. 结合烟雾箱和外场观测, 寻找和确定更多和更有代表性的不同 VOCs 前体物生成 SOA 的示踪物也是未来 SOA 研究的重点之一. 气溶胶质谱是快速获得有机气溶胶信息的手段, 因此, 研究获得特定源的质谱碎片信息, 并使之成为能被利用的“源谱”也是未来 SOA 研究重要的方向.

(3) 开发和完善 SOA 的测量技术, 尤其是分子水平 SOA 物种的快速在线测量技术. 发挥 AMS 快速测量的优势和示踪物技术很强的源指示能力, 开发 AMS 和示踪物技术联合将有望成为未来 SOA 组成、来源和生成机制研究的方向. 目前可预见的技术包括高分辨质谱技术、化学离子化质谱和热解析技术都有望成为未来 SOA 研究的关键技术.

作者简介

郭松, 博士. 2011 年毕业于北京大学环境科学与工程学院, 毕业后至今在美国德克萨斯农业与机械大学进行博士后研究.

主要研究方向包括大气颗粒物物理化学性质、有机气溶胶组成及来源分析、黑碳气溶胶老化的研究. 参加课题包括国家 863、973 项目、国家自然科学基金重大项目、重点项目、面上项目、环保部公益项目等, 第一作者发表 SCI 文章 3 篇.

胡敏, 博士, 北京大学教授, 博士生导师. 1993 年毕业于北京大学环境科学中心. 多年来从事细颗粒物化学行为、来源解析及环境影响等关键科学问题的研究, 包括我国高污染和强氧化性条件下新粒子生成机制和增长特征及其对 CCN 贡献、二次气溶胶生成机制、PM_{2.5} 来源解析、霾成因等方面的研究. 2007 年以来参加了包括国家 863、973 和自然科学基金等课题 22 项. 已发表 SCI 文章 162 篇.

尚冬杰, 博士研究生. 2013 年进入北京大学环境科学与工程学院. 主要研究方向: 颗粒物有机组分及其二次转化特征与颗粒物粒径分布相关的吸湿增长、云凝结核活化及光学等性质. 参加课题包括环保部公益项目“东亚地区大气污染物跨界输送及其相互影响与应对策略研究”, 国家重点基础研究发展规划项目(973)“燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究”等.

郭庆丰, 博士研究生. 2008 年进入北京大学环境科学与工程学院. 主要研究方向为: 颗粒有机物化学组成、来源及颗粒物潜在源区研究. 参加课题包括国家重点研究发展规划项目(973)、国家自然科学基金项目和环保部公益项目等.

胡伟伟, 博士. 2013年毕业于北京大学环境科学与工程学院, 毕业后至今在美国科罗拉多大学作为博士后继续研究工作. 主要研究方向包括环境大气颗粒物理化特性、颗粒物来源特别是二次颗粒物形成研究. 参加课题包括国家973, 863项目, 国家自然科学基金重点项目, 环保部公益项目等, 第一作者发表SCI文章2篇.

References

- [1] Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053.
- [2] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1998**.
- [3] Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, T. F.; Monod, A.; Prevot, A. S. H.; Seinfeld, J. H.; Surratt, J. D.; Szmigielski, R.; Wildt, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*(14), 5155.
- [4] Poschl, U.; Martin, S. T.; Sinha, B.; Chen, Q.; Gunthe, S. S.; Huffman, J. A.; Borrmann, S.; Farmer, D. K.; Garland, R. M.; Helas, G.; Jimenez, J. L.; King, S. M.; Manzi, A.; Mikhailov, E.; Pauliquevis, T.; Petters, M. D.; Prenni, A. J.; Roldin, P.; Rose, D.; Schneider, J.; Su, H.; Zorn, S. R.; Artaxo, P.; Andreae, M. O. *Science* **2010**, *329*(5998), 1513.
- [5] Poschl, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*(46), 7520.
- [6] Saxena, P.; Hildemann, L. M. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*(1), 57.
- [7] Pilinis, C.; Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1995**, *100*(D9), 18739.
- [8] Eldering, A.; Hall, J. R.; Hussey, K. J.; Cass, G. R. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*(2), 361.
- [9] Yao, X. H.; Lau, A. P. S.; Fang, M.; Chan, C. K.; Hu, M. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*(21), 2991.
- [10] Zhuang, H.; Chan, C. K.; Fang, M.; Wexler, A. S. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*(26), 4223.
- [11] Guo, S.; Hu, M.; Wang, Z. B.; Slanina, J.; Zhao, Y. L. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*(3), 947.
- [12] Goldstein, A. H.; Galbally, I. E. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*(5), 1514.
- [13] Atkinson, R.; Arey, J. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, S197.
- [14] Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*(12), 4605.
- [15] Surratt, J. D.; Murphy, S. M.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Hildebrandt, L.; Sorooshian, A.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Maenhaut, W.; Claeys, M.; Flanagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*(31), 9665.
- [16] Pandis, S. N.; Paulson, S. E.; Seinfeld, J. H.; Flanagan, R. C. *Atmos. Environ. A-Gen.* **1991**, *25*(5~6), 997.
- [17] Claeys, M.; Graham, B.; Vas, G.; Wang, W.; Vermeylen, R.; Pashynska, V.; Cafmeyer, J.; Guyon, P.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Maenhaut, W. *Science* **2004**, *303*(5661), 1173.
- [18] Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flanagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*(6), 1869.
- [19] Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Chan, A. W. H.; Chhabra, P. S.; Flanagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*(14), 3909.
- [20] Sun, T. L.; Wang, Y. D.; Zhang, C. X.; Sun, X. M.; Hu, J. T. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*(17), 1965. (孙廷利, 王玉东, 张晨曦, 孙孝敏, 胡敬田, 化学学报, **2011**, *69*(17), 1965.)
- [21] Jia, L.; Xu, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*(23), 2429. (贾龙, 徐永福, 化学学报, **2010**, *68*(23), 2429.)
- [22] Lu, Z. F.; Hao, J. M.; Li, J. H.; Wu, S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*(4), 419. (吕子峰, 郝吉明, 李俊华, 武山, 化学学报, **2008**, *66*(4), 419.)
- [23] Thornberry, T.; Abbatt, J. P. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*(1), 84.
- [24] Jacobs, M. I.; Darer, A. I.; Elrod, M. J. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*(22), 12868.
- [25] Heaton, K. J.; Dreyfus, M. A.; Wang, S.; Johnston, M. V. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*(17), 6129.
- [26] Hearn, J. D.; Lovett, A. J.; Smith, G. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*(3), 501.
- [27] Shiraiwa, M.; Ammann, M.; Koop, T.; Poschl, U. *P. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*(27), 11003.
- [28] Chung, S. H.; Seinfeld, J. H. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2002**, *107*(D19), 4407.
- [29] Henze, D. K.; Seinfeld, J. H. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33* (L09), L09812.
- [30] Henze, D. K.; Seinfeld, J. H.; Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Fu, T. M.; Jacob, D. J.; Heald, C. L. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*(9), 2405.
- [31] Tsigaridis, K.; Kanakidou, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3* (5), 1849.
- [32] Dabek-Zlotorzynska, E.; Keppel-Jones, K. *Lc Gc N Am* **2000**, *18*(9), 950.
- [33] Huang, X. F.; Hu, M.; He, L. Y.; Tang, X. Y. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*(16), 2819.
- [34] Yao, X. H.; Fang, M.; Chan, C. K. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*(13), 2099.
- [35] Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*(22), 3837.
- [36] Guo, S.; Hu, M.; Guo, Q.; Zhang, X.; Schauer, J. J.; Zhang, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*(16), 8303.
- [37] Wang, Q.; Shao, M.; Zhang, Y.; Wei, Y.; Hu, M.; Guo, S. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*(21), 8573.
- [38] Zheng, M.; Salmon, L. G.; Schauer, J. J.; Zeng, L. M.; Kiang, C. S.; Zhang, Y. H.; Cass, G. R. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*(22), 3967.
- [39] Favez, O.; Sciare, J.; Cachier, H.; Alfaro, S. C.; Abdelwahab, M. M. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L15801.
- [40] Kondo, Y.; Miyazaki, Y.; Takegawa, N.; Miyakawa, T.; Weber, R. J.; Jimenez, J. L.; Zhang, Q.; Worsnop, D. R. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, *112* (D1), D01203.
- [41] Snyder, D. C.; Rutter, A. P.; Collins, R.; Worley, C.; Schauer, J. J. *Aerosol Sci. Technol.* **2009**, *43*(11), 1099.
- [42] Hu, W. W.; Hu, M.; Deng, Z. Q.; Xiao, R.; Kondo, Y.; Takegawa, N.; Zhao, Y. J.; Guo, S.; Zhang, Y. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*(4), 1811.
- [43] Lin, P.; Hu, M.; Deng, Z.; Slanina, J.; Han, S.; Kondo, Y.; Takegawa, N.; Miyazaki, Y.; Zhao, Y.; Sugimoto, N. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2009**, *114*, D00G11.
- [44] Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*(23), 3527.
- [45] Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J.; Larson, S. M.; Cass, G. R. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*(10), 1788.
- [46] Kleindienst, T. E.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Lewis, C. W.; Bhawe, P. V.; Edney, E. O. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*(37), 8288.
- [47] Jayne, J. T.; Leard, D. C.; Zhang, X. F.; Davidovits, P.; Smith, K. A.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R. *Aerosol Sci. Technol.* **2000**, *33*(1~2), 49.
- [48] Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Donahue, N. M.; Prevot, A. S. H.; Zhang, Q.; Kroll, J. H.; DeCarlo, P. F.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ng, N. L.; Aiken, A. C.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Grieshop, A. P.; Robinson, A. L.; Duplissy, J.; Smith, J. D.; Wilson, K. R.; Lanz, V. A.; Hueglin, C.; Sun, Y. L.; Tian, J.; Laaksonen, A.; Raatikainen, T.; Rautiainen, J.; Vaattovaara, P.; Ehn, M.; Kulmala, M.; Tomlinson, J. M.; Collins, D. R.; Cubison, M. J.; Dunlea, E. J.; Huffman, J. A.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Williams, P. I.; Bower, K.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Salcedo, D.; Cottrell, L.; Griffin, R.; Takami, A.; Miyoshi, T.; Hatakeyama, S.; Shimono, A.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M.; Dzepina, K.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Jayne, J. T.; Herndon, S. C.; Trimborn, A. M.; Williams, L. R.; Wood, E. C.; Middlebrook, A. M.; Kolb, C. E.; Baltensperger, U.; Worsnop, D. R. *Science* **2009**, *326*(5959), 1525.
- [49] Zhang, Q.; Alfarra, M. R.; Worsnop, D. R.; Allan, J. D.; Coe, H.; Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*(13), 4938.
- [50] Zhang, Q.; Worsnop, D. R.; Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L.

- Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5(12), 3289.
- [51] McMurry, P. H. *Atmos. Environ.* **2000**, 34(12~14), 1959.
- [52] Hoffmann, T.; Warneke, J. *Organic Aerosols, in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd.: Oxford, United Kingdom, **2007**.
- [53] Rudich, Y.; Donahue, N. M.; Mentel, T. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 321.
- [54] Cadle, S. H.; Groblicki, P. J.; Stroup, D. P. *Anal. Chem.* **1980**, 52(13), 2201.
- [55] Chow, J. C.; Watson, J. G.; Chen, L. W. A.; Arnott, W. P.; Moosmuller, H. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(16), 4414.
- [56] Hering, S. V.; Appel, B. R.; Cheng, W.; Salaymeh, F.; Cadle, S. H.; Mulawa, P. A.; Cahill, T. A.; Eldred, R. A.; Surovik, M.; Fitz, D.; Howes, J. E.; Knapp, K. T.; Stockburger, L.; Turpin, B. J.; Huntzicker, J. J.; Zhang, X. Q.; McMurry, P. H. *Aerosol Sci. Technol.* **1990**, 12(1), 200.
- [57] Chow, J. C.; Watson, J. G.; Crow, D.; Lowenthal, D. H.; Merrifield, T. *Aerosol Sci. Technol.* **2001**, 34(1), 23.
- [58] Huang, X. F.; Hu, M.; He, L. Y. *Environ. Sci.* **2004**, 25(5), 21.
- [59] Decesari, S.; Facchini, M. C.; Matta, E.; Lettini, F.; Mircea, M.; Fuzzi, S.; Tagliavini, E.; Putaud, J. P. *Atmos. Environ.* **2001**, 35(21), 3691.
- [60] Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Tagliavini, E. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2000**, 105(D1), 1481.
- [61] Mayol-Bracero, O. L.; Guyon, P.; Graham, B.; Roberts, G.; Andreae, M. O.; Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Artaxo, P. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2002**, 107(D20), 8091.
- [62] Lin, P.; Huang, X. F.; He, L. Y.; Yu, J. Z. *J. Aerosol Sci.* **2010**, 41(1), 74.
- [63] Lin, P.; Yu, J. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45(24), 10362.
- [64] Dinar, E.; Taraniuk, I.; Graber, E. R.; Anttila, T.; Mentel, T. F.; Rudich, Y. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, 112(D5), D05211.
- [65] Dinar, E.; Taraniuk, I.; Graber, E. R.; Katsman, S.; Moise, T.; Anttila, T.; Mentel, T. F.; Rudich, Y. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6(10), 2465.
- [66] Fors, E. O.; Rissler, J.; Massling, A.; Svenningsson, B.; Andreae, M. O.; Dusek, U.; Frank, G. P.; Hoffer, A.; Bilde, M.; Kiss, G.; Janitsch, S.; Henning, S.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Swietlicki, E. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10(12), 5625.
- [67] Blando, J. D.; Porcja, R. J.; Li, T. H.; Bowman, D.; Lioy, P. J.; Turpin, B. J. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32(5), 604.
- [68] Suzuki, Y.; Kawakami, M.; Akasaka, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35(13), 2656.
- [69] Xu, S. Y.; Hu, M.; Zeng, L. M. *Environ. Chem.* **2002**, 21(1), 83.
- [70] He, L. Y.; Hu, M.; Huang, X. F.; Zhang, Y. H. *Environ. Sci.* **2004**, 25(5), 15.
- [71] Kawamura, K.; Ikushima, K. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27(10), 2227.
- [72] He, L. Y.; Hu, M.; Huang, X. F.; Zhang, Y. H. *Acta Scientiae Circumstantiae* **2005**, 25(1), 23.
- [73] Kawamura, K.; Sakaguchi, F. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1999**, 104(D3), 3501.
- [74] Offenberg, J. H.; Lewis, C. W.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41(11), 3972.
- [75] Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Conner, T. S.; McIver, C. D.; Corse, E. W.; Weathers, W. S. *Atmos. Environ.* **2003**, 37(28), 3947.
- [76] Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Wang, W.; Claey, M. *Atmos. Environ.* **2005**, 39(29), 5281.
- [77] Roach, P. J.; Laskin, J.; Laskin, A. *Anal. Chem.* **2010**, 82(19), 7979.
- [78] Altieri, K. E.; Hastings, M. G.; Peters, A. J.; Sigman, D. M. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, 12(7), 3557.
- [79] O'Brien, R. E.; Laskin, J.; Laskin, J.; Liu, S.; Weber, R.; Russell, L. M.; Goldstein, A. H. *Atmos. Environ.* **2013**, 68, 265.
- [80] Altieri, K. E.; Seitzinger, S. P.; Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Klein, G. C.; Marshall, A. G. *Atmos. Environ.* **2008**, 42(7), 1476.
- [81] Lin, P.; Rincon, A. G.; Kalberer, M.; Yu, J. Z. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46(14), 7454.
- [82] Lin, P.; Yu, J. Z.; Engling, G.; Kalberer, M. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46(24), 13118.
- [83] Iinuma, Y.; Muller, C.; Berndt, T.; Borge, O.; Claey, M.; Herrmann, H. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41(19), 6678.
- [84] Guo, S.; Hu, M.; Guo, Q. F.; Zhang, X.; Zheng, M.; Zheng, J.; Chang, C. C.; Schauer, J. J.; Zhang, R. Y. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46(18), 9846.
- [85] Stone, E. A.; Zhou, J. B.; Snyder, D. C.; Rutter, A. P.; Mieritz, M.; Schauer, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43(10), 3448.
- [86] Paatero, P.; Tapper, U. *Chemometr. Intell. Lab.* **1993**, 18(2), 183.
- [87] Paatero *User's guide part 2, University of Helsinki, Finland* **2000a**.
- [88] Paatero *User's guide part 2, University of Helsinki, Finland* **2000b**.
- [89] Paatero, P.; Hopke, P. K.; Begum, B. A.; Biswas, S. K. *Atmos. Environ.* **2005**, 39(1), 193.
- [90] Weber, R. J.; Sullivan, A. P.; Peltier, R. E.; Russell, A.; Yan, B.; Zheng, M.; de Gouw, J.; Warneke, C.; Brock, C.; Holloway, J. S.; Atlas, E. L.; Edgerton, E. J. *Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, 112 (D13), D13302.
- [91] Cabada, J. C.; Pandis, S. N.; Subramanian, R.; Robinson, A. L.; Poldori, A.; Turpin, B. *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, 38, 140.
- [92] Strader, R.; Lurmann, F.; Pandis, S. N. *Atmos. Environ.* **1999**, 33(29), 4849.
- [93] Gray, H. A.; Cass, G. R.; Huntzicker, J. J.; Heyerdahl, E. K.; Rau, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20(6), 580.
- [94] Cao, J. J.; Lee, S. C.; Ho, K. F.; Zhang, X. Y.; Zou, S. C.; Fung, K.; Chow, J. C.; Watson, J. G. *Atmos. Environ.* **2003**, 37(11), 1451.
- [95] Lim, H. J.; Turpin, B. J. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36(21), 4489.
- [96] Millet, D. B.; Donahue, N. M.; Pandis, S. N.; Poldori, A.; Stanier, C. O.; Turpin, B. J.; Goldstein, A. H. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2005**, 110 (D07), D07S07.
- [97] Althuller, A. P. *Atmos. Environ.* **1983**, 17(11), 2131.
- [98] Jeffries, H. E.; Yu, J.; Bartolotti, L. *Abstr. Pap. Am. Chem. S* **1995**, 210, 15.
- [99] Kamens, R. M.; Jaoui, M. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35(7), 1394.
- [100] Jang, M. S.; Kamens, R. M. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35(18), 3626.
- [101] Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R. J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Science* **1997**, 276(5309), 96.
- [102] Gelencser, A.; May, B.; Simpson, D.; Sanchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Pio, C.; Legrand, M. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, 112 (D23), D23S04.
- [103] Yu, J. Z.; Tung, J. W. T.; Wu, A. W. M.; Lau, A. K. H.; Louie, P. K. K.; Fung, J. C. H. *Atmos. Environ.* **2004**, 38(10), 1511.
- [104] Hu, D.; Bian, Q.; Li, T. W. Y.; Lau, A. K. H.; Yu, J. Z. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2008**, 113 (D22), D22206.
- [105] Ding, X. A.; Wang, X. M.; Zheng, M. *Atmos. Environ.* **2011**, 45(6), 1303.
- [106] Fu, P. Q.; Kawamura, K.; Kanaya, Y.; Wang, Z. F. *Atmos. Environ.* **2010**, 44(38), 4817.
- [107] Zhang, Y.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O. *Atmos. Environ.* **2009**, 43(34), 5567.
- [108] DeCarlo, P. F.; Kimmel, J. R.; Trimborn, A.; Northway, M. J.; Jayne, J. T.; Aiken, A. C.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Horvath, T.; Docherty, K. S.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L. *Anal. Chem.* **2006**, 78(24), 8281.
- [109] Hogrefe, O.; Drewnick, F.; Lala, G. G.; Schwab, J. J.; Demerjian, K. L. *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, 38, 196.
- [110] Allan, J. D.; Alfarra, M. R.; Bower, K. N.; Williams, P. I.; Gallagher, M. W.; Jimenez, J. L.; McDonald, A. G.; Nemitz, E.; Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Coe, H.; Worsnop, D. R. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2003**, 108 (D3), 4091.
- [111] Lanz, V. A.; Alfarra, M. R.; Baltensperger, U.; Buchmann, B.; Hueglin, C.; Szidat, S.; Wehrli, M. N.; Wacker, L.; Weimer, S.; Caseiro, A.; Puxbaum, H.; Prevot, A. S. H. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42(1), 214.
- [112] Sun, J. Y.; Zhang, Q.; Canagaratna, M. R.; Zhang, Y. M.; Ng, N. L.; Sun, Y. L.; Jayne, J. T.; Zhang, X. C.; Zhang, X. Y.; Worsnop, D. R. *Atmos. Environ.* **2010**, 44(1), 131.
- [113] Ulbrich, I. M.; Canagaratna, M. R.; Zhang, Q.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9(9), 2891.
- [114] Huang, X. F.; Xue, L.; He, L. Y.; Hu, M.; Zhang, Y. H.; Zhu, T. *Chin. Sci. Bull. (Chinese Ver)* **2010**, 55, 3391. (黄晓峰, 薛莲, 何凌燕, 胡敏, 张远航, 朱彤, 科学通报, **2010**, 55, 3391.)
- [115] Huang, X. F.; He, L. Y.; Hu, M.; Canagaratna, M. R.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Zhu, T.; Xue, L.; Zeng, L. W.; Liu, X. G.; Zhang, Y. H.; Jayne, J. T.; Ng, N. L.; Worsnop, D. R. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10(18), 8933.
- [116] He, L. Y.; Lin, Y.; Huang, X. F.; Guo, S.; Xue, L.; Su, Q.; Hu, M.; Luan, S. J.; Zhang, Y. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10(23), 11535.
- [117] Sun, Y.; Wang, Z.; Fu, P.; Jiang, Q.; Yang, T.; Li, J.; Ge, X. *Atmos. Environ. A-Gen.* **2013**, 77, 927.
- [118] Sun, Y. L.; Wang, Z. F.; Fu, P. Q.; Yang, T.; Jiang, Q.; Dong, H. B.;

- Li, J.; Jia, J. *J. Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*(9), 4577.
- [119] He, L. Y.; Huang, X. F.; Xue, L.; Hu, M.; Lin, Y.; Zheng, J.; Zhang, R. Y.; Zhang, Y. H. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2011**, *116*(D12), D12304.
- [120] Huang, X. F.; Zhao, Q. B.; He, L. Y.; Hu, M.; Bian, Q. J.; Xue, L. A.; Zhang, Y. H. *Sci. China Chem.* **2010**, *53*(12), 2593.
- [121] Huang, X. F.; He, L. Y.; Xue, L.; Sun, T. L.; Zeng, L. W.; Gong, Z. H.; Hu, M.; Zhu, T. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*(11), 4897.
- [122] Huang, X. F.; Xue, L.; Tian, X. D.; Shao, W. W.; Sun, T. L.; Gong, Z. H.; Ju, W. W.; Jiang, B.; Hu, M.; He, L. Y. *Atmos. Environ.* **2013**, *64*, 200.
- [123] Gong, Z. H.; Xue, L.; Sun, T. L.; Deng, Y. G.; He, L. Y.; Huang, X. F. *Scientia Sinica Chimica* **2013**, *43*(3), 363.
- [124] Huang, X. F.; He, L. Y.; Hu, M.; Canagaratna, M. R.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Zhang, Y. H.; Lin, Y.; Xue, L.; Sun, T. L.; Liu, X. G.; Shao, M.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*(5), 1865.
- [125] Gong, Z. H.; Lan, Z. J.; Xue, L.; Zeng, L. W.; He, L. Y.; Huang, X. F. *Front. Env. Sci. Eng.* **2012**, *6*(5), 725.
- [126] Hu, W. W.; Hu, M.; Yuan, B.; Jimenez, J. L.; Tang, Q.; Peng, J. F.; Hu, W.; Shao, M.; Wang, M.; Zeng, L. M.; Wu, Y. S.; Gong, Z. H.; Huang, X. F.; He, L. Y. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*(19), 10095.
- [127] Zhou, L. M.; Hopke, P. K.; Venkatachari, P. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *555*(1), 47.
- [128] Yang, F.; Chen, H.; Wang, X. N.; Yang, X.; Du, J. F.; Chen, J. M. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*(25), 3876.
- [129] Wang, X. F.; Zhang, Y. P.; Chen, H.; Yang, X.; Chen, J. M.; Geng, F. H. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*(9), 3061.
- [130] Decesari, S.; Finessi, E.; Rinaldi, M.; Paglione, M.; Fuzzi, S.; Stephanou, E. G.; Tziaras, T.; Spyros, A.; Ceburnis, D.; O'Dowd, C.; Dall'Osto, M.; Harrison, R. M.; Allan, J.; Coe, H.; Facchini, M. C. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2011**, *116* (22), D22210.
- [131] Sullivan, R. C.; Guazzotti, S. A.; Sodeman, D. A.; Prather, K. A. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*(5), 1213.
- [132] Bi, X. H.; Zhang, G. H.; Li, L.; Wang, X. M.; Li, M.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; Zhou, Z. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*(20), 3447.
- [133] Zelenyuk, A.; Imre, D. *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*(6), 554.
- [134] Williams, B. J.; Goldstein, A. H.; Kreisberg, N. M.; Hering, S. V. *Aerosol Sci. Technol.* **2006**, *40*(8), 627.
- [135] Williams, B. J.; Goldstein, A. H.; Millet, D. B.; Holzinger, R.; Kreisberg, N. M.; Hering, S. V.; White, A. B.; Worsnop, D. R.; Allan, J. D.; Jimenez, J. L. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2007**, *112*(D10), D10S26.
- [136] Williams, B. J.; Goldstein, A. H.; Kreisberg, N. M.; Hering, S. V. *P Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*(15), 6676.
- [137] Aiken, A. C.; Decarlo, P. F.; Kroll, J. H.; Worsnop, D. R.; Huffman, J. A.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Mohr, C.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Trimborn, A.; Northway, M.; Ziemann, P. J.; Canagaratna, M. R.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Prevot, A. S. H.; Dommen, J.; Duplissy, J.; Metzger, A.; Baltensperger, U.; Jimenez, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*(12), 4478.
- [138] Aiken, A. C.; DeCarlo, P. F.; Jimenez, J. L. *Anal. Chem.* **2007**, *79*(21), 8350.
- [139] Cappa, C. D.; Jimenez, J. L. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*(12), 5409.
- [140] Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Shrivastava, M. K.; Weitkamp, E. A.; Sage, A. M.; Grieshop, A. P.; Lane, T. E.; Pierce, J. R.; Pandis, S. N. *Science* **2007**, *315*(5816), 1259.
- [141] Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*(8), 2580.
- [142] Hodzic, A.; Jimenez, J. L.; Madronich, S.; Canagaratna, M. R.; DeCarlo, P. F.; Kleinman, L.; Fast, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*(12), 5491.
- [143] Volkamer, R.; Martini, F. S.; Molina, L. T.; Salcedo, D.; Jimenez, J. L.; Molina, M. J. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34* (L19), L19807.
- [144] Drewnick, F.; Schwab, J. J.; Högrefe, O.; Peters, S.; Husain, L.; Diamond, D.; Weber, R.; Demerjian, K. L. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*(24), 3335.
- [145] Drewnick, F.; Hings, S. S.; DeCarlo, P.; Jayne, J. T.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Weimer, S.; Jimenez, J. L.; Demerjian, K. L.; Borrmann, S.; Worsnop, D. R. *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*(7), 637.
- [146] Aiken, A. C.; Salcedo, D.; Cubison, M. J.; Huffman, J. A.; DeCarlo, P. F.; Ulbrich, I. M.; Docherty, K. S.; Sueper, D.; Kimmel, J. R.; Worsnop, D. R.; Trimborn, A.; Northway, M.; Stone, E. A.; Schauer, J. J.; Volkamer, R. M.; Fortner, E.; de Foy, B.; Wang, J.; Laskin, A.; Shutthanandan, V.; Zheng, J.; Zhang, R.; Gaffney, J.; Marley, N. A.; Paredes-Miranda, G.; Arnott, W. P.; Molina, L. T.; Sosa, G.; Jimenez, J. L. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*(17), 6633.
- [147] Cottrell, L. D.; Griffin, R. J.; Jimenez, J. L.; Zhang, Q.; Ulbrich, I.; Ziemba, L. D.; Beckman, P. J.; Sive, B. C.; Talbot, R. W. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2008**, *113*(D08), D08212.
- [148] Tanaka, P. L.; Riemer, D. D.; Chang, S. H.; Yarwood, G.; McDonald-Buller, E. C.; Apel, E. C.; Orlando, J. J.; Silva, P. J.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Neece, J. D.; Mullins, C. B.; Allen, D. T. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*(9~10), 1393.
- [149] Allan, J. D.; Bower, K. N.; Coe, H.; Boudries, H.; Jayne, J. T.; Canagaratna, M. R.; Millet, D. B.; Goldstein, A. H.; Quinn, P. K.; Weber, R. J.; Worsnop, D. R. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2004**, *109* (D23), D23524.
- [150] Mohr, C.; DeCarlo, P. F.; Hering, M. F.; Chirico, R.; Slowik, J. G.; Richter, R.; Reche, C.; Alastuey, A.; Querol, X.; Seco, R.; Penuelas, J.; Jimenez, J. L.; Crippa, M.; Zimmermann, R.; Baltensperger, U.; Prevot, A. S. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*(4), 1649.
- [151] Lanz, V. A.; Alfarra, M. R.; Baltensperger, U.; Buchmann, B.; Hueglin, C.; Prevot, A. S. H. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*(6), 1503.
- [152] Takegawa, N.; Miyakawa, T.; Kondo, Y.; Jimenez, J. L.; Zhang, Q.; Worsnop, D. R.; Fukuda, M. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2006**, *111* (D11), D11206.
- [153] Raatikainen, T.; Vaattovaara, P.; Tiitta, P.; Miettinen, P.; Rautiainen, J.; Ehn, M.; Kulmala, M.; Laaksonen, A.; Worsnop, D. R. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*(4), 2063.
- [154] Lun, X. X.; Takami, A.; Miyoshi, T.; Hatakeyama, S. *J. Environ. Sci.-China* **2009**, *21*(10), 1371.

(Cheng, F.)