

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.1
第41卷 第1期

目次

近20年来中国PM _{2.5} 污染演变的时空过程	时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析	郑庆峰, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气PM _{2.5} 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例	刘威杰, 石明明, 程敏, 黎莹, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季PM _{2.5} 污染特征	李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程PM _{2.5} 污染特征及来源解析	周静博, 段青春, 王建国, 杨鹏, 刘煥武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市PM _{2.5} 污染来源解析	许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市PM _{2.5} 中砷污染特征	石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段青春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析	易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气PM _{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析	孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节PM _{2.5} 稳定碳同位素特征分析	闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估	梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征	王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨	余益军, 孟晓艳, 王振, 周崑, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析	杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响	王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度	鲁君, 胡馨遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析	胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响	庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比	徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张显, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素	汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征	沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例	田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估	陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估	李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析	汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益森 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价	王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟丰, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系	李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响	刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒峰, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮用水重金属暴露与健康风险精细化评估	陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制	吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代磷酸盐在介质上的吸附特征及机制	廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能	谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征	赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及抗性基因	陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析	赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控	陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行	李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液	陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现	刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价	向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征	孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征	张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征	杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征	宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化	陈志浩, 覃云斌, 丁帮琛, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响	王晶, 马丽娟, 刘泽华, 陆伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析	黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤钾空间分布及农作物钾富集特征	陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征	马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响	张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响	栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪艺凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应	周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响	蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89)	
《环境科学》征稿简则(97)	
信息(303, 329, 344)	

四乙基愈创木酚液相·OH氧化 SOA 产率及特征分析：初始浓度的影响

庄雨¹, 陈彦彤¹, 李旭东¹, 马帅帅¹, 赵竹子¹, 叶招莲^{1*}, 盖鑫磊^{2*}

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

摘要: 液相化学过程作为二次有机气溶胶(SOA)形成的一种必不可少的途径, 引起了学界对大气化学的广泛关注. 由于其反应复杂性, 反应机制、产物特性及对 SOA 质量的贡献还没有完全理解. 本文选择四乙基愈创木酚(4-ethylguaiaicol, EG)为前体物, 系统地研究了初始浓度(0.03、0.3 和 3 mmol·L⁻¹)的 EG 液相·OH氧化形成的液相二次有机气溶胶(aqSOA)特性的影响. 用黑炭-气溶胶质谱(SP-AMS)测定 aqSOA 产率和氧化特性, 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)、离子色谱(IC)测定产物和低分子有机酸. 紫外分光光度计(UV-vis)和高效液相色谱测定了类腐殖质(HULIS)等表征光吸光产物的形成. 结果表明, 不同初始浓度(mmol·L⁻¹)下 aqSOA 的 O/C 都表现为随着反应时间延长而升高, 分别在 0.42~0.61(0.03 mmol·L⁻¹)、0.49~0.84(0.3 mmol·L⁻¹)和 0.49~0.63(3 mmol·L⁻¹)之间变化. SP-AMS 测定 aqSOA 组分发现高初始浓度时二聚体(C₁₆H₁₈O₂⁺, *m/z* 302)量明显高, 说明高浓度下更容易发生聚合反应. UV-vis 分析表明, 随光氧化反应的进行, 250 nm 处吸光明显增强, 可能是由于 250 nm 处新的吸光性产物生成所致. 反应过程中生成的 HULIS 浓度不断升高, 与 UV-vis 测定的 300~400 nm 区域内吸光度增强结论一致, 说明水相反应形成了棕色碳. IC 检测到产物中含有小分子有机酸: 甲酸、乙醇酸和草酸, 其中甲酸浓度最高. GC/MS 检测到 aqSOA 中含酮、单聚体和二聚体等, 说明发生了官能团化和聚合化过程.

关键词: 四乙基愈创木酚; 液相二次有机气溶胶(aqSOA); 黑炭-气溶胶质谱(SP-AMS); 产率; 吸光特性

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)01-0146-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201906167

Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaicol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration

ZHUANG Yu¹, CHEN Yan-tong¹, LI Xu-dong¹, MA Shuai-shuai¹, ZHAO Zhu-zi¹, YE Zhao-lian^{1*}, GAI Xin-lei^{2*}

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

Abstract: Aqueous-phase chemical processing, as an essential formation pathway of secondary organic aerosol (SOA), has attracted widespread attention from within atmospheric chemistry fields. Due to the complicated reaction nature, reaction mechanisms, and product characteristics of aqueous-phase chemical processing, its contribution to the SOA budget is still not fully understood. In this work, we investigate how the initial concentration (0.03-3 mmol·L⁻¹) of 4-ethylguaiaicol affects SOA formation of aqueous ·OH photochemical oxidation. We use soot-particle aerosol mass spectrometry (SP-AMS) to monitor SOA mass yield and oxidation character, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and ion chromatography (IC) to measure products and organic acids. Additionally, we use ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis) and high-performance liquid spectrometry (HPLS) to track the formation of light-absorbing products such as humic-like substances (HULIS). Our research indicated that the range of the O/C ratio of EG-aqSOA measured by the SP-AMS exhibited increasing trends with increased reaction time 0.42-0.61 (0.03 mmol·L⁻¹), 0.49-0.84 (0.3 mmol·L⁻¹), and 0.49-0.63 (3 mmol·L⁻¹). Dimers (C₁₆H₁₈O₂⁺, *m/z* 302) via SP-AMS were obviously higher under a higher initial concentration, thereby demonstrating that the oligomerization reaction proceeded more easily. The absorption at 250 nm recorded by UV-vis was distinctly enhanced, which might be attributed to new light-absorbing products with absorbance at 250 nm. Furthermore, the HULIS concentration increased with reaction time, in accordance with enhancement of absorbance in the 300-400 nm region, thus suggesting that aqueous-phase processing formed brown carbon. Small organic acids, including formic acid, malic acid, and oxalic acid, were detected by IC in all reaction solutions, with the highest concentration being for formic acid. GC/MS detected ketone, an OH monomer, and dimers in the aqSOA, which further indicates that functionalization and oligomerization took place.

Key words: 4-ethylguaiaicol; aqueous secondary organic aerosol (aqSOA); soot-particle aerosol mass spectrometry (SP-AMS); mass yield; light-absorbing characteristics

收稿日期: 2019-06-21; 修订日期: 2019-07-23

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20181476, BK20181048); 国家自然科学基金项目(91544220); 江苏省普通高校专业学位论文研究生实践创新计划项目(SJCX18_1013, SJCX19_0736); 江苏省高校“青蓝工程”学术带头人培养对象项目

作者简介: 庄雨(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: 15061133502@163.com

* 通信作者, E-mail: bess_ye@jsut.edu.cn; caxinra@163.com

大气化学反应影响很多大气中的关键组分和中间产物在大气中存在的寿命,从而显得非常重要. 总体来说,大气化学反应根据反应场所(媒介)的不同分为气相、水相(又称为液态水,包括云、雾和气溶胶水和颗粒相反应^[1]. 液态水在大气中无处不在,提供了一种理想的反应界面,使一些在气相环境中难以反应或较慢的反应得以实现或加速实现^[2]. 挥发性有机化合物(VOCs)或其氧化产物溶解在水相中,在水相中发生反应形成低挥发性产物包括低聚物和小分子有机酸等,这些产物在水蒸发后由于低挥发性而留在颗粒相,称为水相二次有机气溶胶(aqueous-phase secondary organic aerosol, aqSOA)^[3,4]. 水相生成的 SOA 与气相光化学反应形成的 SOA 组分和特性有着明显的不同^[5,6],表现在 aqSOA 的氧碳比(O/C)更高、挥发性更低、吸光性更强等. 云雾中的液相反应是有机硫和有机硝化物生成的重要途径^[7],同时也是棕色碳(brown carbon, BrC)的重要来源^[8]. 由于 aqSOA 对 SOA 具有重要的贡献和显著的环境、气候和人体健康影响,成为大气化学研究的热点. 近年来,针对 aqSOA 已经开展了实验室模拟、观测^[9]和模式模拟等方面的研究^[7]. 其中,实验室模拟研究广泛的前体物是小分子 VOCs^[10-15],包括异戊二烯、萜烯类(α -与 β -蒎烯),及其气相初级氧化产物例如乙二醛、甲基乙二醛、羟基乙醛、丙酮酸和甲基乙烯基酮等. 液相 SOA 形成反应包括暗反应和光化学氧化反应两种类型. 对于光化学氧化反应,液态水中含有许多氧化剂,包括分子氧(O_2)、 Fe^{3+} -过氧化物^[14]、·OH 和有机三重激发态光敏剂($^3C^*$),这些氧化剂在 aqSOA 形成中起着重要的作用. 其中,·OH 是大气云滴、雾滴中主要的氧化剂,云雾和气溶胶水中·OH 浓度分别为 $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,液相·OH 光化学氧化研究最为广泛. 然而,由于水相反应过程复杂,反应过程与前体物、氧化剂、自由基和前体物浓度等有很大关系. 目前, aqSOA 形成机制、反应产物、产物的光学特性、不同前体物反应异同及对 SOA 的贡献还存在很大不确定性.

近年来,有课题组开展了甲氧基苯酚、苯酚和丁香醛等中等挥发性 VOCs (IVOCs) 的大气液相光化学反应研究^[15,16]. 有研究使用二维气相色谱-飞行时间质谱等测定生物质燃烧释放一系列苯酚类有机化合物^[17,18],包括四乙基苯酚、四乙基愈创木酚和四乙基愈创木酚等. 这些酚类化合物在水相中有较高的亨利系数 [$0.01 \sim 1 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$],从而在大气液态水中具有相当的浓度. 为获得更多 aqSOA 信息,需要进一步扩大前体物研究领域及体系,获得

更多产物和机制信息. 为此,本文选择四乙基愈创木酚(4-ethylguaiacol, EG)作为前体物开展液相反应研究,考察了 3 个不同初始浓度下 EG 降解的产物特性. 采用黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)研究 aqSOA 产率及化学特性(O/C, H/C),测定生成的有机酸和类腐殖质(HULIS)随反应进行的演变趋势,结合气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)定性分析可能的反应产物,初步推测了不同初始浓度下 EG 液相·OH 氧化机制. 本研究结果将有助于完善嵌入空气质量模式预测 SOA 质量的 aqSOA 前体物,更好地预测和评估云雾过程 aqSOA 对 SOA 的贡献和气候等的影响.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, 7890B + 5975c 型,美国 Agilent 公司),紫外可见分光光度计(UV-vis, Specord 210 plus,德国耶拿),离子色谱仪(IC, Aquion, 美国赛默飞),SP-AMS(美国 Aerodyne 公司).

试剂:四乙基愈创木酚(纯度 99.8%),购自 Alfa Aesar 公司;30% H_2O_2 、有机酸、KOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 等购自 Acros 公司;乙腈、二氯甲烷均为色谱纯试剂,购自美国 Fisher 公司;HCl 和 H_3PO_4 等均为分析纯,购自德国 CNW 公司.

1.2 实验装置和过程

本实验装置为南京胥江机电厂的光化学反应仪(XPA-7 系列),见图 1. 取 1000 mL 的 EG 溶液(0.03 、 0.3 和 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别加入到光化学反应仪的 6 根反应管中(其中 1 根反应管用锡纸包住,避免光照,做对比实验),溶液初始 pH 值约为 5.0;根据 EG 与 H_2O_2 浓度比为 1:1 加入一定量的 30% 的 H_2O_2 ,产生·OH. 将 500 W 的氙灯放在冷阱中,冷阱中空部分通入冷凝水对灯进行冷却,接通光源控制器电源,调节反应温度在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$,控制搅拌速度,开始光降解实验,累计反应 23 h,反应 1 h 开始取样,之后每隔 2 h 取样. 取出的溶液分别用 UV-vis、IC、GC/MS 和 SP-AMS 进行分析.

1.3 分析方法

吸光性测定:取反应溶液于 1 cm 石英比色皿中,用 UV-vis 在 $200 \sim 1000 \text{ nm}$ 波长范围内进行光谱扫描,测定产物在不同波长处的吸光度. 当初始 EG 浓度为 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,需要稀释 10 倍再测量.

有机酸分析:取降解溶液约 3 mL 于 IC 进样小瓶中,用 IC 分析. IC 分析条件:Dionex 公司的 IonPac AS11-HC 型分离柱($250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$)和 IonPac

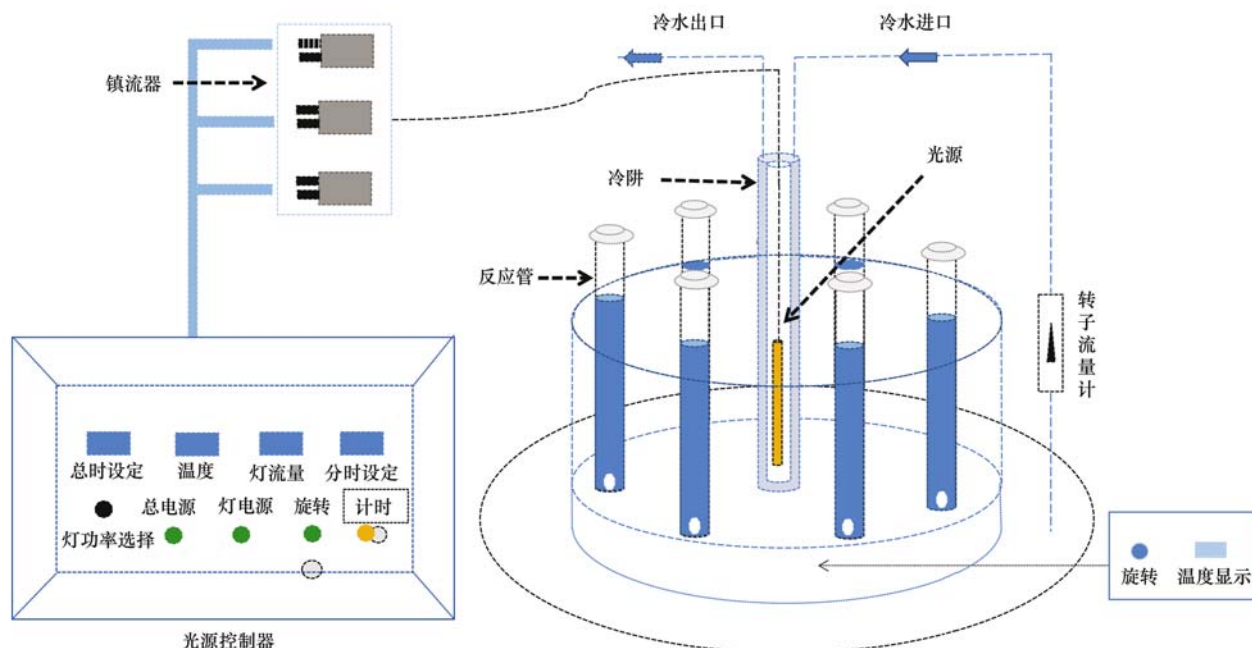


图1 光化学反应仪实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus of the photochemistry reaction

AG11 型保护柱 (50 mm × 4 mm), 15 mmol·L⁻¹ KOH 溶液作为淋洗液, 流速 1.2 mL·min⁻¹.

GC/MS 分析: 取降解溶液 60 mL 于梨形分液漏斗中, 用 10 mL 二氯甲烷分两次进行萃取, 合并萃取液, 氮吹至约 2 mL 后装进气相色谱小瓶, 上机测定. GC/MS 分析条件: 色谱柱为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度 200℃, 载气高纯 He, 流速 20 mL·min⁻¹, 进样体积 1 μL; 升温程序: 35℃ 保持 4 min; 20℃·min⁻¹ 升到 250℃, 保持 10 min; 质谱选择全扫描模式, 载气流速 1 mL·min⁻¹.

HULIS 浓度测定: 取降解溶液 6 mL 以一定流速通过固相萃取小柱, 用 3 mL 甲醇氨洗脱出 HULIS, 氮吹干后加入超纯水定容至 5 mL, 取 2 mL 用带蒸发光散射的高效液相色谱 (HPLC-ELSD) 测定. HPLC-ELSD 使用 PEEK 管连接 HPLC 注射器端口和 ELSD 检测器. HPLC 的操作条件: 流动相为乙腈: 水 = 20: 80, 流速为 0.6 mL·min⁻¹, 进样体积为 60 μL. ELSD 的操作条件: N₂ 以 1.5 L·min⁻¹ 的流速和漂移管温度以 (80 ~ 90℃) 运行, GAIN 设定为 6. HULIS 标准曲线通过 5 个浓度梯度 (0、1、5、10、25 和 50 mg·L⁻¹) 的萨旺泥河黄腐酸 (Suwannee River fulvic acid, SRFA, 国际腐殖质协会) 标准溶液获得.

1.4 SP-AMS 分析

反应溶液使用雾化器对溶液进行雾化处理, 进入硅胶干燥器, 随后通过 SP-AMS 进行分析. SP-AMS 工作的基本原理: 使用特制的空气动力学透镜, 将环境空气中的细粒子聚集成束, 粒子再经热分解 (600℃) 和电子轰击离子化 (70 eV), 最后进入飞

行时间质谱仪得到其质谱.

由于 AMS 离线分析时是将溶液雾化成颗粒再测定, 无法像在线分析一样定量, 为此, 根据文献 [19] 中 aqSOA 的 AMS 半定量方法, 即加入一定量 SO₄²⁻ 定标, 以 ΔOrg/SO₄²⁻ 比值表示 aqSOA 生成, 同时, aqSOA 产率 (Y_{SOA}) 可以用反应单位质量的前体物生成的有机气溶胶质量表示, 即:

$$Y_{\text{SOA}} = \frac{(\Delta \text{Org}/\text{SO}_4^{2-}) [\text{SO}_4^{2-}]_0}{c_0 M \eta} \quad (1)$$

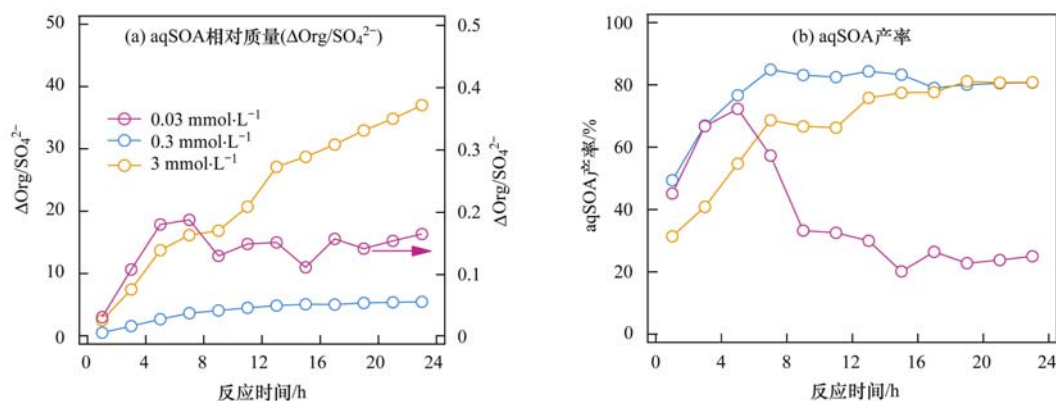
式中, [SO₄²⁻]₀ 为加入的硫酸根浓度, (7.27 mg·L⁻¹), c₀ 为 EG 初试浓度, mmol·L⁻¹; M 为 EG 相对分子质量 (摩尔质量 168 g·mol⁻¹), η 为去除率.

2 结果与讨论

2.1 aqSOA 产率及氧化特性

2.1.1 aqSOA 产率分析

图 2 为光化学反应过程中 aqSOA 相对质量 (ΔOrg/SO₄²⁻) 与 aqSOA 产率的演变规律. 从中可知, 初始浓度 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹ 的 EG 光化学反应后, 生成的 aqSOA 相对质量随反应时间的延长而升高, 而 0.03 mmol·L⁻¹ 时没有明显的变化趋势. 相同反应时间下, 初始浓度分别相差一个数量级的前体物的 ΔOrg/SO₄²⁻ 也基本相差 1 个数量级, 说明单位质量前体物生成的 aqSOA 量基本相当. 0.03 mmol·L⁻¹ 时, aqSOA 产率随反应时间的延长先升高后下降, 反应结束时产率约为 25%, 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹ 时, aqSOA 产率先升高然后保持不变, 最终维持在 ~80%. Renard 等^[20] 研究

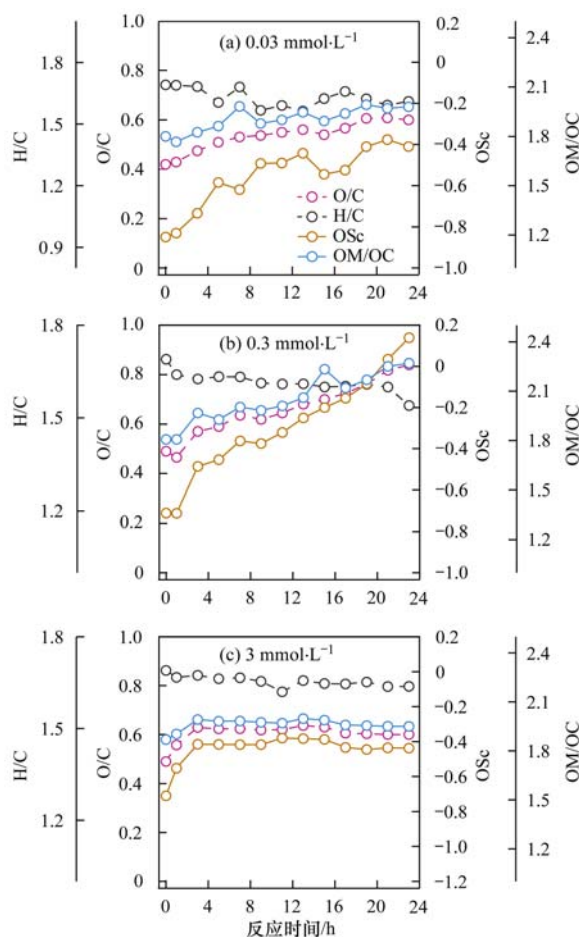
图2 光化学反应过程中 aqSOA 相对质量 ($\Delta\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$) 与 aqSOA 产率的演变规律Fig. 2 Pattern of aqSOA mass normalized sulfate ($\Delta\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$) and aqSOA mass yield under a photochemistry reaction process

甲基乙烯基酮液相氧化降解时也得出与本文一致的结论. 本文测定出来的产率与丁香醛 (30% ~ 120%)^[15]、3 种苯二醇 (~ 100%)、绿叶挥发物 (10% ~ 88%)^[21, 22] 和乙醇醛 (50 ~ 120%)^[23] 液相·OH氧化生成的 aqSOA 产率相当.

2.1.2 aqSOA 氧化特性分析

Kroll 等^[24] 首次提出碳氧化态 ($\text{OSc} = 2\text{O}/\text{C} - \text{H}/\text{C}$) 用于衡量大气中有机气溶胶氧化程度后, 随后 OSc 被广泛用于描述液相反应 SOA 氧化性和老化性. 由图 3 描述了反应产生的 aqSOA 的元素摩尔比 (O/C 和 H/C)、OSc 和有机质与有机碳比值 (OM/OC) 随反应时间的演变过程. 从中可知, 对于低初始浓度 EG, O/C 随光照时间的延长整体呈升高趋势, 说明含 O 官能团增多了; 相反, H/C 随反应时间的延长而下降, 可能是由于 $\text{C}=\text{O}$ 双键的形成导致了 H 的损失; OSc 与 O/C 变化趋势基本一致, 0.3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 OSc 从反应前 -0.71 升高到反应结束时的 0.14. 文献^[24] 指出 AMS 测得生物质燃烧气溶胶 OSc 值在 -0.7 ~ -1 之间, 单芳香族化合物·OH氧化生成 SOA 的 OSc 值在 -0.9 ~ +0.1 之间. 而对于高浓度 EG (3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 反应初期 (0 ~ 5 h) 随光照时间的延长, O/C 和 OSc 先升高, 反应 5 h 后基本保持不变. 高浓度与低浓度氧化性的差异可能主要受反应机制不同的影响. 进一步分析, 0.3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, O/C 升高比较明显, 从反应开始时 $\text{O}/\text{C} = 0.49$ 逐渐升高到反应 23 h 时 $\text{O}/\text{C} = 0.84$, 而稀溶液 (0.03 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和高浓度 (3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液随着光照时间延长 O/C 升高得比较少. 本研究的 EG 液相·OH氧化形成的 aqSOA 的 O/C 和 OSc 值均明显低于 Yu 等^[16] (O/C 为 0.85 ~ 1.23) 和 Sun 等^[25] ($\text{O}/\text{C} \approx 1.0$) 考察的苯酚液相·OH氧化产生的 aqSOA 的 O/C 值, 可能的原因是前体物结构、加入 H_2O_2 的量及 O/C 测定方法不同.

AMS 谱图中 f44 和 f43, 代表质核比 (m/z) 44

图3 不同光照时间下 aqSOA 的元素比 (O/C 和 H/C), OSc 与 OM/OC Fig. 3 Elemental ratio (O/C , H/C), OSc, and OM/OC of aqSOA under different reaction time

和 43 分别占总有机物的质量分数, 常用于表征 SOA 的氧化程度. f44 主要成分为 CO_2^+ , 代表二元酸的碎片, f43 主要成分为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, 代表含 O 有机化合物. 由图 4 可知, 随着光化学反应进行, f44 不断升高, 表现在其中点的轨迹逐渐从左下角往上部移动, 越来越接近大气氧化性有机气溶胶 (OOA), 说明可能不断形成高氧化性产物, 与文献^[26] 结果相似. 同样

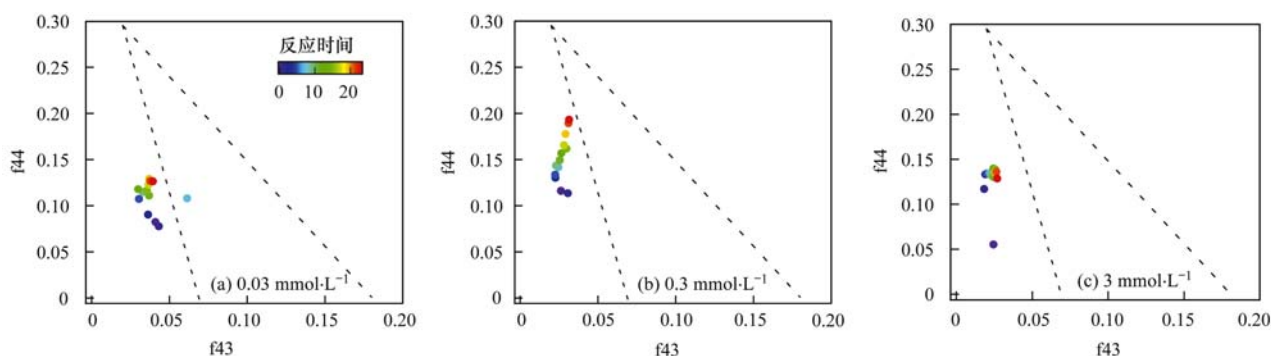


图4 不同光照时间下aqSOA的f44 vs. f43三角图

Fig. 4 The f44 vs. f43 “triangle plot” of aqSOA under different reaction time

地,对比3个不同初始浓度发现,0.3 mmol·L⁻¹时形成的aqSOA的f44值升高最多,从反应初期的0.1升高到0.20,说明0.3 mmol·L⁻¹时官能团化或者碎片化导致了含氧化合物或者有机酸的形成。

2.2 吸光性分析

以上研究表明,四乙基愈创木酚液相·OH光化学反应比较复杂,产物的化学组分随反应进行逐渐发生变化。图5显示了3个不同浓度的EG不同光照时间下产物的UV-vis光谱。图6为波长250 nm和280 nm处的吸光度变化对比。结果表明,280 nm处的吸光度随反应时间的增加而下降,而250 nm处吸光度随着反应时间的增加而增加,说明在250 nm处有吸收的新的产物生成。280 nm处吸收可能是由前体物苯环 $\pi-\pi$ 或者C—O键的 $n-\pi$ 跃迁形成。水溶性不饱和醛、酮或者共轭二烯等的电子 $n-\pi$ 跃迁,也可能导致200~260 nm处能产生强吸收,因此产物中如果生成芳香醛或者酮,也会导致250 nm处吸收增强,这点在接下来2.4节(产物分析部分)会加以说明。同时,研究发现随着光照时间的进行,300~400 nm之间的吸收明显增强,这可能是由于聚合和官能团化作用,羟基(—OH)、羰基(—C=O)、羧基(—COOH)等基团添加到苯环上形成共轭双键,导致aqSOA在波长 ≥ 300 nm处吸收明显增强。BrC吸光特性具有波长依赖性,特别是在近紫外区,BrC通常随波长变短吸收增强,特征吸收波长一般在300~400 nm。而本文产物300~400 nm吸收也有所增强,但没有特征吸收,说明反应过程中形成了少量BrC,这点从溶液颜色变化(随着光照的进行,溶液颜色稍微变深)也可以说明。来自Yu等^[16]的酚类化合物液相氧化实验表明,生成的aqSOA在UV-vis区域吸收也明显增强,说明水相反应导致了BrC的形成。前人的研究表明^[27],SOA的吸光性与氧化程度有一定的相关性,取决于吸收波长,短波长(<400 nm)吸收正相关,而400~500 nm吸收负相关。本文的研究也发现,250 nm处吸光度

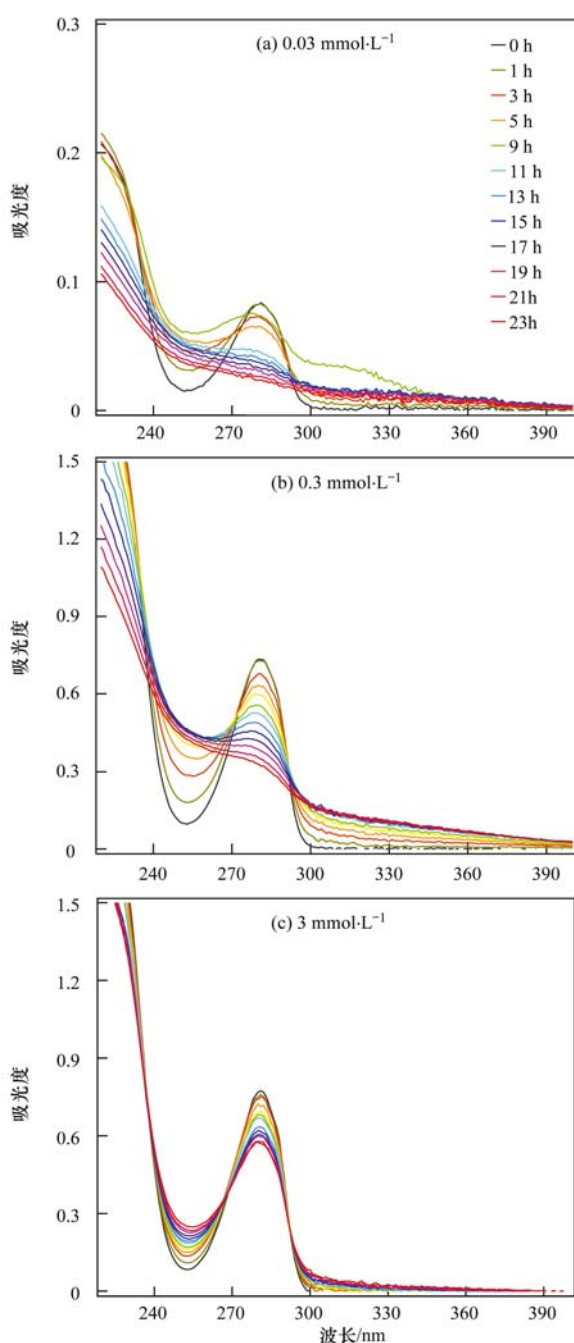


图5 不同光照时间下反应溶液的UV-vis谱图

Fig. 5 UV-vis spectra of reaction solution under different reaction times

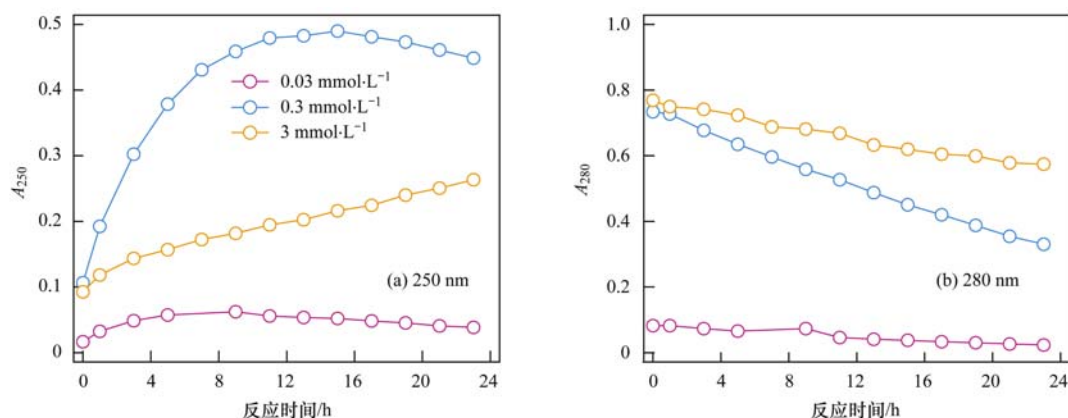


图 6 不同初始浓度 EG 光解时吸光度随反应时间的变化

Fig. 6 Light-absorption as a function of reaction time under different initial concentrations

随着光照时间的升高而升高,而根据 2.1 节的研究发现, O/C 比也随着光照时间延长而升高, 因此说明短波长吸收与氧化性呈现一定的正相关性。

Chang 等^[28]关于苯酚类化合物液相·OH光化学反应研究表明, 由于反应过程中形成的有机自由基之间的进一步反应, 很可能导致 HULIS 的生成, HULIS 是 BrC 的重要组成, 在 300 ~ 400 nm 之间吸光^[29,30]。为此, 本文进一步测定了 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹ 的 EG 不同光照时间下生成的 HULIS 浓度, 结果见图 7。从中可知, 随光照时间延长, ·OH 与 EG 进行充分的氧化反应, 两个初始浓度下 HULIS 生成的浓度都升高。13 h 之前, 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹ EG 形成的 HULIS 浓度基本相当, 但 13 h 后, 3 mmol·L⁻¹ EG 生成的 HULIS 的量远高于 0.3 mmol·L⁻¹。这可能是由于: 0.3 mmol·L⁻¹ 时反应更快, 因此前期 HULIS 生成量多, 但是后期, 由于前体物基本消耗了, HULIS 生成速率变慢; 对于高浓度的 EG, 后期还有很多未反应的前体物, 因此 HULIS 浓度升高很快。

2.3 有机酸生成及 pH 变化

四乙基愈创木酚液相·OH氧化生成了3种有机酸(图 8), 包括甲酸、乙醇酸和草酸, 其中甲酸是反

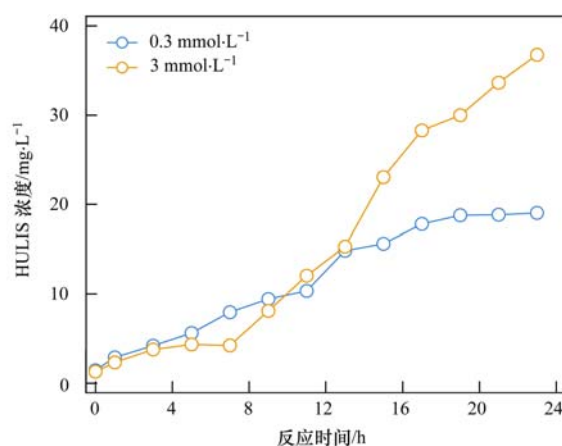


图 7 光照过程中生成的 HULIS 浓度与反应时间的关系

Fig. 7 HULIS concentration as a function of reaction time during the entire photochemistry process

应产生的主要有机酸。3 种有机酸的绝对浓度都随反应时间的延长而逐渐增加。对比 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹, 后者产生的总有机酸的量大约为前者的 7 倍, 即高浓度时单位前体物生成的有机酸量略低于低浓度。可能的原因是: 高浓度时反应以聚合反应为主, 降低了官能团化和碎片化程度, 导致开环断键反应很难发生, 有机酸生成量下降。初始浓度对乙二醛液相·OH氧化研究表明^[31], 乙二醛液相反

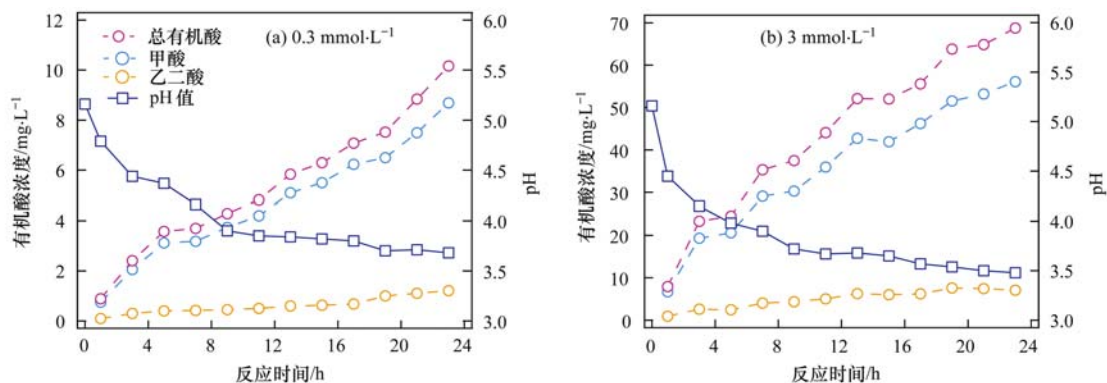


图 8 有机酸生成量及溶液 pH 值随光照时间的变化

Fig. 8 Variation of organic acid and pH value with photolysis time

应是 aqSOA 的一个重要来源,乙二酸的绝对生成量与乙二醛的初始浓度成正比,但单位乙二醛转化为乙二酸的产量随着初始浓度的升高而下降,这个结论与本文相似.当然,由于 IC 测定有机酸时没有采用梯度淋洗,导致某些性质相似的有机酸保留时间相近,很难分开,因此只能检测 3 种有机酸,导致有机酸的量可能被低估了.苯酚·OH 氧化研究也表明生成了上述 3 种酸^[16].同时,由图 8 还可以看出,随着光化学反应的进行,溶液的 pH 值逐渐降低,从初始的 pH $\approx$ 5.0 降到反应 23 h 的 pH 约为 3.5~3.7,进一步说明反应过程中可能不断产生有机酸.

2.4 产物分析

图 9 显示了初始浓度 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四乙基愈创木酚·OH 氧化时原始溶液、反应 11 h 和 23 h 后溶液的 GC/MS 的总离子流 (TIC),表 1 列出了产物的分子式、化学结构式和相对分子质量等信息.考

虑到萃取后 EG 浓度由于浓缩而升高,可能影响 GC/MS 仪器的离子源,样品测量过多对 GC/MS 仪器有一定的影响,因此本研究只测定了 0、11 和 23 h 的产物组分.由图 9 可知,11 h 和 23 h 光照时间下主要产物类型相似,但相对含量有所不同.结合图 9 和表 1 可知,四乙基愈创木酚·OH 氧化时还可能产生 2,5-二羟基丙苯酮和 1-(2,3,4-三羟基苯基)-乙酮等 EG—OH 氧化性产物,进一步说明氧化反应的发生.同时,还检测到一个开环的氧化产物.在本实验中,并非所有的中间体都能通过 GC/MS 检测,但是 4-(1,3,5-二羟基)-6,7,8-三甲氧基-2-苯基-苯并吡喃等二聚体的生成表明自由基之间发生了低聚反应形成二聚体. Sun 等^[25]研究苯酚·OH 液相氧化也表明,生成的产物包括小分子有机酸、水合前体和聚合物. Lim 等^[32]的研究也表明,当前体物初始浓度达到 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 级别以上时,有机自由基之间反应导致的聚合反应占主导.

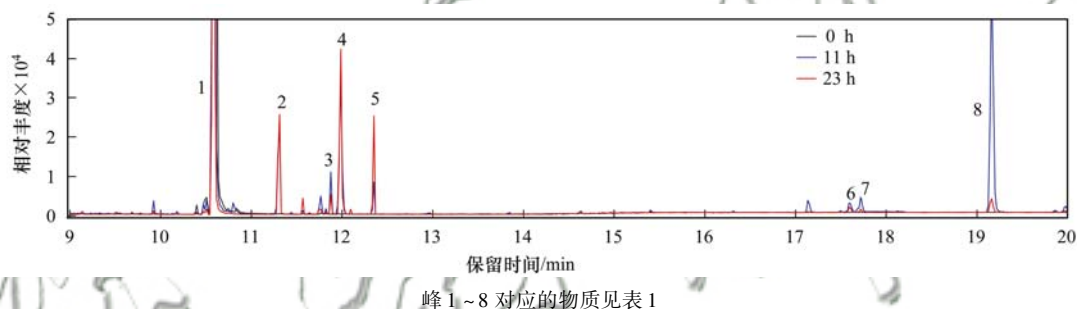


图 9 反应前和反应 11 h 和 23 h 光解产物的 GC/MS TIC

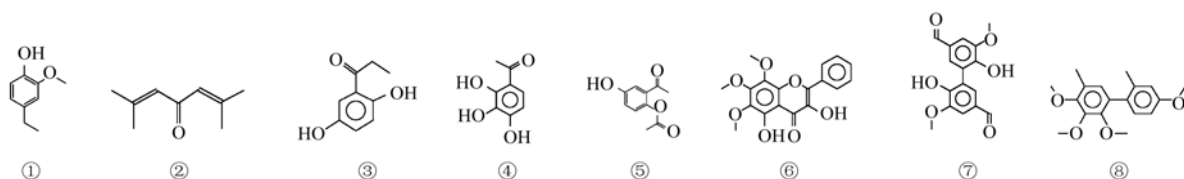
Fig. 9 Total ion chromatograph (TIC) of GC-MS of extracted compounds before (0 h) and after photolysis (11 and 23 h)

表 1 GC/MS 辨别的产物名称、结构和分子式¹⁾

Table 1 Name, structure, and chemical formula of products identified via GC/MS

序号	时间/min	化合物名称	化学结构	分子式	相对分子质量 (摩尔质量) / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	10.951	4-乙基-2-甲氧基-苯酚	①	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	152
2	11.290	2,6-二甲基-2,5-庚酮	②	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	138
3	11.876	2,5-二羟基丙苯酮	③	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	166
4	11.986	1-(2,3,4-三羟基苯基)-乙酮	④	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	168
5	12.351	2-乙酰氧基-5-羟基苯乙酮	⑤	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	194
6	17.573	3,5-二羟基-6,7,8-三甲氧基-2-苯基-4H-1-苯并吡喃-4-酮	⑥	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$	344
7	17.701	去氢-二香兰素	⑦	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$	302
8	19.161	二聚体	⑧	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$	302

1) 初始 EG 浓度 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



液相反应 SOA 形成机制包括官能团化、碎片化和聚合等.官能团化是在原有分子链上增加氧化性官能团而不断裂原来的键,导致氧化性升高、挥

发性降低;碎片化是碳链断裂生成更小的分子,可能导致产物的挥发性升高.液相氧化中官能团化和碎片化有时同时存在,生成的产物的挥发性取决于前

体物的化学结构和氧化历程. 聚合反应指的是多个分子通过加成反应而使产物的分子量增加和挥发性下降. 自由基光化学通常由于碎片化而导致前体物碳链断裂生成小分子. SP-AMS 得到随反应进行 O/C 和 OSc 升高、f44 升高和 aqSOA 产率较高等信息, 结合反应过程中 pH 不断下降、有机酸不断生成及 GC/MS 检测到 EG—OH 氧化性产物和二聚体等信息, 推测模拟太阳光照下四乙基愈创木酚液相·OH 氧化生成 aqSOA 机制: 以官能团化为主生成氧化性产物, 聚合化反应为辅生成二聚物, 碎片化开环反应不明显.

3 结论

(1) 0.03 mmol·L⁻¹ 时, aqSOA 产率随反应时间的延长先升高后下降, 0.3 mmol·L⁻¹ 和 3 mmol·L⁻¹ 时, aqSOA 产率先升高然后保持不变 (~80%). 低浓度 EG (0.03 和 0.3 mmol·L⁻¹)、O/C 和 OSc 随光解时间延长而升高, 高浓度 EG (3 mmol·L⁻¹), 反应初期 (0~5 h) 随光照时间的延长, O/C 和 OSc 先升高, 反应 5 h 后基本保持不变.

(2) UV-vis 分析表明, 随光氧化的进行, 生成了在 250 nm 处有吸收的产物, 导致 250 nm 处吸光明显增强. 反应过程中不断产生 HULIS, 其浓度不断升高, 与 UV-vis 测定的 300~400 nm 区域内吸光度增强结论一致, 说明水相反应形成了 BrC.

(3) EG 液相 OH 氧化会不断产生有机酸, 溶液 pH 值不断下降. 利用 GC/MS 定性分析了 0.3 mmol·L⁻¹ 的 EG 液相·OH 氧化生成的产物, 检测到官能团化形成 EG—OH 氧化性酮类、开环化合物和二聚体等.

(4) SP-AMS 得到随反应进行 O/C 和 OSc 升高、f44 升高等信息, 结合 pH 不断下降、有机酸不断生成及 GC/MS 检测到 EG—OH 氧化性产物和二聚体等信息, 推测模拟太阳光下 EG 液相·OH 氧化生成 aqSOA 机制: 以官能团化为主生成氧化性产物, 聚合化反应为辅生成二聚物, 碎片化开环反应不明显.

参考文献:

[1] Lu J C, Ge X L, Liu Y, *et al.* Significant secondary organic aerosol production from aqueous-phase processing of two intermediate volatility organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **211**: 63-68.

[2] 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, **39** (8): 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, **39** (8): 3954-3964.

[3] Hansel A K, Ehrenhauser F S, Richards-Henderson N K, *et al.* Aqueous-phase oxidation of green leaf volatiles by hydroxyl radical as a source of SOA: product identification from methyl jasmonate and methyl salicylate oxidation [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 43-51.

[4] Tan Y, Lim Y B, Altieri K E, *et al.* Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12** (2): 801-813.

[5] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (8): 2815-2822.

Chen Z, Liu J F, Tao W, *et al.* Spatiotemporal distribution and source attribution of SOA in China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (8): 2815-2822.

[6] 郭松, 胡敏, 尚冬杰, 等. 基于外场观测的大气二次有机气溶胶研究 [J]. *化学学报*, 2014, **72** (2): 145-157.

Guo S, Hu M, Shang D J, *et al.* Research on secondary organic aerosols basing on field measurement [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72** (2): 145-157.

[7] Perri M J, Lim Y B, Seitzinger S P, *et al.* Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: laboratory studies [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (21-22): 2658-2664.

[8] Shapiro E L, Szprengiel J, Sareen N, *et al.* Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9** (7): 2289-2300.

[9] 高杰, 乔利平, 楼晟荣, 等. 上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (6): 2510-2518.

Gao J, Qiao L P, Lou S R, *et al.* Secondary aerosol formation in urban Shanghai: insights into the roles of photochemical oxidation and aqueous-phase reaction [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (6): 2510-2518.

[10] 祁骞, 周学华, 王文兴. 二次有机气溶胶的水相形成研究 [J]. *化学进展*, 2014, **26** (2-3): 458-466.

Qi Q, Zhou X H, Wang W X. Studies on formation of aqueous secondary organic aerosols [J]. *Progress in Chemistry*, 2014, **26** (2-3): 458-466.

[11] Huang D, Zhang X, Chen Z M, *et al.* The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (15): 7399-7415.

[12] Zhang X, Chen Z M, Zhao Y. Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (19): 9551-9561.

[13] Zhao R, Lee A K Y, Abbatt J P D. Investigation of aqueous-phase photooxidation of glyoxal and methylglyoxal by aerosol chemical ionization mass spectrometry: observation of hydroxyhydroperoxide formation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116** (24): 6253-6263.

[14] Pang H W, Zhang Q, Wang H L, *et al.* Photochemical aging of guaiacol by Fe(III)-oxalate complexes in atmospheric aqueous phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (1): 127-136.

[15] Huang D D, Zhang Q, Cheung H H Y. Formation and evolution of aqSOA from aqueous-phase reactions of phenolic carbonyls: comparison between ammonium sulfate and ammonium nitrate solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**

- (16): 9215-9224.
- [16] Yu L, Smith J, Laskin A, *et al.* Chemical characterization of SOA formed from aqueous-phase reactions of phenols with the triplet excited state of carbonyl and hydroxyl radical [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(24): 13801-13816.
- [17] Hatch L E, Luo W, Pankow J F, *et al.* Identification and quantification of gaseous organic compounds emitted from biomass burning using two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2014, **14**(16): 23237-23307.
- [18] Hawthorne S B, Krieger M S, Miller D J, *et al.* Collection and quantitation of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, **23**(4): 470-475.
- [19] Li Y J, Huang D D, Cheung H Y, *et al.* Aqueous-phase photochemical oxidation and direct photolysis of vanillin-a model compound of methoxy phenols from biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 2871-2885.
- [20] Renard P, Siekmann F, Salque G, *et al.* Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation-Part 1: aging processes of oligomers[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(1): 21-35.
- [21] Smith J D, Kinney H, Anastasio C. Aqueous benzene-diols react with an organic triplet excited state and hydroxyl radical to form secondary organic aerosol [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(15): 10227-10237.
- [22] Richards-Henderson N K, Hansel A K, Valsaraj K T, *et al.* Aqueous oxidation of green leaf volatiles by hydroxyl radical as a source of SOA: kinetics and SOA yields [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **95**: 105-112.
- [23] Ortiz-Montalvo D L, Lim Y B, Perri M J, *et al.* Volatility and yield of glycolaldehyde SOA formed through aqueous photochemistry and droplet evaporation[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**(9): 1002-1014.
- [24] Kroll J H, Donahue N M, Jimenez J L, *et al.* Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol[J]. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(2): 133-139.
- [25] Sun Y L, Zhang Q, Anastasio C, *et al.* Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(10): 4809-4822.
- [26] Lee A K Y, Herckes P, Leaitch W R, *et al.* Aqueous oh oxidation of ambient organic aerosol and cloud water organics: formation of highly oxidized products[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(11): L11805.
- [27] Lambe A T, Cappa C D, Massoli P, *et al.* Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6349-6357.
- [28] Chang J L, Thompson J E. Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H₂O₂ and phenolic compounds[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(4): 541-551.
- [29] 周雪明, 亓雪娇, 项萍, 等. 北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1602-1608.
- Zhou X M, Qi X J, Xiang P, *et al.* Pollution characteristics and source of HULIS in the fine particle during the Beijing APEC [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1602-1608.
- [30] 李清, 黄雯倩, 马帅帅, 等. 常州春季 PM_{2.5} 中 WSOC 和 WSON 的污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 94-103.
- Li Q, Huang W Q, Ma S S, *et al.* Characteristics and sources of water-soluble organic carbon/nitrogen in PM_{2.5} during spring in Changzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 94-103.
- [31] Tan Y, Perri M J, Seitzinger S P, *et al.* Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8105-8112.
- [32] Lim Y B, Tan Y, Perri M J, *et al.* Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(21): 10521-10539.

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of PM _{2.5} Pollution Evolution in China in Recent 20 Years	SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, <i>et al.</i>	(1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016	ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, <i>et al.</i>	(14)
Characteristics and Sources of Elements in PM _{2.5} During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China	LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(23)
PM _{2.5} Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China	LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, <i>et al.</i>	(31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019	ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(39)
Modeling Studies of Source Contributions to PM _{2.5} in Chengdu, China	XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo	(50)
Chemical Characteristics of Arsenic in PM _{2.5} in Beijing	SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, <i>et al.</i>	(57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City	YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, <i>et al.</i>	(65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} of Anyang City	SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of PM _{2.5} in Summer and Winter Season in Xinxiang City	YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species	LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, <i>et al.</i>	(90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant	WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, <i>et al.</i>	(98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018	YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, <i>et al.</i>	(106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City	YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols	WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, <i>et al.</i>	(125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China	LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, <i>et al.</i>	(133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals	HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiaicol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration	ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i>	(146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain	XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i>	(155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, <i>et al.</i>	(166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, JILILI Abuduwali, <i>et al.</i>	(173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years	TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, <i>et al.</i>	(183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea	CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, <i>et al.</i>	(194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River	LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i>	(213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake	WANG Jing-zhong, LIU Zhao, WEI Hao, <i>et al.</i>	(224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River	WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i>	(232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River	LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, <i>et al.</i>	(242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent	LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou	CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, <i>et al.</i>	(262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments	WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, <i>et al.</i>	(284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(II)	XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, <i>et al.</i>	(293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water	ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, <i>et al.</i>	(304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant	CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, <i>et al.</i>	(313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch	ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, <i>et al.</i>	(321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR	CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i>	(330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i>	(337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitrification-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter	CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, <i>et al.</i>	(345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitrification Function	LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, <i>et al.</i>	(353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge	ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i>	(360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China	XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, <i>et al.</i>	(368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant	MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, <i>et al.</i>	(377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils	ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, <i>et al.</i>	(385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation	DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Tian-hui, <i>et al.</i>	(394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils	SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, <i>et al.</i>	(403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshangang Lake	CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, <i>et al.</i>	(412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field	WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, <i>et al.</i>	(420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization	HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin	CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i>	(438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China	MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, <i>et al.</i>	(449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel	ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, <i>et al.</i>	(460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes	LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, <i>et al.</i>	(469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region	ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, <i>et al.</i>	(479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain	LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, <i>et al.</i>	(489)