

矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展

马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 刘永春, 赖承钺, 贺泓*

中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

* 联系人, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

2014-09-14 收稿, 2014-11-07 接受, 2014-01-07 网络版发表

中国科学院先导专项(XDB05010300)和国家自然科学基金(21107129, 51221892)资助



摘要 灰霾是由于高浓度大气颗粒物消光导致能见度下降的污染现象, 而颗粒物的消光性质与其参与的大气物理化学过程密切相关. 因此, 认识颗粒物参与的大气非均相反应对于揭示灰霾成因具有重要意义. 我们通过多种手段研究了在矿质颗粒物、黑碳颗粒物表面以及吸湿过程中的大气非均相反应过程. 通过系统研究大气非均相过程对常见污染气体的源汇平衡、颗粒物二次组分形成、老化过程对颗粒物吸湿性的影响, 发现了多污染物共存气体在非均相反应中的复合效应, 揭示了 O_2 在界面反应中的关键作用, 阐明了有机碳在黑碳老化过程中的作用. 在吸湿性研究中, 发现了混合颗粒物在吸湿过程中的化学反应, 揭示了弱酸置换强酸的反应机理, 解释了二次组分对矿质颗粒物吸湿性的促进机理. 这些研究成果不仅促进了对大气非均相反应的深入认识, 也有助于揭示我国的灰霾成因.

关键词

大气颗粒物
非均相反应
复合效应
吸湿性
灰霾

气溶胶是指液滴或固体微粒均匀地分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系, 其中分散的各种粒子称为大气颗粒物^[1,2]. 气溶胶中的细颗粒物可以随着呼吸过程进入人体呼吸系统, 引发多种呼吸道和心血管疾病, 对人体健康造成危害^[3]. 而近年来, 我国中东部地区面临严重的灰霾污染问题, 其本质也是由于气溶胶消光造成的能见度下降的现象^[4]. 此外, 气溶胶能够吸收和散射太阳光线, 以及作为云凝结核改变云的形成和大气寿命, 由此产生的直接和间接气候效应是目前全球气候变化预测中最不确定的因素之一^[5,6]. 因此, 认识气溶胶颗粒物在大气中的迁移转化规律和物理化学性质对于评估气溶胶的健康风险、环境影响和气候效应都具有重要意义, 并且已经成为了大气科学研究的前沿科学问题.

大气颗粒物的年排放通量约为3000~5000 Tg (1 Tg=10¹² g, 下同), 其主要成分包括矿质尘土、海

盐、有机气溶胶、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和黑碳等^[7]. 由于大气颗粒物粒径较小, 一般从几纳米到几微米, 并且具有很大的比表面积, 吸附能力较强, 因而在颗粒物表面或界面容易发生多相或非均相化学反应^[8-10]. 大气非均相反应是指大气中气体在颗粒物表面发生的反应过程^[8]. 大气非均相反应使得大量的大气污染气体通过吸附、溶解、摄取和转化过程而被清除, 从而影响这些气相物种的大气寿命^[10-13]. 而颗粒物本身的氧化还原性质和催化性能使得一些在气相反应中难以发生的反应过程可以在颗粒物表面进行, 不但对大气中一些气相物种的去除有促进作用, 而且可以导致新的气相物种的产生. 例如, NO_2 在颗粒物表面的水解过程产生的HONO, 就是大气中无光照条件下OH 自由基的重要前躯体^[14,15]. 另一方面, 大气非均相对颗粒物本身的物理化学性质也有很大的改变, 包括颗粒物的形貌、组成、吸湿性、

引用格式: 马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 等. 矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展. 科学通报, 2015, 60: 122-136

Ma Q X, Ma J Z, Chu B W, et al. Current progress towards the heterogeneous reactions on mineral dust and soot (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 122-136, doi: 10.1360/N972014-01190

光学性质以及对其他气相物种的非均相反应活性等^[16,17]。最近,外场观测和模式模拟研究结果指出非均相反应对我国2013年1月重霾污染期间北京地区大气细粒子(PM_{2.5})的二次来源具有重要贡献,未考虑非均相过程的空气质量模型预测的PM_{2.5}浓度将低估近50%,而考虑了非均相反应过程后可以准确预测PM_{2.5}浓度^[18,19]。因此,研究大气非均相反应对于深入认识区域空气质量改善和全球气候变化具有重要意义。

本文以矿质颗粒物和黑碳颗粒物为例,对大气颗粒物表面非均相反应研究方面取得的最新进展进行综述。

1 矿质颗粒物表面非均相反应

矿质颗粒物是大气气溶胶最重要的组成部分,主要来源于干旱和半干旱沙漠地区的地面扬尘,其年均排放量约为1000~3000 Tg^[7,20,21]。矿质颗粒物也是我国大气颗粒物的主要成分,对华北及东北亚地区的大气造成严重的污染,对北美地区的空气质量也有明显的影响^[22]。矿质颗粒物本身成分复杂,其中的碱性颗粒物对于酸性气相污染物的去除有明显的促进作用;而金属氧化物能够为多种气态污染物的吸附、催化、氧化和水解等过程提供载体。外场观测、实验室模拟和模式研究都证实,矿质颗粒物表面的非均相反应对大气中常见的气相污染物的去除有重要的影响,是多种气相污染物重要的汇和源过程,也会产生新的二次组分从而改变大气颗粒物的化学组成^[11,20,23~25]。

1.1 NO₂和SO₂非均相反应过程的复合效应

硫酸盐是大气颗粒物的主要成分之一,占我国PM_{2.5}含量的10%~30%^[26]。硫酸盐对大气辐射具有强的反射影响,其单次反照率 ω 为1,导致硫酸盐气溶胶具有致冷的气候效应^[27,28]。强吸湿性的硫酸盐在高湿度环境下快速吸湿增长,可促进其消光效应,导致大气能见度下降,是形成灰霾的重要原因。大气中硫酸盐被认为主要来源于SO₂在液相的氧化过程^[29]。然而,基于已知反应机制所得的模式模拟结果中,硫酸盐会被低估,这说明大气中存在硫酸盐的未知来源^[30,31]。近年来,研究结果表明SO₂容易在矿质颗粒物表面吸附并发生非均相反应。实验室研究结果表明,在空气气氛下,SO₂容易在矿质颗粒物表面反应

生成亚硫酸盐而不容易形成硫酸盐,但共存的O₃能够促进SO₂转化为硫酸盐^[32~34],而且降低反应温度有助于硫酸盐的形成^[35]。此外,SO₂在一些矿质氧化物,如Fe₂O₃和MgO表面能够直接生成硫酸盐^[36~38]。

NO_x(=NO₂+NO)是大气中与SO₂共存的污染气体,能够参与多种大气化学过程,直接或间接影响大气中重要氧化剂如O₃, NO₃和OH等的产生,改变大气氧化性,对空气质量有重要影响^[2,29]。外场观测结果发现,矿质颗粒物同时与硫酸盐和硝酸盐混合共存^[24,39]。这表明矿质颗粒物表面的硫酸盐物种的形成与NO_x具有相关性。Ullerstam等人^[40]研究发现共存NO₂可以促进SO₂在矿尘表面转化为硫酸盐。但是,对于NO_x和SO₂同时与矿质颗粒物发生非均相反应的机制却很不清楚。

通过原位红外光谱技术(*in situ* DRIFTS), Ma等人^[41]发现在 γ -Al₂O₃表面,SO₂单独反应只能产生亚硫酸盐,而共存的NO₂能够促进表面亚硫酸盐向硫酸盐的转化;NO₂单独反应则会通过表面亚硝酸盐中间体进而形成表面硝酸盐,而SO₂共存时,改变硝酸盐形成机理,产生中间产物N₂O₄,而这个中间产物可能是氧化亚硫酸盐的氧化剂。Liu等人^[42]进一步研究发现,NO₂与SO₂这种复合机制也存在于其他多种矿质氧化物如 α -Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, ZnO的非均相反应中,是矿质氧化物表面特有的机制。反应机理如图1所示。

通过对比实验发现,只有在有O₂存在的反应中,才能够观察到N₂O₄和SO₄²⁻物种的形成,而在隔绝氧气的反应条件下,则观察不到上述2种物种的产生,表面硝酸盐的形成也减弱。说明O₂在NO₂促进SO₂转化为硫酸盐的非均相反应过程中起着最终氧化剂的作用,NO₂在矿质氧化物表面促进了O₂的活化,进而促进了SO₂氧化转化为硫酸盐^[42]。

He等人^[43]在更接近实际大气环境的烟雾箱中对该反应机理进行了验证,通过气溶胶化学成分检测质谱仪(ACSM)确认了NO_x和悬浮矿质氧化物颗粒对生成硫酸盐的促进作用和机理,发现没有种子的情况下,增加NO_x并不促进硫酸盐的产量,而加入Al₂O₃颗粒和进一步增加NO_x浓度均能提高硫酸盐的产量。该反应机理随后在2013年1月份北京地区重霾期间的观测中得到验证,观测发现北京城区和北部远郊区的SO₂浓度接近,但PM_{2.5}浓度城区高、郊区低且与NO_x浓度呈正相关;而重霾形成过程中PM_{2.5}成分中百分

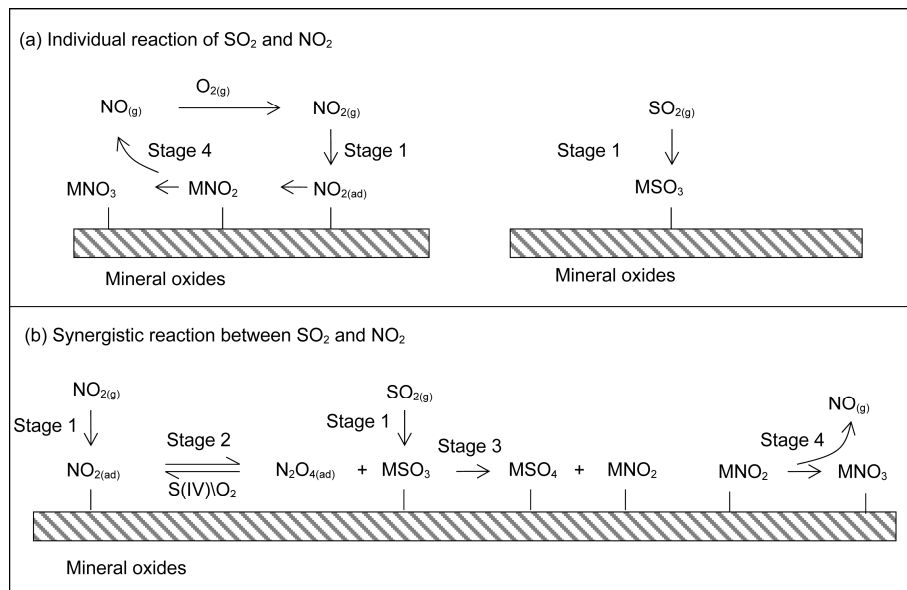


图1 SO₂和NO₂复合效应机理示意图^[42]

Figure 1 Reaction mechanism proposed for the synergistic reaction between SO₂ and NO₂^[42]

比含量增长最大的为硫酸盐，且其增长趋势与矿尘组分密切相关，说明成霾期间共存矿质颗粒物和高浓度NO_x是促进SO₂转化为硫酸盐的关键因素^[43]。基于此，He等人^[43]提出多污染物共存条件下气粒转化过程中的协同氧化机理，可能造成在大气复合污染效应中单一污染物的大气环境容量下降，这将为解释我国灰霾现象频发和科学控制提供新的理论依据。

1.2 非均相反应对二次有机气溶胶形成的影响

二次有机气溶胶(SOA)是挥发性有机物(VOCs)被氧化的产物，是大气细粒子的主要组成部分，对人体健康、空气质量及气候变化等均有重要影响^[44,45]。但是目前关于SOA的来源和形成机理都存在很大的不确定性。已有研究发现颗粒物种子的存在可对SOA的生成过程产生影响，尤其是酸性颗粒物种子如(NH₄)₂SO₄、H₂SO₄及有机酸等可引发表面非均相酸催化反应的进行，从而促进SOA生成^[46,47]。

Liu等人^[48]在烟雾箱中开展了Al₂O₃颗粒物对α-蒎烯(自然源VOC)和甲苯(人为源VOC)生成SOA影响的系统研究。悬浮态Al₂O₃通过铝溶胶喷雾热解获得，主要粒径分布在200 nm左右^[49]。研究发现Al₂O₃种子的添加对α-蒎烯和甲苯生成SOA的产率没有明显影响，但会改变SOA的粒径分布和数浓度。如图2所示^[48]，在0.2 ppm(1 ppm=10⁻⁶，体积比，下同)的α-蒎

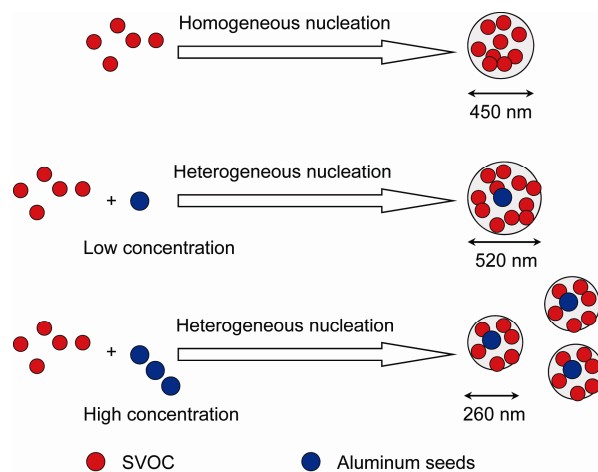


图2 (网络版彩色)Al₂O₃种子对SOA粒子粒径的影响机制^[48]

Figure 2 (Color online) The proposed mechanism for the impact effect of alumina seeds on SOA size distribution^[48]

烯光氧化反应中，没有Al₂O₃种子时，其中位径(count median diameter, CMD)约为450 nm，数浓度为1.3×10³个/cm³；当加入4 μg/m³的Al₂O₃后，CMD增加到520 nm，而数浓度降到0.5×10³个/cm³；当Al₂O₃的浓度为35 μg/m³时，最终颗粒物CMD降为260 nm，而数浓度增加到2.5×10³个/cm³。高浓度矿物颗粒物可能促进大量二次有机细粒子的形成，产生更严重的健康风险，并影响消光和能见度。

SOA生成的气固分配过程往往伴随复杂的界面

反应和气溶胶相反应发生, 这些反应对SOA生成有显著影响. 例如, 研究发现很多高挥发性的小分子有机物也能对SOA生成产生重要贡献^[50-52]. 这些小分子主要通过界面反应, 在气固分配中产生不可逆的过程^[53], 从而生成SOA. Chu等人^[54,55]开展了大量硫酸盐种子表面的SOA生成研究, 发现部分过渡金属硫酸盐可能通过影响VOC的界面氧化过程, 进而影响SOA的生成. 例如, $ZnSO_4$ 和 $MnSO_4$ 能促进甲苯氧化过程中低挥发性可凝聚组分的生成, 从而使得甲苯光氧化SOA产率提高约14%~46%^[55]; 而 $FeSO_4$ 则对SOA生成的有明显的抑制效应, 在 α -蒎烯和甲苯光氧化体系中, SOA的生成量都随着种子 $FeSO_4$ 的增多而迅速减少^[54]. $FeSO_4$ 对SOA生成的抑制效应和亚铁离子的氧化过程密切相关, 亚铁离子可能会阻断大分子量有机低聚物的形成, 从而大幅度地降低(最高可达60%)SOA生成^[54].

1.3 持久性有机物的非均相反应

多环芳烃(PAHs)是一类环境中普遍存在的持久性有机污染物, 大多数PAHs具有“三致”效应, 对人体健康具有较大危害^[56]. 排放到大气中的PAHs主要存在于颗粒态, 并能与大气氧化剂, 如OH, O_3 , H_2O_2 , HNO_3 和 NO_x 等发生一系列的均相或者非均相反应, 从而形成毒性更强的氧化或硝基化产物^[57]. 已有研究发现, 非均相反应是大气中PAHs降解的重要途径, 其贡献远大于气相反应. 然而目前对于PAHs的非均相反应研究大多数集中在有机碳质颗粒表面^[58,59]. 尽管PAHs来源于不完全燃烧过程并且主要存在于碳质颗粒表面, 然而, 由于其低环组分具有挥发性, PAHs能够分配到矿质颗粒表面. 外场观测中, 也发现矿质颗粒表面存在一定浓度的PAHs^[60,61]. 吸

附在矿质颗粒表面上的PAHs如何与氧化剂反应、矿质颗粒物的组成如何影响这些反应过程等问题还有待研究.

利用流动反应装置、漫反射原位红外光谱仪(DRIFTS), 气相色谱、质谱等手段, Ma等人^[62]发现室温下蒽($C_{14}H_{10}$)在 SiO_2 和 MgO 表面上与 NO_x 的非均相反应, 反应通道和反应动力学受底物影响显著. 在 SiO_2 颗粒表面蒽与 NO_x 反应能够形成9-硝基蒽、9,10-蒽醌和蒽酮; 而在 MgO 表面上只能形成9,10-蒽醌, 反应速率也存在明显差异. 研究发现底物的酸碱性是影响蒽与 NO_x 的非均相反应的关键因素. NO_x 在酸性的 SiO_2 表面能够形成表面吸附态硝酸, 而在碱性 MgO 表面只能形成各种表面硝酸盐. 由于硝酸可催化PAHs的硝基化反应, 因此使蒽与 NO_x 在 SiO_2 表面反应过程中生成硝基蒽, 反应途径如图3所示.

研究发现室温下蒽在 SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Fe_2O_3$ 表面上与臭氧的主要产物为9,10-蒽醌、蒽酮和开环产物邻苯二甲酸酐^[63]. 不同颗粒表面蒽与臭氧的反应动力学存在较大差异. 在重度污染条件下(500 ppb O_3 , 1 ppb= 10^{-9} , 体积比, 下同), 蒽在 SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Fe_2O_3$ 表面上的大气寿命分别为4.66, 8.3和18.2 min; 而在清洁大气条件下(25 ppb O_3), 蒽的大气寿命分别为1.51, 2.7和5.96 h. 蒽在 SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Fe_2O_3$ 表面上与 O_3 的反应遵循Langmuir-Hinshelwood催化反应机理. 由于蒽需要与吸附态臭氧分子反应, 而颗粒本身对臭氧的分解会降低其表面吸附态臭氧的浓度. 因此, 颗粒对臭氧的吸附和分解能力决定了其表面蒽与臭氧的反应速率. 进一步研究了真实沙尘暴颗粒表面蒽与臭氧的反应过程, 发现反应过程遵循Langmuir-Hinshelwood催化反应机理. 沙尘暴颗粒表面蒽的大气寿命与模型矿质氧化物表

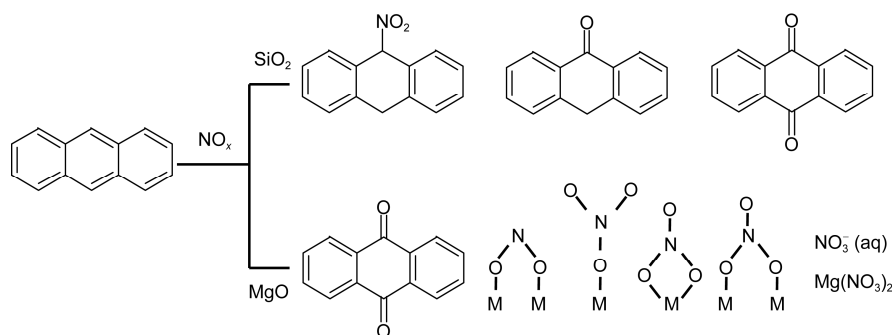


图3 矿质氧化物表面蒽与 NO_x 的反应途径^[62]

Figure 3 The proposed mechanism of heterogeneous reaction of anthracene on mineral dust^[62]

面相似. 在重度污染条件(500 ppb O₃)和清洁大气条件(25 ppb O₃)下, 葱的大气寿命分别为35.9 min和3.59 h; 葱与O₃在矿质颗粒物表面上的大气非均相反应是大气中葱的一个重要的转化过程, 在现有模式研究中应考虑矿质颗粒物对PAHs与O₃暗反应的影响^[63].

利用原位衰减全反射傅立叶变换红外光谱仪(*in situ*-ATR-FTIR), Ma等人^[64]研究了室温下葱、茈和苯并[a]茈与臭氧在ZnSe晶体表面和TiO₂表面的非均相反应, 并考察了模拟太阳光对反应的影响. 研究表明, 在ZnSe晶体表面上葱、茈和苯并[a]茈与臭氧短时间内不发生暗反应; 在模拟太阳光照射下, 葱和茈与2 ppm臭氧反应的准一级反应速率常数分别为 $(1.59 \pm 0.44) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $(1.09 \pm 0.09) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 苯并[a]茈在模拟太阳光照射下短时间内仍不与臭氧发生反应. TiO₂和PAHs之间有较强的相互作用, 能够抑制吸附态的PAHs分配到气相. 暗反应条件下TiO₂对葱、茈和苯并[a]茈与臭氧的非均相反应都有促进效果, 存在明显的热催化作用. 光照促进了TiO₂表面上PAHs与臭氧的非均相反应, 存在明显的光催化作用. 葱臭氧化的主产物葱醌在光照条件下可与臭氧继续迅速反应而生成其他降解产物. 因此, 可以认为光化学臭氧化是大气颗粒物表面葱醌的主要降解途径之一.

大气颗粒中有机物的种类丰富、来源广泛, 且分子组成具有很强的源特征性, 因此成为了源排放示踪化合物的最佳候选者, 是确定该类源排放的关键^[65], 一些常见的污染源都已建立了与之相对应的有机示踪物^[2,66,67]. 源解析研究中, 有机示踪物需要满足以下2项基本条件: (1) 示踪物需要有特征性. 即示踪物在某类源成分谱中含量较高, 但在其他源中含量较低, 或是在源成分谱中含量不高, 但其组成独特, 其化学指纹是该源特定的. 对于常用的有机示踪物而言, 其特征性一般比较确定. (2) 示踪物需要有稳定性. 即示踪物在大气中能够相对稳定的存在, 既不能通过大气化学反应形成, 也不容易在传输扩散过程中挥发或降解. 早期的源解析研究通常认为, 用于源解析的有机示踪物在大气中短时间内不会发生反应, 是相对稳定的. 但是最近的一些研究, 无论是实验室、理论计算或是外场观测的结果均发现, 一些常用于源解析的有机示踪物在大气氧化剂存在下会发生均相或非均相反应, 使示踪物不再稳定, 这也预示着它们在大气传输的过程中浓度可能会发生变化, 将它们应用于源解析时可能会低估所属源的贡

献^[68-73]. 但是, 已有的研究仍然存在研究对象比较局限、研究条件比较单一、反应产物和降解机理尚不明确等问题, 有待进一步研究.

Lai等人^[74]利用流动反应体系和气相色谱质谱仪, 研究了生物质燃烧示踪物左旋葡聚糖与OH自由基在不同环境条件下反应的动力学. 结果表明, 左旋葡聚糖与OH自由基之间存在着较高的反应活性, 平均二级反应速率常数为 $(9.17 \pm 1.16) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 此外, 环境中的湿度、温度以及不同物种混合(NaCl, (NH₄)₂SO₄, 黑碳)对左旋葡聚糖与OH自由基反应均有较为明显的影响. 左旋葡聚糖与OH自由基反应的速率常数随环境中相对湿度(RH)的升高而降低, 满足线性关系 $k_2 = (1.50 \pm 0.04) \times 10^{-11} - (1.31 \pm 0.11) \times 10^{-11} RH$; 较高温度有利于左旋葡聚糖与OH自由基的反应, 温度与反应速率常数满足阿仑尼乌斯方程 $k_2 = (6.2 \pm 5.6) \times 10^{-9} \exp[-(1922.5 \pm 268.2)/T]$; 当与无机盐(NaCl, (NH₄)₂SO₄)混合时, 左旋葡聚糖与OH自由基的反应速率根据混合方式的不同有所差别, 但以抑制作用为主; 当与黑碳混合后, 左旋葡聚糖与OH自由基的反应受到明显抑制, 二级反应速率常数为 $(4.04 \pm 0.29) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与纯样品的反应相比明显降低. 通过测得的左旋葡聚糖与OH自由基的反应速率常数, 计算了左旋葡聚糖的大气寿命, 结果表明左旋葡聚糖在不同环境和不同混合状态下能够稳定存在的时间在1.2~3.9 d, 小于气溶胶在对流层的停留时间. 因此, 在利用左旋葡聚糖作为示踪物进行颗粒物源解析时, 可能会使得左旋葡聚糖的实际作用被低估, 且需要将环境温度和湿度等具有季节性特征的因素以及颗粒物混合的影响一并考虑到源解析的研究当中.

1.4 非均相反应对颗粒物吸湿性影响

大气非均相反应不仅影响气相污染物的源汇平衡, 而且也会改变颗粒物本身的理化性质. 其中备受关注的是非均相反应对颗粒物吸湿性的影响. 颗粒物的吸湿性是指颗粒物在对流层中对水分子吸附和吸收能力的强弱. 吸湿性决定了颗粒物的粒径分布、大气寿命、光学特性和反应活性等, 进而影响其环境和气候效应.

Ma等人^[75]通过红外光谱研究发现, 干燥条件下NO₂在矿质氧化物表面能够反应生成硝酸盐, 而这些硝酸盐在水吸附的过程中会溶解于矿质氧化物表面

的水膜中,形成水溶性的 NO_3^- 离子,并降低表面水膜的饱和蒸汽压,促进水分子的进一步吸附;采用水分子吸收光谱的红外积分面积,结合三常数BET公式拟合,发现 NO_2 老化后的矿质氧化物单层吸附湿度降低,吸附热增大,亲水性增强。

矿质颗粒物在非均相反应中会表现特异性,不同矿质颗粒物在不同条件下与气体反应的程度不一样,对颗粒物吸湿性的影响也不相同。例如, Ma等人^[17]在乙酸(CH_3COOH)与 Al_2O_3 , MgO 和 CaCO_3 的非均相反应及其对颗粒物吸湿性影响的研究中发现,与 CH_3COOH 的非均相反应都能促进这3种颗粒物的吸湿性,但增加程度各有不同。吸湿性变化通过对比不同反应后颗粒物90%RH的含水率来考察^[76],结果如图4所示。对 Al_2O_3 样品,新鲜颗粒含水率为1.7%,湿润条件反应后颗粒物含水率增加到5.2%; CaCO_3 新鲜颗粒的含水率为0.1%,干燥反应后增加到2%,湿反应后颗粒含水率则增加到66%; MgO 颗粒含水率为3%,干燥条件反应后增大到48%,湿反应后增大到73%。进一步通过红外、X射线衍射(XRD)和Raman等方法发现, CH_3COOH 与 Al_2O_3 反应无论干湿条件下均限于颗粒物表面,对体相没有影响; CH_3COOH 与 MgO 反应无论干湿条件下,体相都参与反应,生成大量的 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; CH_3COOH 与 CaCO_3 的反应,干燥条件下只限于表面,因为形成的表面 H_2CO_3 物种抑制了反应的进一步发生,而一定湿度下,表面水分子会促进 H_2CO_3 溶解,使得体相也参与反应^[17]。由此可见,如果颗粒物体相参与反应,则对颗粒物吸湿性有很大的促进作用。

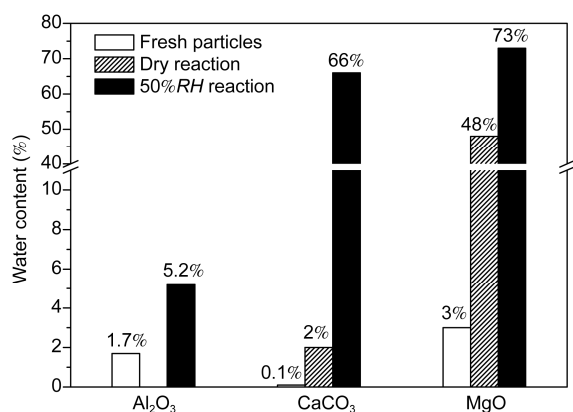


图4 不同反应后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 和 MgO 颗粒物在90%RH条件下的含水量^[17]

Figure 4 Water content at 90%RH for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 and MgO particles undergoing varied reactions^[17]

2 黑碳颗粒物表面非均相反应

黑碳主要来源于生物质燃料和化石燃料的不完全燃烧过程,全球总排放量约为8~24 Tg/a^[6,77]。黑碳能够吸收和散射太阳光,从而影响大气层的辐射平衡,对全球温室效应的贡献仅次于 CO_2 ^[6];黑碳能够成为云凝结核和冰核,从而影响全球性或区域性的降水分布;黑碳还能够诱发灰霾的形成,对人体健康也存在巨大风险。黑碳颗粒由于比表面积较大,容易在表面发生非均相反应。已有研究发现, O_3 , NO_2 在不同来源黑碳上的摄取系数存在着巨大差异,本质原因是不同来源黑碳的组成和结构具有显著差异^[78-80]。而黑碳的组成和结构对其非均相反应活性的影响有待进一步研究。

2.1 O_3 与黑碳的非均相反应

黑碳与 O_3 的非均相反应可能影响对流层和低平流层中 O_3 的化学转化^[78,81-84]。但是,不同文献测定的 O_3 在黑碳上的摄取系数为 10^{-3} ~ 10^{-8} ,存在着巨大差异,这可能与黑碳的来源、比表面积、孔结构、 O_3 浓度、实验系统等因素有关^[85]。

Liu等人^[86]和Han等人^[87]在可控条件下制备了具有不同微观结构的黑碳样品,应用原位拉曼光谱研究了 O_3 与黑碳非均相反应中黑碳微观结构的变化以及黑碳微观结构对其 O_3 活性的影响。图5为富燃黑碳的拉曼光谱及其分峰拟合结果。Sadezky等人^[88]研究发现,黑碳样品的拉曼光谱含有5个谱带,即G, D1,

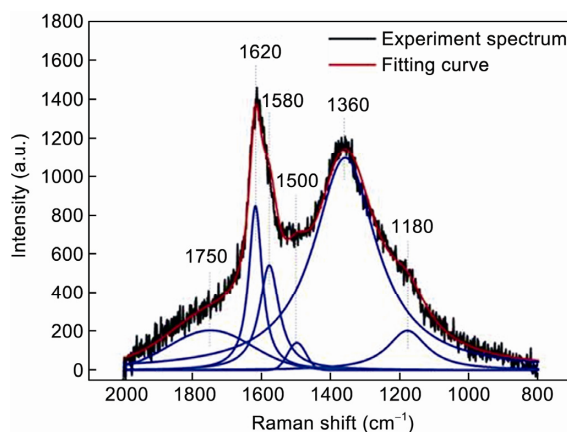


图5 (网络版彩色)富燃(甲苯)黑碳的拉曼光谱谱带的 Gaussian 分峰拟合结果^[87]

Figure 5 (Color online) Gaussian fitting results of Raman spectrum of toluene soot produced in rich fuel condition^[87]

D2, D3和D4谱带. 其中, G谱带为理想石墨结构的E2g 振动模式, 即在芳烃和烯烃中sp²杂化碳原子的面内C=C键的伸缩振动; D谱带为无定形碳原子在K区边缘碳原子的A1g振动模式^[88]. 基于此, Han等人^[87]对黑碳的拉曼光谱拟合结果进行了归属. 在1580和1360 cm⁻¹处分别为黑碳的拉曼光谱的G谱带和D1谱带. D2谱带位于1620 cm⁻¹, 归属为表面石墨层中无序碳的E2g伸缩振动模式; D3谱带位于1500 cm⁻¹, 归属为无定形碳sp³, sp²和sp杂化碳原子的混合振动模式; D4谱带位于1180 cm⁻¹, 归属为无序碳的A1g伸缩振动模式或多烯、无机杂质的振动. 此外还发现一个新的被覆盖峰, 位置在1750 cm⁻¹, 为表面酮、内酯和酸酐等含氧物种.

与O₃非均相化学反应后, D1和D2谱带的积分面积减少, 说明O₃与黑碳的非均相反应消耗了位于石墨层边缘和表面石墨层的无序碳. D3, D4和G谱带的积分面积基本不变, 暗示着O₃与黑碳的非均相反应对无定形碳、紊乱石墨晶格或多烯类结构、理想石墨晶格的影响很小. 而1750 cm⁻¹谱带的积分面积增加, 确定生成了酮、内酯和酸酐等含氧物种^[87].

动力学研究结果表明, 同一黑碳样品中表面石墨层无序碳的O₃活性高于石墨层边缘无序碳的O₃活性; 高燃氧比条件下制备的黑碳的表面石墨层和石墨层边缘的无序碳的O₃活性高于低燃氧比条件下制备的黑碳的相应微观结构的O₃活性. 这些结果说明黑碳的微观结构对其非均相反应活性有着重要影响^[87].

2.2 O₂与黑碳的非均相反应

如上所述, 在矿质氧化物非均相反应中, 空气中的分子O₂起着非常重要的作用. 但是, 目前关于O₂在黑碳表面非均相反应过程中的作用还少有报道. Han等人^[89]通过ATR-FTIR研究了O₂与黑碳的非均相反应, 首次发现光照能够激发分子O₂与黑碳之间的非均相反应, 确定了黑碳中的有机碳是O₂与黑碳非均相光化学反应的主要活性物种.

图6为新鲜黑碳在可见光条件下原位反应的红外光谱. 位于1594和1628 cm⁻¹的峰归属为芳香酮、芳香醛、芳香醌等耦合在苯环上的羰基(Ar-C=O); 位于1714和1680 cm⁻¹的峰分别归属为酮C=O和醛C=O; 位于1734和1772 cm⁻¹的峰归属为内酯或酸酐中的C=O^[89]. 位于1772, 1734, 1714, 1680, 1628和1594 cm⁻¹的积分峰面积均随反应时间持续增加, 说明含氧物种不断生成, 导致黑碳表面氧碳原子摩尔比不断增大. 通过萃取后的样品反应对比发现, 参与反应的主要是黑碳表面的有机碳, 而元素碳对有机碳的氧化具有重要的催化作用. 在暗反应条件下, O₂与黑碳不发生反应, 说明可见光是激发分子氧与黑碳反应的关键因素^[89].

为了考察O₂与黑碳非均相光化学反应的相对重要性, Han等人^[89]对比了黑碳与20% O₂和100 ppb O₃非均相反应过程中表面物种的反应速率, 发现Ar-C=O, C=O, Ar-H, ≡C-H在光照和20% O₂条件下的k_{1,obs}是100 ppb O₃暗反应条件下k_{1,obs}的3.0~5.0倍, 是光照和100 ppb O₃条件下k_{1,obs}的1.5~3.5倍. 这

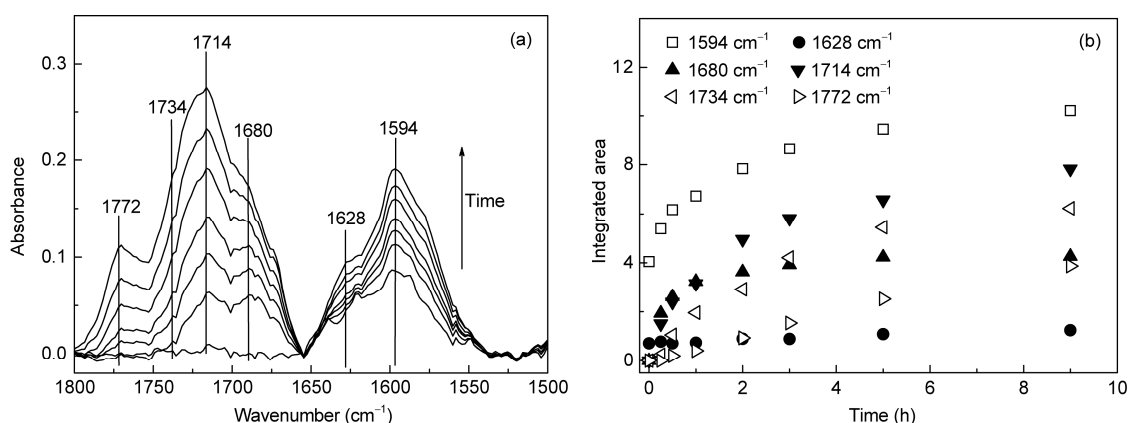


图6 红外光谱^[89]. (a) 20% O₂光化学氧化富燃黑碳过程中1800~1500 cm⁻¹范围内红外光谱的变化; (b) 1772, 1734, 1714, 1680, 1628, 1594 cm⁻¹的积分面积随时间的变化

Figure 6 (a) *In situ* ATR-FTIR spectra of toluene soot produced in rich fuel condition during the 20% O₂ photochemical oxidation. (b) The increasing of integration of peaks at 1772, 1734, 1714, 1680, 1628, and 1594 cm⁻¹ during the reaction^[89]

些结果说明O₂与黑碳的非均相光化学反应是黑碳参与大气化学反应的重要途径。

2.3 NO₂与黑碳的非均相反应

NO₂与黑碳的非均相反应可能对大气层中HONO来源以及HO_x平衡有着重要影响^[90-94]。NO₂在各种来源黑碳上的摄取系数为10⁻¹~10⁻⁸，即使归一到黑碳的比表面积，摄取系数仍为10⁻⁴~10⁻⁸，存在着巨大差异^[95]。而黑碳组成和结构如何影响NO₂在黑碳上的摄取系数、HONO和NO产率等问题仍有待进一步研究。

Han等人^[96,97]应用流动管反应装置考察了黑碳中有机碳对NO₂在黑碳上摄取动力学的影响，并应用ATR-IR研究了NO₂与黑碳非均相反应过程中黑碳组成的变化，考察了光照、燃氧比以及NO₂浓度对黑碳表面物种反应动力学的影响，确定了有机碳在NO₂与黑碳非均相反应中的作用。Han等人^[97]对NO₂暗反应老化后的黑碳进行了光解反应实验研究。图7(a)显示了NO₂老化的黑碳在纯N₂气氛下进行光照时红外光谱的变化情况，R-NO₂(1560, 1327 cm⁻¹), R-ONO(1275 cm⁻¹), R-ONO₂/R-O-NO(847, 830 cm⁻¹)的峰强显著降低，说明新生成的含氮物种在光照条件下能够发生光解。1769, 1715, 1690和1605 cm⁻¹等处吸收峰的出现分别归因于酮、醛、内酯、酸酐等含氧物种的生成。在含氮物种发生光解过程中，应用NO_x分析仪对气相产物进行了检测，确定了NO₂与黑碳非均相反应生成的含氮物种发生光解时还产生了气相HONO和NO(图7(b))。这说明含氮物种在模拟太阳光光照条件下能够发生光解。

进一步研究表明，NO₂在黑碳上的摄取反应中，

NO₂摄取系数和HONO产率随燃氧比增加而增大^[96]。相对于新鲜黑碳，NO₂在加热去除有机碳的黑碳和经过O₃老化的黑碳上的摄取系数明显减小，HONO产率也显著降低，说明还原态有机碳是NO₂在黑碳上摄取反应中的主要活性组分。NO₂摄取系数、HONO和NO产率与黑碳上的还原态有机碳含量呈线性关系。光照能够促进NO₂与黑碳的非均相化学反应，黑碳表面生成了各种含氮物种和含氧物种，含氮物种能够发生光解并产生羰基物种以及气相HONO和NO。NO₂与黑碳的非均相反应是准一级反应，反应速率取决于光照、NO₂浓度以及黑碳制备过程中的燃氧比。

3 吸湿过程中的非均相反应

颗粒物吸湿性对其粒径分布、大气寿命、光学特性和反应活性等都有重要影响。因此，气溶胶的吸湿性一直受到研究者的关注。然而对于颗粒物吸湿性的研究，国内外研究者更多的关注于颗粒物与水汽之间的相互作用，通过实验室模拟、外场观测等研究测定不同气溶胶组分的水吸附曲线和含水量等，以及水吸附过程中颗粒物相的变化如潮解和风化现象^[98-101]。但是，对于混合颗粒物不同组分在吸湿过程中的相互作用研究较少。我们研究发现，对于混合颗粒物而言，吸湿过程不是简单的水分子的吸附-脱附的物理过程，可能还存在不可忽视的化学过程。

3.1 硫酸盐吸湿与石膏生成

石膏(二水合硫酸钙，CaSO₄·2H₂O)是大气中硫酸盐气溶胶的主要存在形式之一，而其在大气中的形成机制却一直不清楚^[102]。Ma等人^[103]通过拉曼光谱

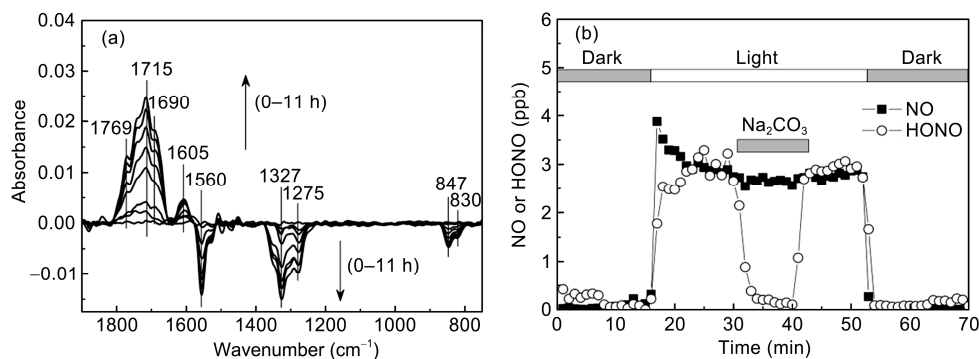
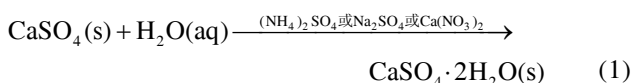


图7 NO₂暗反应老化后的黑碳光解^[97]。(a) NO₂(5 ppm)老化黑碳上含氮物种的光解；(b) 含氮物种光解过程中的气相产物。老化条件：暗反应，T=298 K，t=11 h，载气=N₂(100 mL/min)。光反应条件：光源(λ=350~700 nm)，辐照度=25 mW cm⁻²，载气=N₂(100 mL/min)

Figure 7 (a) Gas-phase products during photolysis of nitro compounds on the soot aged by NO₂ (5 ppm). (b) Photolysis of nitro compounds on the NO₂-reacted soot^[97]

研究发现,混合气溶胶的吸湿过程可能是大气中石膏的重要来源之一.

水吸附结果表明, CaSO_4 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的吸水性都很弱,在低于100%RH条件下,水分子只能在颗粒物表面吸附,而不会出现潮解过程.因此,直接通过 CaSO_4 颗粒与水分子的相互作用难以形成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.而当有强吸水性物种如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 CaSO_4 共存时,吸水过程中则会产生 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,结果如式(1)所示.其机理是由于共存的强吸湿性组分潮解后形成一定的液相环境,促进了 CaSO_4 的溶解,而 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度比 CaSO_4 低,从而促进了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的产生.



其中s, g和aq分别代表固态、气态和液态.

此外,可溶性 Ca^{2+} 盐和 SO_4^{2-} 混合后,在吸湿过程中也容易结合形成石膏.如图8所示, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合物在吸湿前和干燥后的拉曼光谱发生了明显的变化, SO_4^{2-} 的特征峰最终都出现在1007或1009 cm^{-1} ,即石膏中硫酸盐对应的特征峰.相应的其他离子也改变了其赋存状态,拉曼特征峰出现变化.由于硫酸盐中石膏的溶解度相对较低,因此,当混合颗粒物潮解

后,溶液中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 在干燥过程中会迅速结合形成石膏,使得最终的混合颗粒物形成以石膏为核的核壳结构.这一过程极大地改变了混合颗粒物的理化性质,并影响其环境气候效应.

3.2 有机气溶胶吸湿过程的非均相反应

目前对于气溶胶中主要无机成分的吸湿性已经有比较清楚的认识,而对有机-无机混合颗粒物的吸湿性却所知较少,也是目前大气科学研究的难点和热点问题之一^[104].Brooks等人^[105]发现,可溶性的二元羧酸(DCA)会导致 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 潮解点下降;Shi等人^[106]也发现苯甲酸能够降低 NaCl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 潮解点以及增长因子.实际上,有机-无机混合物不仅会改变各自的吸湿性,而且,在吸湿过程中也能发生化学反应.

应用原位拉曼光谱系统, Ma和He^[107]发现 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合颗粒物在吸湿过程中,随着水分子的吸收和颗粒物的固液转化,溶解的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 能够发生反应形成 CaC_2O_4 组分,而弱吸湿性 CaC_2O_4 组分的形成导致整个颗粒物吸湿性组分的减少,引起溶液中水分子的脱附以及 HNO_3 组分的挥发,最终等摩尔的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 完全转化为 CaC_2O_4 组分.在吸湿过程中,观察到了弱酸(草酸)置换强酸

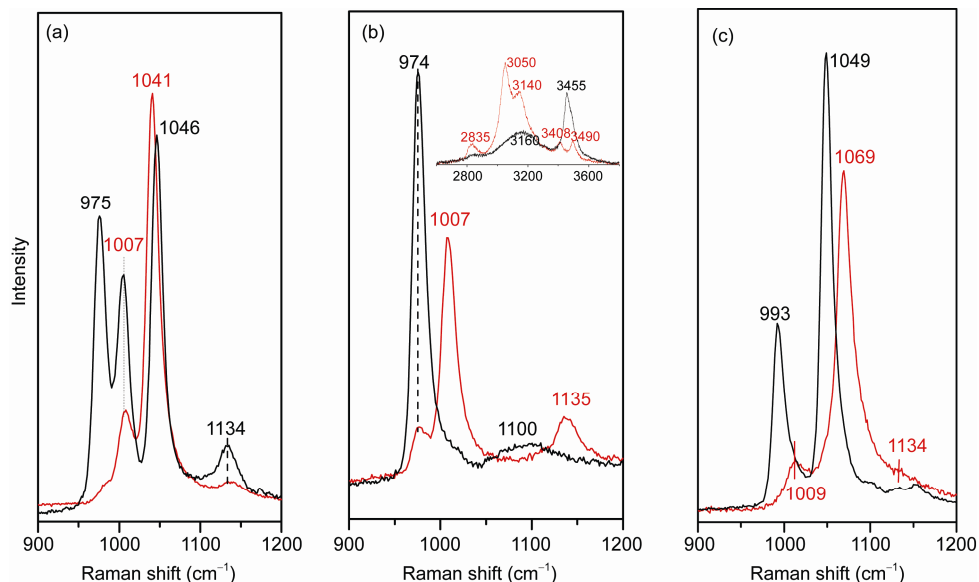


图8 (网络版彩色)混合颗粒物的Raman光谱^[103]. (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Figure 8 (Color online) The Raman spectra of mixed particles. (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[103]

(硝酸)这一不常见的现象. 这主要是由于 CaC_2O_4 组分本身的难溶性和弱吸湿性造成的^[107].

这种吸湿过程中的弱酸置换强酸的反应机理在DCA和NaCl混合物吸湿过程中得到进一步的验证^[108]. 乙二酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、丙二酸($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$)和丁二酸($(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)与NaCl混合后的颗粒物表现出不同的吸湿性行为. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -NaCl混合颗粒吸水干燥后产生了 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 物种, 而 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -NaCl混合颗粒和 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -NaCl混合颗粒没有改变化学组成. 定量分析结果表明, 内混的 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -NaCl颗粒和内混的 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -NaCl颗粒的吸水量在高湿度(>90%RH)范围可以由Zdanovskii-Stokes-Robinson(ZSR)公式通过质量加权各组分吸水量进行很好地拟合, 说明混合颗粒物的化学组分没有发生变化; 而 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -NaCl混合颗粒的吸水量低于ZSR方程拟合值, 说明混合物中可能发生了高吸湿性物种转化为弱吸湿性物质. 通过对比这3种DCA和对应Na盐的吸湿性, 也确认了这一结果, 如图9所示. 只有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 转化为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 才会导致吸湿性下降; 而 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 和 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 转化为相应的Na盐后, 吸湿性反而会上升.

这说明, DCA与NaCl混合颗粒的吸湿过程中, 形成的有机Na盐的吸湿性是决定吸湿干燥过程中能否发生化学反应的关键因素, 其反应机理如图10所示. 盐酸和硝酸一样, 都是强酸, 但是HCl和 HNO_3 的挥发性很强. 当混合溶液体系中可能形成弱吸湿性的

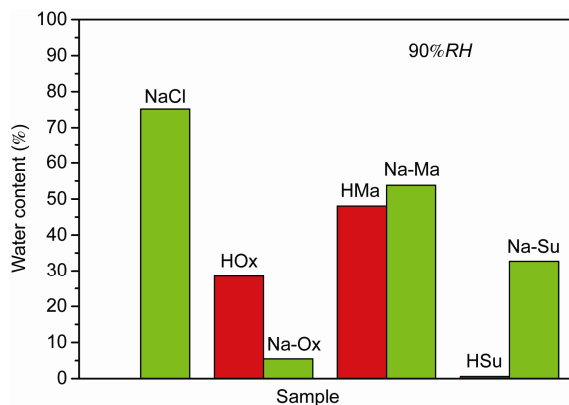


图9 (网络版彩色)二元羧酸及其Na盐吸水性比较^[108]. H-Ox, 乙二酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$); Na-Ox, 乙二酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$); H-Ma, 丙二酸($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$); Na-Ma, 丙二酸钠($\text{CH}_2(\text{COONa})_2$); H-Su, 丁二酸($(\text{CH}_2\text{COOH})_2$); Na-Su, 丁二酸钠($(\text{CH}_2\text{COONa})_2$)

Figure 9 (Color online) Comparison of water adsorption capacity of dicarboxylic acids and their sodium salts^[108]

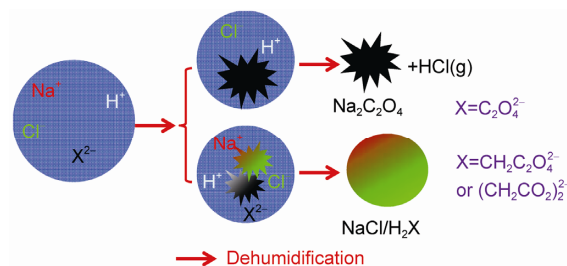


图10 (网络版彩色)NaCl与DCA混合物吸湿过程示意图

Figure 10 (Color online) The proposed reaction mechanism of NaCl and DCA during humidification-dehumidification process

难溶性物种时, 则容易发生置换出HCl和 HNO_3 的反应, 从而改变混合颗粒物的化学组成和理化性质. 有机酸置换海盐颗粒中的Cl以及硝酸盐的现象也在其他外场观测和实验室模拟研究中被发现. Laskin等人^[109]发现海盐颗粒中存在有机酸导致的Cl耗损现象, 并通过实验室模拟验证了有机酸与NaCl反应的机理; Drozd等人^[110]发现草酸与 CaCl_2 , NaCl等组分的混合物在吸湿过程发生相互作用, 形成草酸盐. 这些结果说明混合颗粒吸湿过程中的化学反应不容忽视.

4 展望

气溶胶的环境和气候效应日益受到重视, 因此, 对大气颗粒物表面发生的非均相反应的研究也越来越深入. 尽管矿尘对二次颗粒物生成的影响是复杂的, 总体来看, 矿质颗粒物可能促进大气氧化性, 加剧灰霾的形成. 然而, 在大气非均相反应的研究中, 仍然还存在一些尚未清楚认识的问题. 这些问题将是未来大气非均相反应研究的重点内容.

(1) 非均相反应对 O_2 的活化与大气氧化性增加的关系. NO_x 与VOCs参与的光化学反应产生的 O_3 被认为是大气氧化性增强的重要原因^[2]. 而在非均相反应中 NO_x 促进 O_2 的表面活化, 以及黑碳表面 O_2 直接参与光反应过程, 都说明了非均相过程可能促进大气氧化性, 改变二次气溶胶组分在大气中的分布. 此外, 其他大气氧化剂如OH自由基、 O_3 、夜间 NO_3 等参与的非均相反应过程也需要进一步研究.

(2) 非均相反应对二次硫酸盐形成的贡献. 大气中二次硫酸盐来源于 SO_2 和其他含硫化合物的氧化, 其中 SO_2 的液相氧化被认为是大气中硫酸盐的重要来源^[29]. 然而最近的模式研究表明, 大气中的硫酸盐气溶胶被低估, 即存在硫酸盐的未知来源^[31,111]. 近年来, 不仅硫酸盐的均相成核过程被深入研究^[112,113],

其非均相生成过程也被广泛重视^[42,43,114,115]。我国大气中颗粒物和SO₂的浓度都很高,且大气氧化性日益增强。因此需要进一步研究非均相氧化对于我国重霾污染期间硫酸盐的爆发式增长的贡献。

(3) 非均相过程对SOA形成的影响。有机组分是气溶胶的主要成分,其中大部分来源于二次生成过程^[44]。现有的模式研究结果都低估了SOA的浓度,主要是由于很多SOA来源过程没有被认识^[45]。已有研究表明,酸性颗粒物对于SOA的形成有促进作用,主要是由于酸催化加速了VOCs氧化^[46,47]。然而,目前关于气溶胶种子影响SOA生成的研究基本上都只是针对单一化合物种子气溶胶,而大气真实颗粒物种子对于SOA生成的影响还没有得到准确评估。大气颗粒物表面的界面反应对于SOA生成的贡献可能是SOA的模拟存在普遍低估现象^[116,117]的重要原因,有待进一步深入研究。此外,非均相反应中氧化性有机物OVOCs以及有机硫酸酯、有机硝酸酯等

组分形成的作用也有待进一步开展研究。

(4) 非均相反应中的复合效应。以往的非均相反应一般只考察单一污染气体在颗粒物表面的反应过程,而实际大气中是多污染物共存的,这些污染物在参与非均相反应过程中,可能存在吸附竞争或者氧化-还原等相互作用,改变反应机理和动力学。不仅是无机气体反应过程中存在相互作用,无机气体和有机气体在共存反应时也存在相互作用^[118]。因此,在更为接近真实大气状态下研究非均相反应,需要同时考察多污染物共存时的反应过程。

(5) 混合颗粒物吸湿过程中的化学反应。以往的研究认为气溶胶的吸湿过程只是简单的水分子吸附/吸收-脱附的物理过程,而其中可能发生的化学过程被忽视了。而实际大气中的气溶胶颗粒即使是单颗粒气溶胶,其中也包含多种组分,研究这些不同的组分在吸湿过程中的复合效应,对于深入认识气溶胶的环境效应和气候效应具有重要意义。

参考文献

- 1 Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7520–7541
- 2 Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric Chemistry (in Chinese)*. Beijing: Higher Education Press, 2006 [唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 高等教育出版社, 2006]
- 3 Brook R, Franklin B, Cascio W, et al. Air pollution and cardiovascular disease: A statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. *Circulation*, 2004, 109: 2655
- 4 He H, Wang X M, Wang Y S, et al. Formation mechanism and control strategies of haze in China (in Chinese). *Bull Chin Acad Sci*, 2013, 28: 344–352 [贺泓, 王新明, 王跃思, 等. 大气灰霾成因与控制. 中国科学院院刊, 2013, 28: 344–352]
- 5 Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 2001, 294: 2119–2124
- 6 Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2007
- 7 Gieré R, Querol X. Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements*, 2010, 6: 215–222
- 8 Ravishankara A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere: Tropospheric processes. *Science*, 1997, 276: 1058–1065
- 9 Ding J, Zhu T. Research on multi phase reaction of fine particles in the atmosphere (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2003, 48: 2005–2013 [丁杰, 朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究. 科学通报, 2003, 48: 2005–2013]
- 10 Kolb C, Cox R, Abbatt J, et al. An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 10561–10605
- 11 Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on mineral dust. *Chem Rev*, 2003, 103: 4883–4940
- 12 Rossi M. Heterogeneous reactions on salts. *Chem Rev*, 2003, 103: 4823–4882
- 13 Abbatt J. Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction. *Chem Rev*, 2003, 103: 4783–4800
- 14 Finlayson-Pitts B, Wingen L, Sumner A, et al. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 223–242
- 15 Li H, Zhu T, Zhao D, et al. Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of NO₂ on CaCO₃ surfaces under dry and wet conditions. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 463–474
- 16 Al-Abadleh H A, Krueger B J, Ross J L, et al. Phase transitions in calcium nitrate thin films. *Chem Commun*, 2003, (22): 2796–2797
- 17 Ma Q, Liu Y, Liu C, et al. Heterogeneous reaction of acetic acid on MgO, α -Al₂O₃, and CaCO₃ and the effect on the hygroscopic behaviour of these particles. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8403–8409

- 18 Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, et al. Heterogeneous chemistry: A mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2014, 14: 16731–16776
- 19 Zheng G J, Duan F K, Ma Y L, et al. Exploring the severe winter haze in Beijing. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2014, 14: 17907–17942
- 20 Dentener F, Carmichael G, Zhang Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J Geophys Res*, 1996, 101: 22869–22889
- 21 Engelbrecht J P, Derbyshire E. Airborne mineral dust. *Elements*, 2010, 6: 241–246
- 22 Zhang X, Gong S, Shen Z, et al. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia I. Network observations. *J Geophys Res*, 2003, 108: 8032–8039
- 23 Laskin A, Iedema M, Ichkovich A, et al. Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles. *Faraday Discuss*, 2005, 130: 453–468
- 24 Sullivan R, Guazzotti S, Sodeman D, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1213–1236
- 25 Liu Y, Ma Q, He H. Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of α - Al_2O_3 and MgO. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 6273–6286
- 26 Yang F, Tan J, Zhao Q, et al. Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ speciation in representative megacities and across China. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 5207–5219
- 27 Charlson R, Schwartz S, Hales J, et al. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 1992, 255: 423–430
- 28 Haywood J, Boucher O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Rev Geophys*, 2000, 38: 513–543
- 29 Seinfeld J, Pandis S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley, 1998
- 30 Kasibhatla P, Chameides W, John J S. A three-dimensional global model investigation of seasonal variations in the atmospheric burden of anthropogenic sulfate aerosols. *J Geophys Res*, 1997, 102: 3737–3759
- 31 Barrie L A, Yi Y, Leaitch W, et al. A comparison of large-scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): Overview and highlights. *Tellus B*, 2001, 53: 615–645
- 32 Ullerstam M, Vogt R, Langer S, et al. The kinetics and mechanism of SO_2 oxidation by O_3 on mineral dust. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 4694–4699
- 33 Usher C R, Al-Hosney H, Carlos-Cuellar S, et al. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles. *J Geophys Res*, 2002, 107: 4713
- 34 Li L, Chen Z M, Zhang Y H, et al. Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 2453–2464
- 35 Wu L Y, Tong S R, Wang W, et al. Effects of temperature on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 6593–6605
- 36 Zhang X, Zhuang G, Chen J, et al. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 12588–12596
- 37 Fu H, Wang X, Wu H, et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO_2 on iron oxides. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6077–6085
- 38 Goodman A, Li P, Usher C, et al. Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 6109–6120
- 39 Zhang D Z, Shi G Y, Iwasaka Y, et al. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: Individual particle studies in Qingdao ($36^\circ 4' \text{N}$, $120^\circ 21' \text{E}$), China. *Atmos Environ*, 2000, 34: 2669–2679
- 40 Ullerstam M, Johnson M, Vogt R, et al. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO_2 and NO_2 on mineral dust. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3: 2043–2051
- 41 Ma Q X, Liu Y C, He H. Synergistic effect between NO_2 and SO_2 in their adsorption and reaction on gamma-alumina. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 6630–6635
- 42 Liu C, Ma Q, Liu Y, et al. Synergistic reaction between SO_2 and NO_2 on mineral oxides: A potential formation pathway of sulfate aerosol. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1668–1676
- 43 He H, Wang Y, Ma Q, et al. Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO_2 to sulfate in heavy pollution days. *Sci Rep*, 2014, 4: 4172
- 44 Jimenez J, Canagaratna M, Donahue N, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 2009, 326: 1525–1529
- 45 Hallquist M, Wenger J, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5155–5236
- 46 Jang M, Lee S, Kamens R M. Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor. *Atmos Environ*, 2003, 37: 2125–2138

- 47 Zhang R, Suh I, Zhao J, et al. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 2004, 304: 1487–1490
- 48 Liu C, Chu B, Liu Y, et al. Effect of mineral dust on secondary organic aerosol yield and aerosol size in α -pinene/ NO_x photo-oxidation. *Atmos Environ*, 2013, 77: 781–789
- 49 Liu C, Liu Y, Ma Q, et al. Mesoporous transition alumina with uniform pore structure synthesized by alumisol spray pyrolysis. *Chem Eng J*, 2010, 163: 133–142
- 50 Kroll J H, Chan A W, Ng N L, et al. Reactions of semivolatile organics and their effects on secondary organic aerosol formation. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3545–3550
- 51 Volkamer R, Ziemann P, Molina M. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C_2H_2): Seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 1907–1928
- 52 Yu G, Bayer A R, Galloway M M, et al. Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: Products, kinetics and hydration effects. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 6336–6342
- 53 Liggio J, Li S M. Reversible and irreversible processing of biogenic olefins on acidic aerosols. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 2039–2055
- 54 Chu B, Hao J, Takekawa H, et al. The remarkable effect of FeSO_4 seed aerosols on secondary organic aerosol formation from photooxidation of α -pinene/ NO_x and toluene/ NO_x . *Atmos Environ*, 2012, 55: 26–34
- 55 Chu B, Hao J, Li J, et al. Effects of two transition metal sulfate salts on secondary organic aerosol formation in toluene/ NO_x photooxidation. *Front Environ Sci Engineer* 2013, 7: 1–9
- 56 Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1278–1284
- 57 Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 64–73
- 58 Esteve W, Budzinski H, Villenave E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO_2 and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 μm calibrated graphite particles. *Atmos Environ*, 2004, 38: 6063–6072
- 59 Esteve W, Budzinski H, Villenave E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO_2 and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmos Environ*, 2006, 40: 201–211
- 60 Fu S, Li K, Xia X J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons residues in sandstorm depositions in Beijing, China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 82: 162–166
- 61 Wu S P, Tao S, Xu F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. *Sci Total Environ*, 2005, 345: 115–126
- 62 Ma J Z, Liu Y C, He H. Heterogeneous reactions between NO_2 and anthracene adsorbed on SiO_2 and MgO. *Atmos Environ*, 2011, 45: 917–924
- 63 Ma J Z, Liu Y C, He H. Degradation kinetics of anthracene by ozone on mineral oxides. *Atmos Environ*, 2010, 44: 4446–4453
- 64 Ma J, Liu Y, Ma Q, et al. Heterogeneous photochemical reaction of ozone with anthracene adsorbed on mineral dust. *Atmos Environ*, 2013, 72: 165–170
- 65 Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos Environ*, 1996, 30: 3837–3855
- 66 Lin L, Lee M L, Eatough D J. Review of recent advances in detection of organic markers in fine particulate matter and their use for source apportionment. *J Air Waste Manage*, 2010, 60: 3–25
- 67 Waked A, Afif C, Formenti P, et al. Characterization of organic tracer compounds in $\text{PM}_{2.5}$ at a semi-urban site in Beirut, Lebanon. *Atmos Res*, 2014, 143: 85–94
- 68 Hoffmann D, Tilgner A, Iinuma Y, et al. Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study. *Environ Sci Technol*, 2009, 44: 694–699
- 69 Bai J, Sun X, Zhang C, et al. The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning. *Chemosphere*, 2013, 93: 2004–2010
- 70 Bai J, Sun X, Zhang C, et al. The atmospheric degradation reaction of dehydroabietic acid (DHAA) initiated by OH radicals and O_3 . *Chemosphere*, 2013, 92: 933–940
- 71 Hennigan C J, Sullivan A P, Collett J L, et al. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radical. *Geophys Res Lett*, 2010, 37: L09806
- 72 Shiraiwa M, Pöschl U, Knopf D A. Multiphase chemical kinetics of NO_3 radicals reacting with organic aerosol components from biomass burning. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6630–6636
- 73 Ding X, Wang X, Xie Z, et al. Impacts of Siberian biomass burning on organic aerosols over the north Pacific Ocean and the Arctic: Primary and secondary organic tracers. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 3149–3157

- 74 Lai C, Liu Y, Ma J, et al. Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos Environ*, 2014, 91: 32–39
- 75 Ma Q, He H, Liu Y. *In situ* DRIFTS study of hygroscopic behavior of mineral aerosol. *J Environ Sci*, 2010, 22: 555–560
- 76 Ma Q, Liu Y, He H. The utilization of physisorption analyzer for studying the hygroscopic properties of atmospheric relevant particles. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 4232–4237
- 77 Cooke W F, Wilson J J. A global black carbon aerosol model. *J Geophys Res*, 1996, 101: 19395–19409
- 78 Kamm S, Möhler O, Naumann K H, et al. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol. *Atmos Environ*, 1999, 33: 4651–4661
- 79 Rogaski C, Golden D, Williams L. Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄. *Geophys Res Lett*, 1997, 24: 381–384
- 80 Longfellow C, Ravishankara A, Hanson D. Reactive and nonreactive uptake on hydrocarbon soot: HNO₃, O₃, and N₂O₅. *J Geophys Res*, 2000, 105: 24345–24350
- 81 Bekki S. On the possible role of aircraft-generated soot in the middle latitude ozone depletion. *J Geophys Res*, 1997, 102: 10751–10758
- 82 Aklilu Y A, Michelangeli D V. Box model investigation of the effect of soot particles on ozone downwind from an urban area through heterogeneous reactions. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5540–5547
- 83 Smith D, Chughtai A. Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations. *J Atmos Chem*, 1997, 26: 77–91
- 84 Smith D, Chughtai A. Reaction kinetics of ozone at low concentrations with n-hexane soot. *J Geophys Res*, 1996, 101: 19607–19620
- 85 Nienow A M, Roberts J T. Heterogeneous chemistry of carbon aerosols. *Annu Rev Phys Chem*, 2006, 57: 105–128
- 86 Liu Y, Liu C, Ma J, et al. Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O₃. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 10896–10903
- 87 Han C, Liu Y, Ma J, et al. Effect of soot microstructure on its ozonization reactivity. *J Chem Phys*, 2012, 137: 084507
- 88 Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, 43: 1731–1742
- 89 Han C, Liu Y, Ma J, et al. Key role of organic carbon in the sunlight-enhanced atmospheric aging of soot by O₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 21250–21255
- 90 Kirchner U, Scheer V, Vogt R. FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 8908–8915
- 91 Stadler D, Rossi M J. The reactivity of NO₂ and HONO on flame soot at ambient temperature: The influence of combustion conditions. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 5420–5429
- 92 Arens F, Gutzwiller L, Baltensperger U, et al. Heterogeneous reaction of NO₂ on diesel soot particles. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2191–2199
- 93 Longfellow C A, Ravishankara A, Hanson D R. Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO₂. *J Geophys Res*, 1999, 104: 13833–13840
- 94 Ammann M, Kalberer M, Jost D, et al. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature*, 1998, 395: 157–160
- 95 Aubin D G, Abbatt J P. Interaction of NO₂ with hydrocarbon soot: Focus on HONO yield, surface modification, and mechanism. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 6263–6273
- 96 Han C, Liu Y, He H. Role of organic carbon in heterogeneous reaction of NO₂ with soot. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 3174–3181
- 97 Han C, Liu Y, He H. Heterogeneous photochemical aging of soot by NO₂ under simulated sunlight. *Atmos Environ*, 2013, 64: 270–276
- 98 Swietlicki E, Hansson H, Hameri K, et al. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments: A review. *Tellus B*, 2008, 60: 432–469
- 99 Wang L Y, Zhang Y H, Zhao L J. Raman spectroscopic studies on single supersaturated droplets of sodium and magnesium acetate. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 609–614
- 100 Liu Y, Zhu T, Zhao D, et al. Investigation of the hygroscopic properties of Ca(NO₃)₂ and internally mixed Ca(NO₃)₂/CaCO₃ particles by micro-Raman spectrometry. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 7205–7215
- 101 Wang Z S, Fu X, Wang Z S, et al. Research progress of the hygroscopicity of atmospheric particles (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2013, 26: 341–349 [王宗爽, 付晓, 王占山, 等. 大气颗粒物吸湿性研究. *环境科学研究*, 2013, 26: 341–349]
- 102 Takahashi Y, Miyoshi T, Yabuki S, et al. Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES). *Atmos Environ*, 2008, 42: 6535–6541
- 103 Ma Q, He H, Liu Y, et al. Heterogeneous and multiphase formation pathways of gypsum in the atmosphere. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 19196–19204

- 104 Wu Z J, Nowak A, Poulain L, et al. Hygroscopic behavior of atmospherically relevant water-soluble carboxylic salts and their influence on the water uptake of ammonium sulfate. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 12617–12626
- 105 Brooks S, Wise M, Cushing M, et al. Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol. *Geophys Res Lett*, 2002, 29: 1917
- 106 Shi Y, Ge M, Wang W. Hygroscopicity of internally mixed aerosol particles containing benzoic acid and inorganic salts. *Atmos Environ*, 2012, 60: 9–17
- 107 Ma Q, He H. Synergistic effect in the humidifying process of atmospheric relevant calcium nitrate, calcite and oxalic acid mixtures. *Atmos Environ*, 2012, 50: 97–102
- 108 Ma Q, Ma J, Liu C, et al. Laboratory study on the hygroscopic behavior of external and internal C₂-C₄ dicarboxylic acid-NaCl mixtures. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10381–10388
- 109 Laskin A, Moffet R C, Gilles M K, et al. Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids. *J Geophys Res*, 2012, 117: D15302
- 110 Drozd G, Woo J, Häkkinen S, et al. Inorganic salts interact with organic di-acids in sub-micron particles to form material with low hygroscopicity and volatility. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 5205–5215
- 111 Berglen T F, Berntsen T K, Isaksen I S, et al. A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere: The sulfur cycle. *J Geophys Res*, 2004, 109: D19310
- 112 Kulmala M, Pirjola L, Mäkelä J M. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature*, 2000, 404: 66–69
- 113 Sipilä M, Berndt T, Petäjä T, et al. The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. *Science*, 2010, 327: 1243–1246
- 114 Laskin A, Gaspar D J, Wang W, et al. Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles. *Science*, 2003, 301: 340–344
- 115 Harris E, Sinha B, van Pinxteren D, et al. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂. *Science*, 2013, 340: 727–730
- 116 Volkamer R, Jimenez J L, San Martini F, et al. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys Res Lett*, 2006, 33: L17811
- 117 Hodzic A, Jimenez J L, Madronich S, et al. Modeling organic aerosols in a megacity: Potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 5491–5514
- 118 Wu L Y, Tong S R, Zhou L, et al. Synergistic effects between SO₂ and HCOOH on α -Fe₂O₃. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 3972–3979

Current progress towards the heterogeneous reactions on mineral dust and soot

MA QingXin, MA JinZhu, CHU BiWu, LIU YongChun, LAI ChengYue & HE Hong

State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Haze is a phenomenon of visibility degradation caused by the extinction effects of atmospheric particulate matter (APM); these extinction effects are related to physicochemical properties of the aerosol particles. Therefore, the study of heterogeneous reactions on APM is relevant to establishing the formation mechanisms of haze. We review the latest research on heterogeneous reactions on mineral dust and soot particles. We discuss the effects of heterogeneous reactions on sources and sinks of trace gases, the formation of secondary aerosol, and the hygroscopic behavior of particles. We also summarize reactions relevant to haze formation. A synergistic effect occurs for coexisting gases involved in interface reactions. O₂ plays a critical role in surface oxidation, while adsorbed organic species in soot support photo-oxidation. A number of important chemical reactions occur during humidification–dehumidification processes in mixed particles. Another relevant reaction mechanism is that weak acids replace strong acids. Finally, there is an enhancement effect of secondary aerosol on the hygroscopicity of APM. These results are not only useful for understanding heterogeneous reactions on APM, but also reveal some of the underlying mechanisms of haze formation in the coal producing areas of China.

atmospheric particulate matters, heterogeneous reaction, synergistic effect, hygroscopicity, haze formation

doi: 10.1360/N972014-01190