

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国城市 PM _{2.5} 污染的健康风险及经济损失评价	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)
冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响	孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)
基于区域传输矩阵和 PM _{2.5} 达标约束的大气容量计算方法	李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)
利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征	温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)
重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征	彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)
杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析	徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)
城市生活垃圾露天焚烧 PM _{2.5} 及其组分排放特征	王艳, 郝伟伟, 程珂, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)
民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子	杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)
大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析	纪德钰 (3535)
“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析	张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)
浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数	王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)
有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别	翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)
基于 MODIS_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征	胡俊, 亢燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)
基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)
北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露	陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)
丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化	李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)
太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)
太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价	朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)
台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性	姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)
珠江三角洲高碑地下水赋存环境特征及成因分析	张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)
有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响	宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)
澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析	程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)
碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子	王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)
浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析	张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑桥, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)
人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响	刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)
外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N ₂ O 排放影响	余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)
雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布	尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)
水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响	高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)
Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A	李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)
海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制	于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)
磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制	赵华轩, 郎印海 (3729)
污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证	陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解	关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)
阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮	叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)
普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能	陈思, 白波, 王洪林, 索有瑞 (3759)
PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能	许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕峰, 夏四清 (3767)
苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用	马娟, 王瑾, 俞小军, 周猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)
反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能	王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)
好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因	康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 刘珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)
苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性	吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)
污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析	刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)
生物炭对华北农田土壤 N ₂ O 通量及相关功能基因丰度的影响	刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)
设施菜田土壤 N ₂ O 产生对 O ₂ 的响应	陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)
利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性	孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)
南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征	李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)
Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果	杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)
基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移	李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)
生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程	赵鹏宇, 李鑫, 柴宝峰 (3876)
转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响	王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)
脱硫石膏对稻田 CH ₄ 释放及其功能微生物种群的影响	胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)
长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征	杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)
黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响	宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)
黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价	康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)
氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响	涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)
有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响	祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许君 (3937)
中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO ₂ 排放	林婷, 吴焯, 何晓婧, 张少君, 郝吉明 (3946)
气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展	叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)
《环境科学》征订启事 (3543)	《环境科学》征稿简则 (3570)
信息 (3600, 3728, 3844)	

气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展

叶招莲¹, 瞿珍秀¹, 马帅帅¹, 盖鑫磊^{2*}

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044)

摘要: 液态水(云滴、雾滴和气溶胶水)在大气中无处不在, 为大气水相化学反应提供了重要的场所. 气态前体物(主要是 VOCs)或它的气相初级氧化产物(包括中/半挥发性有机物, I/SVOCs)在大气凝聚相(水相)中发生反应, 形成低挥发性高氧化性有机物(如有机硫和有机氮等), 水分蒸发后留在颗粒相, 即为水相二次有机气溶胶(aqueous-phase secondary organic aerosol, aqSOA). 因其对 OA 具有重要的贡献和显著的环境、气候和人体健康影响, 近年来成为大气化学研究的热点. 尽管 aqSOA 的研究已取得了一些进展, 但由于 aqSOA 形成机制复杂, 对 aqSOA 的认知还比较匮乏. 本文重点关注气溶胶水中反应生成的二次有机气溶胶(aqueous aerosol SOA, aaSOA)相关的研究进展, 包括气态前体物、形成机制、实验室模拟、外场观测及有关 aaSOA 产率及贡献的相关研究成果. 同时, 对 aaSOA 的来源、生成机制等研究的发展方向进行了展望, 包括: 未知 aaSOA 前体物及示踪物鉴别、有机光敏剂诱发的自由基化学、有机硫和有机氮的形成机制、实际气溶胶水溶性组分和外场观测研究、模式模型研究等.

关键词: 气溶胶水; 二次有机气溶胶产率; 实验室模拟; 外场观测; 形成机制

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3954-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712236

Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water

YE Zhao-lian¹, QU Zhen-xiu¹, MA Shuai-shuai¹, GAI Xin-lei^{2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Liquid water (cloud/fog droplets and aerosols) is ubiquitous in the atmosphere and can provide an important reaction media for aqueous-phase chemical reactions. Gaseous precursors (mainly VOCs) or their gas-phase initial or first-generation oxidation products (including intermediate-volatility and semi-volatile organic compounds; I/SVOCs) can undergo chemical reactions in the atmospheric condensed phase (aqueous phase) to form low-volatility, highly oxidized organic matter [e.g., some key tracer species such as organosulfates (OSs) and organonitrogens (ONs)]. These products largely remain in the particle phase upon water evaporation and are referred to as aqueous secondary organic aerosols (aqSOAs). aqSOAs have been emerging as a research hot topic in atmospheric chemistry, as they can contribute significantly to OAs and thus have important impacts on the environment, climate, and human health. Despite considerable progress, so far, aqSOAs remain poorly understood owing to their complex formation mechanisms. In this review, we focus mainly on the relevant research results on the SOAs formed in aerosol water—aqueous aerosol SOAs (aaSOAs)—including gas-phase precursors, formation mechanisms, laboratory simulations, and field observations, as well as SOA yield and contribution to OAs. Meanwhile, we propose future directions regarding studies of sources and formation mechanisms of aaSOAs, including identification of unknown aaSOA precursors and tracer products, photosensitizer-triggered radical chemistry, formation pathways of OS and ON compounds, field observations and model simulations of aaSOAs.

Key words: aerosol water; SOA yields; laboratory simulation; field observation; formation mechanism

为了更精准预测颗粒物对空气质量和气候的影响, 全面了解和定量颗粒物的来源必不可少. 颗粒物来源不同时, 其化学组分、粒径分布和吸光性等物理特性差异很大. 众多研究都表明有机气溶胶(OA)是大气颗粒物的主要组分, 占颗粒物总质量的 20%~90%^[1~4]. OA 包括一次源 OA(POA)和二次源 OA(SOA)^[5~7]. Zhang 等^[7]的研究表明 SOA 对 OA 的贡献城区达 30%~60%, 农村或对流层的自由层则更高(>70%). 大气中 SOA 的形成主要有两种方式(图 1):一是气态挥发性有机化合物

(VOCs)在大气中发生光化学反应生成半/低挥发性有机物, 产物凝结成核或包裹在原有颗粒物表面, 形成的 SOA 称为气相 SOA(gasSOA);二是污染物

收稿日期: 2017-12-28; 修订日期: 2018-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544220); 江苏省政策引导类计划项目(产学研前瞻性联合研究)(BY2016030-15); 江苏省重点研发计划项目(社会发展)(BE2016657); 江苏省普通高校专业学位论文实践创新计划项目(SJCX17_0768, SJCX17_0764); 江苏省高校“青蓝工程”项目

作者简介: 叶招莲(1978~), 女, 副教授, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: bess_ye@jsut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caxinra@163.com

(包括 VOCs、气相氧化产物、 SO_2 、 NO_x 等)溶解到液相(云滴、雾滴或气溶胶水中),发生均相或非均相反应生成更低挥发性有机物,水分蒸发后保留在颗粒相中,统称为水相二次有机气溶胶(aqueous-phase secondary organic aerosol, aqSOA)^[8]。甲基乙二醛(methylglyoxal)、乙二醛(glyoxal)等 VOCs 的液相光化学反应是乙二酸(oxalic acid)、甲酸(formic acid)、乙醛酸(glyoxylic acid)和 SOA 的重要来

源^[9]。aqSOA 对全球 SOA 的贡献与 gasSOA 基本相当,在高湿度重污染区其贡献甚至可能高于 gasSOA^[10]。还有研究表明全球云生成的 SOA (In-cloud SOA) 约为 $20 \sim 30 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[11],而全球 SOA 总量估计值为 $50 \sim 380 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[12, 13];还有多个模型模拟得到全球 aqSOA 产生量为 $12.7 \sim 59.4 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$,其中云水产生的 aqSOA 贡献最大^[14],以上结果都说明了液相反应对全球 SOA 的贡献。

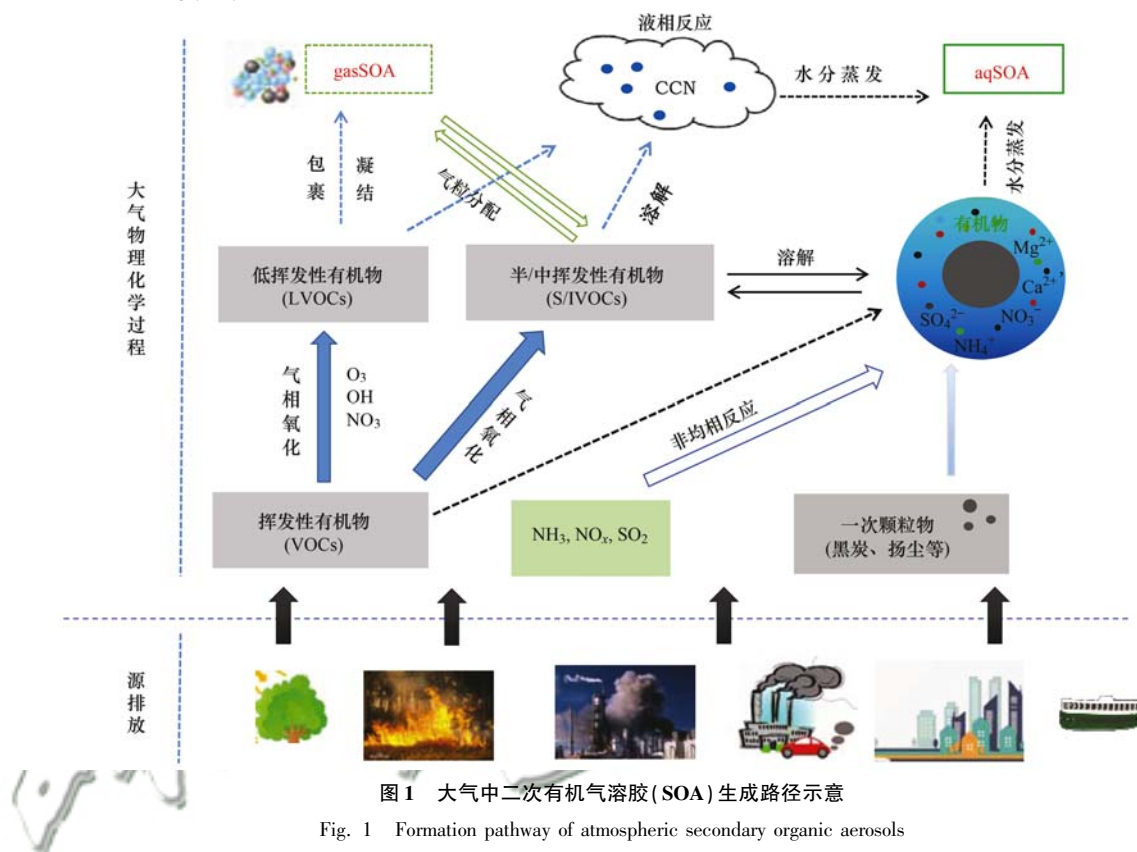


图1 大气中二次有机气溶胶(SOA)生成路径示意

Fig. 1 Formation pathway of atmospheric secondary organic aerosols

大气中的液态水存在形式包括云滴、雾滴和气溶胶水,其液态水浓度(liquid water content, LWC)分别为 $0.05 \sim 3$ 、 $0.1 \sim 0.3$ 和 $0 \sim 0.01 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。气溶胶液态水浓度受人为源的吸湿性强的二次无机盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐)的影响。人为源排放 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 增加,导致硫酸盐、硝酸盐、铵盐等浓度升高,进而增加 LWC 浓度,将导致 aqSOA 对 SOA 贡献越来越大。目前 aqSOA 研究主要集中在云滴、雾滴中的液相反应形成的 SOA (cloud-fog SOA)^[15, 16] 和气溶胶水中的 SOA (aqueous aerosol SOA, aaSOA)^[17]。云滴、雾滴和气溶胶水的反应环境明显不同(表1),表现在:①气溶胶水中 LWC 浓度低云滴、雾滴 $3 \sim 5$ 个数量级;②由于活化(activation)和摄取水(water uptake)的增加,导致云滴体积增加1 000或更多倍,因此云滴中有机物浓度

比气溶胶水中低很多;③气溶胶水直径小,导致其表面积比云滴、雾滴大 $2 \sim 3$ 个数量级;④气溶胶水中离子浓度远远高于云滴、雾滴。水相大气化学在20世纪80年代开始受到关注,当时主要关注云滴、雾滴中的 SO_2 、 NO_x 相关的化学反应。2000年, Blando 等^[18]首次提出了云水中的水相化学是大气 SOA 来源之一,随后, Warneck 等^[19]提出云水中乙二醛和乙醇醛的光化学反应是海盐粒子中乙二酸的重要来源,接着云中的有机前体物化学反应形成 SOA 的研究开始得到重视。关于气溶胶水相化学的 SOA 研究在2005首次通过乙二醛的烟雾箱实验被证实^[20~22],随后十几年,气溶胶水相化学是大气 SOA 的一个重要来源不断得到学界的认可。由于云滴、雾滴和气溶胶水的性质差异,大气液相反应 SOA 形成机制和产物也有很大差异。例如:烟雾箱

和盒子实验都证明低 pH 和低相对湿度 (RH) 条件下, 水相反应更易形成有机硫 (organosulfate, OS),

又称硫酸酯^[23], 因此 OS 通常作为区别于 cloud-fog SOA 的 aaSOA 示踪物.

表 1 大气含水粒子的粒径、LWC、pH、RH 和离子浓度对比^[24, 25]

Table 1 Comparison of size, LWC, pH, RH, and ionic strength of water containing atmospheric particles

媒介	粒径	LWC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	pH	RH/%	OH/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	离子浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
雨水	几毫米	0.5 ~ 1.5	4 ~ 5	≥ 100		$(0.67 \sim 3.81) \times 10^{-5}$
云滴	10 ~ 20 μm	0.05 ~ 3	4 ~ 6	≥ 100	$10^{-15} \sim 10^{-12}$	$(0.75 \sim 7.5) \times 10^{-4}$
雾滴	~ 10 μm	0.1 ~ 0.3	3 ~ 7	≥ 100	$10^{-15} \sim 10^{-12}$	$(0.07 \sim 4) \times 10^{-2}$
气溶胶	2nm ~ 10 μm	0.001 ~ 0.01	3.4 ~ 3.7	< 100	$10^{-13} \sim 10^{-11}$	8.0 ~ 18.6

在我国发现气溶胶对于 SO_2 转化成 SO_4^{2-} 十分重要, 但相关机制尚存争议. 有研究指出 pH 为中性或碱性时气溶胶水相氧化 HSO_3^- 形成 SO_4^{2-} 是雾、霾形成的关键^[26, 27], 但细颗粒物呈酸性 (pH = 5) 时 NO_2 酸催化也能促进 SO_2 转化 SO_4^{2-} , 从而导致雾、霾形成; 然而, 有研究却指出水相 NO_2 促进 SO_2 转化 SO_4^{2-} 观点不成立^[28, 29]. 同样地, 有机物在气溶胶水中的反应对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量和 OA 质量贡献大小也存在争议. 甲基乙二醛、乙二醛水相反应是棕色碳 (BrC) 和类腐殖质 (HULIS) 等的潜在来源^[30], 一定程度上增加了大气中 OA 的总量和吸光性, 另一方面, 这些水相氧化产物会在 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和紫外线作用下进一步光解老化生成挥发性产物重新进入气相, 因此水相反应对 OA 性质和质量的影响值得深入探究.

数项研究也表明^[31~34], 气溶胶水相反应产物比前体物具有更强的极性、吸光性、氧化性, 可引起粒子物理化学性质改变, 如吸湿性增长进而影响云凝结成核能力, 形成对紫外和可见区域吸光性增强的 BrC 物质, 进而影响全球气候. 然而, 由于水相反应过程复杂, SOA 形成机制和理化性质、产率都随着反应的进行发生变化, 且外场观测、实验室模拟和模式模拟结果具有一定差异. 结合前人取得的结果, 祁骞等^[35]综述了近年来基于实验室模拟大气水相反应 SOA 形成的反应路径和机制, 但未包含外场观测液相 SOA 形成方面的研究, 且关注的水相 SOA 前体物还不够全面. 与文献^[35]相似, Lim 等^[36]也主要以 glyoxal 前体物为例, 综述了液相反应形成 SOA 的自由基和非自由基两种反应机制, 对其他前体物和外场观测进展几乎未关注. 本文综述了气溶胶二次有机气溶胶相关的研究进展, 包括前体物、形成机制、实验室和外场观测及大气气溶胶水相反应 SOA 产率及贡献的结果. 最后, 对今后研究的发展方向进行了展望.

1 气溶胶水相 SOA 的前体物

为弄清 aaSOA 的生成机制, 需首先了解大气中哪些 VOCs 是 aaSOA 的有效前体物. VOCs 在气相和水相的分配取决于它在水相中的溶解度, 亨利系数是决定 VOCs 在水相的溶解性的主要参数, 也是决定水相中 VOCs 浓度的关键. 作为 aaSOA 的前体物, 早期的研究认为其在水相中需有较高的亨利系数 $[10^{-2} \sim 1 \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}]$, 例如, 乙二醛 $[4.19 \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}]$ ^[37]、甲基乙二醛 $[3.17 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}]$ ^[38]等化合物, 随后的研究却表明, 亨利系数较低的甲基乙烯基酮 $[4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}]$ 、异丁烯醛 $[6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}]$ 等在液相中也有较高的浓度^[39~41]. 其原因是多方面的, 因为亨利系数与离子化效应例如盐溶盐析、pH 值、RH、气相分压等都有一定的相关性. 2008 年 Hennigan 等^[42]的研究表明, 当 RH 高于 70% 时, 颗粒物中水溶性有机碳 (WSOC) 浓度急剧上升, 且远远超过用亨利系数计算出的理论值, 随后的研究^[43]发现高 RH 下水相反应能消耗已溶解的 WSOC, 同时生成新的 WSOC 氧化产物, 导致液相 WSOC 浓度急剧升高; 还有的研究表明气溶胶中含有大量的硫酸、硝酸盐, 酸催化也是 WSOC 在高 RH 颗粒相中浓度升高的原因之一^[44]. 因此, 气溶胶水中可以溶解很多 VOCs 及其一代或多代氧化产物, 即一些亨利系数较低的 VOCs、气相光氧化产物[包括中/半挥发性产物 (I/SVOCs)、极低挥发性产物 (ELVOCs)] 由于在液相中溶解度高都可作为 aaSOA 的前体物.

目前 aaSOA 前体物范围越来越广, 已开展的 aaSOA 前体物主要集中在四类: 一类是作为自然源的生物排放的 VOCs, 例如异戊二烯 (isoprene)、 α -蒎烯 (α -pinene)^[45, 46]、绿叶挥发物 (green leaf volatiles)^[47]等. 异戊二烯是全球大气中排放量最大的非甲烷烃 VOCs^[48], 因此已开展的众多水相化学

研究都是围绕异戊二烯. 第二类是生物质燃烧产物, 包括硬木、软木、甲氧基苯酚 (guaiacol) 等; 例如 Yu 等^[49]开展了苯酚和甲氧基苯酚液相中 $\cdot\text{OH}$ 、三重激发态($^3\text{C}^*$)自由基氧化反应生成的 SOA 组分特性研究, 发现形成的 SOA 具有较高的氧碳比 ($\text{O}/\text{C} \approx 1$); Smith 等^[50]对 6 种苯酚类 IVOCs 液相光氧化产物进行了研究, 得出直接光解且形成低挥发性的 BrC 物质的结论, SOA 产率达 80% ~ 120%; 第三类是自然源和人为源排放的 VOCs 在气相中的氧化产物 (I/SVOC)^[51~54], 如乙二醛、甲基乙二醛^[54], 羟基乙醛 (glycolaldehyde)^[32]、丙酮酸 (pyruvic acid)^[55, 56]和甲基乙烯基酮 (methyl vinyl ketone, MVK)^[40]. 其中, 乙二醛和甲基乙二醛是多种自然源 VOCs (例如异戊二烯、 α -蒎烯、单萜) 和人为源 (苯、甲苯等) 的光化学氧化产物, 产量非常丰富 (甲基乙二醛 140 $\text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[57]), 是 aaSOA 潜在的重要的前体物. 这些 I/SVOC 通常是具有很高的水溶性的含氧化合物, 因此又称为氧化性 VOCs (oxygenated VOCs, OVOCs). 由于具有很强的挥发性, 因此较难通过气-粒分配到粒相, 但因具有高的水溶性且容易发生液相氧化反应形成低挥发性化合物, 这些 OVOCs 被认为是水相 SOA 贡献最大的化合物; 第四类是气相 O_3 光化学反应形成的极低挥发性有机二聚体 (dimers). 例如 Zhao 等^[58]研究了 α -蒎烯气相氧化后的 SOA 中水溶性二聚体的水相光化学 $\cdot\text{OH}$ 反应, 采用在线气溶胶质谱仪 (AMS) 测定了二聚体的衰减过程和单分子产物的生成过程, 并计算了反应速率常数.

2 气溶胶水相 SOA 形成过程及机制

aaSOA 形成的基本过程是在高 RH 条件下, 大气中的 VOCs、I/SVOCs 通过气-液分配溶解到气溶胶水中, 随后发生化学反应形成 SOA. aaSOA 的形成包括十分复杂的化学反应, 并伴随着许多中间产物的形成. 当前一般采用电喷雾离子质谱 (ESI-MS) 及热解析气溶胶气相色谱/质谱 (Thermal Desorption Aerosol GC/MS) 等手段从分子水平上表征产物, 结合高分辨气溶胶质谱仪 (HR-AMS) 的元素比、碎片离子信息, 以及傅立叶红外光谱 (FTIR) 等手段得到的官能团信息推断反应历程^[59]. 气溶胶水相化学反应按照作用机制不同分为自由基反应、光化学反应、水合 (水解)、聚合、缩合等暗反应. 自由基反应通常指 $\cdot\text{OH}$ 或其他光敏剂诱发的间接光化学反应, 而光化学反应指不添加自由基条件

下的直接光化学反应, 然而, 气溶胶水中的有机物自身光解通过能量转移或者电子转移可生成单线态 $^1\text{O}_2$ 或 H_2O_2 ^[60~62]. 可见, 自由基反应和光化学反应本身就交错在一起, 因此本文将气溶胶水相反应简单分为自由基光化学反应和暗反应两种.

2.1 自由基光化学反应

云滴、雾滴和气溶胶水中都含有一定浓度的 $\cdot\text{OH}$. 云滴和雾滴中 $\cdot\text{OH}$ 浓度为 $10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 气溶胶水中 $\cdot\text{OH}$ 浓度为 $10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[63]. 气溶胶水中 $\cdot\text{OH}$ 主要来源于气相, 但颗粒中 WSOC、 NO_3^- 离子也会产生 $\cdot\text{OH}$ ($\text{NO}_3^- + h\nu + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{OH}^-$)^[64]. 大气液相中前体物在 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用下发生反应, 形成氧化性产物、低聚物或者分解为小分子 VOCs 挥发到大气中^[65, 66].

除了 $\cdot\text{OH}$, 有机自由基诱发的液相反应也是液相氧化反应的途径^[67]. 部分气溶胶水中溶解性有机质 (DOM) 可以作为光敏剂, 例如木材燃烧排放的很多非苯酚芳香羰基, 吸光后形成 $^3\text{DOM}^*$ (很多研究称之为 $^3\text{C}^*$ 自由基) 能催化前体有机物的氧化反应, 氧化效果比 $\cdot\text{OH}$ 还高, $^3\text{DOM}^*$ 等形成机制见图 2. 同时有机光敏剂还可以产生单线态氧 $^1\text{O}_2$ 和三线态 O_2 , 与有机物 (例如叶绿素) 液相氧化反应形成 SOA^[68].

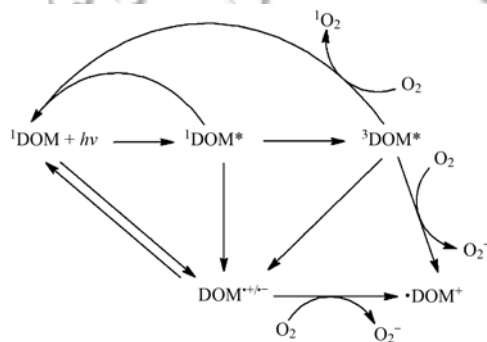


图 2 激发态 DOM 和 O_2 反应的历程

Fig. 2 Simplified model of excited-state DOM reactions with O_2

自由基光化学反应中, $\cdot\text{OH}$ 和有机自由基反应哪个起主导, 很大程度上取决于 DOM 浓度和成分. DOM 浓度高而 $\cdot\text{OH}$ 浓度低时, DOM 之间自发反应, 或反应过程中形成的有机自由基相互之间反应或者加成到其他有机物上形成高分子量的聚合物^[52, 69], 导致液相反应 SOA 产率升高. 气溶胶水中氧的浓度也是影响自由基氧化历程的因素. DOM 具有盐溶和盐析双重效应, 而 O_2 只有盐析效应, 导致实际气溶胶水 (盐浓度高) 中 O_2 的浓度远远低于纯水

中的浓度,很低的前体物浓度下就可能发生自由基聚合反应^[63]。另一项研究表明^[70],气溶胶水中的 O_2 诱导产生自由基而消耗氧,导致体系缺氧而发生聚合反应。同时,气溶胶中还含有较高浓度的 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- ,这两种离子与 $\cdot OH$ 反应生成 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot HSO_4$ ($HSO_4^- + \cdot OH \longrightarrow \cdot SO_4^- + H_2O$),通过加成到 $C=C$ 、氢摘取或与有机自由基反应可形成 OS。

2.2 暗反应

暗反应包括水合、自聚、酸催化等非自由基反应,形成有机硫、有机氮、高分子量产物或吸光性物质^[71, 72],这些产物的形成进一步影响了气溶胶的物理特性。有研究表明^[73],酸催化聚合反应形成低挥发性高分子量产物,导致 SOA 升高;水合氢和 NH_4^+ 离子可能使环氧或羰基质子化,导致更易被 H_2O 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 、 NH_3 或其它亲核试剂等进攻,易使含氧化合物开环并形成 OS 和 ON^[71];Sareen 等^[30]在甲基乙二醛与 NH_4^+ 液相暗反应中检测到吸光性物质、表面活性产物和高分子量聚合物;Zhao 等^[51]采用气溶胶化学电离质谱仪(aerosol-CIMS)直接探测到乙二醛和甲基乙二醛与 H_2O_2 水相反应形成的羟基氢过氧化物。对比暗反应和自由基光化学,暗反应过程中更易发生聚合反应,而光氧化更易发生降解而碎片化^[74]。

2.3 SOA 形成机制

液相反应 SOA 形成机制包括官能团化(functionalization)、碎片化(fragmentation)、聚合(oligomerization)等。官能团化是在原有分子链上增加氧化性官能团而不断裂原来的键,导致氧化性升高、挥发性降低;碎片化是碳链断裂生成更小的分子,可能导致产物的挥发性升高。液相氧化中官能团化和碎片化有时同时存在,生成的产物的挥发性取决于前体物的化学结构和氧化历程。聚合反应指的是多个分子通过加成反应而使产物的分子量增加、挥发性下降。自由基光化学、直接光解和暗反应机制非常复杂,但总体表现为:自由基光化学通常由于碎片化而导致前体物碳链断裂生成小分子,直接光解反应通常诱导自由基聚合反应,而暗反应通常涉及水合、自聚等,易形成 BrC 等高分子物质^[75]。同时,对于自由基化学反应,前体物浓度是制约反应历程和 aqSOA 生成的关键^[36, 52, 53, 76]。例如,1~300 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 乙二醛(云滴中的浓度)液相自由基化学反应形成有机酸,而1~300 $mol \cdot L^{-1}$ 乙二醛(气溶胶水中的浓度)液相中发生有机自由基

间的聚合反应^[36];较高浓度的不饱和羰基化合物异丁烯醛(methacrolein)和 MVK 水相 $\cdot OH$ 反应更易形成低聚物和 SOA,而随着 MVK 初始浓度(浓度范围 2~20 $mmol \cdot L^{-1}$)升高,高分子量聚合物增多^[65]。倍半萜烯和单萜烯气相光氧化生成的 gasSOA,在液相中进一步反应,经历光解和水解可生成挥发性小分子物质^[66]。

3 种机制对 SOA 产量影响不同,碎片化通常导致 SOA 产物总量下降,而官能团化既可能导致 SOA 产物总量升高也可能降低(取决于生成的产物的挥发性),聚合导致有机物总量升高。3 种机制在反应的不同阶段贡献会发生变化,导致产物氧化性和挥发性也随之改变。Yu 等^[77]采用 AMS 和纳米喷雾提取电喷雾离子化高分辨质谱仪(nano-DESI HRMS)研究了水相苯酚类化合物在 $\cdot OH$ 和 $^3C^*$ 氧化下生成的 SOA 的老化机制、产物的挥发性(一般用饱和蒸气压界定)和氧化态[$OSc = 2 \times (O/C) - (H/C)$],研究表明,在苯酚液相反应初始阶段发生聚合反应,生成很多低挥发性大分子化合物,SOA 的 O/C 和蒸气压低,随后官能团化和碎片化导致半挥发性的羧基化合物生成, O/C 和蒸气压升高。反应进行到后期,SOA 进一步开环成小分子化合物(如有机酸),导致 SOA 产量、O/C 和蒸气压都下降^[77];当然,前体物组分对 SOA 形成也有一定影响,如 Tan 等^[78]研究了甲基乙二醛和乙酸 $\cdot OH$ 液相光化学氧化,发现甲基乙二醛发生氧化和聚合反应形成低分子有机酸,而乙酸不发生聚合反应。

3 气溶胶水相 SOA 形成的实验室和外场观测研究

3.1 实验室研究

由于很难直接获得环境中的 aaSOA,目前 aaSOA 的研究方法主要采用实验室模拟。实验室模拟方法包括体相溶液(bulk solution)模拟、烟雾箱(chamber)实验和流动管(flow tube)实验^[30]。烟雾箱实验是最早用于研究单体或混合 VOCs 液相反应机制的方法^[79]。具体做法是:在烟雾箱中通入干燥气体、加入气溶胶种子(例如硫酸铵)、 $\cdot OH$ (通常采用双氧水或者甲酸产生)、前体物和水蒸气,前体物在气溶胶水中进行液相光氧化反应。烟雾箱实验中气相反应、气-粒分配和水相反应在一个集成的体系中完成,具有实验条件可控的优点,可以对比不同条件下 aaSOA 产物和机制,但时间尺度小,很难用于研究 aaSOA 老化(aging)过程,也较难反映实际真实大气条件下 aaSOA 形成过程。体相溶液

中进行 aaSOA 反应是在光化学反应器中加入一定量的前体物溶液、氧化剂、种子等进行反应, 可通过控制反应时间来研究 aaSOA 的老化历程, 更好地研究 aaSOA 形成和老化机制^[80]. 最新的 aaSOA 研究逐渐转移到流动管中开展. 流动管条件控制比烟雾箱更容易, 能更好用于 aaSOA 形成机制研究, 目前多用于乙二醛等前体物的暗反应和表面非均相反应、有机物在颗粒物表面的摄取系数等方面研究^[81].

Tan 等^[52, 76, 78]、Yu 等^[49]、Ervens 等^[63]、Renard 等^[70, 80, 82]、Smith 等^[50] 分别选择 glyoxal、MVK、苯酚前体物围绕水相化学反应开展了多年的研究. 其内容包括黑暗和光照条件、直接光解和外加自由基, 同时考虑种子气溶胶、酸度和前体物浓度等的影响. 然而, 为获得氧化机制和动力学参数, 前期 aaSOA 研究中的前体物基本都是已知 VOCs 单体或混合物, 与实际大气复杂的体系还有很大区别. 水相光化学通常受基质 (matrix) 影响, 复杂混合物的液相光氧化和光降解会带来产物分布的复杂性, 但研究结果更能揭示云滴、雾滴和气溶胶水大气化学机制、特征和区别. 近年来, 学者开始采集实际大气颗粒物样品或气相光氧化产物 (通常采用烟雾箱实验得到) 的水溶性组分 (文献中以 WSOC 或者 DOM 表示), 研究其在液相中进一步的老化过程, 推测反应机制及对吸光性的影响等^[83, 84]. Lee 等^[83, 84] 对实际颗粒物 WSOC 进行 $\cdot\text{OH}$ 光氧化, 发现随着光解时间的进行, SOA 产物的氧化性明显增强, 形成有机酸的量逐渐增加; Aljawhary 等^[85] 采用 aerosol-CIMS 跟踪了 α -萜烯臭氧化解的 WSOC 的 $\cdot\text{OH}$ 液相光氧化条件下 SOA 组分变化; Liu 等^[74]、Nguyen 等^[86] 借助 AMS 测定了异戊二烯气相光化学氧化产物 (新鲜 SOA) 的液相反应形成的老化 SOA 组分, 并采用一系列分析手段对老化过程进行跟踪, 得出老化过程中小分子有机酸浓度增加、吸湿性增长的结论. 美国东南部受生物源和人为源混合 VOCs 排放的影响, 气溶胶液相水浓度高, 光化学反应强烈, Sareen 等^[87] 对其实际气溶胶进行水相光化学氧化, 得到了一些可能的 aqSOA 示踪物.

3.2 外场观测研究

外场观测液相反应通常是选择高 RH 雾时期进行, 较难界定雾水和气溶胶水产生的 SOA, 因此接下来讨论外场观测为 aqSOA. 由于 aqSOA 很难直接测量, 一般通过受体模型的源解析估算出来或者根

据示踪物推演得到, 因此外场观测的 aqSOA 的发展离不开先进的在线有机气溶胶的测量技术和源解析技术. 目前, 大气 aqSOA 研究主要基于 HR-AMS 在线检测数据分析, 结合其它气象参数和气象污染物数据进行源解析. 源解析一般采用受体模型, 如化学质量平衡 (CMB) 和正矩阵因子分析 (PMF), 借助一定的算法可以直接得到一次源和二次源的贡献, 这种解析结果存在一定的不确定性. 外场观测 aqSOA 研究方法主要包括: ①通过外场观测可获得某些示踪物, 分析示踪物与特征离子、气象参数或气象污染物浓度可以判别 aqSOA 的存在. 例如, HR-AMS 获得 OS 和 ON 的特征碎片离子可以暗示大气液相反应发生的可能. ②利用 HR-AMS 联合 PMF 的方法估算得到不同挥发性的含氧二次有机物 (OOA) 因子, 根据 aqSOA 具有高 O/C 的特点, 筛选出高 O/C 对应的 OOA 因子, 结合因子与 LWC 浓度、RH、WSOC、示踪物等的相关性初步确定 aqSOA, 进一步分析得到 aqSOA 在 OA 中的贡献. ③通过 RH、LWC 与特定组分例如 WSOC 的相关性进而推测液相反应发生及 aqSOA 贡献^[88]. 理论上, 高 RH 条件下颗粒物摄取水, 气相中的有机物溶解到颗粒物水中并且发生液相反应, 从而改变有机物的气-粒平衡, 使粒相中 WSOC (WSOC_p) 随 RH 的升高而升高. 通过分析粒相和气相 WSOC 的比值 ($\text{WSOC}_p/\text{WSOC}_g$) 与 RH 之间的关系, 可以进一步确定液相反应对 WSOC 的贡献. 即当 $\text{WSOC}_p/\text{WSOC}_g$ 增加的幅度超过气相中小分子水溶性有机物在颗粒水中用亨利系数计算出的理论值, 就能证实液相反应形成 WSOC_p ^[88~90]. 例如, 2012 年意大利 Po Valley 在线观测^[91] 通过 WSOC 与 RH、LWC、 NO_3^- 、OOA 之间好的相关性证实了液相暗反应的发生.

当前, 对 aqSOA 的研究主要通过实验室模拟开展, 外场观测研究相对较少, 尤其缺乏重污染雾或霾期间 aqSOA 的组分、来源和形成机制研究, 很难评估 aqSOA 的实际贡献. 随着气溶胶在线监测仪器的开发, 外场观测液相反应的研究也逐渐增多. 北京冬季相对湿度对气溶胶组分和演变过程的一项研究表明^[92], 大气液相反应促进了 SO_2 形成 SO_4^{2-} , 对气溶胶中无机离子的贡献超过 50%, 导致气溶胶酸度下降, 但对 OA 氧化程度无明显影响, 而一项对北京冬季细粒子 AMS-PMF 解析结果则指出 aqSOA 对 OA 贡献了 12%^[93], 且在 RH > 50% 时对 OA 的氧化性增加贡献明显. 另有研究对北京 4 个

季度细粒子 AMS-PMF 解析指出 SOA 的 O/C 随 RH 升高而升高^[94], 且高 RH 时升高幅度更大, 其中高氧化性 SOA 因子与甲基磺酸明显正相关, 证明水相反应的发生且导致了高氧化性的 SOA 的形成. 相似的, 来自 Ge 等^[95]在美国 Fresno 开展的雾时期细粒子组分和粒径分布调查表明, 雾滴的液相反应能造成 SOA 贡献增加且 OA 老化度增加.

4 气溶胶水相 SOA 产率及贡献研究

SOA 来源于前体物转化, SOA 产率(Y_{SOA})是指消耗单位质量的有机前体物所生成的 SOA 的质量. AaSOA 产率与很多因素有关, 包括 LWC、种子(seed)组分、RH、WSOC 浓度、反应机制等, 其值通常为 0 ~ 100%, 有时由于聚合反应主导而导致 aaSOA 产率稍高于 100%. 目前开展的 aaSOA 产率研究方法主要通过实验室模拟测量, 即通过计算液相反应后形成的 aaSOA 质量扣除暗反应 SOA 质量与反应掉的前体物的质量比值得到. 例如, α -蒎烯气相氧化产物(顺式-蒎酮酸和三羧酸)的水相·OH 氧化反应 SOA 产率为 40% ~ 60%; Yu 等^[49]测得 6 种生物质燃烧产物(主要为 IVOCs)液相光降解后 aaSOA 产率为 80% ~ 120%. aaSOA 产率随着反应时间的变化而变化, 随着光化学反应时间的延长先升高, 而后由于产物降解为 CO_2 和小分子而降低^[9]. Cocker 等^[96]研究了 aaSOA 产率与 RH 的关系; Volkamer 等^[97]以乙炔为前体物系统研究了气溶胶中种子的化学组分对 Y_{SOA} 的影响, 发现种子压制了 C_2H_2 的氧化产物乙二醛在水相的摄取及相应的光化学反应, 导致 aaSOA 产率下降; 自由基光化学反应较暗反应容易发生碎片化反应而导致挥发性更强的有机物生成, Y_{SOA} 偏低^[9]. 总之, aaSOA 产率受很多因素的综合影响, 今后需要进一步深入研究.

aaSOA 浓度及对 OA 的贡献主要通过模式模拟和外场观测得到. 早先模式模拟估算 aqSOA 主要关注云中生成的 aqSOA, 认为 aaSOA 基本可以忽略^[98]. 最近来自乙二醛 aaSOA 模式模拟的估算表明乙二醛生成的 aaSOA 跟云中乙二醛反应形成的相当^[99]. SOA 示踪物产率法是目前获得大气中 SOA 浓度的重要方法^[100]. 以 SOA 形成过程中的产物为示踪物, 通过测定示踪物的大气浓度, 从而量化大气 SOA 的浓度. 借鉴 SOA 示踪物产率法, 可以利用烟雾箱实验获得的示踪物与 aqSOA 的关系, 通过该示踪物观测浓度计算实际大气生成的总

aqSOA 浓度. 这种方法可以避免模式模拟估算 aqSOA 产率和贡献时与实际大气环境不符合的缺点, 更具真实性. 当然, 由于实际大气反应条件比烟雾箱实验模拟更复杂, 用上述方法估算实际大气 aqSOA 浓度会对结果带来很大不确定性. 但这种方法应用更全面, 可以解析出不同 VOCs 前体物对 aqSOA 贡献. 外场观测 aqSOA 对 OA 的贡献一般是通过 AMS-PMF 定量解析出 aqSOA 因子, 然后采用质量占比的方法计算 aqSOA 占测定的总 OA 的贡献. 例如 Ge 等^[95]和 Sun 等^[93]采用 HR-AMS 在线测定了美国西部和北京气溶胶组分, 结合 PMF 解析出 aqSOA 因子及对 OA 的贡献. 当然由于 PMF 解析结果本身的不确定性, 这种基于实验得到的结果也有一定不确定性.

5 展望

随着气溶胶水相反应前体物范围的扩大、示踪物测量技术的发展、中间产物检测技术的提高, aaSOA 组分、形成和反应机制的研究越来越深入. 然而, aaSOA 相关的关键参数仍极为缺乏, 水相中的很多化合物的吸收截面和量子产率的数据还不完善. 由于水相中溶剂化效应、笼子效应等的影响, 气相中的参数不能直接用于水相, 导致大多数前体物液相反应直接光解和间接氧化的机制研究还存在很大不确定性. 笔者认为, 未来 aqSOA 研究领域重要的方向为: ①大气中还有成千上万种 VOCs 可能是 aaSOA 的前驱体, 然而目前还没有鉴别出来, 需要开发更先进的检测、观测手段来获得更全面的 aaSOA 前体物和示踪物; ②有机光敏剂诱发的自由基化学对 aaSOA 形成有重要贡献, 然而目前缺乏相关基础数据和机制研究, 其对大气化学及气候的影响还存在很大不确定性; 需要进一步研究有机光敏剂、硫酸、硝酸盐等种子气溶胶存在下液相反应中 OS 和 ON 的形成机制; ③开展不同时期、不同地点的气溶胶溶解性组分水相反应, 研究实际气溶胶样品液相光化学氧化特性和机制, 关注高氧化性产物的形成及 aaSOA 的老化过程, 深入研究 aaSOA 吸光性变化及对气候的影响; ④开展不同时期、不同地点的外场观测液相反应研究. 目前, 基于 AMS-PMF 的方法被广泛应用于外场 aaSOA 的估算, 为外场 aaSOA 来源和生成机制的研究开拓了新的方向. 但仍需进一步联合热解析气溶胶 GC/MS、aerosol-CIMS 等分子水平在线测量仪器同时检测挥发性气体和颗粒物, 结合其他气态污染物、气象参

数等深度解析实际大气 aqSOA 形成机制并量化其贡献; ⑤目前的模型研究中很少考虑 aqSOA 对 SOA 的贡献, 今后需在模型中考虑加入 aqSOA 研究, 有效评估其对空气质量和气候的影响。

参考文献:

- [1] Ye Z L, Li Q, Ma S S, *et al.* Summertime day-night differences of PM_{2.5} components (inorganic ions, OC, EC, WSOC, WSON, HULIS, and PAHs) in Changzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(10): 189.
- [2] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(4): 1053-1123.
- [3] 刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 等. 南京工业区夏冬季节二次有机气溶胶浓度估算及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 1733-1742.
- Liu J D, An J L, Zhang Y X, *et al.* Estimating the secondary organic aerosol concentration and source apportionment during the summer and winter in the Nanjing industrial district [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 1733-1742.
- [4] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [5] 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 等. 常州市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- Gu A J, Liu J S, Luo S P, *et al.* Pollution characteristics and source identification of PAHs in atmospheric PM_{2.5} in Changzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- [6] 郭松, 胡敏, 尚冬杰, 等. 基于外场观测的大气二次有机气溶胶研究[J]. *化学学报*, 2014, **72**(2): 145-157.
- Guo S, Hu M, Shang D J, *et al.* Research on secondary organic aerosols basing on field measurement [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**(2): 145-157.
- [7] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34**(13): L13801.
- [8] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2815-2822.
- Chen Z, Liu J F, Tao W, *et al.* Spatiotemporal distribution and source attribution of SOA in China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2815-2822.
- [9] Carlton A G, Turpin B J, Altieri K E, *et al.* Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(35): 7588-7602.
- [10] Ervens B, Turpin B J, Weber R J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(21): 11069-11102.
- [11] Liu J F, Horowitz L W, Fan S M, *et al.* Global in-cloud production of secondary organic aerosols: Implementation of a detailed chemical mechanism in the GFDL atmospheric model AM3 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **117**(D15): D15303.
- [12] Herrmann H, Schaefer T, Tilgner A, *et al.* Tropospheric aqueous-phase chemistry: kinetics, mechanisms, and its coupling to a changing gas phase [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 4259-4334.
- [13] Spracklen D V, Jimenez J L, Carslaw K S, *et al.* Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(23): 12109-12136.
- [14] Lin G, Sillman S, Penner J E, *et al.* Global modeling of SOA: the use of different mechanisms for aqueous-phase formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(11): 5451-5475.
- [15] Carlton A G, Turpin B J, Lim H J, *et al.* Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(6): L06822.
- [16] Lim H J, Carlton A G, Turpin B J. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4441-4446.
- [17] Lee A K Y, Zhao R, Gao S S, *et al.* Aqueous-phase OH oxidation of glyoxal: application of a novel analytical approach employing aerosol mass spectrometry and complementary off-line techniques [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**(38): 10517-10526.
- [18] Blando J D, Turpin B J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(10): 1623-1632.
- [19] Warneck P. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(17): 2423-2427.
- [20] Liggio J, Li S M, McLaren R. Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: identification of acetals and sulfate esters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(6): 1532-1541.
- [21] Hastings W P, Koehler C A, Bailey E L, *et al.* Secondary organic aerosol formation by glyoxal hydration and oligomer formation: humidity effects and equilibrium shifts during analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(22): 8728-8735.
- [22] Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, *et al.* Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, **110**(D23): D23207.
- [23] McNeill V F, Woo J L, Kim D D, *et al.* Barakat, aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: a modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(15): 8075-8081.
- [24] McNeill V F. Aqueous organic chemistry in the atmosphere: sources and chemical processing of organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1237-1244.
- [25] Herrmann H. Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4691-4716.
- [26] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen

- chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2** (12): e1601530.
- [27] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **29**: 13630-13635.
- [28] Guo H Y, Weber R J, Nenes A. High levels of ammonia do not raise fine particle pH sufficiently to yield nitrogen oxide-dominated sulfate production[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 12109.
- [29] Liu M X, Song Y, Zhou T, *et al.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 5213-5221.
- [30] Sareen N, Moussa S G, McNeill V F. Photochemical aging of light-absorbing secondary organic aerosol material [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**(14): 2987-2996.
- [31] Woo J L, Kim D D, Schwieter A N, *et al.* Aqueous aerosol SOA formation: impact on aerosol physical properties[J]. *Faraday Discussions*, 2013, **165**(46): 357-367.
- [32] Shapiro E L, Szprengiel J, Sareen N, *et al.* Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(7): 2289-2300.
- [33] Waxman E M, Dzepina K, Ervens B, *et al.* Secondary organic aerosol formation from semi-and intermediate-volatility organic compounds and glyoxal: relevance of O/C as a tracer for aqueous multiphase chemistry[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, **40**(5): 978-982.
- [34] Perri M J, Seitzinger S, Turpin B J. Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: laboratory experiments[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43** (8): 1487-1497.
- [35] 祁 骞, 周 学 华, 王 文 兴. 二 次 有 机 气 溶 胶 的 水 相 形 成 研 究 [J]. *化学进展*, 2014, **26** (2-3): 458-466.
- Qi Q, Zhou X H, Wang W X. Studies on formation of aqueous secondary organic aerosols[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, **26** (2-3): 458-466.
- [36] Lim Y B, Tan Y, Perri M J, *et al.* Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (21): 10521-10539.
- [37] Ip H S S, Huang X H H, Yu J Z. Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, **36**(1): L01802.
- [38] Betterton E A, Hoffmann M R. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, **22**(12): 1415-1418.
- [39] Liu Z, Wu L Y, Wang T H, *et al.* Uptake of methacrolein into aqueous solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**(1): 437-442.
- [40] Schöne L, Schindelka J, Szeremeta E, *et al.* Atmospheric aqueous phase radical chemistry of the isoprene oxidation products methacrolein, methyl vinyl ketone, methacrylic acid and acrylic acid-kinetics and product studies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(13): 6257-6272.
- [41] Iraci L T, Baker B M, Tyndall G S, *et al.* Measurements of the Henry's law coefficients of 2-methyl-3-buten-2-ol, methacrolein, and methylvinyl ketone[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1999, **33**(3): 321-330.
- [42] Hennigan C J, Bergin M H, Dibb J E, *et al.* Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35** (18): L18801.
- [43] Hennigan C J, Bergin M H, Russell A G, *et al.* Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol in Atlanta [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(11): 3613-3628.
- [44] Huang D, Zhang X, Chen Z M, *et al.* The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (15): 7399-7415.
- [45] Nozière B, Ekström S, Alsberg T, *et al.* Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(5): L05806.
- [46] Zhang X, Chen Z M, Wang H L, *et al.* An important pathway for ozonolysis of alpha-pinene and beta-pinene in aqueous phase and its atmospheric implications[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(29): 4465-4471.
- [47] Hansel A K, Ehrenhauser F S, Richards-Henderson N K, *et al.* Aqueous-phase oxidation of green leaf volatiles by hydroxyl radical as a source of SOA: product identification from methyl jasmonate and methyl salicylate oxidation [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 43-51.
- [48] Budisulistiorini S H, Nenes A, Carlton A G, *et al.* Simulating aqueous-phase isoprene-epoxydiol (IEPOX) secondary organic aerosol production during the 2013 southern oxidant and aerosol study (SOAS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(9): 5026-5034.
- [49] Yu L, Smith J, Laskin A, *et al.* Chemical characterization of SOA formed from aqueous-phase reactions of phenols with the triplet excited state of carbonyl and hydroxyl radical [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (24): 13801-13816.
- [50] Smith J D, Kinney H, Anastasio C. Phenolic carbonyls undergo rapid aqueous photodegradation to form low-volatility, light-absorbing products[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **126**: 36-44.
- [51] Zhao R, Lee A K Y, Abbatt J P D. Investigation of aqueous-phase photooxidation of glyoxal and methylglyoxal by aerosol chemical ionization mass spectrometry: observation of hydroxyhydroperoxide formation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**(24): 6253-6263.
- [52] Tan Y, Carlton A G, Seitzinger S P, *et al.* SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(39): 5218-5226.
- [53] Perri M J, Lim Y B, Seitzinger S P, *et al.* Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: laboratory studies [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (21-22): 2658-2664.
- [54] Lim Y B, Tan Y, Turpin B J. Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17):

- 8651-8667.
- [55] Griffith E C, Carpenter B K, Shoemaker R K, *et al.* Photochemistry of aqueous pyruvic acid[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, **110**(29): 11714-11719.
- [56] Guzmán M I, Colussi A J, Hoffmann M R. Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, **110**(10): 3619-3626.
- [57] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, *et al.* Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols[J]. Journal of Geophysical Research, 2008, **113**(D15): D15303.
- [58] Zhao R, Aljawhary D, Lee A K Y, *et al.* Rapid aqueous-phase photooxidation of dimers in the α ? pinene secondary organic aerosol[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, **4**(6): 205-210.
- [59] Yu G, Bayer A R, Galloway M M, *et al.* Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(15): 6336-6342.
- [60] Faust B C, Anastasio C, Allen J M, *et al.* Aqueous-phase photochemical formation of peroxides in authentic cloud and fog waters[J]. Science, 1993, **260**(5104): 73-75.
- [61] Dalrymple R M, Carfagno A K, Sharpless C M. Correlations between dissolved organic matter optical properties and quantum yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(15): 5824-5829.
- [62] Bateman A P, Nizkorodov S A, Laskin J, *et al.* Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13**(26): 12199-12212.
- [63] Ervens B, Renard P, Tlili S, *et al.* Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation-Part 2: development of the chemical mechanism and atmospheric implications[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(16): 9109-9127.
- [64] Ervens B, Sorooshian A, Lim Y B, *et al.* Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA)[J]. Journal of Geophysical Research, 2014, **119**(7): 3997-4016.
- [65] Liu Y, Siekmann F, Renard P, *et al.* Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone[J]. Atmospheric Environment, 2012, **49**: 123-129.
- [66] Romonosky D E, Li Y, Shiraiwa M, *et al.* Aqueous photochemistry of secondary organic aerosol of α ? Pinene and α ? Humulene oxidized with ozone, hydroxyl radical, and nitrate radical[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2017, **121**(6): 1298-1309.
- [67] Liu Y, El Haddad I, Scarfoglierio M, *et al.* In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-Part 1: aqueous phase photooxidation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(14): 5093-5105.
- [68] Richards-Henderson N K, Hansel A K, Valsaraj K T, *et al.* Aqueous oxidation of green leaf volatiles by hydroxyl radical as a source of SOA: kinetics and SOA yields[J]. Atmospheric Environment, 2014, **95**: 105-112.
- [69] Loeffler KW, Koehler C A, Paul N M, *et al.* Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 6318-6323.
- [70] Renard P, Siekmann F, Gandolfo A, *et al.* Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation: on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(13): 6473-6491.
- [71] Sareen N, Schwiier A N, Shapiro E L, *et al.* Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(3): 997-1016.
- [72] Updyke K M, Nguyen T B, Nizkorodov S A. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors[J]. Atmospheric Environment, 2012, **63**: 22-31.
- [73] Jang M, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions[J]. Science, 2002, **298**(5594): 814-817.
- [74] Liu Y, Monod A, Tritscher T, *et al.* Aqueous phase processing of secondary organic aerosol from isoprene photooxidation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(13): 5879-5895.
- [75] Li Y J, Huang D D, Cheung H Y, *et al.* Aqueous-phase photochemical oxidation and direct photolysis of vanillin-a model compound of methoxy phenols from biomass burning[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(6): 2871-2885.
- [76] Tan Y, Perri M J, Seitzinger S P, *et al.* Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(21): 8105-8112.
- [77] Yu L, Smith J, Laskin A, *et al.* Molecular transformations of phenolic SOA during photochemical aging in the aqueous phase: competition among oligomerization, functionalization, and fragmentation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(7): 4511-4527.
- [78] Tan Y, Lim Y B, Altieri K E, *et al.* Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(2): 801-813.
- [79] Surratt J D, Lewandowski M, Offenberg J H, *et al.* Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(15): 5363-5369.
- [80] Renard P, Siekmann F, Salque G, *et al.* Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation-Part 1: aging processes of oligomers[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(1): 21-35.
- [81] Faust J A, Wong J P S, Lee A K Y, *et al.* Role of aerosol liquid water in secondary organic aerosol formation from volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(3): 1405-1413.
- [82] Renard P, Harris A E R, Rapf R J, *et al.* Aqueous phase oligomerization of methyl vinyl ketone by atmospheric radical reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, **118**(50): 29421-29430.

- [83] Lee A K Y, Herckes P, Leaitch W R, *et al.* Aqueous OH oxidation of ambient organic aerosol and cloud water organics: formation of highly oxidized products[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(11): L11805.
- [84] Lee A K Y, Hayden K L, Herckes P, *et al.* Characterization of aerosol and cloud water at a mountain site during WACS 2010: secondary organic aerosol formation through oxidative cloud processing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(15): 7103-7116.
- [85] Aljawhary D, Lee A K Y, Abbatt J P D. Application of high resolution chemical ionization mass spectrometry (CI-ToFMS) to study SOA composition: focus on formation of oxygenated species via aqueous phase processing [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2013, **6**(4): 6147-6186.
- [86] Nguyen T B, Laskin A, Laskin J, *et al.* Direct aqueous photochemistry of isoprene high-NO_x secondary organic aerosol [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(27): 9702-9714.
- [87] Sareen N, Carlton A G, Surratt J D, *et al.* Identifying precursors and aqueous organic aerosol formation pathways during the SOAS campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(22): 14409-14420.
- [88] Hennigan C J, Bergin M H, Dibb J E, *et al.* Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(18): L18801.
- [89] Hennigan C J, Sullivan A P, Fountoukis C I, *et al.* On the volatility and production mechanisms of newly formed nitrate and water soluble organic aerosol in Mexico City[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(14): 3761-3768.
- [90] El-Sayed M M H, Wang Y Q, Hennigan C J. Direct atmospheric evidence for the irreversible formation of aqueous secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, **42**(13): 5577-5586.
- [91] Sullivan A P, Hodas N, Turpin B J, *et al.* Evidence for ambient dark aqueous SOA formation in the Po Valley, Italy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(13): 8095-8108.
- [92] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, *et al.* The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 927-934.
- [93] Sun Y L, Du W, Fu P Q, *et al.* Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(13): 8309-8329.
- [94] Xu W Q, Han T T, Du W, *et al.* Effects of aqueous-phase and photochemical processing on secondary organic aerosol formation and evolution in Beijing, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(2): 762-770.
- [95] Ge X L, Zhang Q, Sun Y L, *et al.* Effect of aqueous-phase processing on aerosol chemistry and size distributions in Fresno, California, during wintertime [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **9**(3): 221-235.
- [96] Cocker III D R, Mader B T, Kalberer M, *et al.* The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. *m*-xylene and 1, 3, 5-trimethylbenzene photooxidation systems [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(35): 6073-6085.
- [97] Volkamer R, Ziemann P J, Molina M J. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 1907-1928.
- [98] Herrmann H, Tilgner A, Barzagli P, *et al.* Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(23-24): 4351-4363.
- [99] Stavrou T, Müller J F, De Smedt I, *et al.* The continental source of glyoxal estimated by the synergistic use of spaceborne measurements and inverse modelling[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(21): 8431-8446.
- [100] 郭晓霜, 司徒淑娉, 王雪梅, 等. 结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1654-1661.
- Guo X S, Situ S P, Wang X M, *et al.* Numerical modeling analysis of secondary organic aerosol (SOA) combined with the ground-based measurements in the Pearl River Delta region[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1654-1661.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-rui, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM _{2.5} Concentration Target Constraint	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, <i>et al.</i> (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, <i>et al.</i> (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, <i>et al.</i> (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, <i>et al.</i> (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, <i>et al.</i> (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian	Ji De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, <i>et al.</i> (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, <i>et al.</i> (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, <i>et al.</i> (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, <i>et al.</i> (3614)
Nitrogen and Phosphorus Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, <i>et al.</i> (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, <i>et al.</i> (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, <i>et al.</i> (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, <i>et al.</i> (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, <i>et al.</i> (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N ₂ O Emissions in Ditches Under Different Land Uses	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, <i>et al.</i> (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, <i>et al.</i> (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, <i>et al.</i> (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ Composite Photoanode	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, <i>et al.</i> (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, <i>et al.</i> (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, <i>et al.</i> (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, <i>et al.</i> (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, <i>et al.</i> (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, <i>et al.</i> (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, <i>et al.</i> (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, <i>et al.</i> (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, <i>et al.</i> (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i> (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, <i>et al.</i> (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, <i>et al.</i> (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, <i>et al.</i> (3885)
Effects of Gypsum on CH ₄ Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, <i>et al.</i> (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, <i>et al.</i> (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, <i>et al.</i> (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO ₂ Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, <i>et al.</i> (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (3954)