

大气中有机硫酸酯研究进展

陈盈颖,丁士元,李亲凯,冯晓青,李晓东* (天津大学表层地球系统科学研究院,天津 300072)

摘要: 介绍了国内外大气环境中有机硫酸酯(OSs)的研究现状,分别简述了 OSs 的理化特征及影响因素、不同分析方法及对应特征、OSs 的分类、来源及形成机制、OSs 在大气中的转化及归趋等内容,并对目前常见的 OSs 分子式和结构式以及三种典型的形成机制进行了归纳总结.聚焦目前 OSs 研究的前沿领域,探讨了目前 OSs 研究中有待解决的热点问题,并对未来的研究工作提出建议与展望.

关键词: 有机硫酸酯; 来源; 形成机制; 转化归趋

中图分类号: X131.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)11-4482-12

Advances in the study of atmospheric organosulfates. CHEN Ying-ying, DING Shi-yuan, LI qin-kai, FENG Xiao-qing, LI Xiao-dong* (Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China). *China Environmental Science*, 2019,39(11): 4482~4493

Abstract: The research status of organosulfates (OSs) at home and abroad is introduced in this paper. Previous work on OSs is summarized with the following aspects: (1) the physical and chemical characteristics and influencing factors of OSs, (2) different analysis methods and corresponding characteristics of OSs, (3) the classification, origins and formation mechanisms of OSs, and (4) the transformation and trend of OSs in the atmosphere. In addition, the molecular formula and structural formula of OSs, and three typical types of formation mechanisms are discussed. Based on the current researches, and the hotspot issues to be solved in the field of OSs researches are also discussed, and suggestions and prospects for future research on OSs are put forward.

Key words: Organosulfates; source; formation mechanism; transformation trend

生物挥发性有机化合物(BVOCs)和人为污染物能经气相途径形成二次有机气溶胶(SOA)^[1-2].一些水溶性有机化合物(如乙二醛)还可以溶解于液相,经均相或非均相反应,在水相中形成液相二次有机气溶胶(aqSOA)^[1,3-4].SOA 不仅能影响我国空气质量和大气能见度,且能改变气溶胶理化特性从而影响气溶胶的直接和间接气候效应,同时对人体健康带来显著的负面影响^[5].因此,对 SOA 的来源、归趋及其形成机制等的研究具有重要的科学意义和生态环境意义.

挥发性有机化合物(VOCs)对硫酸盐气溶胶的反应性吸收并生成有机硫化物等相关形成机制的探明,促使有机硫化物成为 SOA 形成的示踪剂,进而对不同来源的 SOA 进行估算^[3,5-6].有机硫酸酯(OSs)一般是指含有硫酸根的酯类化合物及其衍生物,它是陆地大气颗粒物中最重要的有机硫化物^[7-8].不同来源的 VOCs 经多种大气光化学反应,如自由基诱发反应、酸催化开环反应、羟基酯化反应生成 OSs,并进一步影响云凝结核活性,最后通过干湿沉降从大气中去除.最早在欧美地区被发现并证实 OSs 的存在^[9-12],并且学者们陆续对 OSs 的碎片化特征^[13]、前体物种类^[14]、大气中浓度^[15]、形成机制^[16]

及转化归趋^[17]等进行研究.我国对 OSs 的研究起步较晚,随着更多的中国学者关注到大气中 OSs 研究的重要性,对其也逐步由定性研究到定量研究,由室内研究到外场观测.目前研究地点主要集中在深圳^[18-20],上海^[21-23],北京^[24-26],广东^[27-28],成都^[8,29],西安^[30],主要研究内容包括对大气中 OSs 的定性分析及对少数 OSs 物种的定量研究,OSs 的形成机制研究较少,未见对 OSs 转化及归趋的研究.国内外大气环境特征差异较大,国外主要研究 BVOCs 相关的 OSs,而我国大气环境中人为源 VOCs 的排放量巨大,并且呈逐年上升趋势,在采暖季及农作物收割期尤为明显^[31].

总的来说,OSs 的研究主要集中在对其粒径分布特征及光谱特性的完善、分析测试方法的改进、大气中 OSs 标准物的进一步合成、前体物及形成机制的阐释等方面.目前已知的不同地区大气中 OSs 丰度差异较大.亚洲、欧洲和美国部分地区大气中

收稿日期: 2019-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41773006);天津市自然科学基金资助重点项目(17JCZDJC39400)

* 责任作者, 教授, xiaodong.li@tju.edu.cn

OSs 的丰度范围分别介于 0.05~2000ng/m³、1~3100ng/m³、0.6~350ng/m³^[32],而且目前国内外对于 OSs 形成机理的研究大多是基于烟雾箱实验,而这与实际大气中 OSs 形成机制的关联度仍存有不不确定性^[1,25].除此之外,以往的研究更关注 OSs 的来源,而对 OSs 如何在大气中发生化学转化及其归趋的研究相对较少.

为了更加系统深入地认识和探究 OSs,本文主要从 OSs 的理化特征及分析方法、OSs 的分类、来源及形成机制和 OSs 在大气中的转化及归趋等方面,对前人的工作进行概括总结,同时讨论了目前 OSs 研究领域内有待解决的问题,并对未来的研究工作提出了几点建议与展望.

1 大气中 OSs 的理化特征及分析方法

1.1 OSs 的理化特征及影响因素

OSs 极性大、挥发性低、含氧量高、热不稳定、具有良好的水溶性及脂溶性,易生成大分子聚合物,主要存在于颗粒相中^[7,16,33],但部分研究表明,雨水样中也发现了 OSs 的存在^[34].OSs 的化学结构呈离子态,除硫酸酯基外,常常含有羟基、硝基和羧酸基等亲水基团,因此显酸性及高度水溶性,可以增强气溶胶的吸湿性.此外,OSs 可以吸收太阳光并且影响颗粒物的表面性质,影响气溶胶的成云特性及大气

能见度,进而对气候产生潜在影响^[35-37].

OSs 的理化特征受气溶胶的酸度及湿度影响.一方面,气溶胶含水量增加有利于极性物质的吸收;另一方面,含水量增加使得气溶胶酸度下降,离子强度降低,进而影响 OSs 的形成^[38].此外,OSs 与大气中的·OH、O₃、NO₃ 等气相氧化剂持续发生异质氧化反应,也会导致其理化性质的改变^[17].

1.2 OSs 的分析方法

1.2.1 OSs 的离线分析与在线分析 目前可以根据样品收集测试方法将 OSs 分析测试方法分为离线和在线分析方法.所有的离线分析方法都依赖于离线的样品收集及分析,它能对 OSs 结构进行精细分析^[27],但是离线分析方法可能会改变样品的化学结构,无法有效地提供最真实的气溶胶组成信息.而基于质谱仪的在线分析方法则能够为不断演变的气溶胶组分提供实时信息,但是该方法往往使得颗粒物破碎严重,在环境气溶胶中无法与无机硫酸盐区分^[39].

近年来,主要有 2 种在线分析方法被广泛使用单颗粒质谱法(SPMS)和气溶胶质谱法(AMS).前者使用激光解吸/电离(LDI)的方式对气溶胶单颗粒进行分析,后者利用热解吸和随后的电子碰撞电离对气溶胶组分进行研究^[39].

目前常用的离线和在线分析方法归纳于表 1.

表 1 OSs 的分析测试方法
Table 1 Analysis and test methods of organosulfates

分析方法类型	分析测试仪器	特征	参考文献
离线分析方法	傅里叶变换-离子回旋共振质谱仪 (FT-ICRMS)	能检测到所有化合物中的元素组分;精确度可以低于×10 ⁻⁶ 级别,且分辨率大于 100000	[12,40,43]
	超高效(高效)液相色谱串联电喷雾质谱仪(UPLC(HPLC)/(-)ESI-MS)	对 OSs 结构分析的有效性及稳健性;可以有效地分离含有芳香环或长烷基链的芳香族和单萜衍生的有机硫酸盐,并用于 OSs 的形态分析	[44-46]
	傅里叶变换红外光谱仪(FTIRS)	可以根据 OSs 在特定波长下的吸光度识别并定量其中的硫酸根官能团及其含量,以达到直接估算大气中 OSs 丰度的目的	[47-48]
在线分析方法	单颗粒质谱法 (SPMS)	检测灵敏度高,不会受 OSs 完全降解的影响;使用高能量的激光进行粒子消融,可以诱导更多的有机质碎裂,但会限制有机硫酸盐的检测	[49]
	单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(ATOF-MS)	可测量单个颗粒的正极和负极质谱,从而获得有关环境气溶胶混合状态(即光源和老化)的更详细信息	[39]
	气溶胶质谱法 (AMS)	化合物高度碎裂,几乎完全分解成无机硫酸盐和有机碎片;无法在复杂的环境气溶胶基质中鉴别出 OSs	[39,41]

上述分析方法已被广泛应用于 OSs 的研究中. Mazzoleni 等^[40]利用超高分辨率傅里叶变换-离子回旋共振质谱(FT-ICRMS)研究雾水中水溶性有机质的分子组成,判断该地区大气气溶胶中存在 OSs; Farmer 等^[41]利用气溶胶质谱法(AMS)对大气中有机硝酸酯(ONs)和 OSs 标准物及其混合物的响应时,发现 OSs 浓度检测结果被低估.Wach 等^[42]利用 DART-MS 对大气颗粒物中的甲基硫酸钠氧化前后的分子组成进行表征,发现 OSs 在大气中会发生转化,导致硫酸根自由基的形成并产生无机硫酸盐和再生 OSs.可以看出,目前学者们主要利用质谱法对 OSs 的种类进行研究,对 OSs 结构研究不足.因此,仍需不断改进 OSs 分析方法,提高测试仪器的精确度和准确度,以便更准确地获取 OSs 的结构、组分等特征.

1.2.2 OSs 的定性分析与定量分析 OSs 种类繁多,大多数的质谱仪只能检测特定结构的 OSs^[45],所以最初的研究大都集中于对 OSs 的定性分析.串联质谱仪是最常用于 OSs 定性研究的仪器,在电喷雾离子源的作用下,根据质谱特征碎片离子峰,可以确定母离子的精细结构^[27].Hatch 等^[39]用单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS)对亚特兰大地区环境气溶胶在线分析时,将质谱特征碎片离子峰 m/z -215 作为异戊二烯类 OSs 的标志,发现了 OSs 普遍存在于受生物影响的城市环境气溶胶中.王安侯等^[28]利用同样的方法对广东南岭森林地区的大气气溶胶进行在线观测分析,发现同样存在质谱特征碎片离子峰 m/z -215,认为该森林地区已经受到人为源污染的影响并形成了 OSs.

目前主要有 2 种方式对 OSs 进行定量分析.一种是直接法,根据 OSs 的标准物进行标准曲线定量,通过实验室合成标准物来获得化合物的准确浓度值^[47,50].该方法只适用于某种特定结构的 OSs,对于大气中浓度较低且还未被检测或是未被确定结构的 OSs,无法进行定量分析.鉴于环境中 OSs 的痕量性和多样性,想要对其完全表征困难较大^[32].后来有研究者利用一种间接定量分析方法,对 OSs 进行定量研究.其原理是分别测得颗粒物水溶性组分中总硫酸根含量及无机硫酸根含量,两者之差即为 OSs 中硫酸根含量,目前国内外已经有很多相关研究应

用该方法估算实际大气中 OSs 对 PM_{2.5} 的贡献^[8,15,18-19,29].

2 大气中 OSs 的分类、来源及形成机制

由于 OSs 通常被认为是 SOA 的一类示踪剂,所以对其进行研究将有助于更好地理解 SOA 的形成机制,并改进大气模型中对颗粒相有机碳的估值^[30,51].

2.1 OSs 的分类及来源

OSs 具有源特征性及地区差异性^[23],目前对大气中 OSs 来源进行解析的方法主要还是通过烟雾箱模拟实验结果与实际大气中检测到的样品相比较,然后对 OSs 进行源解析^[10,14,52].本文根据 OSs 前体物的来源将其分类如下:

表 2 常见的异戊二烯类 OSs
Table 2 Commonly found isoprene OSs

前体物	分子量 (MW)	分子式	结构式	参考文献
异戊二烯	139	C ₂ H ₅ O ₅ S ⁻		[56]
	153	C ₃ H ₅ O ₅ S ⁻		[56]
	155	C ₂ H ₄ O ₆ S ⁻		[44,56]
	169	C ₃ H ₅ O ₆ S ⁻		[56]
	199	C ₄ H ₇ O ₇ S ⁻		[55,57]
	211	C ₃ H ₇ O ₇ S ⁻		[56]
	213	C ₅ H ₉ O ₇ S ⁻		[56]
	215	C ₃ H ₁₁ O ₇ S ⁻		[44,57]
	260	C ₅ H ₁₀ O ₉ NS ⁻		[56]
	301	C ₈ H ₁₃ O ₁₀ S ⁻		[56]
	346	C ₈ H ₁₂ NO ₁₂ S ⁻		[56]
	451	C ₁₅ H ₃₁ O ₁₃ S ⁻		[56]

注:图中结构式仅表示一种同分异构体.

2.1.1 异戊二烯类 OSs 异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)约占全球总 BVOCs 排放量的一半(约

500Tg/a)^[53],并且容易被大气中的强氧化剂(如 NO_x、·OH、O₃ 等)氧化而生成一系列的氧化产物.在颗粒相中,异戊二烯的氧化产物容易与硫酸盐反应生成 OSs^[5],并且其含量会随 SO₂ 的浓度增加而显著升高^[54].该类型的 OSs 往往在大气中含量最多,其质量浓度最高可占有机质的 8%^[36],并且其在大气环境中的寿命也较长^[55].目前常见的异戊二烯类 OSs 归纳于表 2.

2.1.2 单萜类 OSs 单萜烯是自然界排放量第二大的非甲烷烃(约 120~480Tg/a)^[53],其中又以 α-蒎烯和 β-蒎烯最为常见.早期欧洲学者利用单萜烯的光氧化产物来分析 SOA 的生物源信息^[54].研究人员陆续发现大气中存在 OSs 化合物以后,单萜类化合物作为仅次于异戊二烯类的 BVOCs 也被证实了其氧化产物能在大气中形成 OSs^[10].随着对 OSs 的研究不断深入,发现越来越多的单萜类化合物均能形成 OSs,而且过去主要集中于对 α/β-蒎烯在·OH、NO_x、O₃ 条件下氧化生成 OSs 的研究^[10,56].

最近发现柠檬烯及其衍生物也能形成一定浓度的 OSs,甚至在某些地区,源自柠檬烯 OSs 的含量还高于源自 α/β-蒎烯 OSs^[58].

目前常见的单萜烯类 OSs 归纳于表 3.

表 3 常见的单萜类 OSs				
Table 3 Commonly found monoterpene OSs				
前体物	分子量(MW)	分子式	结构式	参考文献
α-蒎烯	227	C ₁₀ H ₇ O ₈ S ⁻		[56]
	297	C ₁₀ H ₁₇ O ₈ S ⁻		[12,56]
	355	C ₁₀ H ₁₅ N ₂ O ₁₀ S ⁻		[56]
	373	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₁₁ S ⁻		[5]
β-蒎烯	263	C ₁₀ H ₁₅ O ₆ S ⁻		[56]
	283	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ S ⁻		[12,56]
α-蒎烯/ β-蒎烯	326	C ₁₀ H ₁₆ NO ₉ S ⁻		[11]
	249	C ₁₀ H ₁₇ O ₅ S ⁻		[56,58]
	265	C ₁₀ H ₁₇ O ₆ S ⁻		[11,56]

续表 3				
前体物	分子量(MW)	分子式	结构式	参考文献
α-蒎烯/ β-蒎烯	279	C ₁₀ H ₁₅ O ₇ S ⁻		[11-12,16]
	281	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ S ⁻		[12,16,56]
	294	C ₁₀ H ₁₆ NO ₇ S ⁻		[11,56]
	310	C ₁₀ H ₁₆ NO ₈ S ⁻		[56]
柠檬烯	239	C ₇ H ₁₁ O ₇ S ⁻		[56]
	249	C ₉ H ₁₃ O ₆ S ⁻		[56]
	249	C ₁₀ H ₁₇ O ₅ S ⁻		[56,58-59]
	251	C ₉ H ₁₅ O ₆ S ⁻		[56,58-59]
	267	C ₉ H ₁₅ O ₇ S ⁻		[56,59]
	279	C ₁₀ H ₁₅ O ₇ S ⁻		[56]
	281	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ S ⁻		[56]
	326	C ₁₀ H ₁₆ NO ₉ S ⁻		[56]
	328	C ₁₀ H ₁₈ NO ₉ S ⁻		[56]

注:图中结构式仅表示一种同分异构体.

2.1.3 羰基类 OSs 光照条件下,大气中的含硫化合物容易发生光化学反应,形成 R·、SO₄⁻等自由基^[4,17],这些化学性质活泼的自由基容易在大气环境中与丰富的小分子羰基化合物结合,产生相当浓度的 OSs^[33].大气中和 OSs 有关的羰基化合物前体物主要有乙二醛、甲基乙二醛、甲基乙烯酮(MVK)、甲基丙烯醛(MACR)等,它们既是 BVOCs 的光化学反应产物,也可以由化石燃料燃烧、汽车尾气等人为源直接排放至大气中^[60].

目前常见的羰基类 OSs 归纳于表 4.

续表 5

前体物	分子量 (MW)	分子式	结构式	参考文献
	265	$C_{10}H_{17}O_6S^-$		[61]
	267	$C_{10}H_{19}O_6S^-$		[61]
	269	$C_9H_{17}O_7S^-$		[61]
长链烷烃	279	$C_{12}H_{23}O_5S^-$		[61]
	281	$C_{10}H_{17}O_7S^-$		[61]
	285	$C_9H_{17}O_8S^-$		[61]
	295	$C_{10}H_{15}O_8S^-$		[61]

注:图中结构式仅表示一种同分异构体。

2.1.5 其他 OSs OSs 种类繁多,它可以经由多种前体物衍化生成。目前仍然存在许多的前体物类型未被发现,对其的研究还亟待加强。近来的研究显示,某些其他 BVOCs(绿叶挥发物(GLV))及人为源

VOCs(不饱和脂肪酸)也能够作为大气中 OSs 的前体物^[65],甚至在某些地区来源于 GLV 的 OSs 含量会高于异戊二烯为前体物的 OSs 含量^[44]。

目前人们普遍认为,清洁地区(森林地区)主要为异戊二烯类 OSs 和单萜类 OSs 等生物源 OSs;污染地区(城市地区)OSs 的前体物多为多环芳烃、长链烷烃及不饱和脂肪酸等;在受植被和人类活动共同影响地区,OSs 的前体物类型主要为羰基化合物^[33,66]。但由于受到区域大气输送的影响,该种解释也不具有绝对性。即使在植被稀少且受人类活动影响较小地区的大气气溶胶中,也可能发现异戊二烯类 OSs 和羰基化合物 OSs 的存在^[67]。目前国内外学者们对 OSs 的源解析目标更多停留在生物源前体物阶段,而对人为源前体物的来源解析研究较少,而我国大气环境特征与国外差异较大,人为源 VOCs 在前体物类型中占比较大。因此,国内学者应该加强对人为源前体物的来源解析。随着分析技术手段进步,可以借助同位素分析手段或其他高精尖仪器对 OSs 进行来源解析,然后对各地区实地高频采样,通过对 OSs 精细的组成、结构分析,并结合气态前体物及气象条件,从而对 OSs 进行更精确的辨识。

2.2 OSs 的形成机制

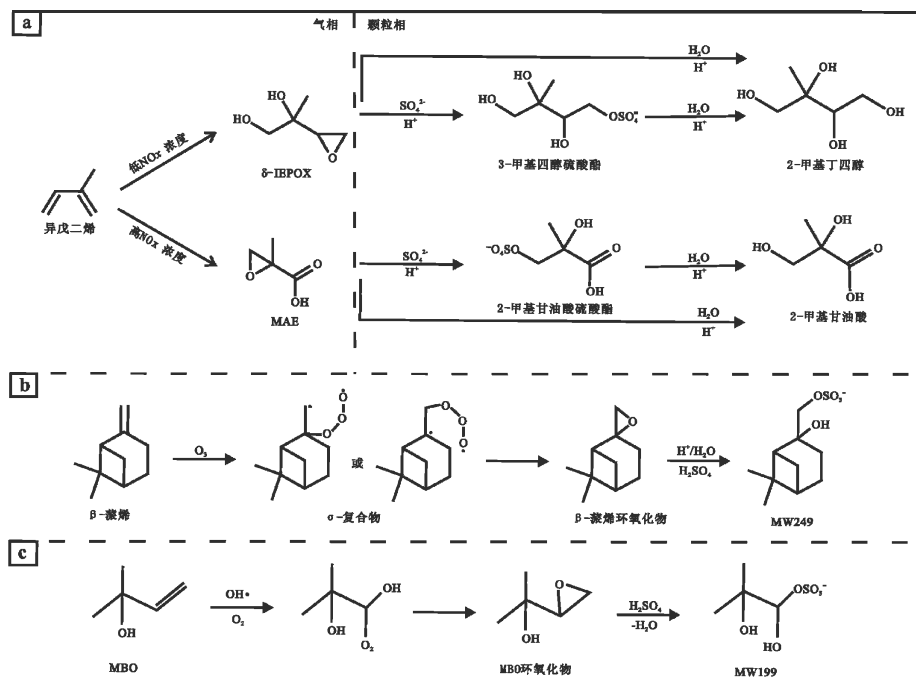


图1 酸催化开环反应下 OSs 形成机理^[5,10,55,68]

Fig.1 Formation mechanisms for OSs by acid-catalytic ring-opening reaction^[5,10,55,68]

注:(a) 异戊二烯在不同浓度 NO_x 下的酸催化开环反应;(b) β -蒎烯在臭氧氧化条件下的酸催化开环反应;(c) MBO 衍生环氧化物的酸催化开环反应。各生成物只选取了一种同分异构体

OSs 存在多种可能的形成途径,这主要取决于大气中反应物的种类^[51],使得 OSs 形成机制的研究更加复杂.目前,描述 OSs 的形成机制主要存在 2 种方式,一种是根据前体物种类对不同类型的 OSs 形成过程进行阐述^[33],另一种是根据 OSs 形成过程中起主导作用的反应类型进行分类^[27].本文主要是根据第二种分类方式将 OSs 的形成机制划分为酸催化开环反应、羟基酯化反应以及自由基诱发反应.

2.2.1 酸催化开环反应 Surratt 等^[56]在研究异戊二烯光氧化反应产物时提出 OSs 的酸催化开环反应机制.后来一系列的研究表明,大气中 VOCs(含不饱和双键)

经光氧化反应形成的环氧化物可以与硫酸或硫酸盐气溶胶发生反应,该种反应机制是大气中 OSs 形成的重要途径.图 1 展示了 3 种主要的前体物经酸催化开环形成 OSs 的形成过程.异戊二烯在低 NO_x 浓度下形成异戊二烯环氧化物(IEPOX),然后在固体颗粒物表面经硫酸催化开环形成 OSs;在高 NO_x 地区,异戊二烯先被氧化成环氧甲基丙烯酸(MAE),然后经酸催化开环反应形成 OSs(图 1a), β -蒎烯易被空气中的 O_3 氧化形成环氧化物,然后经硫酸催化开环形成 OSs(MW249)(图 1b).MBO 在不含 NO_x 的情况下,随着气溶胶酸度的升高,由其衍生形成的 OSs(MW149)浓度增加(图 1c).

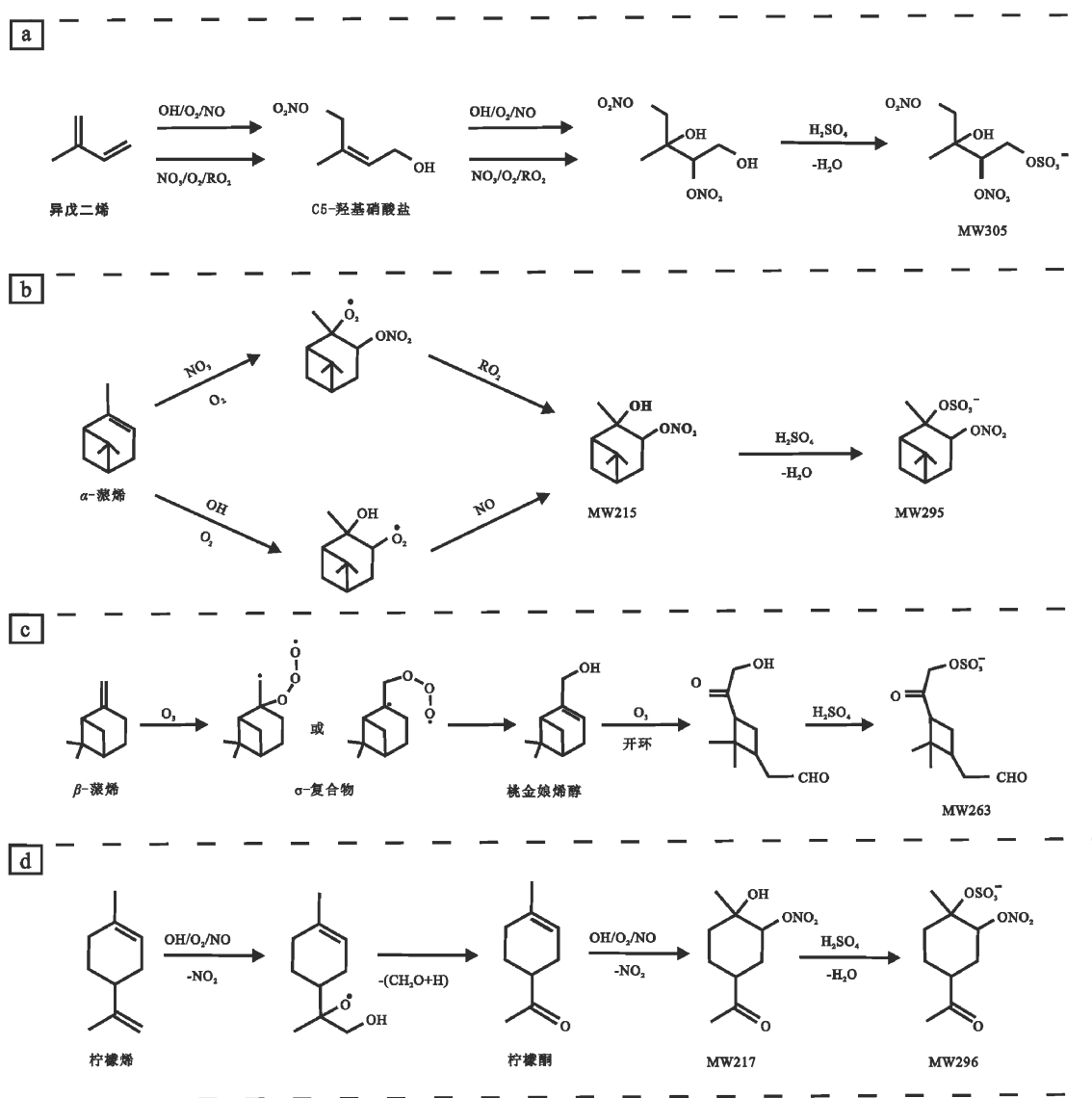


图 2 羟基酯化反应下 OSs 形成机理^[10,16,56]

Fig.2 Formation mechanisms for OSs by the hydroxy esterification reaction^[10,16,56]

注:(a) 异戊二烯氧化产物的羟基酯化反应;(b) α -蒎烯氧化产物的羟基酯化反应;(c) 在 O_3 作用下 β -蒎烯氧化产物的羟基酯化反应;(d) 在 NO_x 作用下柠檬烯氧化产物的羟基酯化反应.各生成物只选取了一种同分异构体

2.2.2 羟基酯化反应 研究表明, OSs 除了可以通过上述的酸催化开环反应形成, 醇的硫酸酯化也是导致 OS 形成的途径。Iinuma 等^[10]发现 β -蒎烯能够被 O_3 氧化形成醇类化合物, 然后再与空气中的硫酸盐气溶胶发生酯化反应生成 OSs (图 2c); Surratt 等^[56]在实验室中发现, 有 NO_x 的存在下, 异戊二烯的氧化产物能够与大气中的硫酸盐气溶胶发生酯化反应, 生成硝基 OSs (图 2a), 并且柠檬烯在大气中也会发生一系列光化学反应生成羟基硝酸酯, 然后羟基与硫酸发生酯化反应生成硝基 OSs (图 2d); Lal 等^[69]发现

α -蒎烯的氧化物能够经过羟基酯化反应形成 OSs, 且其丰度随气溶胶酸度增加而增加 (图 2b)。上述一系列由前体物经羟基酯化反应形成 OSs 的形成机制研究大多是基于烟雾箱实验, 然而实际大气环境中由此过程形成 OSs 还有待进一步证实。Minerath 等^[70]在对对流层气溶胶中硫酸酯化反应动力学的可行性研究中指出, 在一般颗粒物的酸性条件下 ($pH=1.5\sim 4$), 由于醇和硫酸的酯化反应速度过慢, 醇类酯化生成 OSs 的这种形成机制在大气对流层条件下并不明显。

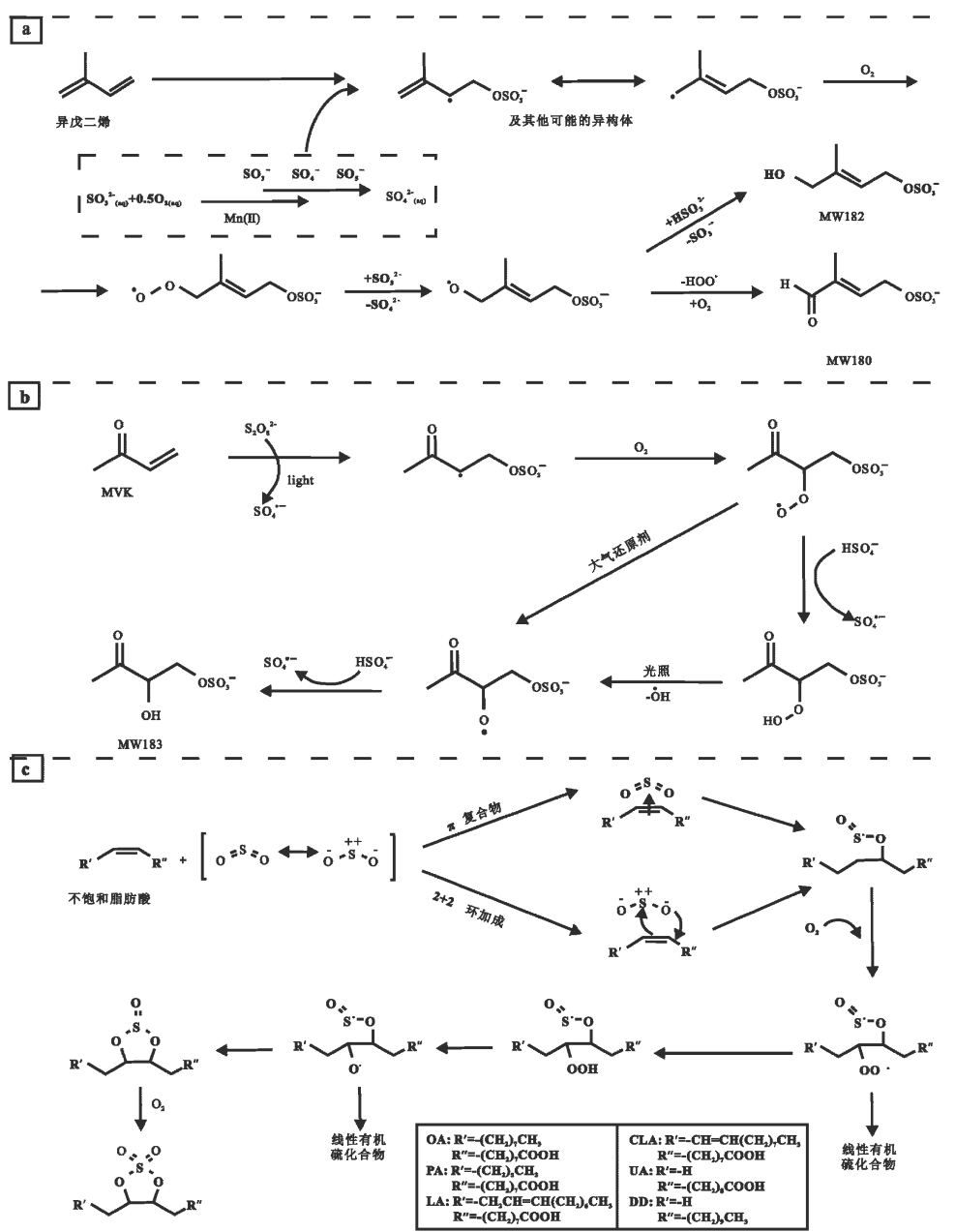


图3 自由基诱发反应下 OSs 形成机理^[4,42,66]

Fig.3 Formation mechanisms for OSs by radical-initiated reaction^[4,42,66]

(a) 异戊二烯的自由基诱发反应;(b) MVK 的自由基诱发反应;(c) 不饱和脂肪酸的自由基诱发反应.各生成物只选取了一种同分异构体

2.2.3 自由基诱发反应 大气中的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{RO}_2\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基具有强氧化性,它们在 SOA 的生成过程中扮演着至关重要的角色^[71].然而近年来发现,空气中的含硫气体化合物可以经氧化反应生成硫酸根自由基,该自由基具有很强的氧化能力和被添加到不饱和烯烃的倾向^[72],它能促进异戊二烯^[4,52,57]和小分子羰基化合物^[42,73]形成 OSs.借助在线紫外-可见光谱仪(UV-vis)可以发现,硫酸根自由基在云雾水中能够促进异戊二烯或不饱和羰基前体物快速衰变,证明了其具备将有机化合物转化为 SOA 组分的能力^[42].除此之外,不饱和脂肪酸和 SO_2 结合也能形成化学性质活泼的自由基,并在空气中发生氧化反应,最终形成 OSs.

图 3 展示了 3 种典型的前体物经自由基诱发反应生成 OSs 的过程.Rudzinski 等^[74]发现锰离子的存在使得 SO_3^{2-} 发生自氧化反应,经 $\text{SO}_3\cdot^-$ 自由基、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基和 $\text{SO}_5\cdot^-$ 自由基中间体最后生成 SO_4^{2-} ,该反应主要与云中的大气过程有关.Szmigielski 等^[4]发现该过程中的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基在液相中与异戊二烯的不饱和双键发生反应,生成稳定的 OSs(图 3a);此外,人为源前体物也能经自由基诱发反应形成 OSs, Passananti 等^[66]发现不饱和脂肪酸能与大气中的 SO_2 经自由基诱发反应形成 OSs; Wach 等^[42]发现羟基类化合物甲基乙烯基酮(MVK)在光照条件下也能经 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基诱发反应形成 OSs(图 3b).

2.2.4 其他反应机制 上述的酸催化开环反应、羟基酯化反应和自由基诱发反应是目前研究最多的

OSs 形成机制.随着对前体物研究的逐步深入,许多其他的形成机制也逐渐被发现和证实.Hu 等^[75]发现硫酸盐对有机硝酸盐可以发生亲核取代反应,进而生成 OSs;Riva 等^[61]发现有机过氧化物可以发生非均相反应,然后进行水解/硫酸化反应进而生成 OSs.然而,这其中的反应机制过程需要进一步明晰,包括酸性的硫酸盐气溶胶如何从气相中吸收有机过氧化物,以及颗粒相反应如何将有机过氧化物降解为低挥发性产物等^[61].

通过上述对 OSs 形成机制的综述可以发现,OSs 的形成途径复杂多样,其中一个主要的形成机制是通过酸催化对 BVOCs 光氧化产生的环氧化物进行反应性吸收^[50].此外,BVOCs 也能通过羟基酯化反应形成 OSs,在某些特定条件下(如存在过渡金属离子作为催化剂),还可以通过自由基诱发反应形成 OSs^[4].另外,大气中硫酸盐对有机硝酸盐的亲核取代反应^[75]或通过硫酸根自由基对不饱和化合物的异构氧化也能形成 OSs^[52].目前对上述 OSs 形成机制的研究中,大部分是借助室内模拟实验,在特定的条件下模拟 OSs 的形成过程.但是由于室内模拟实验的条件与实际大气环境存在显著差异,所以得出的结论具有不确定性,如 VOCs 通过羟基酯化反应生成 OSs 的这种形成机制在烟雾箱模拟实验中较为常见,但是在大气对流层条件下并不明显,因此未来借助室内模拟实验研究 OSs 的形成转化机制时,应尽可能的贴近实际大气环境条件.

3 大气中 OSs 的转化及归趋

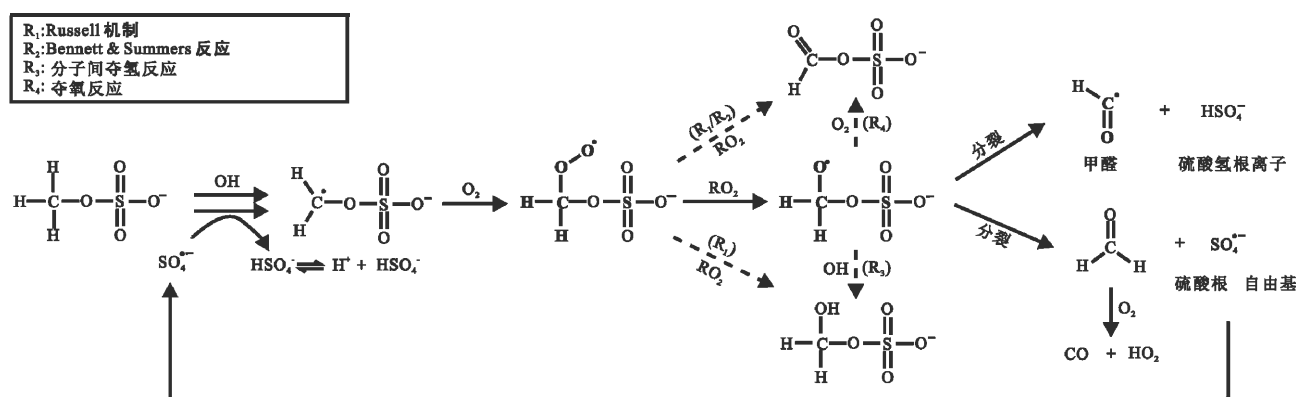


图 4 甲基硫酸钠的异相 OH 氧化形成机制(虚线代表次要过程)^[17]

Fig.4 Formation mechanisms for heterogeneous OH oxidation of sodium methyl sulfate (dotted arrows denote the minor pathways)^[17]

研究表明 OSs 可以显著促进纳米颗粒的增长, 从而增强云凝结核活性及气溶胶的吸湿性, 通过直接或间接辐射强迫, 影响全球水循环和气候变化, 所以它在大气中的转化、归趋会对大气环境产生显著影响^[37]。通常情况下, OSs 由于挥发性低, 主要存在于颗粒相中, 少部分存在于液相环境, 可能通过干湿沉降从大气中去除。同时, OSs 在整个大气寿命期内能够与诸如·OH、O₃、NO_x等氧化剂持续反应, 这些非均相氧化过程会促进 SOA 的形成^[9]。因此, 对 OSs 在大气中转化、归趋的研究尤显重要。以甲基硫酸钠为例, 它是大气颗粒物中发现的分子量最小的 OSs, 在其氧化期间, 甲基硫酸钠倾向于碎裂成甲醛和硫酸根自由基, 硫酸根自由基又会促进无机硫酸盐的形成(图 4)。

上述过程表明 OSs 的·OH 异质氧化过程可能导致无机硫酸盐的形成。此外, 部分硫酸根自由基会继续与有机化合物反应继续生成再生有机硫酸盐^[17]。最后无机硫酸盐气溶胶和再生有机硫酸盐颗粒物部分产生增殖反应产物、聚合物和多聚物等, 增加 SOA 总量, 另一部分可能直接通过干湿沉降的方式回到地表。

4 结语

本文对 OSs 的研究进展进行了综述。目前, 对 OSs 的研究尚处于初期阶段, 国内外学者对 OSs 的来源、特征、形成机制、转化及归趋等方面进行了初步研究, 在 OSs 定性研究方面得到了一定成果, 而在 OSs 定量分析方面, 目前不同学者得到的结果差异较大。国内外学者普遍认为 OSs 主要经由酸催化开环反应、羟基酯化反应、自由基诱发反应等形成机制生成。对 OSs 的转化及归趋方面认识不足, 研究较少。

对 OSs 的研究还有诸多问题需要深入探讨: (1) 实际大气环境中 OSs 前体物的特征分析和源解析; (2) 在对 OSs 定性分析的基础上进一步对 OSs 进行定量研究; (3) 设计贴近实际大气环境条件的模拟实验, 或是模型模拟, 探明 OSs 的形成机制; (4) 强化对 OSs 转化及归趋的研究。综上, 通过对 OSs 的来源、特征和迁移转化机理的进一步研究, 将更加清楚地认识 OSs 对大气气溶胶的贡献, 并为大气污染防治领域提供新的研究方向。

参考文献:

- [1] 叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 等. 气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展 [J]. 环境科学, 2018, 8(39): 3954–3964.
Ye Z L, Qu Z X, Ma S S, et al. Secondary organic aerosols from aqueous reaction of aerosol water [J]. Environmental Science, 2018, 8(39): 3954–3964.
- [2] 何 丽, 罗萌萌, 潘 巍, 等. 成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势 [J]. 中国环境科学, 2018, 8(8): 2840–2845.
He L, Luo M M, Pan W, et al. Characteristics and forming potential of secondary organic aerosols of volatile organic compounds during an air pollution episode in autumn Chengdu [J]. China Environmental Science, 2018, 38(8): 2840–2845.
- [3] 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(80): 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(80): 2815–2822.
- [4] Szmigielski R. Evidence for C5organosulfur secondary organic aerosol components from in-cloud processing of isoprene: Role of reactive SO₄ and SO₃ radicals [J]. Atmospheric Environment, 2016, 130: 14–22.
- [5] Surratt J D, Chan A W, Eddingsaas N C, et al. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(15): 6640–6645.
- [6] 郑 玫, 闫才青, 李小滢, 等. 二次有机气溶胶估算方法研究进展 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 555–564.
Zheng M, Yan C Q, Li X Y, et al. A review of methods for quantifying secondary organic aerosol [J]. China Environmental Science, 2014, 34(3): 555–564.
- [7] 周 易, 李 黎, 刘子芳, 等. 大气硫酸酯研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 69–79.
Zhou Y, Li L, Liu Z F, et al. Review of atmospheric organosulfate studies [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 69–79.
- [8] 邹明汐, 周 易, 谢玲玲, 等. 成都市温江区 PM_{2.5} 中有机和无机含硫化合物的分布特征 [J]. 环境化学, 2018, 37(1): 130–137.
Zou M X, Zhou Y, Xie L L, et al. Distribution of organic and inorganic sulfur compounds in PM_{2.5} aerosols in Wenjiang district, Chengdu [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 130–137.
- [9] Romero F, Oehme M. Organosulfates— a new component of humic-like substances in atmospheric aerosols [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2005, 52(3): 283–294.
- [10] Iinuma Y, Muller C, Berndt T. Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(19): 6678–6683.
- [11] Surratt J D, Kroll J H, Kleindienst T E, et al. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(2): 517–527.
- [12] Altieri K E, Turpin B J, Seitzinger S P. Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, atmos [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(7): 2533–2542.
- [13] Lam H K, Kwong K C, Poon H Y, et al. Heterogeneous OH oxidation of isoprene-epoxydiol-derived organosulfates: kinetics, chemistry and formation of inorganic sulfate. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(4): 2433–2440.
- [14] Iinuma Y, Borge O, Kahnt A, et al. Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11(36): 7985.
- [15] Lukacs H, Gelencser A, Hoffer A, et al. Quantitative assessment of Organosulfates in size-segregated rural fine aerosol [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2008, 9: 231–238.

- [16] Noziere B, Ekstrom S, Alsberg Tomas, et al. Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010,37(5):L05806.
- [17] Kwong K C, Chim M M, Davies J F, et al. Importance of sulfate radical anion formation and chemistry in heterogeneous OH oxidation of sodium methyl sulfate, the smallest organosulfate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(4):2809–2820.
- [18] 郭润泽.大气颗粒物中有机硫酸酯定量方法的研究与应用 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
- Guo R Z. Research and application of quantitative method of Organosulfates in atmospheric particles [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2013.
- [19] 郭润泽,赵晓沛,曹 罡.PM_{2.5} 中有机硫酸酯类物质含量的测定 [C]//2015 年中国环境科学学会学术年会-2015 年中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷), 2015.
- Guo R Z, Zhao X P, Cao G. Determination of organosulfates in PM_{2.5} [C]//Academic Annual Meeting of the China Environmental Science in 2015-Proceedings(II) of Academic Annual Meeting of the China Environmental Science in 2015, 2015.
- [20] 赵晓沛.有机硫酸酯定量方法优化及其在深圳市 PM_{2.5} 中污染特征研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
- Zhao X P. Optimization of quantification method for organosulfates and studies on its pollution characteristics of PM_{2.5} in shenzhen [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2015.
- [21] 马 烨,陈建民,王 琳.大气有机硫酸酯化合物的特征及形成机制 [J]. *化学进展*, 2012,24(11):2277–2286.
- Ma Y, Chen J M, Wang L. Characteristics and formation mechanisms of atmospheric organosulfates [J]. *Progress In Chemistry*, 2012,24(11): 2277–2286.
- [22] 马 烨.上海市大气颗粒物中有机硫酸酯的识别及苯系该类化合物形成机制初探 [D]. 上海:复旦大学, 2014.
- Ma Y. Observation of particles organosulfates in urban shanghai and preliminary studies on formation mechanisms of aromatic organosulfates [D]. Shanghai: Fudan University, 2014.
- [23] 杨 颜,汪 午.大气污染物中 2-甲基丁醇硫酸酯的质谱解析 [J]. *安徽农业科学*, 2016,44(16):7–8+13.
- Yang Y, Wang W. Mass spectrometry of 2-methyltetrol-organosulfates in atmospheric pollutant [J]. *Journal of Anhui Agri*, 2016,44(16):7–8+13.
- [24] 蒋 彬.PM_{2.5} 中有机物分子组成高分辨质谱分析 [D]. 北京:中国石油大学(北京), 2016.
- Jiang B. Molecular Characterization of organic compounds in PM_{2.5} by high resolution mass spectrometry [D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2016.
- [25] Wang Y J, Hu M, Guo S, et al. The secondary formation of organosulfates under interactions between biogenic emissions and anthropogenic pollutants in summer in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(14):10693–10713.
- [26] Breton L M, Wang Y J, Hallquist A M, et al. Online gas- and particle-phase measurements of organosulfates, organosulfonates and nitrooxy organosulfates in Beijing utilizing a FIGAERO ToF-CIMS (Article) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(14):10355–10371.
- [27] 何全甫.珠江三角洲大气有机硫酸酯和有机硝酸酯初步研究 [D]. 广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015.
- He Q F. Characterization of organosulfates and organonitrates in the pearl river delta (PRD) region, south China [D]. Guangzhou:Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2015.
- [28] 王安侯,张沈阳,王 好,等.天井山空气背景站单颗粒气溶胶有机硫酸酯初步研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(5):1663–1669.
- Wang A H, Zhang S Y, Wang H, et al. A preliminary study of organosulfates in atmospheric aerosols at Tian-jing-shan national air background monitoring station in Nanling mountains, south China [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(5):1663–1669.
- [29] 周 易.川农成都校区大气 PM_{2.5} 中硫酸酯的初步研究 [D]. 成都:四川农业大学, 2017.
- Zhou Y. A preliminary study of Organosulfates in PM_{2.5} aerosol in chengdu campus of Sichuan Agricultural University [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2017.
- [30] Huang R J, Cao J J, Chen Y, et al. Organosulfates in atmospheric aerosol: synthesis and quantitative analysis of PM_{2.5} from Xi'an, northwestern China [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(6):3447–3456.
- [31] 郭文凯,刘 镇,刘文博,等.兰州生物质燃烧 VOCs 排放特征及其大气环境影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(1):40–49.
- Guo W K, Liu Z, Liu W B, et al. The characteristics of VOCs emission from biomass burning and its influence on atmospheric environment Lanzhou city [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(01):40–49.
- [32] Cao G, Zhao X, Hu D, et al. Development and application of a quantification method for water soluble organosulfates in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Pollution*, 2017,225:316–322.
- [33] 韩德文,王鑫彤,鞠法帅,等.PM_{2.5} 中的有机硫酸酯类化合物 [J]. *化学进展*, 2017,29(5):530–538.
- Han D W, Wang X T, Ju F S, et al. Organosulfates in PM_{2.5} [J]. *Progress in Chemistry*, 2017,29(5):530–538.
- [34] Liao J, Froyd K D, Murphy D M, et al. Airborne measurements of organosulfates over the continental US [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015,120(7):2990–3005.
- [35] Lin P, Yu J Z, Engling G, et al. Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in east asia: a study by ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(24):13118–13127.
- [36] Lin Y H, Knipping E M, Edgerton E S, et al. Investigating the influences of SO₂ and NH₃ levels on isoprene derived secondary organic aerosol formation using conditional sampling approaches [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(16):8457–8470.
- [37] Woo J L, Kim D D, Schwieler A N, et al. Aqueous aerosol SOA formation: impact on aerosol physical properties [J]. *Faraday Discussions*, 2013,165(46):357–367.
- [38] Carlton A G, Turpin B J. Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(20):10203–10214.
- [39] Hatch L E, Creamean J M, Ault A P, et al. Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – part 1:Single particle atmospheric observations in Atlanta [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(12):5105–5111.
- [40] Mazzoleni L R, Ehrmann B M, Shen X H, et al. Water-soluble atmospheric organic matter in fog: Exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010,44(10):3690–3697.
- [41] Farmer D K, Matsunaga A, Docherty K S, et al. Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2010,107(15):6670–6675.
- [42] Wach P, Spolnik G, Rudzinski K, et al. Radical oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein in aqueous droplets: Characterization of organosulfates and atmospheric implications [J]. *Chemosphere*, 2019,214:1–9.
- [43] Senko M W, Hendrickson C L, Paša - Tolić L, et al. Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance at 9.4T [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1996,10(14):1824–1828.
- [44] Gómez-González Y, Surratt J D, Cuyckens F, et al. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated

- fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(−) electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2008,43(3):371–382.
- [45] Stone E A, Yang L, Yu L E, et al. Characterization of organosulfates in atmospheric aerosols at four Asian locations [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,47:323–329.
- [46] Spolnik G, Wach P, Rudzinski K J, et al. Improved UHPLC–MS/MS methods for analysis of isoprene-derived organosulfates [J]. *Analytical Chemistry*, 2018,90(5):3416–3423.
- [47] Hawkins L N, Russell L M, Covert D S, et al. Carboxylic acids, sulfates, and organosulfates in processed continental organic aerosol over the southeast Pacific Ocean during VOCALS–Rex, 2008 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010:115.
- [48] Schwartz R E, Russell L M, Sjøstedt S J, et al. Biogenic oxidized organic functional groups in aerosol particles from a mountain forest site and their similarities to laboratory chamber products [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2010,10:5075–5088.
- [49] Froyd K D, Murphy S M, Murphy D M, et al. Contribution of isoprene-derived organosulfates to free tropospheric aerosol mass [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences current issue*, 2010,107(50):21360–21365.
- [50] Meade L E, Riva M, Blomberg M Z, et al. Seasonal variations of fine particulate organosulfates derived from biogenic and anthropogenic hydrocarbons in the mid-Atlantic United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,109(45):405–414.
- [51] Hettiyadura A P S, Xu L, Jayarathne T, et al. Source apportionment of organic carbon in Centreville, AL using organosulfates in organic tracer-based positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,186:74–88.
- [52] Schindelka J, Iinuma Y, Hoffmann D, et al. Sulfate radical-initiated formation of isoprene-derived organosulfates in atmospheric aerosols [J]. *Faraday Discussions*, 2013,165:237–259.
- [53] Guenther A B, Jiang X, Heald C L, et al. The Model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions [J]. *Geoscientific Model Development*, 2012,5(6):1471–1492.
- [54] Glasius M, Bering M S, Yee L D, et al. Organosulfates in aerosols downwind of an urban region in central Amazon [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018,20(11):1546–1558.
- [55] Bondy A L, Craig R L, Zhang Z F, et al. Isoprene-derived organosulfates: vibrational mode analysis by raman spectroscopy, acidity-dependent spectral modes, and observation in individual atmospheric particles [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(1):303–315.
- [56] Surratt J D, Gómez-González Y, Chan A W H, et al. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008,112(36):8345–8378.
- [57] Shalamzari M S, Ryabtsova O, Kahnt A, et al. Mass spectrometric characterization of organosulfates related to secondary organic aerosol from isoprene [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013,27(7):784–794.
- [58] Wang Y C, Ren J Y, Huang X H H, et al. Synthesis of four monoterpene-derived organosulfates and their quantification in atmospheric aerosol samples [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(12):6791–6801.
- [59] Hansen A M K, Hong J, Raatikainen T, et al. Hygroscopic properties and cloud condensation nuclei activation of limonene-derived organosulfates and their mixtures with ammonium sulfate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(24):14071–14089.
- [60] 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.
- [61] Riva M, Silva Barbosa T D, Lin Y H, et al. Chemical characterization of organosulfates in secondary organic aerosol derived from the photooxidation of alkanes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(17):11001–11018.
- [62] Staudt S, Kundu S, He X, Lehmler H J, et al. Aromatic organosulfates in atmospheric aerosols: Synthesis, characterization, and abundance [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,94:366–373.
- [63] Kundu S, Quraishi T A, Yu G, et al. Evidence and quantification of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2013,13(9):4865–4875.
- [64] Riva M, Tomaz S, Cui T, et al. Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015,49(11):6654–6664.
- [65] Shalamzari M S, Kahnt A, Vermeulen R, et al. Characterization of polar organosulfates in secondary organic aerosol from the green leaf volatile 3-Z-hexenal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(21):12671–12678.
- [66] Passananti M, Kong L D, Shang J, et al. Organosulfate formation through the heterogeneous reaction of sulfur dioxide with unsaturated fatty acids and long-chain alkenes [J]. *Angewandte Chemie–International Edition*, 2016,55(35):10336–10339.
- [67] Hansen A M K, Kristensen K, Nguyen Q T, et al. Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: Speciation, annual variation and concentration levels [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(15):7807–7823.
- [68] Zhang H, Zhang Z, Cui T, et al. Secondary organic aerosol formation via 2-methyl-3-buten-2-ol photooxidation: evidence of acid-catalyzed reactive uptake of epoxides [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014,1(4):242–247.
- [69] Lal V, Khalizov A F, Lin Y, et al. Heterogeneous reactions of epoxides in acidic media [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2012,116(24): 6078–6090.
- [70] Minerath E C, Casale M T, Elrod M J. Kinetics feasibility study of alcohol sulfate esterification reactions in tropospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(12):4410–4415.
- [71] 王扶潘,朱 乔,冯 凝,等.深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(10):2449–2457.
- Wang F P, Zhu Q, Feng N, et al. The generation potential of secondary organic aerosol of atmospheric VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(10):2449–2457.
- [72] Liang C S, Duan F K, He K B, et al. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5} [J]. *Environment International*, 2016,86:150–170.
- [73] Galloway M M, Chhabra P S, Chan A W H, et al. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(10):3331–3345.
- [74] Rudzinski K J, Gmachowski L, Kuznietsova I. Reactions of isoprene and sulphony radical-anions—a possible source of atmospheric organosulphites and organosulphates [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(6):2129–2140.
- [75] Hu K S, Darer A I, Elrod M J. Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2011,11(5):8307–8320.

作者简介: 陈盈颖(1996–),女,四川绵阳人,天津大学表层地球系统科学研究院硕士研究生,主要从事大气化学、大气污染研究。