

羰基化合物与还原性氮的液相反应及其对棕色碳贡献的研究进展

廉秀峰^{1,2}, 胡晓东^{1,2}, 孙伟^{1,2}, 郭子雍^{1,2}, 唐钰婧^{1,2},
张国华^{1*}, 毕新慧¹, 王新明¹, 盛国英¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 棕色碳是一类重要的吸光性有机气溶胶, 对全球辐射强迫有重要贡献。其化学成分和形成机制是地球科学研究的前沿和难点。模拟实验结果表明, 羰基化合物和还原性氮的液相反应产物在近紫外波段具有较强的吸光性, 且化学成分复杂, 难以分离和鉴定。本研究回顾了基于实验室羰基化合物和还原性氮的反应速率、反应机制, 以及反应产物中吸光组分的化学成分和光学性质; 总结了反应条件(反应物种类、浓度、溶液酸度、温度和相对湿度)对反应速率和吸光组分形成的影响; 并指出了外场观测和模型研究对这一贡献认识的不足。

关键词: 铵盐; 有机胺; 棕色碳; 氨基酸; 羰基化合物

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2021)01-0110-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2021.01.011

Advances on the aqueous reaction between carbonyl compounds and reduced nitrogen-containing compounds and its contribution to brown carbon

LIAN Xiu-feng^{1,2}, HU Xiao-dong^{1,2}, SUN Wei^{1,2}, GUO Zi-yong^{1,2}, TANG Yu-jing^{1,2},
ZHANG Guo-hua^{1*}, BI Xin-hui¹, WANG Xin-ming¹ and SHENG Guo-ying¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: As one of the most important classes of light-absorbing organic aerosols, brown carbon has an important contribution to global radiative forcing. Chemical composition and formation mechanism of brown carbon are the focus and challenge in earth science research. Laboratory simulation experiments showed that the reaction products of carbonyl compounds and reduced nitrogen-containing compounds have strong absorbability in the near-ultraviolet band. The chemical composition of these reaction products is complex, which is therefore difficult to be separated and identified. In this paper, we summarize the results of reactions between carbonyl compounds and reduced nitrogen-containing compounds in the laboratory, including reaction rate, reaction mechanism, chemical composition, and optical properties of the light-absorbing reaction products. In addition, we summarize the effects of reaction conditions (i.e., reactant type, reactant concentration, solution acidity, temperature, and relative humidity) on the reaction rate and the formation of the light-absorbing products. The present study also highlights the deficiencies of field observation and model study on these effects.

Key words: ammonium; amines; brown carbon; amino acid; carbonyls

收稿日期(Received): 2019-12-30; 改回日期(Revised): 2020-02-24; 接受日期(Accepted): 2020-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(41877307, 41775124); 广东省省级科技计划项目(2017B030314057)

作者简介: 廉秀峰(1992-), 女, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: lianxiufeng15@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Guo-hua, E-mail: zhanggh@gig.ac.cn; Tel: +86-20-59291509

0 引言

二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)是大气细颗粒物的重要组成部分,通过吸收和散射太阳光和热辐射影响全球气候^[1-2],也是引起气溶胶气候效应估计不确定性的主要原因之一^[3-4]。传统观点认为,二次有机气溶胶主要来自低挥发性有机物的气-固转化^[5-6]。近年来有研究发现,二次有机气溶胶的形成还包括在湿气溶胶或云、雾气溶胶中发生的非均相和液相化学反应^[7-8]。

棕色碳(brown carbon, BrC)是一类吸光性介于黑碳(black carbon, BC)和有机碳(organic carbon, OC)之间,同时具有散射和吸光能力的有机碳^[9],是二次有机气溶胶的重要组成部分^[10]。棕色碳对全球辐射强迫有显著贡献,并可能影响全球气候^[9,11]。模型研究中估算棕色碳的辐射强迫作用占黑碳的27%~70%^[12]。现有研究表明,棕色碳气溶胶包括硝基苯酚^[13]、类腐殖酸类物质(humic-like substances, HULIS)^[14]和咪唑类物质^[15-17]。棕色碳的来源包括一次排放(如化石燃料和生物质的不完全燃烧)和二次形成^[18-19]。环境气溶胶中二次形成的棕色碳主要有3种:(1)挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)通过光氧化生成的含有醇、醛、羧酸、酮或过氧化物等一个或多个官能团的产物^[20-21];(2)一次气溶胶和二次气溶胶经历氧化、水解、硝化和光解等老化过程产生低挥发性聚合物(如HULIS)^[22-24];(3)羰基化合物与还原性氮(氨气、无机铵盐、有机胺和氨基酸等)反应生成的咪唑类等N-杂环化合物^[25-26]。近年来羰基化合物和还原性氮反应对棕色碳的贡献受到越来越多的关注。

羰基化合物(乙二醛、甲基乙二醛和乙醇醛等)主要来自生物质燃烧(一次源)和低挥发性有机物(乙烯、1,3-丁二烯和异戊二烯等)的氧化(二次源)^[7,27-29]。乙二醛和甲基乙二醛是环境中含量最多的二羰基化合物,甲基乙二醛和乙二醛的全球排放通量分别是140 Tg/a和45 Tg/a^[30]。它们极易溶于水^[30-31],并主要通过3种反应途径生成二次有机气溶胶:(1)通过缩醛反应形成低聚物^[32-35];(2)通过羟基自由基氧化形成小分子有机酸(草酸、甲酸等)或与含氧自由基结合形成更大的含氧产物^[34,36];(3)通过和氨气、无机铵盐或有机胺反应生成含氮化合物^[25,34,37-39]。氨气是大气成分中最丰富的碱性痕量气体,来源于自

然释放(微生物活动等)、农业活动(畜牧业和施氮肥)、工业排放和汽车尾气等^[40-43]。环境中典型的氨气浓度为0.1~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[44]。铵盐是环境中重要的二次无机组分,来自氨气与大气中酸性气体的反应^[45-46],环境中的浓度约几到几十微克每立方米。有机胺是氨气分子中一个或多个氢原子被取代的衍生物,气相有机胺来源有自然源(如海洋、生物、蛋白质降解和生物质燃烧)和人为源(如畜牧业、汽车、工业、污水和废物处理)^[47]。环境中气相有机胺浓度由于采样地点不同差异较大,从几纳克每立方米到几百微克每立方米不等^[47]。颗粒相有机胺在颗粒物有机物中的占比可高达20%^[48]。氨基酸是含有氨基和羰基的一类化合物,是气溶胶中水溶性有机氮的重要组成部分。由于羰基化合物、氨气、有机胺和氨基酸都具有高水溶性^[30-49],因此它们可能在环境气溶胶中尤其是在湿气溶胶和云雾液滴中共存。

实验室体相实验(将一定浓度羰基化合物和还原性氮的混合溶液置于玻璃瓶等容器中进行的实验)、烟雾箱模拟云蒸发过程实验结果表明,羰基化合物和还原性氮混合溶液放置一段时间后,溶液颜色由无色变为黄色,然后变成深褐色。此外,羰基化合物和还原性氮的反应速率和反应产物受到反应物浓度、反应溶液的pH值和反应物种类等因素的影响^[17,25,26,50-54]。目前,羰基化合物和还原性氮反应的研究以实验室实验为主,几乎没有关于外场观测和模型模拟的研究。因此,本研究拟系统总结羰基化合物和还原性氮的反应速率、反应产物的光学性质和化学成分、反应机制和反应条件(反应物种类和浓度、溶液酸度、温度、相对湿度和有机物)对反应速率、反应产物的影响,为进一步外场观测和模型模拟研究棕色碳及二次有机气溶胶提供参考。

1 基于实验室研究羰基化合物和还原性氮的液相反应

1.1 含氮吸光物质的形成

实验室模拟实验研究表明,羰基化合物(乙二醛和甲基乙二醛)和还原性氮(氨气、铵盐、有机胺和氨基酸)反应均可形成棕色碳(图1)。羰基化合物中的碳原子被还原性氮亲核攻击生成酰胺或亚胺中间体,这些中间体被激活后进一步转化为具有吸光性的N-杂环化合物^[13,17,18,23,25,26,32,37,50,52-62],如咪唑类。这类

反应主要通过生成的产物拓展了共轭双键系统,使得电子激发所需能量降低,导致吸收长波长(近紫外甚至可见)太阳光能力加强^[23,55]。然而,目前对反应产物的认识还十分有限。图2展示了部分已经被识别的产物的形成机理。

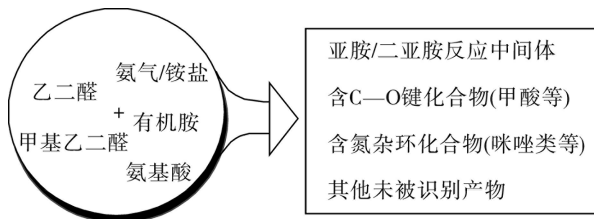


图1 羰基化合物(乙二醛和甲基乙二醛)和还原性氮(氨气、铵盐、有机胺和氨基酸)的反应产物

Fig.1 Reaction products of carbonyl compounds (glyoxal and methylglyoxal) and reduced nitrogen-containing compounds (ammonia, ammonium, amines and amino acids)

咪唑类产物是棕色碳中一类重要的吸光性组分。表1总结了羰基化合物和还原性氮反应产物的紫外-可见(UV-vis)吸收带及被识别的咪唑类产物。目前,实验室模拟实验中研究最多、认识最清楚的是乙二醛和硫酸铵反应产物。Trainic *et al.*^[64]在硫酸铵气溶胶吸收气相乙二醛的实验中发现,该反应主要产物是乙二醛的低聚物,咪唑类贡献较小。乙二醛聚合物不具吸光性,而乙二醛和硫酸铵反应生成的C-N化合物是吸光的,主要成分是咪唑类物质。Galloway *et al.*^[52]利用高分辨率气溶胶质谱(high resolution aerosol mass spectrometry, HR-AMS)在乙二醛和硫酸铵暗反应实验中观察到吸光有机氮化合物的不可逆形成,并在产物中首次识别了咪唑-2-甲醛(imidazole-2-carboxaldehyde, IC)。Yu *et al.*^[56]结合一维和二维核磁共振技术(¹H-NMR和¹³C-NMR)检测到乙二醛和硫酸铵主要反应产物是1H-咪唑(1H-imidazole, IM)、咪唑-2-甲醛和甲酸,并推测乙二醛和硫酸铵反应途径一形成了咪唑和甲酸,途径二形成了咪唑-2-甲醛,反应产物中咪唑和甲酸的浓度比咪唑-2-甲醛的高1个数量级。Kampf *et al.*^[8]使用高效液相色谱串联二级质谱(HPLC-MS/MS)在乙二醛和硫酸铵的反应溶液中进一步识别出新的产物2,2'-双咪唑(2,2'-biimidazole, BI),其含量比咪唑-2-甲醛低2个数量级,但其摩尔吸光系数大,是280 nm处吸收带的主要贡献者。乙二醛和甲胺在云滴蒸发模拟实验过程中形成了高相对分子质量聚合物,1,3-二甲基咪唑和吸光性化合物,这些聚合物可能来自

酰胺重复单元^[26]。在乙二醛和氨基酸的液相反应实验中也检测到了1,3-二甲基咪唑等含氮化合物^[50]。

De Haan *et al.*^[62]在实验室模拟了甲基乙二醛和硫酸铵、甲胺和氨基酸反应,在反应几秒后就检测到亚胺的生成,并在反应几分钟到几小时后检测到甲基咪唑和2-甲基咪唑等含氮低聚物。Lin *et al.*^[54]用高效液相色谱(HPLC)、光电二极管阵列(PDA)检测器和高分辨质谱(HRMS)联用技术检测到30种甲基乙二醛和硫酸铵反应产物的分子式,几乎所有这些发色团都是含氮化合物,它们的吸光性占甲基乙二醛和硫酸铵反应体系总光吸收的70%,其中含量最高的两类化合物的分子式是C₆H₈N₂和C₆H₈ON₂。Rodriguez *et al.*^[63]用核磁共振氢谱检测到甲基乙二醛与硫酸铵、甲胺和甘氨酸的反应产物中分别含有4-甲基咪唑和2,4-二甲基咪唑、1,3,4-三甲基咪唑和4-甲基-1,3-二甘氨酸-咪唑。

1.2 反应速率

尽管近10年来对羰基化合物和还原性氮反应的研究越来越多,但对反应速率的研究较少,已有的研究主要根据反应产物的吸光性波段计算出产物生成速率,而反应速率尚不清楚。计算方法如下。

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{\text{Abs}(\lambda)}{l} \quad (1)$$

根据朗伯比尔公式可得消光系数 ε_{λ} 。式中Abs(λ)为溶液中吸光性物质在波长 λ 处的吸光度, l 为光程,单位为cm。

$$A_{\lambda} = \frac{\lambda \varepsilon_{\lambda}}{4\pi} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{\lambda}(t) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - e^{-k^I t}\right) \quad (3)$$

$$\ln \left(1 - \frac{\varepsilon_{\lambda}}{\varepsilon_{\infty}}\right) = -k^I t \quad (4)$$

$$\frac{\varepsilon_{\lambda}}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_{\lambda}} = C_{\infty} k^{II} t \quad (5)$$

式(2)中的 A_{λ} 为溶液吸收指数。式(3)–(5)中 k^I 和 k^{II} 分别为对应的一级反应和二级反应的反应速率常数,单位分别是 s^{-1} 和 $\text{mol L}^{-1} s^{-1}$, ε_{∞} 是反应较长时间后, A_{λ} 不再随时间有明显变化时溶液的消光系数, C_{∞} 是完全反应后剩余反应物的浓度。

De Haan *et al.*^[50]发现乙二醛和氨基酸(反应物浓度均在0.5~1 mol/L范围内)的反应是二级反应。之后有学者发现羰基化合物和还原性氮反应体系中

表1 羰基化合物与还原性氮反应产物及其紫外-可见吸收带

羰基化合物	还原性氮	反应产物	紫外-可见吸收带	参考文献
甲基乙二醛	氨气/铵盐	4-甲基咪唑; 2,4-二甲基咪唑等	200~280 nm; 330 nm 并拖尾可见光范围	[60, 62, 63]
	有机胺	1,3,4-三甲基咪唑等	200~280 nm; 330 nm; 382nm 并拖尾可见光范围	[60, 63]
乙二醛	氨基酸	4-甲基-1,3-二甘氨酸-咪唑等	200~280 nm; 330 nm; 382 nm 并拖尾可见光范围	[60, 63]
	氨气/铵盐	1H-咪唑; 甲酸; 咪唑-2-甲醛; 2,2'-双咪唑等	209~230 nm; 280~330 nm 并拖尾可见光范围	[8, 55, 56, 58, 60]
	有机胺	1,3-二甲基咪唑等	280~330 nm 并拖尾至可见光范围	[26, 60]
	氨基酸	1,3-二甲基咪唑; 1,3-二甘氨酸咪唑等	280~330 nm 并拖尾至可见光范围	[50, 60]

$$k^{\text{II}}(25\%) = (8.0 \pm 4.0) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

一级反应和二级反应可能分别代表着两种不同的反应机制,它们在反应过程中是竞争的。在乙二醛和精氨酸的反应中,当精氨酸的浓度小于 0.15 mol/L 时,精氨酸和乙醛反应的一级反应速率小于二级反应速率,当精氨酸浓度大于 0.15 mol/L 时则正好相反^[32,65]。当反应物的浓度不大于 2.5 mol/L 时,羰基化合物-还原性氮反应体系的一级反应速率通常为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ^[2,65]。此外,在模拟云蒸发的实验室实验中,羰基化合物-还原性氮的反应速率比体相实验反应高 2~3 个数量级^[51,57]。

羰基化合物和还原性氮反应的反应产物生成速率与反应物的起始浓度及反应进行的时间长短有关。羰基化合物和还原性氮反应的反应速率(根据吸光度的增加速率计算得到)通常随着反应物浓度的增加而增加^[17,23,53,58]。随着乙二醛浓度的增加,与硫酸铵反应生成的产物吸光度值也随之增加^[23]。甲基乙二醛和乙二醛的混合溶液(1:1)与硫酸铵反应生成的吸光性物质随着醛浓度的增加而增加^[17]。0.1 mol/L 乙醇醛、0.5 mol/L 甘氨酸和甲胺或硫酸铵的反应速率(根据 300 nm 处吸光值增加速率计算得到)分别为 $2.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (k^{I})、 $1.19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (k^{I})和 $8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (k^{I}); 0.1 mol/L 乙醇醛与高浓度(2.5 mol/L)甲胺($k^{\text{I}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 比与低浓度(0.5 mol/L)甲胺反应的反应速率增加了 2 倍,与高浓度(2.5 mol/L)硫酸铵($k^{\text{I}} = 1.39 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)比与低浓度(0.5 mol/L)硫酸铵反应的反应速率增加了 1 个数量级^[2]。随着反应时间的增加,反应速率会逐渐下降^[2,23,55,56]。在 0.17 mol/L 乙二醛和 3.3 mol/L 硫酸铵反应溶液中,产物甲酸和咪唑的生成速率相似,远远大于咪唑-2-甲醛和 1H-咪唑衍生物((1H-imidazole-1-yl) acetaldehyde, GI)的生成速率,随着反应时间的增加,这 4 种产物的生成速率均有所降低^[56]。产物 2,2'-双咪唑的增长速率也随着反应时间的增加而降低^[8]。

1.3 光学性质

反应产物的吸光性受反应物种类影响明显。羰基化合物和还原性氮反应产物的吸光性随着反应时间的增加逐渐增强,吸收波长向更长的波长处延伸^[2,23]。乙二醛(2.21 mol/L)和硫酸铵(3.1 mol/L)混合溶液在反应 3 h 后吸光度(277 nm)增加了 2.4 倍^[23]。甲基乙二醛与硫酸铵、甲胺和甘氨酸反应产物的 UV-vis 吸收波段相似,与硫酸铵反应产物在 200~280 nm 处有弱吸收,在 330 nm 处有较强的吸收,与甲胺和甘氨酸反应产物在 382 nm 处出现新的吸收峰并拖尾至可见光范围^[60]。200~280 nm 的吸收峰可能来自 4-甲基咪唑等甲基咪唑产物的贡献^[62]。不同的是,乙二醛与硫酸铵、甲胺和甘氨酸反应产物的 UV-vis 吸收波段不同。乙二醛和硫酸铵反应产物的 UV-vis 吸收波段位于 209~230 nm 和 280~330 nm^[60]。之前研究中识别出来的乙二醛和硫酸铵反应产物 1H-咪唑、咪唑-2-甲醛和 2,2'-双咪唑的 UV-vis 吸收峰分别是 209 nm、273 nm 和 280 nm^[8,56]。乙二醛和甲胺反应产物的 UV-vis 吸收波段位于 280~330 nm,并延伸至可见光范围。乙二醛和甘氨酸反应产物与乙二醛和铵盐或有机胺反应产物的吸光性差异较大,其 UV-vis 吸收波段位于 230 nm 和 320 nm 处^[60]。

2 反应速率及形成吸光组分的影响因素

2.1 反应物种类

反应物种类影响着羰基化合物-胺/氨/氨基酸反应的反应速率和反应产物。羰基化合物与甘氨酸反应生成棕色碳能力的顺序为:乙醇醛>甲基乙二醛>乙二醛>羟基丙酮≈乙醛;而与硫酸铵反应生成棕色碳能力的顺序为:甲基乙二醛>乙二醛>乙醇醛≈羟基丙酮≈乙醛^[60]。有机胺和羰基化合物反应生成棕色

色碳的能力大小为: 甘氨酸>甲胺>硫酸铵^[2]; 甲胺>二甲胺>三甲胺^[25]; 甘氨酸≈丙氨酸>半胱氨酸>精氨酸^[66]。值得注意的现象是, 硫酸铵和甘氨酸的混合溶液比硫酸铵或甘氨酸单独与醛反应生成的吸光性物质多^[60,64], 这可能表明无机铵和有机胺不仅有竞争作用, 还有协同作用。

2.2 溶液初始 pH 值

溶液初始 pH 值影响着羰基化合物和还原性氮的反应机制和反应产物的吸光性。有研究表明, 乙二醛和硫酸铵或有机胺反应生成 C—N 键化合物的反应机制与 pH 值直接相关。在 $\text{pH} \leq 4$ 时, 以咪唑类和甲酸产物的通路为主, $\text{pH} > 4$ 时, 含氮低聚物的通路更为重要^[59]。在恒定的硫酸铵浓度下, 乙醇醛和硫酸铵之间的反应速率常数(根据 260 nm 和 300 nm 处吸光值增加速率计算得到)随着溶液起始 pH 值(4~7)的增大而增大^[2]。此外, 在 $\text{pH} = 4\sim 10$ 时, 溶液的起始 pH 值对反应产物的质量吸收系数(300~700 nm)影响较小, 主要分布在 $400\sim 500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 之间; 在 $\text{pH} < 4$ 时影响较大, 质量吸收系数从约 $20 \text{ cm}^2/\text{g}$ 增加至 $500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ^[57]。

2.3 相对湿度

湿度或者颗粒含水量对醛和无机铵或有机胺反应的反应速率和反应机制均有重要影响。气相乙二醛在铵(例如: 硫酸铵、硫酸氢铵和硝酸铵)或甲胺盐颗粒上的摄取速率随相对湿度(RH 为 30%~80%)的下降而增加, 而在不含无机铵的颗粒上(例如: 硫酸钠、硫酸镁和硝酸钠)受相对湿度的影响较小^[61]。随着相对湿度的降低, 在硝酸铵和硫酸铵颗粒上 2,2'-双咪唑的形成速率显著增加^[61]。当相对湿度从 80% 下降到 30% 时, 乙二醛和硫酸甲胺的一级反应速率从 $8.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 升至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 硝酸甲胺的一级反应速率从 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 升至 $7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。含铵颗粒对气相乙二醛的摄取研究中, 低相对湿度下咪唑的形成速率提高归因于“盐溶(salting-in)”效应和脱水反应。含甲胺颗粒对乙二醛的吸收研究表明, “盐溶”效应可以充分解释在低湿度条件下棕色碳生成速率的提高, 可能是由于甲胺盐比无机铵盐具有更高的吸湿性或水盐摩尔比^[61,67]。随着相对湿度的增加, 反应产物中的光散射化合物、乙二醛低聚物和含 C—N 键吸光性物质均减少, 但乙二醛低聚物下降更快, 因此, 反应后的气溶胶中吸光性物质的

比例随着相对湿度的增加而增加, 这表明在较长的反应时间后, 吸光性成分可能变得更为重要^[64]。在 $\text{RH} < 30\%$ 时, 甘氨酸或硫酸铵、乙二醛反应产物的消光系数和气溶胶粒径均未发生变化, 该湿度条件下乙二醛、甘氨酸或硫酸铵可能没有反应; 当 $30\% < \text{RH} < 50\%$ 时, 消光系数和气溶胶粒径随着相对湿度的增加而增加; 当 $50\% < \text{RH} < 90\%$ 时, 消光系数和气溶胶粒径随着相对湿度的增加而下降。但总的来说, 甘氨酸或硫酸铵、乙二醛在发生反应的相对湿度(30%~90%)条件下, 反应后产物的消光性相对于最初的反应体系增加^[64]。

在实际环境中, 相对湿度的增加往往伴随着气溶胶含水量的增加, 进一步影响气溶胶的 pH 值^[68-69]。气溶胶水不仅为气溶胶非均相化学反应提供介质, 对羰基化合物和还原性氮反应的影响还可能包括如下 3 个方面: (1) 促进羰基化合物、有机胺等反应物的直接溶解^[30,31,49], 增加反应物浓度; (2) 使气溶胶相态由结晶态转变为非结晶态或液态^[70], 增加气溶胶中离子强度^[71], 通过“盐溶”或“盐析(salting-out)”效应影响乙二醛和甲基乙二醛的吸收^[72]; (3) 增加颗粒物的 pH 值^[68-69], 抑制吸光性物质(咪唑类等)的形成。

2.4 其他影响因素

除了以上影响因素外, 反应环境中的有机物(甲醛、乙醛、蔗糖和葡萄糖等)、无机物(硫酸根等)、反应温度、光照条件等也会对羰基化合物和还原性氮反应体系有不同的作用。甲醛和乙醛可以提高甲基乙二醛、乙二醛与硫酸铵或有机胺的反应速率, 增加咪唑产物的产量^[63]。硫酸根离子与乙二醛在水溶液中相互作用, 可将乙二醛的水化平衡从未水化的羰基形式转变为水化形式。这种离子效应有助于提高含硫酸盐溶液中乙二醛的有效亨利定律系数, 加速乙二醛的非均相摄取^[56]。蔗糖、葡萄糖等有机物质抑制了吸光性物质的生成^[59]。甲基乙二醛和硫酸铵反应生成的棕色碳在 270~390 nm 的紫外灯照射下会被降解, 因此通过该机制生成的棕色碳在真实大气中可能主要分布在夜间^[15]。根据阿伦尼乌斯公式(arrhenius equation), 活化能越大的反应其反应速率受到温度变化的影响也越大, 醛和氨基酸反应的活化能是 $(50 \pm 11) \text{ kJ/mol}$, 醛和硫酸铵的活化能是 $(18 \pm 8) \text{ kJ/mol}$, 因此, 醛-有机胺反应比醛-硫酸铵反应更容易受到温度变化的影响^[59]。

3 不足与展望

国内外研究学者对羰基化合物和还原性氮反应的研究已经取得了一些研究成果,但仍然有很多科学问题需要探究。大多数研究通过实验室实验模拟了羰基化合物和硫酸铵、甲胺的反应,而对环境中含量较高的二甲胺、三甲胺和乙二醛、甲基乙二醛反应的反应速率及反应产物的研究较少。无机铵盐的研究主要集中在硫酸铵盐,只有少量文献研究了硝酸铵的作用。 SO_2 在环境中的浓度日益降低,在某些地区,环境中硝酸铵的含量已经与硫酸铵相当甚至超过硫酸铵,因此,硝酸铵和醛类的反应速率等也需要进一步补充。除乙二醛和甲基乙二醛外,乙醇醛、甲醛、乙醛和丙烯醛等羰基化合物也可以和还原性氮反应形成咪唑类、吡啶类和高相对分子质量低聚物等吸光性含氮化合物^[2,73],目前的认识可能低估了羰基化合物和还原性氮的反应对棕色碳的贡献。另一方面,受到实验仪器检测限的影响,目前实验室使用的体相模拟实验通常是 mol/L 浓度级或 mmol/L 浓度级,比实际环境中醛和无机铵或有机胺的浓度要高得多,这可能导致高估了此类反应的重要性。羰基化合物和还原性氮反应产物的吸光性普遍位于 209~230 nm 和 280~330 nm 吸收带。已经被鉴别出来的 1H-咪唑,咪唑-2-甲醛等咪唑类物质可能对羰基化合物和还原性氮混合溶液的吸光性有重要贡献,但还有大量只知道分子式的含氮反应产物也需要得到进一步识别和鉴定。此外,实验室实验中对羰基化合物与还原性氮反应产物还局限于定性认识,定量研究较少。

至今为止,环境气溶胶中对羰基化合物和还原性氮的反应仍然缺乏直接观测研究,也难以被纳入模型中。考虑这一机制并简化处理后,Zhu *et al.*^[74]利用区域多尺度空气质量模型(community multiscale air quality, CMAQ)模拟了实际大气中氨气与含羰基二次有机气溶胶的作用,发现氨气在二次有机气溶胶上吸收转化为含氮有机化合物的反应过程中显著地影响了 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、气态 HNO_3 和生物二次有机气溶胶的浓度。模拟结果表明,由于 NH_3 被转化为含氮有机物, NH_3 的浓度下降, NH_3 中和的 HNO_3 减少,导致 HNO_3 浓度总体上升,间接影响着颗粒物酸度和生物二次有机气溶胶的浓度。Wang *et al.*^[75]在上海市环境气溶胶中观测到高相对分子质

量含氮有机盐,并推测这些有机盐来自胺或氨、甲醛和羰基与邻近的酸性质子之间的曼尼希反应(mannich reaction)。基于单颗粒对于这类化合物的混合状态研究推断羰基化合物(如乙二醛、甲基乙二醛等)和铵根的反应可能对环境气溶胶中含氮化合物具有重要的贡献^[76]。类似地,Wang *et al.*^[77]针对青藏高原地区棕色碳的研究表明,二次棕色碳的吸光性占有棕色碳吸光性的 68%~91%。Teich *et al.*^[78]在欧洲和中国的环境气溶胶中检测到 5 种咪唑(1-丁基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、咪唑-2-甲醛和 4(5)-甲基咪唑),浓度范围是 0.2~14 ng/m³;并推测咪唑的含量可能受到生物质燃烧或污染气团的影响。通过对比醛和无机铵或有机胺反应产物与环境气溶胶水溶液萃取物、类腐殖酸类物质的光谱(荧光、X 射线吸收、UV-vis 光谱、红外光谱、¹H 和 ¹³C 核磁共振光谱、复折射率)、质谱(气溶胶和电喷雾电离质谱),以及其他物理化学性质(表面活性和吸湿性),也推论了羰基化合物与还原性氮之间的曼尼希反应对环境气溶胶中棕色碳潜在的贡献^[79]。综上所述,羰基化合物和还原性氮可能对棕色碳有显著的贡献,生物质燃烧排放影响区域可能是此类反应的重要场所。

与体相实验相比,微液滴(粒径小于 20 μm,如电喷雾电离产生的液滴等)反应体系^[80-81]、液滴挥发实验^[51,57]能加速一些化学反应的进行。原因可能是微液滴物理化学性质发生显著的变化,如表面有更多的反应结合位点或微液滴蒸发过程中使得反应物浓度增加等^[82]。这可能是引起羰基化合物和还原性氮反应实验室体相实验结果与外场观测(湿气溶胶、云雾液滴等)结果不一致的主要原因。综上所述,一方面,需要使实验室模拟条件更接近真实环境,并对反应产物进行高分辨的检测。另一方面,在外场观测中需要增强对反应物、反应产物及反应条件更全面的认识。认识环境中羰基化合物和还原性氮反应的反应速率及影响因素,对进一步准确评估羰基化合物和还原性氮的反应产物对二次有机气溶胶和棕色碳贡献具有重要的作用。

感谢黎永杰教授和另一位评审专家的建设性意见和建议。

参考文献(References):

- [1] Lohmann U, Feichter J. Global indirect aerosol effects: A review[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5(3): 715-737.

- [2] Yi Y Y, Cao Z Y, Zhou X H, Xue L K, Wang W X. Formation of aqueous-phase secondary organic aerosols from glycolaldehyde and ammonium sulfate/amines: A kinetic and mechanistic study[J]. *Atmos Environ*, 2018, 181: 117–125.
- [3] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, Rudich Y, Simpson D, Claeys M, Dommen J, Donahue N M, George C, Goldstein A H, Hamilton J F, Herrmann H, Hoffmann T, Iinuma Y, Jang M, Jenkin M E, Jimenez J L, Kiendler-Scharr A, Maenhaut W, McFiggans G, Mentel T F, Monod A, Prévôt A S H, Seinfeld J H, Surratt J D, Szmigielski R, Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(14): 5155–5236.
- [4] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, Barnes I, Dentener F J, Facchini M C, Van Dingenen R, Ervens B, Nenes A, Nielsen C J, Swietlicki E, Putaud J P, Balkanski Y, Fuzzi S, Horth J, Moortgat G K, Winterhalter R, Myhre C E L, Tsigaridis K, Vignati E, Stephanou E G, Wilson J. Organic aerosol and global climate modelling: A review[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5(4): 1053–1123.
- [5] Pankow J F. An absorption model of GAS/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 1994, 28(2): 185–188.
- [6] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, Collins D, Flagan R C, Seinfeld J H. Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2580–2585.
- [7] Carlton A G, Turpin B J, Altieri K E, Seitzinger S, Reff A, Lim H J, Ervens B. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(35): 7588–7602.
- [8] Kampf C J, Jakob R, Hoffmann T. Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system: Implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols[J]. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12(14): 6323–6333.
- [9] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols[J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6(10): 3131–3148.
- [10] Moise T, Flores J M, Rudich Y. Optical properties of secondary organic aerosols and their changes by chemical processes[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(10): 4400–4439.
- [11] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: A significant atmospheric absorber of solar radiation?[J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(17): 8607–8621.
- [12] Lin G, Penner J E, Flanner M G, Sillman S, Xu L, Zhou C. In radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2014, 119(12): 7453–7476.
- [13] Zhao R, Lee A K Y, Huang L, Li X, Yang F, Abbatt J P D. Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(11): 6087–6100.
- [14] Dou J, Lin P, Kuang B Y, Yu J Z. Reactive oxygen species production mediated by humic-like substances in atmospheric aerosols: Enhancement effects by pyridine, imidazole, and their derivatives[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(11): 6457–6465.
- [15] Schwier A N, Sareen N, Mitroo D, Shapiro E L, McNeill V F. Glyoxal-methylglyoxal cross-reactions in secondary organic aerosol formation[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(16): 6174–6182.
- [16] Galloway M M, Powelson M H, Sedehi N, Wood S E, Millage K D, Kononenko J A, Rynaski A D, De Haan D O. Secondary organic aerosol formation during evaporation of droplets containing atmospheric aldehydes, amines, and ammonium sulfate[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(24): 14417–14425.
- [17] Liu Y, Liggio J, Staebler R, Li S M. Reactive uptake of ammonia to secondary organic aerosols: Kinetics of organonitrogen formation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(23): 13569–13584.
- [18] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(10): 4335–4382.
- [19] Liu J, Scheuer E, Dibb J, Diskin G S, Ziemba L D, Thornhill K L, Anderson B E, Wisthaler A, Mikoviny T, Devi J J, Bergin M, Perring A E, Markovic M Z, Schwarz J P, Campuzano-Jost P, Day D A, Jimenez J L, Weber R J. Brown carbon aerosol in the North American continental troposphere: Sources, abundance, and radiative forcing[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(14): 7841–7858.
- [20] 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]. *Atmos Environ*, 2012, 63: 22–31.
- [21] Limbeck A, Kulmala M, Puxbaum H. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles[J]. *Geophys Res Lett*, 2003, 30(19): 1996.
- [22] Lin Y H, Budisulistiorini S H, Chu K, Siejack R A, Surratt J D. Light-absorbing oligomer formation in secondary organic aerosol from reactive uptake of isoprene epoxydiols[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 12012–12021.
- [23] Shapiro E L, Szprengiel J, Sareen N, Jen C N, Giordano M R, McNeill V F. Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(7): 2289–2300.
- [24] Pósfai M, Gelencsér A, Simonics R, Arató K, Li J, Hobbs P V, Buseck P R. Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2004, 109(D6): D06213.
- [25] Marrero-Ortiz W, Hu M, Du Z F, Ji Y M, Wang Y J, Guo S, Lin Y, Gomez-Hernandez M, Peng J F, Li Y X, Secrest J, Zamora M L, Wang Y, An T C, Zhang R Y. Formation and optical properties of brown carbon from small alpha-dicarbonyls and amines[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(1): 117–126.

- [26] De Haan D O, Tolbert M A, Jimenez J L. Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine[J]. *Geophys Res Lett*, 2009, 36(11): L11819.
- [27] Grosjean D, Williams E L, Seinfeld J H. Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: Gas-phase carbonyl products[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(8): 1526–1533.
- [28] Grosjean E, Grosjean D. The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone[J]. *J Atmos Chem*, 1999, 32(2): 205–232.
- [29] Noda J, Hallquist M, Langer S, Ljungström E. Products from the gas-phase reaction of some unsaturated alcohols with nitrate radicals[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(11): 2555–2564.
- [30] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, Burrows J P, Henze D K. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2008, 113(D15): D15303.
- [31] Stavrou T, Müller J F, De Smedt I, Van Roozendaal M, Kanakidou M, Vrekoussis M, Wittrock F, Richter A, Burrows J P. The continental source of glyoxal estimated by the synergistic use of spaceborne measurements and inverse modelling[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(21): 8431–8446.
- [32] Nozière B, Dziedzic P, Córdova A. Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH_4^+)[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(1): 231–237.
- [33] Hastings W P, Koehler C A, Bailey E L, De Haan D O. Secondary organic aerosol formation by glyoxal hydration and oligomer formation: Humidity effects and equilibrium shifts during analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8728–8735.
- [34] Lim Y B, Tan Y, Perri M J, Seitzinger S P, Turpin B J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(21): 10521–10539.
- [35] Loeffler K W, Koehler C A, Paul N M, De Haan D O. Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methylglyoxal solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(20): 6318–6323.
- [36] Carlton A G, Turpin B J, Lim H J, Altieri K E, Seitzinger S, Lim H J. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds[J]. *Geophys Res Lett*, 2006, 33(6): 272–288.
- [37] De Haan D O, Tapavicza E, Riva M, Cui T, Surratt J D, Smith A C, Jordan M C, Nilakantan S, Almodovar M, Stewart T N. Nitrogen-containing, light-absorbing oligomers produced in aerosol particles exposed to methylglyoxal, photolysis, and cloud cycling[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(7): 4061–4071.
- [38] Ervens B, Volkamer R. Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: Towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(17): 8219–8244.
- [39] De Haan D O, Jimenez N G, de Loera A, Cazaunau M, Gratien A, Pangu E, Doussin J F. Methylglyoxal uptake coefficients on aqueous aerosol surfaces[J]. *J Phys Chem A*, 2018, 122(21): 4854–4860.
- [40] ApSimon H M, Kruse M, Bell J N B. Ammonia emissions and their role in acid deposition[J]. *Atmos Environ*, 1967, 21(9): 1939–1946.
- [41] Asman W A H, Janssen A J. A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe[J]. *Atmos Environ*, 1987, 21(10): 2099–2119.
- [42] Kleeman M J, Cass G R. Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution[J]. *Atmos Environ*, 1999, 32(16): 2803–2816.
- [43] Battye W H, Aneja V P, Roelle P. Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories[J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(27): 3773–3883.
- [44] Edgerton E S, Saylor R D, Hartsell B E, Jansen J J, Hansen D A. Ammonia and ammonium measurements from the southeastern United States[J]. *Atmos Environ*, 2003, 41(16): 3339–3351.
- [45] Du H H, Kong L D, Cheng T T, Chen J M, Du J F, Li L, Xia X G, Leng C P, Huang G H. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(29): 5131–5137.
- [46] Hu M, Wu Z J, Slanina Z, Lin P, Liu S, Zeng L M. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmos Environ*, 2008, 42(25): 6310–6320.
- [47] Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines – Part I. A review[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(3): 524–546.
- [48] Silva P J, Erupe M E, Price D, Elias J, Malloy Q G J, Li Q, Warren B, Cocker D R. Trimethylamine as precursor to secondary organic aerosol formation via nitrate radical reaction in the atmosphere[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(13): 4689–4696.
- [49] Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(3): 561–577.
- [50] De Haan D O, Corrigan A L, Smith K W, Stroik D R, Turley J J, Lee F E, Tolbert M A, Jimenez J L, Cordova K E, Ferrell G R. Secondary organic aerosol-forming reactions of glyoxal with amino acids[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(8): 2818–2824.
- [51] De Haan D O, Corrigan A L, Tolbert M A, Jimenez J L, Wood S E, Turley J J. Secondary organic aerosol formation by self-reactions of methylglyoxal and glyoxal in evaporating droplets[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(21): 8184–8190.
- [52] Galloway M M, Chhabra P S, Chan A W H, Surratt J D, Flagan R C, Seinfeld J H, Keutsch F N. Glyoxal uptake on

- ammonium sulphate seed aerosol: Reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions[J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(10): 3331–3345.
- [53] Hamilton J F, Baeza-Romero M T, Finessi E, Rickard A R, Healy R M, Peppe S, Adams T J, Daniels M J S, Ball S M, Goodall I C A, Monks P S, Borrás E, Muñoz A. Online and offline mass spectrometric study of the impact of oxidation and ageing on glyoxal chemistry and uptake onto ammonium sulfate aerosols[J]. *Faraday Discuss*, 2013, 165: 447–472.
- [54] Lin P, Laskin J, Nizkorodov S A, Laskin A. Revealing brown carbon chromophores produced in reactions of methylglyoxal with ammonium sulfate[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(24): 14257–14266.
- [55] Nozière B, Dziedzic P, Córdoba A. Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH_4^+)[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(1): 231–237.
- [56] Yu G, Bayer A R, Galloway M M, Korshavn K J, Fry C G, Keutsch F N. Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: Products, kinetics and hydration effects[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(15): 6336–6342.
- [57] Nguyen T B, Lee P B, Updyke K M, Bones D L, Laskin J, Laskin A, Nizkorodov S A. Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2012, 117(D1): D01207.
- [58] Lee A K Y, Zhao R, Li R, Liggio J, Li S M, Abbatt J P D. Formation of light absorbing organo-nitrogen species from evaporation of droplets containing glyoxal and ammonium sulfate[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(22): 12819–12826.
- [59] Sedehi N, Takano H, Blasic V A, Sullivan K A, De Haan D O. Temperature- and pH-dependent aqueous-phase kinetics of the reactions of glyoxal and methylglyoxal with atmospheric amines and ammonium sulfate[J]. *Atmos Environ*, 2013, 77: 656–663.
- [60] Powelson M H, Espelien B M, Hawkins L N, Galloway M M, De Haan D O. Brown carbon formation by aqueous-phase carbonyl compound reactions with amines and ammonium sulfate[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(2): 985–993.
- [61] Gen M, Huang D D, Chan C K. Reactive uptake of glyoxal by ammonium-containing salt particles as a function of relative humidity[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(12): 6903–6911.
- [62] De Haan D O, Hawkins L N, Kononenko J A, Turley J J, Corrigan A L, Tolbert M A, Jimenez J L. Formation of nitrogen-containing oligomers by methylglyoxal and amines in simulated evaporating cloud droplets[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(3): 984–991.
- [63] Rodriguez A A, de Loera A, Powelson M H, Galloway M M, De Haan D O. Formaldehyde and acetaldehyde increase aqueous-phase production of imidazoles in methylglyoxal/amine mixtures: Quantifying a secondary organic aerosol formation mechanism[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4(6): 234–239.
- [64] Trainic M, Riziq A A, Lavi A, Rudich Y. Role of interfacial water in the heterogeneous uptake of glyoxal by mixed glycine and ammonium sulfate aerosols[J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116(24): 5948–5957.
- [65] Nozière B, Córdoba A. A kinetic and mechanistic study of the amino acid catalyzed aldol condensation of acetaldehyde in aqueous and salt solutions[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(13): 2827–2837.
- [66] Bones D L, Henricksen D K, Mang S A, Gonsior M, Bateman A P, Nguyen T B, Cooper W J, Nizkorodov S A. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene- O_3 secondary organic aerosol due to NH_4^+ -mediated chemical aging over long time scales[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2010, 115: D05203.
- [67] Mabato B R G, Gen M, Chu Y X, Chan C K. Reactive uptake of glyoxal by methylammonium-containing salts as a function of relative humidity[J]. *ACS Earth Space Chem*, 2018, 3(2): 150–157.
- [68] Bougiatioti A, Nikolaou P, Stavroulas I, Kouvarakis G, Weber R, Nenes A, Kanakidou M, Mihalopoulos N. Particle water and pH in the eastern Mediterranean: Source variability and implications for nutrient availability[J]. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 4579–4591.
- [69] Khlystov A, Stanier C O, Takahama S, Pandis S N. Water content of ambient aerosol during the Pittsburgh air quality study[J]. *J Geophys Res*, 2005, 110: D07S10.
- [70] Shiraiwa M, Ammann M, Koop T, Poschl U. Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles[J]. *Proc Nat Acad Sci United States Am*, 2011, 108: 11003–11008.
- [71] Mekić M, Brigante M, Vione D, Gligorovski S. Exploring the ionic strength effects on the photochemical degradation of pyruvic acid in atmospheric deliquescent aerosol particles[J]. *Atmos Environ*, 2018, 185: 237–242.
- [72] Waxman E M, Elm J, Kurtén T, Mikkelsen KV, Ziemann P J, Volkamer R. Glyoxal and methylglyoxal setschenow salting constants in sulfate, nitrate, and chloride solutions: Measurements and gibbs energies[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(19): 11500–11508.
- [73] Li Z J, Nizkorodov S A, Chen H, Lu X H, Yang X, Chen J M. Nitrogen-containing secondary organic aerosols formation by acrolein reaction with ammonia/ammonium[J]. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 1343–1356.
- [74] Zhu S P, Horne J R, Montoya-Aguilera J, Hinks M L, Nizkorodov S A, Dabdub D. Modeling reactive ammonia uptake by secondary organic aerosol in CMAQ: Application to the continental US[J]. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 3641–3657.
- [75] Wang X F, Gao S, Yang X, Chen H, Chen J M, Zhuang G S, Surratt J D, Chan M N, Seinfeld J H. Evidence for high molecular weight nitrogen-containing organic salts in urban aerosols[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(12): 4441–4446.
- [76] Zhang G H, Lian X F, Fu Y Z, Lin Q H, Li L, Song W, Wang Z

- Y, Tang M J, Chen D H, Bi X H, Wang X M, Sheng G Y. High secondary formation of nitrogen-containing organics (NOCs) and its possible link to oxidized organics and ammonium[J]. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 1469–1481.
- [77] Wang Q Y, Han Y M, Ye J J, Liu S X, Pongpiachan S, Zhang N N, Han Y M, Tian J, Wu C, Long X, Zhang Q, Zhang W Y, Zhao Z Z, Cao J J. High contribution of secondary brown carbon to aerosol light absorption in the southeastern margin of Tibetan Plateau[J]. *Geophys Res Lett*, 2019, 46(9): 4962–4970. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/2019GL082731>
- [78] Teich M, van Pinxteren D, Kecorius S, Wang Z B, Herrmann H. First quantification of imidazoles in ambient aerosol particles: Potential photosensitizers, brown carbon constituents, and hazardous components[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(3): 1166–1173.
- [79] Hawkins L N, Lemire A N, Galloway M M, Corrigan A L, Turley J J, Espelien B M, De Haan D O. Maillard chemistry in clouds and aqueous aerosol as a source of atmospheric humic-like substances[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(14): 7443–7452.
- [80] Lee J K, Banerjee S, Nam H G, Zare R N. Acceleration of reaction in charged microdroplets[J]. *Quart Rev Biophys*, 2015, 48: 437–444.
- [81] Lee J K, Samanta D, Nam H G, Zare R N. Micrometer-sized water droplets induce spontaneous reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10585–10589.
- [82] Yan X, Bain R M, Cooks R G. Organic reactions in microdroplets: Reaction acceleration revealed by mass spectrometry[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55: 12960–12972.