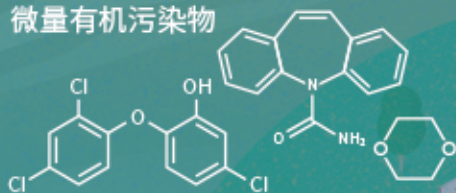


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化

陶冶¹, 陈彦彤¹, 李楠旺¹, 张歆宇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技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 许多实验研究都关注大气凝聚相中单一有机化合物的液相光化学, 对于实际大气液相环境中溶解性有机质 (DOM) 的液相光化学氧化的研究还很少。为此, 本文报道了模拟太阳光和紫外光辐照下, 大气气溶胶液相萃取的 DOM 直接或 $\cdot\text{OH}$ 氧化的实验结果。不同光解阶段的产物的吸光、氧化特性采用 UV-vis 和黑炭气溶胶质谱仪 (SP-AMS) 分析。结果表明, 紫外光体系中 DOM 得到不断降解, 相应的产物 f_{44} 值远低于太阳光体系; 液相光解时会生成多种羧酸, 草酸的生成量最高。太阳光照反应条件下吸光度和 HULIS 浓度变化不大; 而 UV 和 UV + $\cdot\text{OH}$ 条件下, HULIS 浓度随反应时间不断增加, UV + $\cdot\text{OH}$ 中反应 23 h 时 HULIS 浓度约为初始的 4 倍, 说明含羧基、羟基和芳香基等官能团的棕色碳的形成。综合研究结果表明, 太阳光作用下实际 DOM 液相氧化时吸光性和棕色碳的形成速率不是很快, 而紫外光作用下大部分 DOM 不断分解为 HULIS 或小分子物质, 剩余的有机物的吸光性可能比较强, 导致最终产物的单位质量吸收效率 (MAE) 比较高。本文首次探讨了实际膜液相氧化过程, 结果对厘清大气复合污染的形成机制提供重要依据。

关键词: 液相光化学; 溶解性有机质 (DOM); 氧化特性; 棕色碳; 大气复合污染

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2659-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009162

Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols

TAO Ye¹, CHEN Yan-tong¹, LI Nan-wang¹, ZHANG Xin-yu¹, YE Zhao-lian^{1*}, GE Xin-lei^{2*}

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

Abstract: Recently, a large number of laboratory studies have focused on the aqueous-phase photochemistry of single organic compound in atmospheric condensed phases, yet few studies have been conducted on the aqueous-phase photochemical oxidation of real-world complex dissolved organic matter (DOM). Therefore, in this work, we report experimental results for the photochemical oxidation of DOM extracts from ambient fine aerosol samples upon direct photolysis or against OH oxidation, under both simulated sunlight and ultraviolet irradiation conditions. The products at different stages of photolysis were analyzed via UV-vis and spectroscopy and soot-particle aerosol mass spectrometry (SP-AMS) to investigate their optical and chemical characteristics. The results demonstrate the effective degradation of DOM under UV irradiation, and the f_{44} values of the corresponding products are much lower than under sunlight irradiation. A variety of carboxylic acids were generated during liquid-phase photolysis, and oxalic acid was found to be the most abundant. The light absorbance and concentration of HULIS did not change significantly under sunlight illumination; however, under UV and UV + $\cdot\text{OH}$ conditions, the concentration of HULIS increased continuously with reaction time. The HULIS concentration at 23 h was approximately four times the initial value, indicating the formation of brown carbon species with carboxyl, hydroxyl, and aromatic and other functional groups. Our results show that the increase in light absorptivity and formation rate of brown carbon from DOM are limited when aqueous-phase oxidation occurs under sunlight illumination. In comparison, DOM can constantly decompose into HULIS or small molecules under ultraviolet light illumination, and the light absorptivity of the remaining organic matter may be relatively high, resulting in final products with a high unit mass absorption efficiency (MAE). We have investigated the aqueous-phase oxidation of actual filter extracts for the first time, and our results provide valuable insights to the formation of air pollution complexes.

Key words: aqueous-phase photochemistry; dissolved organic matter (DOM); oxidation characteristic; brown carbon; air complex pollution

气溶胶粒子经过一系列光物理和化学过程, 对气候、空气质量和人类健康都产生重要影响^[1~3]。据估计约有 $10^4 \sim 10^5$ 种 VOCs 在经历大气光化学反应后产生一系列的氧化产物^[4~6], 有助于二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的形成。液相 (云滴、雾滴和气溶胶液) 中的光化学反应是 SOA 的另一个重要生成途径^[7], 有些反应过程 (如酸催化 and 齐聚化反应) 只发生在凝聚相^[8]。液相反应通

过特定的反应机制改变气溶胶的化学组成, 尤其是

收稿日期: 2020-09-16; 修订日期: 2020-11-30

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 (21976093); 江苏省普通高校毕业生实践创新计划项目 (SJCX20_1030); 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室开放基金项目 (KHK1904)

作者简介: 陶冶 (1997 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: taoye9708@163.com

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

近年来提出液相 SOA(aqSOA)是大气中吸光性有机物——棕色碳(BrC)的潜在来源^[9~11]。有研究表明^[12~15],气溶胶粒子经历液相氧化反应后,生成的新粒子在波长 300~400 nm 处吸光性增强。

已知的 aqSOA 相关参数主要通过实验室研究和模式模拟手段得到,与大气气溶胶中前体物反应环境还有一定差距。例如,Kaur 等^[16]的研究表明,加利福尼亚冬季 PM_{2.5} 水溶性组分光照下会形成 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^3\text{C}^*$ 等自由基,进而影响实际气溶胶水的液相反应历程;有研究表明咪唑类物质液相中可以氧化异戊二烯形成 aqSOA^[17],而真实环境中由于产生的 $^3\text{C}^*$ 自由基浓度低并没有观察到 aqSOA 的形成^[18],说明实验室单一模拟物质液相氧化结果不能完全反映实际大气真实环境条件。目前,大部分研究只关注模拟 VOCs/SVOCs/IVOCs(挥发性/半挥发性/中等挥发性有机物)液相氧化 aqSOA 特性和反应机制^[8,19,20],实际大气液相体系中上述前体物降解产物特性的研究还很少。例如,Bateman 等^[21]进行了溶解在云滴中的 SOA(通过 d-柠檬烯臭氧暗反应形成)的液相氧化;Zhao 等^[20]研究了生物质燃料燃烧产生的 BrC 液相光化学氧化后产物的吸光性变化。实际大气有机组分液相氧化研究偏少的一个重要原因是产物复杂,产物定性定量较困难。

高分辨飞行时间气溶胶质谱仪(HR-ToF-AMS)等先进的技术手段结合气相色谱质谱(GC-MS)和高效液相色谱质谱(HPLC-MS)等分子水平的测定,可以实现对混合产物氧化性和元素组成等的表征。Lee 等^[22]采用 HR-ToF-AMS 对比了实际气溶胶水和云水液相反应 SOA 的形成;本课题组前期也已采用上述方式对四乙基愈创木酚等单一前体物液相光化学氧化反应开展了研究^[23~25]。为说明大气实际液相体系中溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)的光化学降解,本文连续采集了 20 d 实际大气 PM_{2.5}滤膜,通过测定有机碳、元素碳和主要水溶性离子等,选取 PM_{2.5}及对应的上述组分浓度相近的 8 张膜进行实验。PM_{2.5}滤膜溶解在超纯水中过滤萃取制备成反应溶液(DOM),考察了不同光源直接光解和 $\cdot\text{OH}$ 氧化光解 4 种体系中 DOM 的光化学反应过程,采用黑炭-气溶胶质谱仪(SP-AMS)和 UV-vis 表征降解产物随光照时间的氧化特性和吸光性的变化,评估实际大气中液相反应对环境和气候的影响。

1 材料与方法

1.1 DOM 反应液制备

采样点位于常州市区西南部,江苏理工学院 57 号楼 9 层楼楼顶(离地面大约 40 m),紧邻京杭大运

河和中吴大道,周围为居民区,无建筑物遮挡。采用大流量采样器以 $1.05\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 流量采集 PM_{2.5}样品到石英滤膜(20.3 cm × 25.4 cm, Whatman QM-A)上。采样时间 2018 年 5 月 1~20 日,每天采集 23 h。采样前,将石英滤膜置于 500℃ 马弗炉中焙烧 4 h,采样前后,放置在恒温恒湿干燥箱(温度 22℃,湿度 45%)中平衡 48 h,用精度为 0.01 mg 的天平称重,然后用铝箔封装储存在 -20℃ 低温冰柜中保存。

将 1/2 PM_{2.5}滤膜用超纯水(电阻率:18.2 MΩ·cm)超声波振荡提取 45 min,取出摇匀,用一次性针头过滤器(孔径 0.45 μm,直径 13 mm)过滤,加超纯水定容至 600 mL,配置成初始 TOC 浓度约为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DOM,置于光化学反应仪中进行光化学反应。 $\cdot\text{OH}$ 氧化实验时,另外加入 H₂O₂ 以产生 $\cdot\text{OH}$ 。

1.2 仪器和试剂

大流量采样器(KB-1000 型,青岛金仕达电子科技有限公司);UV 光化学反应仪(XPA-7 型,南京胥江机电厂);模拟太阳光光化学反应仪(RPR-200 型,美国 Rayonet 公司);紫外可见分光光度计(UV-vis, Specord 210 plus, 德国耶拿);总有机碳分析仪(TOC, TOC-LCPII, 日本岛津);离子色谱分析仪(IC, Aquion, 美国赛默飞);高效液相色谱(HPLC, LC-2030C 3D, 日本岛津);蒸发光散射仪(ELSD-LT II, 日本岛津);黑炭-气溶胶质谱仪(SP-AMS, 美国 Aerodyne 公司);紫外辐射照度计(U-20 型,杭州远方光电信息股份有限公司)。

硫酸铵、过氧化氢、氢氧化钾、邻-苯二甲酸氢钾、碳酸氢钠和碳酸钠购自 Alfa Aesar 公司;甲醇(色谱级)购自 Fisher 公司;有机酸标准品购自 Sigma-Aldrich 公司;盐酸(优纯级)购自国药集团。

1.3 实验装置和过程

紫外光降解:功率为 500 W 的汞灯,发射光谱波长为 284、297、313、340、365 和 404 nm,具体实验装置和辐射光谱见文献[22],反应液表面 UVB(290~320 nm)辐射为 $6257.1\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。光解流程:汞灯放在冷阱中,冷阱的中空部分通入冷凝水对灯源进行冷却。上述制备的 600 mL DOM 平均倒入 6 根石英反应管中,其中 1 根反应管用锡箔纸包裹作为暗反应对照组。反应仪底部有磁力搅拌装置,转子以 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌以保证溶液混合均匀。

模拟太阳光降解:首次采用文献[26,27]建议的模拟太阳光,组合 300、350 和 419 nm 灯源(分别为 2、7 和 7 根),装置如图 1 所示,具体辐射特性见文献[26,27]。光解流程:将 DOM 混合均匀倒入 30 根石英反应管(20 mL),并插入光化学反应仪内的

样品托盘上. 反应管内放入搅拌转子, 利用压缩空气源带动磁力搅拌装置, 使反应溶液连续搅拌均匀. 反应器底部装有冷却风扇对灯管和反应液进行降温, 使反应控制在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 的条件下进行. 同样设置 1 根用锡箔纸包裹的暗反应对照样品.

本文进行了 4 个反应体系的实验研究: 太阳光、太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 、紫外光和紫外光 + $\cdot\text{OH}$. 在不同反应阶段(初始光照 1 h 取样, 之后每隔 2 h 取样, 累计 23 h)取出一定体积的溶液分别进行后续的离线分析. 由于每张膜溶解的溶液约 1 200 mL 只能进行两次实验, 为了保证每个体系进行 3 次平行实验, 取 2 张膜溶解制备约 2 400 mL 的 DOM 溶液, 每次取 600 mL 进行光解实验, 取 3 次实验的平均值, 标准偏差标注在后续实验结果上.

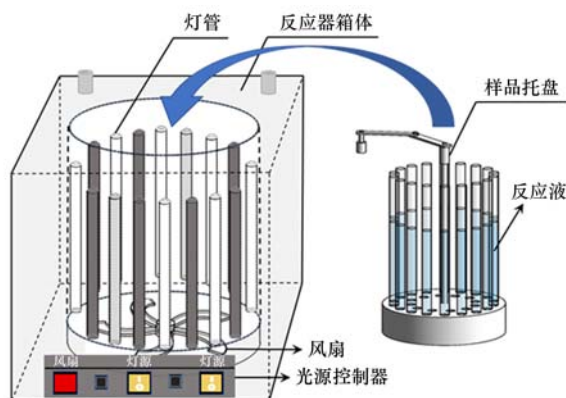


图 1 光化学反应仪(模拟太阳光)实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for photo-chemical reaction (simulated solar light)

1.4 分析方法

1.4.1 吸光性测定

取约 2 mL 反应液于 1 cm 石英比色皿中, 利用 UV-vis 对波长范围 $200 \sim 600 \text{ nm}$ 进行光谱扫描, 测定产物在不同波长处的吸光度.

1.4.2 DOM 降解率分析

取约 15 mL 反应液于 TOC 进样瓶中, 测得总碳和无机碳, 差值即为 TOC 浓度(本文用水溶性有机碳即 WSOC 表示), 用 WSOC 的降解率表征 DOM 的降解率.

1.4.3 SP-AMS 分析

反应溶液使用雾化器进行雾化处理, 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^[28]: 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°C)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(MS 谱). 根据 SP-AMS 所测得的有机物 MS 谱图数据可以获得 DOM 的元素组成(氧碳比, O/C; 氢碳比, H/C)及有机质与有机碳

比(OM/OC)等. 根据文献[29], 利用 aqSOA 的 AMS 半定量方法, 以 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值量化 aqSOA 的生成量变化.

1.4.4 棕色碳(HULIS 浓度)分析

HLB 固相萃取柱预先加入 3 mL 甲醇和 3 mL 酸化超纯水(用 HCl 将 pH 调至 2)进行活化平衡. 取出 15 mL 反应液酸化(pH = 2)后倒入固相萃取柱进行过滤, 加入 2 mL 超纯水淋洗, 随后向柱内加入 3 mL 2% 氨水/甲醇(体积比)洗脱出 HULIS, 洗脱液氮吹干后定容至 1.5 mL 的液相小瓶中, 利用 HPLC-ELSD 对 HULIS 进行定量分析. HPLC 的操作条件: 流动相为乙腈: 水 = 20: 80(体积比), 流速为 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积为 $60 \mu\text{L}$. ELSD 的操作条件: N_2 以 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速和漂移管温度以 $(80 \sim 90^\circ\text{C})$ 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 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的萨旺泥河黄腐酸(SRFA, 国际腐殖质协会)标准溶液获得.

1.4.5 有机酸分析

取 5 mL 反应液于 IC 进样瓶, 采用自动进样的方式用 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 AG11 型保护柱($50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$), $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液作为淋洗液, 流速 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

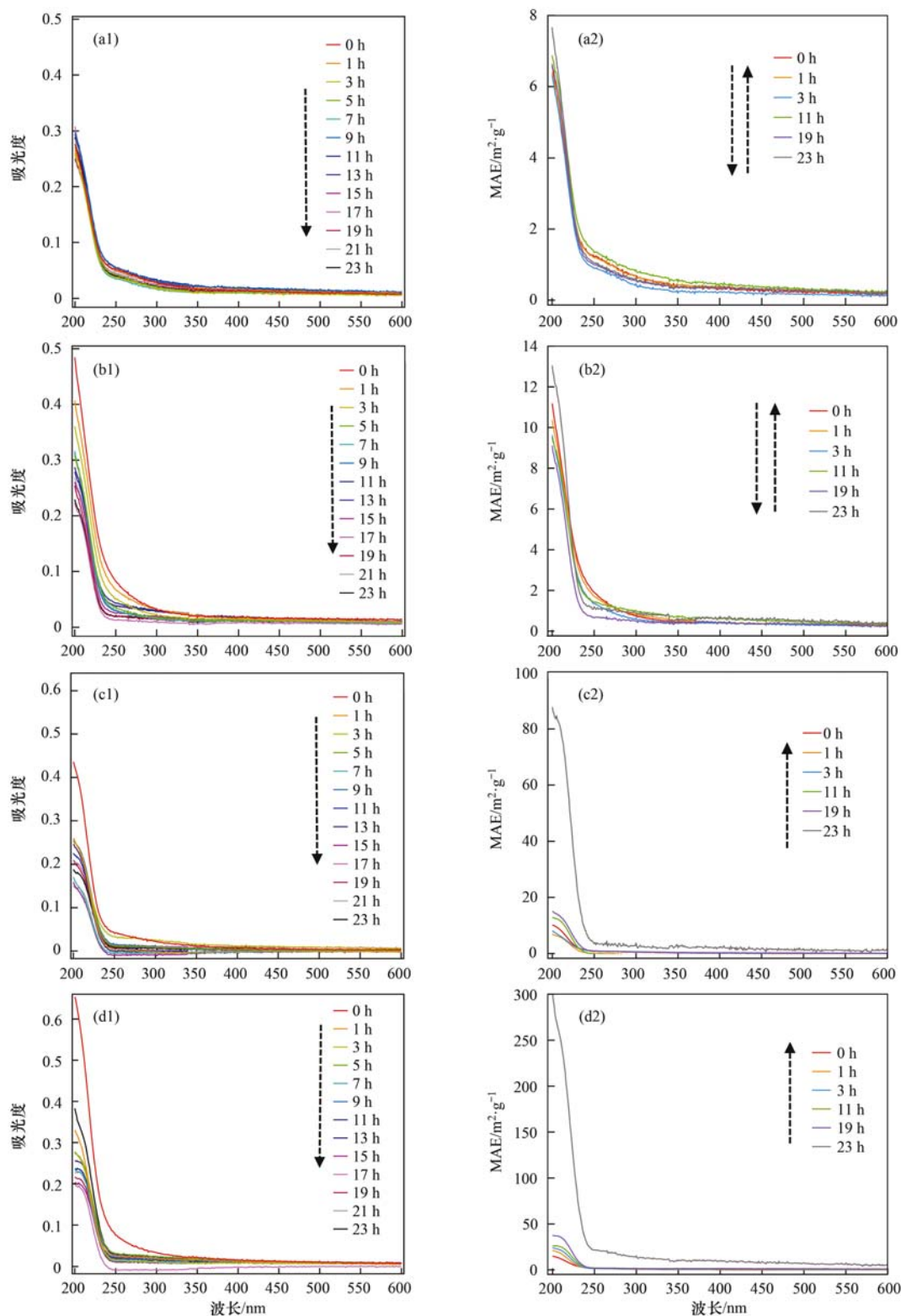
2.1 吸光性分析

图 2 为 4 个体系 DOM 随光照时间变化的 UV-vis 谱图及 MAE 随光照时间的变化. 其中,

$$\text{MAE} = A \cdot \ln 10 / (L \cdot \text{WSOC})$$

式中, A 为波长为 λ 处的吸光度, L 为光程长度(0.01 m), WSOC 为测定的溶液 TOC 值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

从图 2 可知, 在波长 $200 \sim 600 \text{ nm}$ 范围内均没有特征吸收峰出现, DOM 的吸光度随着波长的增加而减小. 值得说明的是, 由于 4 个体系原始 DOM 对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜不完全一致, 初始吸光度稍微有所差异. 外加 H_2O_2 后由于未反应的 H_2O_2 在 $200 \sim 250 \text{ nm}$ 有一定的吸收, 导致初始溶液吸光度也有所升高. 图 2(a1) 和 2(b1) 太阳光反应体系中, 随光照时间的延长, 吸光度变化不明显; 相反, 图 2(c1) 和 2(d1) UV 体系中吸光度随光照时间延长不断下降, 这可能与 UV 具有更高的辐射强度有关. 相同光源下, $\cdot\text{OH}$ 氧化反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 加速了前体物的降解, 碎片化反应生成 CO_2 或者小分子 VOCs 挥发到大气中, 使得吸光度下降趋势较明显[图 2(b1) 和 2(d1)]. 图 2(a2) ~ 2(d2) 为 MAE 与波长的关系.



(a1)和(a2)太阳光; (b1)和(b2) 太阳光 + $\cdot\text{OH}$; (c1)和(c2)紫外光;
(d1)和(d2) 紫外光 + $\cdot\text{OH}$; 箭头表示趋势,双向箭头表示先下降后升高

图2 降解产物随光照时间变化的平均 UV-vis 谱图和不同波长处的单位质量吸收效率

Fig. 2 Average UV-vis spectra of degradation products and unit mass absorption efficiency at different wavelengths for different reaction time

随着光照时间的延长,两个紫外光体系中 MAE 值都单调升高[图 2(c2)和 2(d2)],MAE 值随着光照时间延长升高说明大气液相反应是产生生色团的重要途径,与 Lee 等^[22]的研究结论一致.而太阳光

体系 MAE 值先下降后升高,与紫外光照时变化趋势不一致,说明降解机制有一定差异.

2.2 DOM 降解率分析

图 3 为 4 个体系溶液 WSOC 浓度与光照时间的

关系. 从中可知, WSOC 随光照时间延长不断降低, 且 UV 光照下更明显, 说明 DOM 中有机质不断被降解.

采用 SP-AMS 进一步分析了 DOM 的降解(以 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 表示). 如图 3(b) 所示, 由于 4 个体系实验用的膜不完全一致 (SO_4^{2-} 离子浓度在 $5 \sim 12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 导致初始溶液的 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 会有点差异. 然而有研究表明^[30], 云水中无机盐 (SO_4^{2-} 等离子) 对降解几乎没有影响, 因此初始 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 不同不影响后面讨论的光解变化趋势. 由图 3(b) 可知, DOM 最终光解的低挥发性有机物含量均有所下降, 太阳光、太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 、紫外光和紫外光 + $\cdot\text{OH}$ 这 4 个体系中, 光照 23 h 时 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 分别下降了 18.1%、

58.3%、76.5% 和 80.8%, 紫外光体系 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 下降明显高于太阳光体系, 与 WSOC 变化规律一致. Lee 等^[22] 采用实际膜萃取有机物的液相氧化过程研究也发现 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 随光照时间延长而降低; $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 下降进一步说明 DOM 液相氧化过程中发生了碎片化反应, 有机物含量不断降低, 这与很多模拟单一物质液相氧化过程中 aqSOA 含量不断升高的结果正好相反^[23,24]. 这可能是因为实际膜的 DOM 中含有供电子化合物(例如吡啶、咪唑等)和 HULIS 光敏性物质等, 发生氧化还原反应促进了体系 ROS 的形成^[31]. Kroll 等^[32] 的研究也表明, 羟基等含氧官能团的加入, 使得挥发性产物不断增多, 进而扩散到大气环境中, 导致 $\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$ 下降.

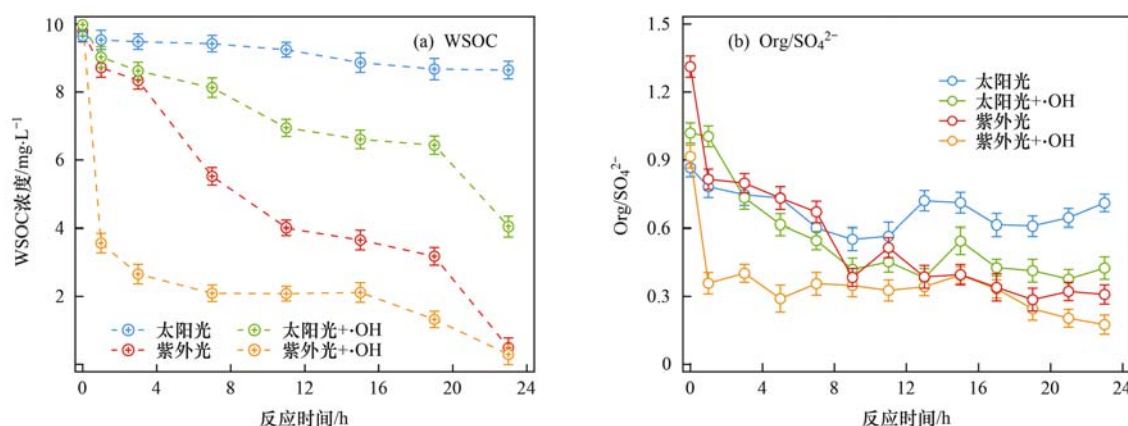


图3 WSOC 浓度和 aqSOA 相对质量 ($\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$) 随反应时间变化

Fig. 3 Changes in WSOC concentrations and aqSOA relative mass ($\text{Org}/\text{SO}_4^{2-}$) with reaction time

2.3 产物氧化特性

碳氧化态 ($\text{OSc} = 2\text{O}/\text{C}-\text{H}/\text{C}$) 被广泛用于描述 aqSOA 氧化性和老化程度^[22]. 图 4 为 DOM 光降解后 aqSOA 的 O/C、H/C 和 OSc 与光照时间的关系. 从中可知, 太阳光和太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 这 2 个体系, O/C、H/C 和 OSc 随光照时间有所变化, 但变化不明显, 其变化范围分别在 $0.3 \sim 0.5$ 、 $1.5 \sim 1.7$ 和 $-1.0 \sim -0.2$ 之间. 与单一前体物降解时 H/C、O/C 随反应时间的延长分别下降和升高明显不同; 紫外光和紫外光 + $\cdot\text{OH}$ 这 2 个体系中, O/C 和 OSc 随反应时间的延长有所下降, H/C 没有明显的变化规律, 说明 UV 条件下 DOM 降解了, 这个与图 3 中 UV 条件下 WSOC 不断下降的结论一致. 单一前体物 UV 光解的研究中^[8], O/C 和 OSc 也随光照时间而下降, 但下降幅度明显高于本文实际的 DOM, 说明实际 DOM 中多个共组分存在使得光解机制更加复杂. 值得说明的是, AMS 检测到有机产物只是低挥发性产物, 而一些含氧产物, 例如甲酸 ($\text{O}/\text{C} = 2$) 极易挥发, 雾化时已经挥发, 未被 AMS 检测到, 因此 AMS 测定的产物的 O/C 不能代表所有降解产物的 O/C.

根据 Alien 等^[33] 建立的相关性关系, f_{44} 值可作为估算环境有机气溶胶 (OA) O/C 的另一个指标. 因此, 本文进一步绘制了 aqSOA 在不同反应时间下的 f_{44} 和 f_{43} 三角图 (f_{44} 和 f_{43} 分别代表质核比 (m/z) 44 和 43 的有机物占总 OA 的质量分数), 如图 5 所示, 其中虚线所示的空间三角形边界区域为大气 OA 中 f_{44} 和 f_{43} 分布的区域^[34]. 根据 SOA 的氧化程度, OA 又可以分为低挥发氧化性 OA (LV-OOA) 和半挥发氧化性 OA (SV-OOA). 太阳光体系中产物 f_{44} 值比较低, 主要聚集在 SV-OOA 区域, 而太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 体系 f_{44} 值先增加后减小, 产物氧化程度与 LV-OOA 相似, 与文献^[29] 中云水有机物氧化反应初始阶段产物先增加 30%, 随后在氧化后期又出现下降的结果相似. UV 和 UV + $\cdot\text{OH}$ 反应体系, 由于光子能量高, f_{44} 值呈现下降的趋势, 其中 UV + $\cdot\text{OH}$ 由于 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化作用, f_{44} 随光照时间单调下降, 说明反应过程中 DOM 不断降解成小分子有机酸和 CO_2 等产物.

2.4 棕色碳(HULIS 浓度)分析

棕色碳是一类吸光性含 C 物质的总称, HULIS

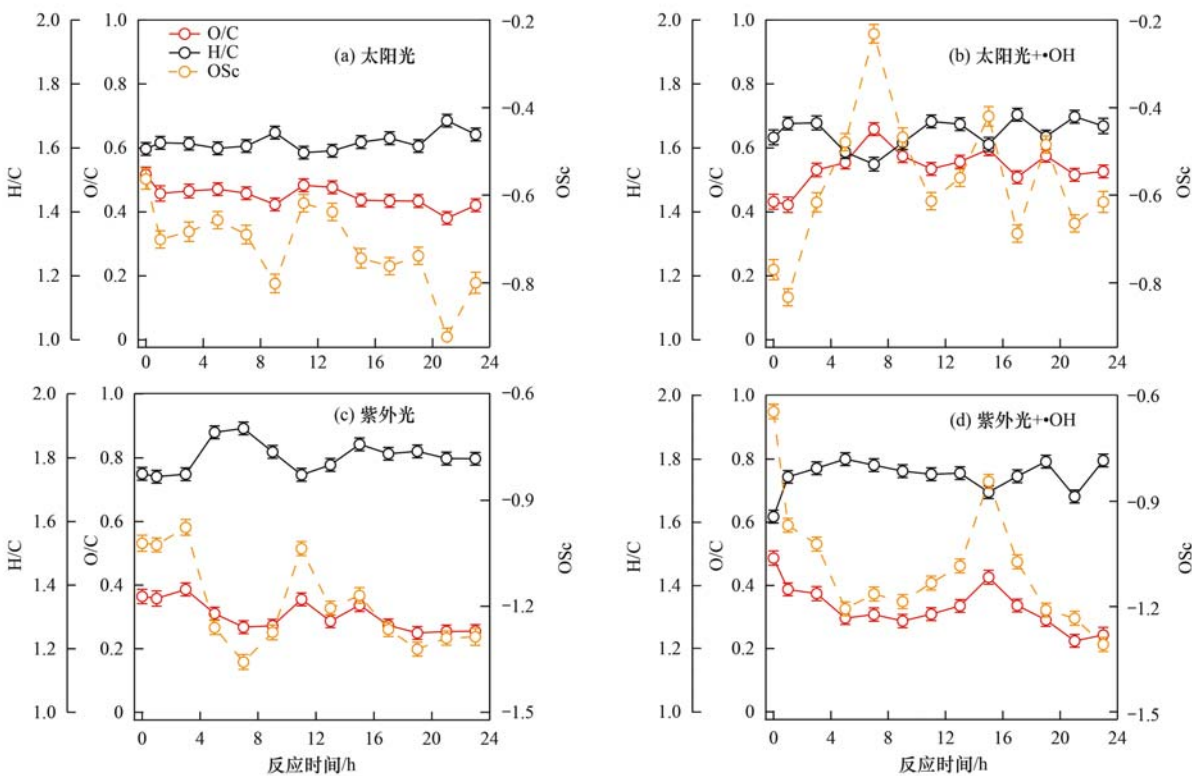


图 4 不同光照时间下 aqSOA 的元素比 (O/C、H/C) 和 OSc
Fig. 4 Elemental ratios (O/C, H/C) and OSc of aqSOA at different illumination times

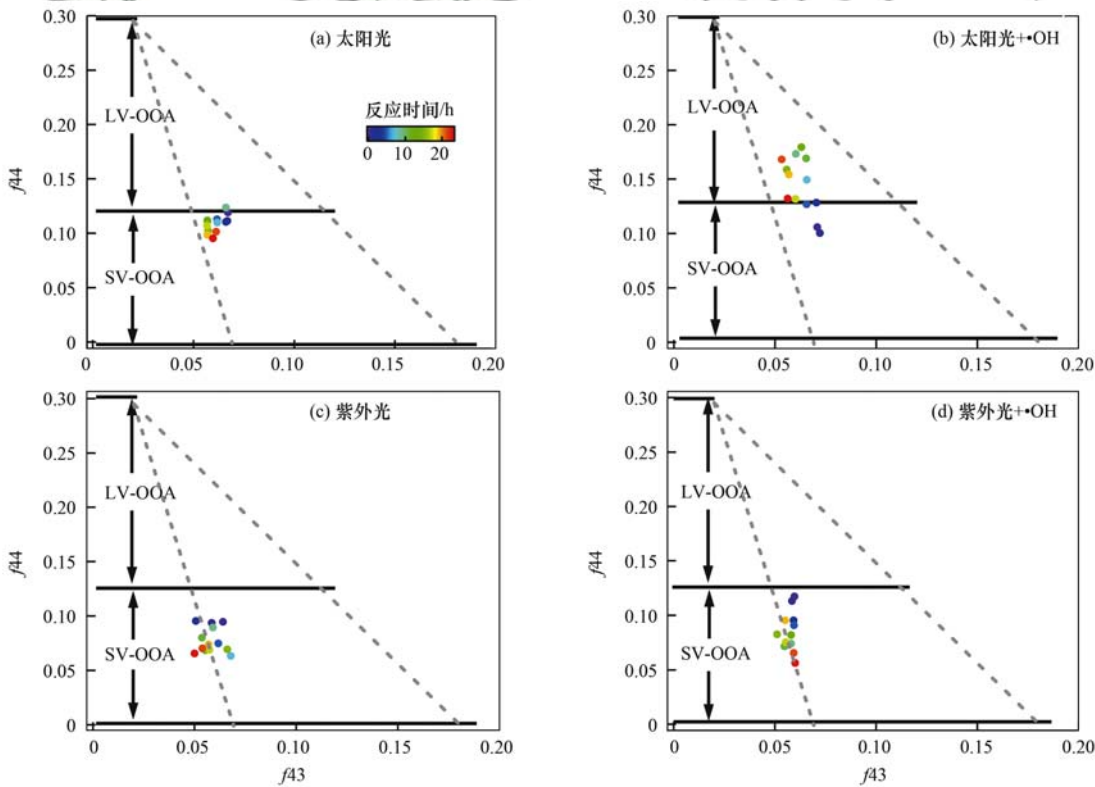


图 5 不同光照时间下 aqSOA 的 f_{44} 和 f_{43} 三角图
Fig. 5 The f_{44} vs. f_{43} triangle plot of aqSOA at different illumination times

作为 BrC 的一个重要组成部分,由于 $C=C$ 和 $C=O$ 双键的基团中的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,在紫外区 (300 ~ 400 nm) 吸光性强,可见光区吸光性弱^[35]. 而

大气混合气溶胶在酸催化条件下发生的均相和非均相反应被认为是形成 HULIS 最为重要的途径^[36]. Lambe 等^[12]的研究表明,大气中 aqSOA 的形成过程

对 HULIS 有显著的贡献作用,其贡献大小取决于前体物类型及其氧化水平.为此,本研究分析了反应过程中 HULIS 的浓度变化,进一步说明反应过程中吸光性的变化.图 6 为 7 个反应时间点(0、1、7、11、15、19 和 23 h)生成的 HULIS 浓度变化.从中可知:反应初始阶段溶液中 HULIS 浓度为 $4.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.太阳光照反应条件下,HULIS 浓度波动很小,说明基本不形成新的 HULIS 物质,这与太阳光照体系中吸光度变化不大相吻合(图 2).而 UV 和 UV + $\cdot\text{OH}$ 条件下,随反应时间的延长,HULIS 浓度成倍数增长,并且生成速率在反应后期不断加快,反应 23h 时浓度高达 $17.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 DOM 中高分子量物质不断分解或氧化为含羧基、羟基和芳香基等官能团的物质.

2.5 有机酸生成量变化

草酸、丁二酸和丙二酸等二元酸在对流层大气颗粒物中普遍存在^[37].有研究表明^[38],一元或二元羧酸是大气中甲基乙二醛^[36]和苯酚类化合物^[24]的液相氧化产物,不同羧酸之间不断进行转化.例如,甲基乙二醛大气液相氧化形成乙二酸和丙酮酸^[37];丙二酸大气液相 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成羟基丙二酸^[37].根据反应机制^[37~39],液相 $\cdot\text{OH}$ 氧化时,各种酸之间发生以下转化:乙醇酸(乙醛,丙酮酸) $\rightarrow$ 乙醛酸 $\rightarrow$ 草酸;

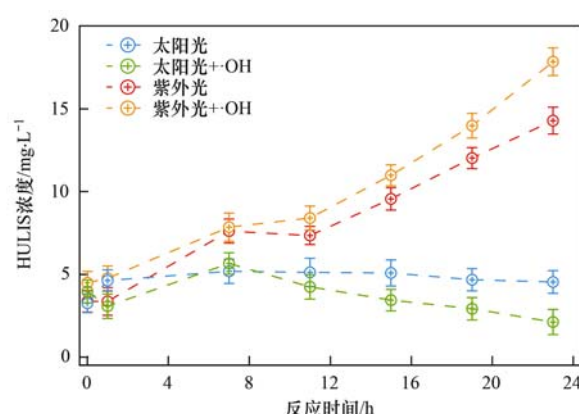


图 6 光照过程生成 HULIS 浓度与反应时间的关系

Fig. 6 Relationship between HULIS concentration and reaction time during illumination

乙醛 $\rightarrow$ 甲醛 $\rightarrow$ 甲酸;丙二酸 $\rightarrow$ 丁二酸 $\rightarrow$ 苹果酸.为此,本文定量了 7 种有机酸的浓度,结果见图 7.太阳光体系中没有检测到苹果酸,所以只有 6 种.太阳光和太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 体系中,乙醛酸和草酸的生成量具有相同的变化趋势.草酸作为连锁反应的最终产物,4 个体系中毒草酸的生成量最高,且最高值基本都出现在 15~19 h 之间.甲酸作为云雾中重要的产物^[40],在本文中浓度并不是很高,与本课题组以前酚类化合物 $\cdot\text{OH}$ 氧化光解时主要生成甲酸的结论不一致^[24],说明实际 DOM 组分大气液相氧化与单一

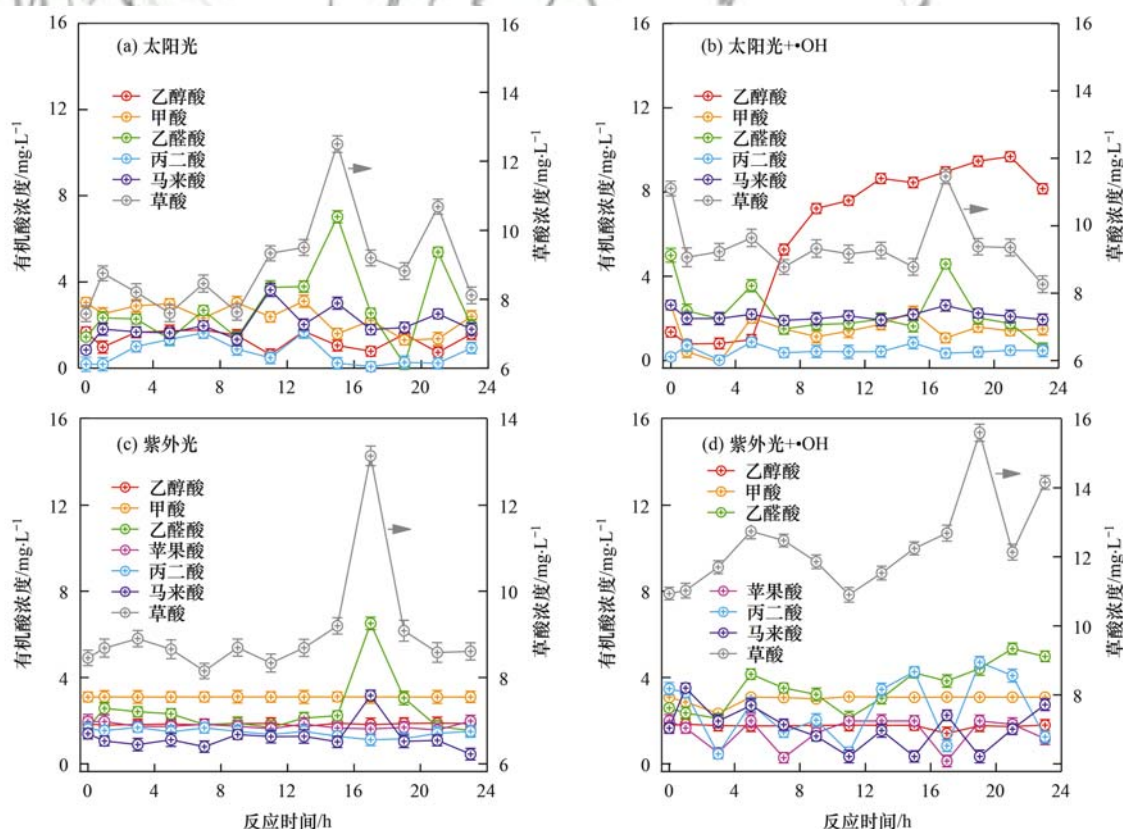


图 7 有机酸生成量随光照时间变化

Fig. 7 Changes in organic acids production with illumination time

物质对有机酸的生成有显著不同。UV + $\cdot\text{OH}$ 体系下,由于产生的 $\cdot\text{OH}$ 更多,实际膜中部分前体物降解为羰基、羧基和羟基等官能团化合物,这些物质进一步转化为有机酸,导致有机酸浓度稍微高于UV体系。

然而,由于实际膜成分的复杂性,有机酸的生成量与光解时间之间没有明显的关联性。同时,由于本文采用IC定量有机酸,精度偏低,低浓度的有机酸很难检测到,今后需要借助精度更高的仪器例如离子色谱-电喷雾质谱(IC-ESI-MS)进行更详细的测定。但是本文的研究首次直接证实实际大气混合气溶胶液相氧化会生成多种羧酸,并在粒子中积累,成为大气aqSOA中必不可少的一部分。

3 结论

(1)紫外光体系中DOM得到不断降解,相应的产物 f_{44} 值远低于太阳光体系;太阳光、太阳光 + $\cdot\text{OH}$ 两个体系,O/C、H/C和OSc随光照时间有所变化,但变化不明显,其变化范围分别在0.3~0.5、1.5~1.7和-1.0~-0.2之间。

(2)太阳光反应体系中,随光照时间的延长,降解后溶液的吸光度变化不明显,而UV体系中吸光度随光照时间延长不断下降;紫外光体系中MAE值随光照时间单调升高,说明大气液相反应是产生生色团的重要途径,而太阳光体系MAE值先下降后升高,与UV光照时变化趋势不一致,说明降解机制有一定差异。

(3)太阳光照反应条件下基本不形成新的HULIS物质,随光照时间延长溶液吸光度变化也不大;而UV和UV + $\cdot\text{OH}$ 条件下,随反应时间的延长,HULIS浓度成倍数增长,反应23 h时HULIS浓度为初始的4倍,说明DOM中部分高分子量物质不断分解或氧化为含羧基、羟基和芳香基等官能团的物质。4个体系中,都检测到多种羧酸,其中草酸的生成量最高,且最高值基本都出现在15~19 h之间。

参考文献:

- [1] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [2] Ervens B, Turpin B J, Weber R J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(21): 11069-11102.
- [3] Ye Z L, Li Q, Ma S S, *et al.* Summertime day-night differences of $\text{PM}_{2.5}$ components (Inorganic ions, OC, EC, WSOC, WSON, HULIS, and PAHs) in Changzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(10), doi: 10.3390/atmos8100189.
- [4] George C, Ammann M, D'Anna B, *et al.* Heterogeneous photochemistry in the atmosphere [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 4218-4258.
- [5] 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.
- [6] 叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 等. 气溶胶液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.
- [7] 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.
- [7] 陈彦彤, 李旭东, 陶冶, 等. 有机激发三重态参与的光化学反应研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, **39**(8): 3344-3353.
- [7] Chen Y T, Li X D, Tao Y, *et al.* A review on photochemical reaction via organic triplet excited state [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(8): 3344-3353.
- [8] 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.
- [9] Xu J, Cui T Q, Fowler B, *et al.* Aerosol brown carbon from dark reactions of syringol in aqueous aerosol mimics [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, **2**(6): 608-617.
- [10] Nozière B, Dziedzic P, Córdoba A. Formation of secondary light-absorbing "fulvic-like" oligomers: a common process in aqueous and ionic atmospheric particles? [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34**(21), doi: 10.1029/2007GL031300.
- [11] Chang J L, Thompson J E. Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H_2O_2 and phenolic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(4): 541-551.
- [12] 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.
- [13] Hoffer A, Kiss G, Blazsó M, *et al.* Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**(6), doi: 10.1029/2003GL018962.
- [14] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- [14] Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- [15] 蔡竞, 支国瑞, 陈颖军, 等. 中国秸秆焚烧及民用燃煤棕色碳排放的初步研究 [J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(5): 455-461.
- [15] Cai J, Zhi G R, Chen Y J, *et al.* A preliminary study on brown carbon emissions from open agricultural biomass burning and residential coal combustion in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(5): 455-461.
- [16] Kaur R, Labins J R, Helbock S S, *et al.* Photooxidants from brown carbon and other chromophores in illuminated particle extracts [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(9): 6579-6594.
- [17] Aregahegn K Z, Nozière B, George C. Organic aerosol formation photo-enhanced by the formation of secondary photosensitizers in aerosols [J]. *Faraday Discussions*, 2013, **165**: 123-134.
- [18] Tsui W G, Rao Y, Dai H L, *et al.* Modeling photosensitized

- secondary organic aerosol formation in laboratory and ambient aerosols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (13): 7496-7501.
- [19] 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.
- [20] Zhao R, Lee A K Y, Huang L, *et al.* Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(11): 6087-6100.
- [21] Bateman A P, Nizkorodov S A, Laskin J, *et al.* Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13** (26): 12199-12212.
- [22] Lee A K Y, Hayden K L, Herckes P, *et al.* Characterization of aerosol and cloud water at a mountain site during WACS 2010: secondary organic aerosol formation through oxidative cloud processing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12** (15): 7103-7116.
- [23] 庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 等. 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[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 146-154.
- Zhuang Y, Chen Y T, Li X D, *et al.* Secondary organic aerosol mass yield and characteristics from 4-ethylguaiacol aqueous ·OH oxidation: effects of initial concentration [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 146-154.
- [24] Ye Z L, Zhuang Y, Chen Y T, *et al.* Aqueous-phase oxidation of three phenolic compounds by hydroxyl radical: Insight into secondary organic aerosol formation yields, mechanisms, products and optical properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117240.
- [25] Ye Z L, Qu Z X, Ma S S, *et al.* A comprehensive investigation of aqueous-phase photochemical oxidation of 4-ethylphenol [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **685**: 976-985.
- [26] Smith J D, Sio V, Yu L, *et al.* Secondary organic aerosol production from aqueous reactions of atmospheric phenols with an organic triplet excited state [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(2): 1049-1057.
- [27] George K M, Ruthenburg T C, Smith J, *et al.* FT-IR quantification of the carbonyl functional group in aqueous-phase secondary organic aerosol from phenols [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **100**: 230-237.
- [28] 江琪, 王飞, 孙业乐. 河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(7): 3022-3032.
- Jiang Q, Wang F, Sun Y L. Analysis of chemical composition, source and evolution of submicron particles in Xianghe, Hebei Province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3022-3032.
- [29] Lee A K Y, Zhao R, Gao S S, *et al.* Aqueous-phase OH oxidation of glyoxal: application of a novel analytical approach employing aerosol mass spectrometry and complementary off-line techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115** (38): 10517-10526.
- [30] Boris A J, Desyaterik Y, Collett J L. How do components of real cloud water affect aqueous pyruvate oxidation? [J]. *Atmospheric Research*, 2014, **143**: 95-106.
- [31] Dou J, Lin P, Kuang B Y, *et al.* Reactive oxygen species production mediated by humic-like substances in atmospheric aerosols: enhancement effects by pyridine, imidazole, and their derivatives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (11): 6457-6465.
- [32] Kroll J H, Seinfeld J H. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (16): 3593-3624.
- [33] Aiken A C, DeCarlo P F, Kroll J H, *et al.* O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (12): 4478-4485.
- [34] Ng N L, Canagaratna M R, Zhang Q, *et al.* Organic aerosol components observed in northern hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(10): 4625-4641.
- [35] 顾远, 李清, 黄雯倩, 等. 常州市冬季 PM_{2.5} 中类腐殖质昼夜特征分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1091-1100.
- Gu Y, Li Q, Huang W Q, *et al.* Day-night characteristics of humic-like substances in PM_{2.5} during winter in Changzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1091-1100.
- [36] 项萍, 谭吉华, 马永亮, 等. 大气颗粒物中类腐殖酸的研究进展[J]. *环境化学*, 2015, **34**(3): 401-409.
- Xiang P, Tan J H, Ma Y L, *et al.* Research progress of humic-like substances (HULIS) in atmospheric particles [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(3): 401-409.
- [37] Herrmann H, Tilgner A, Barzagli P, *et al.* Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0 [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(23-24): 4351-4363.
- [38] Tan Y, Carlton A G, Seitzinger S P, *et al.* SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(39): 5218-5226.
- [39] Altieri K E, Seitzinger S P, Carlton A G, *et al.* Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(7): 1476-1490.
- [40] Chameides W L, Davis D D. Aqueous-phase source of formic acid in clouds[J]. *Nature*, 1983, **304**(5925): 427-429.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)