

唐静玥, 曾立民, 董华斌. 2010. 一种在线测量颗粒物中 WSOC 的新方法及其应用[J]. 环境科学学报, 30(5): 908– 914
Tang J Y, Zeng L M, Dong H B. 2010. A new method for on-line measurements of water-soluble organic compounds[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(5): 908– 914

一种在线测量颗粒物中 WSOC 的新方法及其应用

唐静玥¹, 曾立民^{1,*}, 董华斌²

1 北京大学环境科学与工程学院环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871
2 中国科学院大气物理研究所, 北京 100191

收稿日期: 2009-09-10 修回日期: 2010-02-08 录用日期: 2010-03-04

摘要: 将气体-气溶胶收集仪 (GAC) 与一台湿法测量总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC) 值的 TOC 分析仪连接, 开发了一套在线测量细粒子中水溶性有机碳 (Water Soluble Organic Carbon, WSOC) 的方法, 解决了方法建立初期背景值较高的问题, 确立了方法运行的条件, 分析了造成方法测量不确定性的原因, 并将其用于珠江三角洲地区 20 d 的连续观测 (3C-STAR). GAG-TOC 在线测量 WSOC 的方法检测限为 $0.07\mu\text{g m}^{-3}$, 它能提供离线采样方法不能达到的高时间分辨率; 将该方法所测 WSOC 浓度与热解法元素碳/有机碳 (Elemental Carbon/Organic Carbon, EC/OC) 分析仪所测得 OC 浓度进行了比对, 结果显示出较好的相关性, 证明了其采样的准确性和可靠性. 整个观测期间 WSOC 平均值为 $(2.81 \pm 2.31)\mu\text{g m}^{-3}$, 占 OC 的比例的平均值为 $23\% \pm 13\%$, 最高小时均值为 77% ; WSOC 和 OC 显示了较为一致的日变化规律. 观测结果表明, GAG-TOC 在线测定 WSOC 的方法可连续实时的得到大气颗粒物中 WSOC 浓度.
关键词: WSOC; 颗粒物; 在线; GAC

文章编号: 0253-2468 (2010) 05-908-07 中图分类号: X513 文献标识码: A

A new method for on-line measurements of water-soluble organic compounds

TANG Jingyue¹, ZENG Lin^{1,*}, DONG Huabin²

1 State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871
2 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191

Received 10 September 2009 received in revised form 8 February 2010 accepted 4 March 2010

Abstract A new method for on-line measurements of water-soluble organic compounds (WSOC) was developed by coupling a gas-aerosol collector (GAC) with a total organic carbon (TOC) analyzer. A few modifications were made to solve the problem of high blank TOC of the system. The detection limit of the method is $0.07\mu\text{g m}^{-3}$. The method was applied for continuous measurement of WSOC at a supersite in the Kaiping rural area for 20 days and the causes for the uncertainties of the method were analyzed. Comparison of the results of WSOC concentration measured by the new method and OC concentration measured by a Sunset EC/OC analyzer showed good correlation, which suggests the accuracy of the method. The average concentration of WSOC was $(2.81 \pm 2.31)\mu\text{g m}^{-3}$ and accounted for $23\% \pm 13\%$ of OC concentration in $\text{PM}_{2.5}$ during the campaign. The diurnal variations of WSOC and OC showed similar patterns. The results of the field campaign proved the method is useful as a real-time measurement for WSOC.

Keywords WSOC; aerosol; on-line measurement; GAC

1 引言 (Introduction)

WSOC (Water-Soluble Organic Compounds) 的通常含义是指能够用水作为溶剂提取下来的有机化合物, 是一个方法学的定义. 一般认为它的成分以极性有机化合物为主, 因此, 可作为极性化合物和总有机物相对比较的指示物 (许士玉等, 2000;

Chow *et al.*, 2008). WSOC 往往具有较强的吸湿性, 能作为云凝结核 (CCN), 改变云的内在性质, 从而直接或间接的影响全球气候变化, 因此受到越来越广泛的关注 (Charlson *et al.*, 1987; Yu, 1996; Chang *et al.*, 2007).

WSOC 并不是某一种或者一类化合物, 而是由一系列官能团不同的复杂化合物组成, Saxena 等在

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2006AA06A301, 2006AA06A308, 2006AA06A307)
Supported by the High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06A301, 2006AA06A308, 2006AA06A307)
作者简介: 唐静玥 (1985—), 女, E-mail: putaotang@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: lnzeng@pku.edu.cn
Biography: TANG Jingyue (1985—), female, E-mail: putaotang@gmail.com; * Corresponding author E-mail: lnzeng@pku.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1996年根据有机化合物的溶解度和物理化学性质等对 W SOC 的组分进行了推测,认为水溶性有机物主要是由多醇、氨基酸和一系列多官能团的含氧化合物组成 (Saxena *et al.*, 1996). 目前,已被解析出来的 W SOC 组分大致可分为 5 个类别,分别是中性的多羟基化合物和聚醚 (neutral polyols and polyethers)、单羧酸与二羧酸 (mono- and dicarboxylic acids)、氨基酸 (amino acids)、多羧酸 (polycarboxylic acids) 和腐殖质 HULIS (Humic-Like Substances) (Chow *et al.*, 2008).

由于组分的复杂性, W SOC 的测量往往只能着眼于一种或一类物质. 它的离线测量方法通常是将其采集到膜上,提取下来后用不同的检测手段表征混合物的具体组分信息. W SOC 的总浓度测量采用以下方法:将总有机碳氧化为二氧化碳后用红外检测器 (IR) 或火焰离子化检测器 (FID) 检测或高温分解后用 GC/MS 检测 (Chow *et al.*, 2008). 相比离线测量方法, W SOC 浓度的在线测量可为有机气溶胶在大气中的来源及化学过程提供独一无二的信息 (Sullivan *et al.*, 2004). 目前, W SOC 在线测量装置有一种是基于 PILS (Particle-Into-Liquid-System) 系统的在线测定方法,颗粒物在 PILS 系统中被捕集下来,并输送到 TOC 分析仪进行总碳分析,这种方法已用于外场观测和航测 (Sullivan *et al.*, 2004; Sullivan *et al.*, 2006) (Sullivan *et al.*, 2004; Sullivan *et al.*, 2006). 这种方法的不确定性主要来源于:①气态有机物在颗粒物上聚集并被检测,引起正误差;②颗粒物中半挥发性有机组分的分解引起负误差. 另一种 W SOC 的在线测量方法是由 Anderson 等 (Anderson *et al.*, 2008) 开发的,可同时测量气态和气溶胶态中有机物 (W SOC_g 代表气态水溶性有机物, W SOC_p 代表气溶胶态水溶性有机物);在这种方法中,空气样品被通入一个“雾箱”,溶于超纯水中,并定期用注射泵抽出,进入 TOC 分析仪分析总有机碳的浓度. 其对 W SOC_g 收集效率理论上可通过不同标样的测定来计算,但大气中的有机物组成复杂,不可能一一测试吸收率,故此方法的不确定性是未知的.

国内至今没有在线测定 W SOC 的方法,对颗粒物中的水溶性组分常采用膜采样方法,无法得到颗粒物化学组分浓度快速变化的信息. 在原有的气体-气溶胶收集仪 (GAC) 的基础上,本研究开发出一种在线测量气溶胶中 W SOC 的方法,并用于珠江三角

洲地区连续 20d 的外场观测.

2 实验 (Experimental)

2.1 方法

2.1.1 气体-气溶胶收集仪 (GAC) 气体-气溶胶收集仪 (GAC) 是一种用于连续收集气体和气溶胶中的痕量污染物的方法,它采用湿化学法,用一个旋转式湿式扩散管 (Wet Denuder) 将气体中的水溶性组分收集下来,气溶胶穿过后进入气溶胶收集系统被收集到水溶液中. 其中,气溶胶收集系统由蒸汽发生装置、蛇形冷却冷凝装置和撞击式采样装置组成,气溶胶样品进入系统后,与水蒸气结合吸湿长大,冷凝后通过撞击式采样器采集下来. GAC 收集到的样品可用不同的检测手段来定性和定量,用于水溶性组分的快速测定,已应用于多次观测,并和其它方法进行比较,得到了良好的比对结果. (罗志明, 2005; Su *et al.*, 2008a; Su *et al.*, 2008b; 顾建伟等, 2008; 唐静玥等, 2009). 本研究将 GAC 与一台总有机碳分析仪 (TOC-Vwp, 岛津公司) 连接在一起,用于测定颗粒物中的总有机碳浓度的实时变化情况.

GAC-TOC:

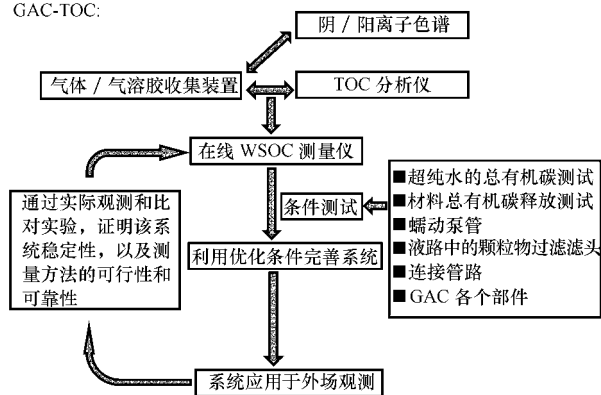


图 1 实验技术路线图

Fig 1 Flowchart of the experiment

2.1.2 TOC 分析仪 TOC 测量仪一般可分为两种原理,燃烧法与湿法氧化法. 相比燃烧法,湿法氧化通常用于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (水溶液中) 以下高灵敏度的检测. 岛津 TOC-Vwp 型 TOC 分析仪的测量原理是结合湿法氧化与紫外灯照射,将所有的有机碳氧化成二氧化碳后,把二氧化碳用氮气吹扫并通入 NDR 检测器检测. TOC 分析仪有两个反应室,分别为 IC 反应室和 TC 反应室:样品通过 25mL 注射泵进入 IC 反应器,与磷酸混合以后由氮气吹扫,测定二氧化

碳信号从而得到样品中 IC 的含量; 样品进入 TC 反应器, 在 80℃下与过硫酸钠溶液混合, 并在紫外灯照射下被氧化成二氧化碳, 二氧化碳经氮气吹扫后经过除湿器 (Dehumidifier)、脱卤器 (Halogen Scrubber)和膜 (Membrane Filter)后由 NDIR 检测最终信号, 得到样品中 TC 的含量. 最终 TOC 值可通过两种方法得到, 一是用测量得到的 TC 值减去 IC 值, 二是将 IC 反应室吹扫完毕的样品直接通入 TC 反应室测定 TOC 值. 第二种方法适用于更高灵敏度的测量, 被本研究选用. TOC 分析仪的标准溶液为邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 溶液.

2.1.3 GAC-TOC 在线测定 WSOC 方法 将 GAC 收集到的气溶胶样品定期通入 TOC 分析仪中, 得到 WSOC 的实时浓度变化信息. 但方法建立初期的研究表明, 整个体系的背景值远高于实际大气气溶胶中的总有机碳含量, 且背景值波动较大, 影响实际的测量; 因此, 本研究进行了一系列的测试, 包括所使用超纯水的总有机碳测试、蠕动泵管的总有机碳释放测试、连接管路的总有机碳释放测试和 GAC 各个部件的总有机碳释放测试, 发现超纯水、蠕动泵管和液路中的颗粒物过滤滤头是造成背景值高的主要原因; 此外, 某些材质的连接管路也会对测量造成影响. 最后确定 GAC-TOC 在线测定 WSOC 条件如下: 所有液路输送由 Santoprene 蠕动泵管完成; GAC 使用 Teflon 管作为连接管路, TOC 模块使用内径 1mm 的不锈钢管作为连接管路; 用于去除收集到的颗粒物样品中非水溶性成分的滤头

在使用前用 1L 超纯水缓慢冲洗. 因为测量方法存在无法忽略的仪器空白值, 需要定时进行空白测定, 空白测定的方法为: 在 GAC 进样口之前加入 Teflon 膜托, 内装 47mm Teflon 膜 (Whatman 公司) 1 张, 滤去大气中颗粒物, 测定系统的 TOC 值, 用作空白值; 每天测量得到的 TOC 值减去当日所测空白值为实际大气样品中的总有机碳. 用三倍噪声标准偏差的方法计算出 TOC-Vwp 型 TOC 分析仪的检测限为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (水溶液中), 在 GAC 流量为 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 定容体积为 18mL 的情况下, 计算 GAC-TOC 在线测定 WSOC 法检测限为 $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.1.4 GAC-TOC 在线测定 WSOC 方法的实际测量结果和不确定性 将 GAC-TOC 在线测量 WSOC 装置用于外场观测实验, 所测到液体中的 TOC 值与每天的空白值如图 2 所示, 可见在整个观测期间, 空白值较为稳定, 且系统所测 TOC 值在大部分时候都远高于背景值. 但是, 在实测 TOC 值相对较高时, 发现空白值也较高, 空白值的变化造成了测量的不确定性. 比较每日背景与各污染物浓度的时间序列, 它们变化的趋势较为一致, 对仪器背景值与实测 WSOC 值及 OC 值做了相关性研究 (WSOC 数据由每日扣除当天背景值计算得到, OC 数据由 Sunset 公司在线 EC/OC 分析仪得到, 具体仪器介绍见 2.2 节), 发现仪器的空白值与 WSOC、OC 浓度都有一定的相关性 ($r = 0.84$ $n = 22$ $p = 0.0003$; $r = 0.86$ $n = 22$ $p = 0.0001$), 说明仪器的空白可能和污染情况相关, 非 WSOC 组分进入检测装置, 造成

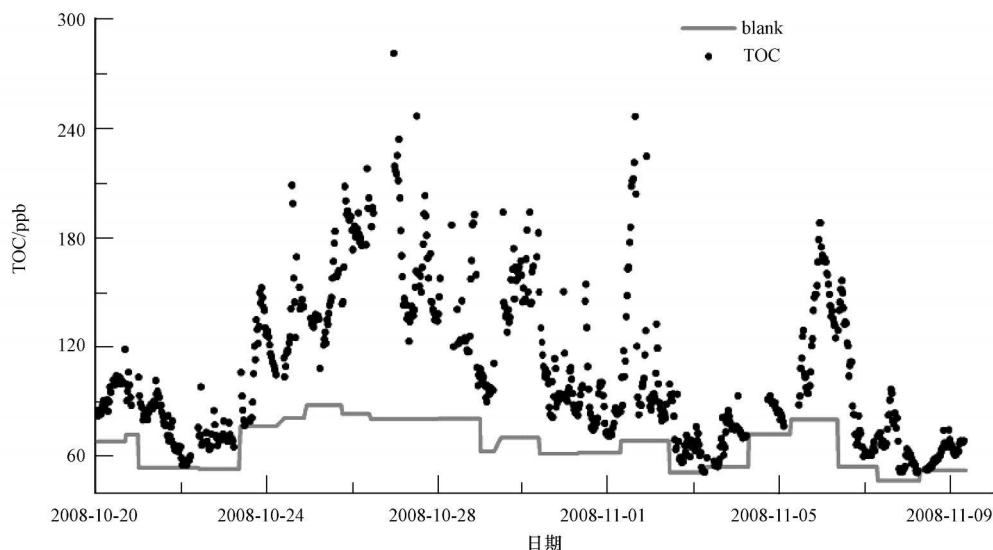


图 2 GAC-TOC 在线测定 WSOC 方法应用测定结果与背景

Fig. 2 Measured TOC and blank TOC

空白值的升高. 干扰是否存在与具体干扰组分还需要进一步实验证实. 在现有的在线 W SOC 测量方法中, PILS-TOC 装置采用碳扩散管去除有机气体, 其去除效率未被定量 (Sullivan *et al.*, 2004; Sullivan *et al.*, 2006). GAC-TOC 装置则采用内充 $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ 碳酸钠溶液的旋转式湿式扩散管去除有机气体, 它对气体中的痕量有机组分收集效率也是未知的.

因此, 造成 GAC-TOC 在线测量 W SOC 仪器不确定性的原因可能有: 未被湿式扩散管 (Wet Denuder) 吸收的气体中的有机组分, 整个液路输送造成的有机物释放和颗粒物中的半挥发性组分在进入气溶胶收集装置之前挥发. 前两者造成仪器的正空白, 而后者造成仪器的负空白. 气体中的有机组分与气溶胶中的半挥发性有机组分还未经过实验测试.

2.2 采样点和其余采样仪器

采样点位于江门开平市百合镇军事教育基地院内 ($22^{\circ}31'5''\text{N}$, $112^{\circ}53'9''\text{E}$), 进样口架设于一建筑物屋顶, 距屋顶地面 1.8m . 采样管是长约 3m 的聚四氟乙烯管, 外包黑色保温管以降低太阳辐射和温度对进样管内物种造成的影响. 采样头接 $\text{PM}_{2.5}$ 旋风分离器.

水溶性无机组分浓度由 GAC-IC 法得到, 时间分辨率为 30min . $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 浓度采用美国 Sunset 实验室的半连续 OC/EC 分析仪 (Sunset Laboratory Semi-Continuous OC/EC Carbon Aerosol Analyzer) 实现在线测量, 仪器时间分辨率为 1h .

3 结果 (Results)

3.1 在线 W SOC 与 OC 数据比对

选取 2008 年 10 月 20 到 11 月 9 日 GAC-TOC 所测 W SOC 与 Sunset OC/EC 仪所测 OC 的 372 个数据点, 比较两种不同测量方式所测值的变化趋势与浓度水平, 结果见图 3.

如图 3 所示, W SOC 和 OC 的变化趋势基本一致, 两者的相关系数 r 为 0.86 ($p < 0.0001$), 具有显著的相关性. Sunset EC/OC 分析仪测定 OC 的原理是热解光学法, 采用程序升温将 OC 在厌氧情况下分解为二氧化碳并用 NDIR 检测, 测得总有机碳. GAC-TOC 测量法则在湿化学环境中进行, 收集到气溶胶中的水溶性组分并用 TOC 分析仪分析, 因此, W SOC 的值应比总 OC 值低, 实际观测的结果也证

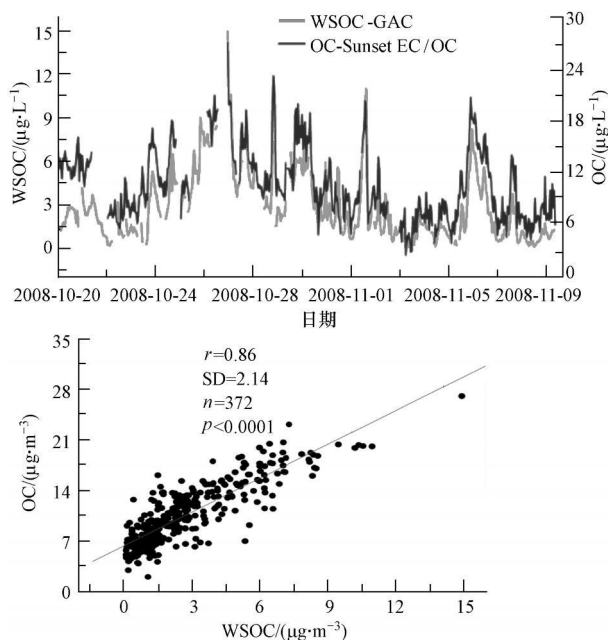


图 3 GAC-TOC 在线测定 W SOC 与 Sunset EC/OC 在线测定 OC 结果比对图

Fig 3 Comparison of online W SOC and online OC measurements

实了这一点. 比对结果表明, GAC-TOC 在线测定 W SOC 的方法可连续实时的得到大气颗粒物中 W SOC 的浓度, 这种测量方法具有一定的准确性和可靠性.

3.2 W SOC 浓度变化趋势

3.2.1 W SOC 和 OC 浓度逐时变化趋势 图 4 列出了 10 月 20 日到 11 月 9 日期间包括风向、风速、相对湿度在内的气象因素和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 W SOC、OC 浓度的逐时变化情况. 在 11 月 3 日之前风速较小, 大部分时间都在 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下, 11 月 7 日开始有一次大风过程, 风向以东风为主, 造成了 OC 和 W SOC 浓度的降低.

期间, W SOC 和 OC 的浓度经历了两次比较明显的上升过程, 一次发生在 10 月 24 日到 10 月 27 日, 污染物浓度缓慢积累, 并在 10 月 26 日 23:00 分别到达 $14.91\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27.03\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 另一次发生在 11 月 5 日, W SOC 与 OC 的浓度分别达到 $8.18\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $18.25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 随后分别下降 $2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 与 $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下, 并在 11 月 7 日以后较大的风速下维持了比较低的浓度水平. 如表 1 所示, 整个时间段 W SOC 的平均浓度为 $(2.81 \pm 2.31)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OC 的平均浓度为 $(10.59 \pm 4.13)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, W SOC 占 OC 的平均比例是 0.23 ± 0.13 . 但在 W SOC 浓度相对较

表 1 W SOC 与 OC 浓度及比例

统计值	W SOC / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	W SOC / OC
平均值	2.81 ± 2.31	10.59 ± 4.13	0.23 ± 0.13
最大值	14.91	27.03	0.77

高的时候,它占 OC 的比例更高,在 30% ~ 60% 之间,最高值达 0.77,这可能说明在重污染时期大量二次转化的发生。

连续的测量结果表明,该方法可连续得到大气颗粒物中 W SOC 的浓度变化情况,根据其所占 OC 比例,还可从一定程度上判定大气二次污染的程度,捕捉快速的大气化学过程。

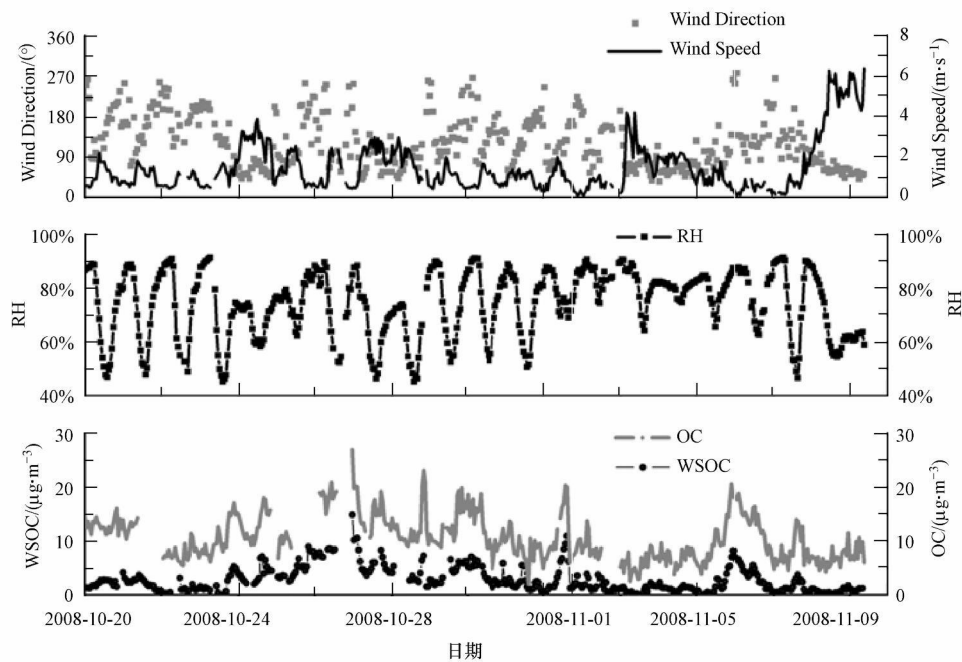


图 4 W SOC 与 OC 浓度实时变化趋势图
Fig 4 Time series of W SOC and OC

3.2.2 颗粒物中碳质组分的日变化趋势 对 10 月 20 日到 11 月 9 日之间的数据做每一天同一时段

的平均值,得到该期间各污染物浓度的日变化趋势,如图 5 所示。图中 W I OC (W ater Insoluble Organic

Compounds)由 OC 的浓度减去 W SOC 的浓度得到。

W SOC 一天中的平均浓度在 1.5 ~ 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ 之间, OC 的平均浓度在 9 ~ 12.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ 之间,二者的日变化规律比较类似。OC 的浓度从 2.00 左右开始

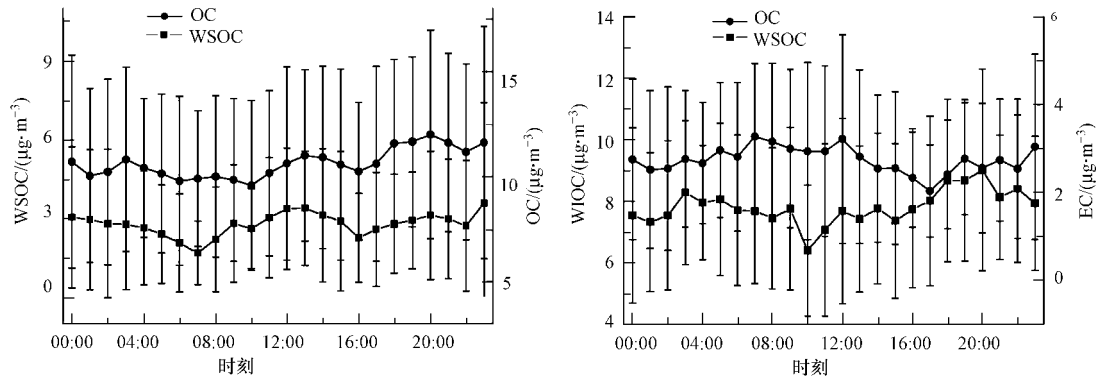


图 5 W SOC、OC、EC、W I OC 浓度的日变化趋势图
Fig 5 Diurnal variation of W SOC, OC, EC and W I OC

下降,直到 10 00左右上升,并在 13 00到 16 00之间回落,由于边界层的变化浓度回升。EC 的浓度没有明显的日变化,白天浓度都在 $3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右,直到 17:00到达一天中的最低值 $2.03\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 后回升。W DC一天浓度的最低值出现在早上 10 00,最高值则出现在 20 00。

4 结论 (Conclusions)

1)建立了 GAG-TOC连续测量颗粒物中 W SOC 浓度的方法,通过一系列测试初步解决了方法中存在的背景值偏高的问题,确定了方法测量的条件;该方法对颗粒物中 W SOC 浓度的检测限为 $0.07\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,可达到实际外场观测的要求;将该方法应用于实际观测,得到了连续的 W SOC 浓度实时变化信息;对测得 W SOC 浓度与仪器背景值的分析发现,造成 GAG-TOC 在线测量 W SOC 方法不确定性的原因可能有:未被湿式扩散管 (Wet Denuder)吸收的气体中的有机组分,整个液路输送造成的有机物释放和颗粒物中的半挥发性组分在进入气溶胶收集装置之前挥发。

2)将 W SOC 的观测结果与 OC 的观测结果进行比对,两者的浓度变化趋势有良好的一致性。比对结果表明该方法具有一定的可靠性和准确性;运用 GAG-TOC 在线测量 W SOC 方法能提供膜采样法无法达到的高时间分辨率。

3)整个观测期间 W SOC 平均值为 $(2.81 \pm 2.31)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 OC 的比例的平均值为 $23\% \pm 13\%$,最高小时均值为 77% ;W SOC 和 OC 显示了较为一致的日变化规律。

责任作者简介:曾立民 (1967—),男,北京大学环境科学与工程学院,教授级高级工程师,主要从事大气环境分析与在线监测领域内的教学和科研工作,多次承担国家级科研项目,共拥有国家知识产权局颁发的发明专利 9 项,在国内外重要刊物上发表论文 47 篇,其中 SCI 论文 15 篇。电话: + 86 - 010- 62756333 E-mail: lzeng@pku.edu.cn

参考文献 (References):

Anderson C H, Dibb J E, Griffin R J, *et al.* 2008. Atmospheric water-soluble organic carbon measurements at Summit, Greenland [J]. *Atmospheric Environment* 42: 5612—5621

Chang R Y W, Liu P S K, Leaitch W R, *et al.* 2007. Comparison between measured and predicted CCN concentrations at Egbert, Ontario: Focus on the organic aerosol fraction at a semi-rural site [J]. *Atmospheric Environment* 41: 8172—8182

Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, *et al.* 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate [J]. *Nature* 326: 655—661

Chow J C, Doraiswamy P, Watson J G, *et al.* 2008. Advances in integrated and continuous measurements for particle mass and chemical composition [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association* 58: 141—163

Decesari S, Facchini M C, Matta E, *et al.* 2002. Water-soluble organic compounds formed by oxidation of soot [J]. *Atmospheric Environment* 36: 1827—1832

顾建伟. 2008. 气溶胶水溶性离子和相关气体的变化规律研究 [D]. 北京: 北京大学. 30—41

Gu J W. 2008. Study on variations of water-soluble ions and related gases [D]. Beijing: Peking University. 30—41 (in Chinese)

Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* 2006. Variability of organic and elemental carbon, water-soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 4569—4576

罗志明. 2005. 大气气态污染物和气溶胶连续收集与在线分析装置的研制及应用 [D]. 北京: 北京大学. 49—54

Luo Z M. 2006. Online measurements of ambient gases and aerosols using a newly developed continuous collection and ion chromatography analysis instrument in Beijing [D]. Beijing: Peking University. 49—54 (in Chinese)

Saarikoski S, Timonen H, Saarnio K, *et al.* 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8: 6281—6295

Saxena P, Hildemann L M. 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24: 57—109

Su H, Cheng Y F, Cheng P, *et al.* 2008a. Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China [J]. *Atmospheric Environment* 42: 6219—6232

Su H, Cheng Y F, Shao M, *et al.* 2008b. Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113: D14312

Sullivan A P, Peltier R E, Brock C A, *et al.* 2006. Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 111: D23S46

Sullivan A P, Weber R J. 2006. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water. 2. Isolation of acid, neutral, and basic fractions by modified size-exclusion chromatography [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 111: D05314

Sullivan A P, Weber R J, Clements A L, *et al.* 2004. A method for online measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site [J]. *Geophysical Research Letters* 31: L13105. <http://www.cnki.net>

- 唐静玥, 曾立民, 胡敏, 等. 2009. 利用气体-气溶胶在线测量技术研究乌鲁木齐颗粒物水溶性组分与气体污染 [J]. 环境科学学报, 29 (11): 2250—2258
- Tang J Y, Zeng L M, Hu M, *et al*. 2009. Online analysis of water-soluble inorganic ions in trace gas and particle in Urumqi using Gas-Aerosol Collector (GAC) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29 (11): 2250—2258 (in Chinese)
- Wozniak A S, Bauer J E, Sleighter R L, *et al*. 2008. Technical Note: Molecular characterization of aerosol-derived water soluble organic carbon using ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 5099—5111
- 许士玉, 胡敏. 2000. 气溶胶中的水溶性有机物研究进展 [J]. 环境科学研究, 13: 50—53
- Xu S Y, Hu M. 2000. The advance of Water-Soluble organic compounds in atmospheric particles [J]. *Research of Environmental Sciences*, 13: 50—53 (in Chinese)
- Yu S. 1996. CCN-cloud-climate hypothesis: Chemical role [C]. *Proceedings of 14th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Helsinki, Finland: 915—918