

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



2019

Vol.40 No.3
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估	尹晓梅, 李梓铭, 熊亚军, 乔林, 邱雨露, 孙兆彬, 寇星霞 (1011)
利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对 APEC 期间北京空气质量的影响	李颖若, 汪君霞, 韩婷婷, 王焱, 何迪, 权维俊, 马志强 (1024)
京津冀郊区站点秋冬季大气 PM _{2.5} 来源解析	王彤, 华阳, 许庆成, 王书肖 (1035)
四川省典型工业行业 PM _{2.5} 成分谱分析	冯小琼, 陈军辉, 熊文朋, 梅林德, 徐雪梅, 尹寒梅, 范武波, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (1043)
典型物流城市 2016 年冬季 2 次污染过程 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	赵雪艳, 杨文, 王静, 刘盈盈, 白雯宇, 徐艳萍, 王歆华, 白志鹏 (1052)
沈阳市采暖期与非采暖期空气 PM _{2.5} 污染特征及来源分析	张显, 田莎莎, 刘盈盈, 赵雪艳, 余浩, 张辉, 陈莉, 王歆华 (1062)
新乡冬季 PM _{2.5} 中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析	闫广轩, 雷豪杰, 张靖雯, 唐明双, 张佳羽, 曹治国, 李云蓓, 王跃思, 樊静, 李虎 (1071)
烟台市环境受体 PM _{2.5} 四季污染特征与来源解析	刘童, 王晓军, 陈倩, 温杰, 黄渤, 朱红霞, 田瑛泽, 冯银厂 (1082)
常州市冬季 PM _{2.5} 中类腐殖质昼夜特征分析	顾远, 李清, 黄爱倩, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲 (1091)
西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险	曹红梅, 赵留元, 穆熙, 李尧捷, 毛潇萱, 黄韬, 马建民, 高宏 (1101)
京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析	邱昀, 李令军, 姜磊, 王新辉, 赵文慧, 张立坤, 鹿海峰 (1111)
中国城市 O ₃ 浓度时空变化特征及驱动因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 宋永永 (1120)
基于卫星和地面观测的 2013 年以来我国臭氧时空分布及变化特征	张倩倩, 张兴赢 (1132)
舟山市臭氧污染分布特征及来源解析	王俏丽, 董敏丽, 李素静, 吴成志, 王刚, 陈必新, 李伟, 高翔, 叶荣民 (1143)
中国建筑涂料使用 VOCs 排放因子及排放清单的建立	高美平, 邵霞, 聂磊, 王海林, 安小桂 (1152)
异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化	黄亚娟, 曹罡, 朱荣淑, 欧阳峰 (1163)
兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征	栗世学, 郭文凯, 何昕, 朱玉凡, 陈强 (1172)
成都降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析	胡月, 刘国东, 孟玉川, 张文江, 夏成城 (1179)
基于 TBL 模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面 CO ₂ 扩散通量估算	张逸飞, 杨平, 赵光辉, 李玲, 谭立山, 全川 (1188)
渤海和北黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的分布特征和季节变化	刘兆冰, 梁文健, 秦礼萍, 唐建辉 (1198)
思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学	劳心宇, 原杰, 刘瑜, Khan M. G. Mostofa (1209)
厦门湾海滩微塑料污染特征	刘启明, 梁海涛, 锡桂莉, 胡欣, 葛健 (1217)
高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析	王奇岗, 肖琼, 赵海娟, 王健力, 郭永丽, 张清华 (1222)
鲜水河断裂带拉沁盆地断面地下水化学特征及控制因素	何锦, 张幼宽, 赵雨晴, 韩双宝, 刘元晴, 张涛 (1236)
成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征	吴迪, 印红玲, 李世平, 王增武, 邓旭, 罗怡, 罗林 (1245)
丹江口库区表层浮游细菌群落组成与 PICRUS1 功能预测分析	张菲, 田伟, 孙峰, 陈彦, 丁传雨, 庞发虎, 姚伦广, 李玉英, 陈兆进 (1252)
蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响	刘志迎, 许海, 詹旭, 朱广伟, 秦伯强, 张运林 (1261)
基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价	苏瑶, 许育新, 安文浩, 王云龙, 何振超, 楼颖雯, 沈阿林 (1270)
生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响	黄磊, 梁根坤, 梁岩, 罗星, 陈玉成 (1280)
城市不同材料屋面径流的污染负荷特性	何湖滨, 陈诚, 林育青, 严晗璐, 董建玮, 陈求稳 (1287)
BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ 复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (1295)
微米铁复合生物碳源对地下水中 1,2-二氯乙烷的高效去除	吴乃瑾, 宋云, 魏文侠, 王海见, 孙仲平 (1302)
鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除	邓曼君, 王学江, 成雪君, 景焕平, 赵建夫 (1310)
Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性	易蔓, 李婷婷, 李海红, 黄巧, 杨金娥, 陈玉成, 杨志敏 (1318)
两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素	程扬, 沈启斌, 刘子丹, 杨小莹, 张太平, 廖志钟 (1328)
静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响	俞阳, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 吴小龙, 王艳, 赵钰颖, 林莹, 刘鹏茜 (1337)
4 种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制	王大鹏, 张烟, 颜昌宙 (1347)
以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析	徐婷, 李勇, 朱怡嘉, 薛梦娜, 汤同欢 (1353)
进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响	李冬, 曹美忠, 郭跃利, 梅宁, 李帅, 张杰 (1360)
除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博 (1367)
CAST 工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能	马娟, 杨蕊春, 俞小军, 周猛, 陈永志 (1375)
不同曝气量和好氧时间下 SPNDPR 系统处理低 C/N 城市污水的脱氮除磷性能	袁梦飞, 于德爽, 巩秀珍, 王晓霞, 陈光辉, 杜世明, 甄建国 (1382)
ABR 除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水	李田, 曹家炜, 谢凤莲, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (1390)
室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性	谢璐琳, 王建芳, 钱飞跃, 张泽宇, 沈耀良, 齐泽坤 (1396)
不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征	任君怡, 陈林艺, 李慧春, 秦玉洁, 曹雁, 王桐屿, 周少奇 (1405)
降温过程中生物膜 CANON 反应器的运行特征	付昆明, 廖敏华, 周厚田, 付巢, 姜娜, 仇付国, 曹秀芹 (1412)
IEM-UF 同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析	刘子奇, 张岩, 马翔山, 张博康, 曹孟京, 曹昌明 (1419)
温度对硝化杆菌 (Nitrobacter) 活性动力学影响	于雪, 孙洪伟, 李维维, 祁国平, 马娟, 陈永志, 吕心涛 (1426)
零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化	牛雨彤, 刘吉宝, 马爽, 李亚明, 解立平, 魏源送, 孟晓山 (1431)
牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响	彭磊, 王科, 谷月, 王爱杰 (1439)
环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响	张彦军, 郭胜利 (1446)
三峡库区典型林分土壤呼吸及其组分对模拟酸雨响应	李一凡, 王玉杰, 王彬, 王云琦 (1457)
三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响	王甜, 黄志霖, 曾立雄, 肖文发, 宋文梅 (1468)
长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征	宁赵, 程爱武, 唐海明, 葛体达, 邓扬悟, 苏以荣, 陈香碧 (1475)
不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征	童瑶瑶, 王季斐, 祝贞科, 邓扬悟, 陈珊, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1483)
桂林会仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征	徐广平, 李艳琼, 沈育伊, 张德楠, 孙英杰, 张中峰, 周龙武, 段春燕 (1491)
缙云山 4 种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征	王富华, 吕盛, 黄容, 高明, 王子芳, 徐畅 (1504)
大气污染对居民健康影响研究进展	秦耀辰, 谢志祥, 李阳 (1512)
《环境科学》征订启事 (1042)	《环境科学》征稿简则 (1162)
信息 (1208, 1235, 1286)	

异戊二烯和甲苯二次有机示踪物的臭氧非均相氧化

黄亚娟, 曹罡*, 朱荣淑, 欧阳峰

(哈尔滨工业大学(深圳)土木与环境工程学院, 深圳市有机物污染防控重点实验室, 深圳 518055)

摘要: 本文基于相对速率法, 通过烟雾箱实验测定了异戊二烯和甲苯二次有机示踪物的臭氧非均相氧化的有效速率常数, 考察了不同条件(相对湿度和混合状态等)对示踪物臭氧非均相氧化过程的影响, 并且分析了由于示踪物被氧化所引起的二次源解析的不确定性. 结果表明, 赤藓糖醇(analogue of 2-methyl erythritol, AME)和2,3-二羟基-4-氧代戊酸(2,3-dihydroxy-4-oxopentanoic acid, DHOPA)的有效速率常数分别为 $(4.60 \pm 0.66) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(6.57 \pm 0.51) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; 考虑到示踪物不稳定引起的不确定性, 采用示踪物产率法解析二次源会对异戊二烯和甲苯二次生成气溶胶低估约 16.5%~44.8% 和 18.3%~47.3%.

关键词: 烟雾箱实验; 速率常数; 大气寿命; 示踪物产率法; 不确定性

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1163-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201803064

Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone

HUANG Ya-juan, CAO Gang*, ZHU Rong-shu, OUYANG Feng

(Shenzhen Key Laboratory of Organic Pollution Prevention and Control, School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: For this paper, chamber experiments were carried out to investigate the oxidation of secondary organic tracers of toluene and isoprene by ozone under different conditions (relative humidity, mixing state, etc.) using a relative rate constants approach. The uncertainty of the tracer-based method due to the ozone oxidation of secondary organic tracers was also addressed. The results showed that the effective rate constants of analogue of 2-methyl erythritol (AME) and 2,3-dihydroxy-4-oxopentanoic acid (DHOPA) were $(4.60 \pm 0.66) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ and $(6.57 \pm 0.51) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, respectively. Given the instability of the secondary organic tracers caused by the oxidation, the contributions of toluene and isoprene to secondary organic aerosols could be underestimated by 16.5%-44.8% and 18.3%-47.3%, respectively.

Key words: smog chamber experiment; rate constant; atmospheric life time; tracer-based method; uncertainty

二次有机气溶胶 (secondary organic aerosols, SOA) 对我国重霾污染具有重要贡献^[1~3], 弄清大气中二次有机气溶胶的主要气体前体物及其贡献, 对有效控制灰霾污染起到至关重要的作用^[4]. 由于形成 SOA 气体前体物的多样性及其发生的化学与物理过程的复杂性, 以及当前对 SOA 的分析和观测手段的局限性, 追溯二次有机气溶胶的来源具有很大的挑战性和不确定性. Kleindienst 等^[5]建立的示踪物产率法 (tracer-based method) 由于可以估算出特定的二次源对大气颗粒物中有机组分的贡献已经被广泛应用. 而示踪物产率法的基本假设之一是示踪物具有良好的稳定性, 但这些示踪物都是饱和及不饱和的烃类物质, 都可能与大气中的氧化剂 ($\cdot\text{OH}$ 、 O_3 和 NO_x 等^[6~13]) 发生反应. 虽然针对颗粒物中二次有机示踪物的非均相氧化反应的研究尚未见文献报道, 但是近几年已有学者对一次有机示踪物的非均相氧化反应进行了研究. Knopf 等^[8]研究了臭氧在生物燃烧排放的一次有机示踪物左旋葡聚糖、脱氢松香酸上非均相氧化反应, 得到摄取系

数为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$, 表明这些一次有机示踪物存在一定的臭氧氧化. Weitkamp 等^[14]发现烹饪肉类所排放的一次有机示踪物胆固醇、油酸和棕榈烯酸在夏季寿命大约为 1d, 并指出以示踪物化学稳定为假设的受体模型在一次源解析上会造成很大的偏差. Dreyfus 等^[15]在气溶胶袋式反应器中模拟了生物质燃烧的一次有机示踪物胆固醇气溶胶在拟一级条件下与臭氧反应, 实验结果表明: 臭氧在胆固醇颗粒上的反应摄取系数为 $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-6}$, 并指出胆固醇虽然是环境有机气溶胶源解析中合适的局部源示踪剂, 但其在大气中的臭氧氧化确实存在. 相对而言, 二次有机示踪物本身就是在气体前体物经过氧化之后得到的中间产物, 它们随后所经历的非均相氧化过程可能更加复杂多样, 引起的示

收稿日期: 2018-03-12; 修订日期: 2018-10-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21876036); 深圳市基础研究项目 (JCYJ20150625142543472); 深圳市重点实验室项目 (ZDSYS201603301417588)

作者简介: 黄亚娟 (1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶源解析, E-mail: 2289166094@qq.com

* 通信作者, E-mail: caogang@hit.edu.cn

踪物产率法预测结果的不确定性可能会更显著。

SOA 前体物包括天然源和人为源挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 其中异戊二烯是排放量最大的非甲烷烃天然源, 全国森林生态系统的排放量为 $0.03 \sim 8.60 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[16,17], 全球排放量可达到 $600.00 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[18]; 人为源主要以机动车尾气以及工业排放的芳香族化合物为主, 其中甲苯是人为源 SOA 前体物的代表, 也是深圳市大气 VOCs 组成排名第一的物质, 约占总 VOCs 的 22.7%^[19]。目前多数研究采用 2-甲基赤藓糖醇(2-methyl erythritol, 2-ME)^[20~29] 和 2,3-二羟基-4-氧代戊酸(2, 3-dihydroxy- 4-oxopentanoic acid, DHOPA)^[22~29] 作为二次有机示踪物分别估算异戊二烯和甲苯对 SOA 的贡献。

本文采用相对速率法^[30~35]通过烟雾箱实验测定了不同条件下 2-甲基赤藓糖醇的类似物赤藓糖醇(analogue of 2-methyl erythritol, AME)和 2,3-二羟基-4-氧代戊酸(2, 3-dihydroxy- 4-oxopentanoic acid, DHOPA)臭氧非均相氧化的有效速率常数, 并结合示踪物产率法分析了两种示踪物氧化对二次源解析的影响。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和试剂

2 m³ 室内烟雾箱、恒流雾化气溶胶发生器(美国 TSI, 3076)、气相色谱仪(福立 9670 II)、气质联用仪(安捷伦 7890A-5975C)、温湿度仪(台湾群特 CENTER311)、旋转蒸发器(东京理化 CCA-112, N-1300, OSB-2200)、氮吹仪(东京理化 MG-2200)、空气干燥器(无锡汉英 GXW2-0.2/1)、空气压缩机(上海捷豹 OLF-2530)、微量分析天平(德国赛多利斯 MSE3.6P-OCE-DM)、臭氧发生器(Jelight, MODEL600)、臭氧检测仪(2B Technologies, 106L)、特氟龙滤膜(Pall, Φ 47 mm); 正戊烯(98.0%)、正己烷($\geq 99.5\%$)、正二十六烷(99.0%)、2-丁醇($\geq 99.0\%$)、赤藓糖醇($\geq 99.0\%$)、乙腈($\geq 99.9\%$)、D₅₀-二十四烷(98 atom% D)、2,3-二羟基-4-氧代戊酸($\geq 98.0\%$)。

1.2 实验方法

1.2.1 烟雾箱实验流程

实验开始前, 使用清洁的空气清洗烟雾箱。清洗完成后, 向烟雾箱中通入清洁空气至烟雾箱将要充满的状态。此时通过气溶胶发生器向烟雾箱中通入 AME(或 DHOPA)和二十六烷气溶胶; 再依次取一定体积的正戊烯和正己烷液体通过玻璃三通进样器随清洁空气挥发进入烟雾箱, 最后利用臭氧发生

仪生成臭氧通入烟雾箱。为了消除戊烯和臭氧反应产生的 OH 对目标物的氧化, 在烟雾箱实验中加入 400 μL 的 2-丁醇作为 OH 的淬灭剂。每隔 1、2、3 和 6 h 检测烟雾箱中气相物质的浓度并用特氟龙滤膜采集 250 L 体积的气溶胶样品。

1.2.2 气相物质分析

实验中每隔特定的时间, 用气相色谱(FID)检测烟雾箱中气相组分的浓度。检测条件: 毛细管柱 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$, 进样器温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 气溶胶样品分析

①预处理: 在 25 mL 的比色管中用 1:1 的二氯甲烷和乙腈混合液浸润采集气溶胶样品的特氟龙膜, 超声萃取 20 min, 静置分层, 上层是溶于乙腈的气溶胶组分样品(AME 或 DHOPA), 下层是溶于二氯甲烷的气溶胶组分样品(D₅₀-二十四烷和正二十六烷), 分别将上、下两层样品在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上用氮吹仪浓缩至 300 μL , 低温 5 $^{\circ}\text{C}$ 保存; ②检测分析: 在反应瓶中依次加入溶于乙腈的样品 200 μL 、75 μL BSTFA(含 1% 的 TMC)衍生剂、15 μL 吡啶和 10 μL 1 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 D₅₀-二十四烷内标物, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中反应 2 h, 然后用 GC-MS 进行分析。溶于二氯甲烷的样品经浓缩之后直接注入 GC-MS 进行分析。检测条件: 毛细管柱 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 载气为氮气, 流速为 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 1 μL , 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 质谱在电子能量为 70 eV 下以电离源(EI)模式运行, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。柱箱梯度升温: 初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 之后再以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 最后在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下运行 3 min。根据文献[35, 36]的报道, 利用 GC-MS 测定 AME 和 DHOPA 衍生物时, 选择监测的离子碎片质荷比(m/z)分别为 189、205、278、205、395 和 247、259、275、303、349。

2 相对速率常数分析法

Donahue 等^[37]建立了相对速率常数法用来分析烟雾箱实验中的气相和气溶胶相数据以获得某种目标物的有效速率常数。在研究气溶胶组分的非均相氧化时, 采用相对速率常数法, 通过比较同一氧化体系中某一气相物质(其氧化反应速率常数已知)和气溶胶中待测组分的浓度变化趋势, 分析计算得到气溶胶中该物质的有效速率常数。关于相对速率法的基本理论及公式推导可具体参考文献[35, 36]。在进行相对速率测试的烟雾箱实验时, 为了减少烟

雾箱壁损失引起的实验误差，选取不参与反应的正二十六烷和正己烷作为内标物分别对 AME 或 DHOPA 和戊烯的测定浓度进行校正。气溶胶待测物质 i (AME 或 DHOPA) 相对于气相参考物 r (戊烯) 臭氧氧化的反应速率的有效比值和有效速率常数可以表达成公式(1)和公式(2)。基于戊烯和正己烷的浓度比值与 AME 或 DHOPA 和正二十六烷的浓度比值的相关关系来确定示踪物的反应速率。

$$-\frac{\partial \ln(c_i^a/c_{\text{hexd}}^a)}{\partial \ln(c_r^g/c_{\text{hex}}^g)} = \frac{k_i^a}{k_r^g} (c_{\text{oxi}}^a/c_{\text{ox}}^g) (1 + f_i^a) = (k_i^a/k_r^g)_{\text{eff}}^{\text{mix}} \quad (1)$$

$$(k_i^a)_{\text{eff}}^r = k_r^g (k_i^a/k_r^g)_{\text{eff}}^{\text{mix}} \quad (2)$$

式中， a 和 g 分别表示气溶胶和气相； i 表示气溶胶中的目标组分(如 AME 或 DHOPA)； r 表示气相中的参考物(如戊烯)； hexd 和 hex 分别表示正二十六

烷和正己烷； c_{hexd}^a 和 c_{hex}^g 分别表示正二十六烷和正己烷的分数(10^{-9})； c_{oxi}^a 和 c_{ox}^g 分别表示气溶胶中臭氧的平均浓度和气相臭氧体积浓度(10^{-9})； k_i^a 和 k_r^g 分别表示气溶胶组分 i 和气相参考物 r 的反应速率常数； $(k_i^a/k_r^g)_{\text{eff}}^{\text{mix}}$ 表示混合相中气溶胶组分 i 和气相参考物 r 的反应速率常数的有效比； $(k_i^a)_{\text{eff}}^r$ 表示气溶胶组分 i 相对气相参考物 r 的有效速率常数。

3 结果与讨论

3.1 气溶胶中二次示踪物的相对速率常数

根据烟雾箱实验测得的 AME 或 DHOPA、戊烯以及内标物的浓度，采用相对速率法分析获得不同环境条件(初始臭氧的体积浓度和相对湿度)和不同气溶胶混合形式及混合比例条件下，AME 或 DHOPA 臭氧非均相氧化的有效速率常数，如表 1 所示。

表 1 不同条件下 AME 和 DHOPA 的有效速率常数¹⁾
Table 1 Effective rate constants of AME and DHOPA under different conditions

实验	影响因子	有效速率常数 $k/\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$	
		AME	DHOPA
单一物质 AME	初始臭氧体积分数 ²⁾	$[\text{O}_3] = 205.8 \times 10^{-9}$ 5.19×10^{-19}	—
		$[\text{O}_3] = 148.5 \times 10^{-9}$ 5.21×10^{-19}	—
		$[\text{O}_3] = 104.1 \times 10^{-9}$ 4.82×10^{-19}	—
	相对湿度 ³⁾	70.2% 5.02×10^{-19}	—
		89.6% 4.80×10^{-19}	—
单一物质 DHOPA	初始臭氧体积分数 ²⁾	$[\text{O}_3] = 200.6 \times 10^{-9}$ —	6.89×10^{-19}
		$[\text{O}_3] = 164.5 \times 10^{-9}$ —	7.00×10^{-19}
		$[\text{O}_3] = 96.7 \times 10^{-9}$ —	6.97×10^{-19}
	相对湿度 ³⁾	72.3% —	7.08×10^{-19}
		89.9% —	6.49×10^{-19}
内混组成	AME: DHOPA = 1:5	3.98×10^{-19}	6.50×10^{-19}
	AME: DHOPA = 1:1	4.45×10^{-19}	6.37×10^{-19}
	AME: DHOPA = 5:1	4.82×10^{-19}	7.08×10^{-19}
外混组成	AME: DHOPA = 1:5	3.98×10^{-19}	6.50×10^{-19}
	AME: DHOPA = 1:1	4.38×10^{-19}	6.55×10^{-19}
	AME: DHOPA = 5:1	4.52×10^{-19}	6.92×10^{-19}

1) 所有烟雾箱实验均在 $24.7^\circ\text{C} \pm 1.5^\circ\text{C}$ 的条件下完成；2) 实验在 $\text{RH} = 73.0\% \pm 2.0\%$ 条件下进行；3) 实验在 $[\text{O}_3] = 100.0 \times 10^{-9} \pm 10.0 \times 10^{-9}$ 条件下进行

以烟雾箱中臭氧体积分数为 150.0×10^{-9} 、 $\text{RH} = 70.0\%$ 的室温 ($25.5^\circ\text{C} \pm 1.0^\circ\text{C}$) 条件下进行的 AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的实验为例。图 1 显示的是在臭氧非均相氧化实验进行 0、1、2、3、6 h 时，AME 或 DHOPA 与正二十六烷的浓度比 (concentration ratio, CR) 的对数值 $[\ln(\text{AME 或 DHOPA}/\text{正二十六烷}, \text{CR})]$ 和戊烯与正己烷的浓度比的对数值 $[\ln(\text{戊烯}/\text{正己烷}, \text{CR})]$ 的相关关系，所拟合的曲线方程分别为 $y = 0.0547x + 0.0001$ (AME) 和 $y = 0.0747x - 0.0856$ (DHOPA)。由式 (1) 可知，拟合曲线的斜率即 AME 和 DHOPA 相对戊烯臭氧氧化反应的速率常数的有效比值，分别为

0.0547 和 0.0747。该 AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化实验中，实测的戊烯臭氧反应速率常数分别为 $9.49 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $9.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 。综上分析得出 AME 和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的有效速率常数分别为 $5.19 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $6.89 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 。根据相同条件下重复的烟雾箱实验数据以及气相和气溶胶相样品中待测组分和标准物含量的平行样测定结果，得出 AME 或 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的有效速率常数的相对标准偏差分别小于 7.21% 和 5.68%。

图 2 显示的是上述两组烟雾箱实验中 t 时刻气

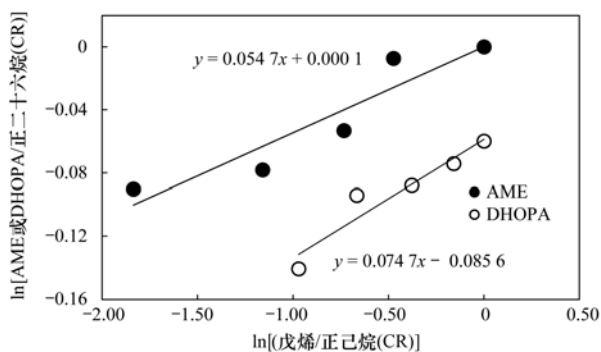


图1 混合相 AME 或 DHOPA 浓度比值与戊烯浓度比值的相关关系

Fig. 1 Mixed phase concentration ratio-ratio plot of AME and DHOPA compared to pentene

溶胶 AME (或 DHOPA) 与正二十六烷浓度比 (CR_t) 与其初始浓度比 (CR_0) 的比值 $[AME (或 DHOPA)/正二十六烷: CR_t/CR_0]$, 以及反应过程中 t 时刻正二十六烷浓度 ($C_{26烷,t}$) 与其初始浓度 ($C_{26烷,0}$) 的比值 (正二十六烷: $C_{26烷,t}/C_{26烷,0}$), 随着时间的变化. 结果表明前 3 h 内, AME 和 DHOPA 分别被氧化 20.0% 和 25.0%, 后 3 h 中, AME 和 DHOPA 的氧化趋于缓慢, 均不超过 5.0%; 在整个烟雾箱实验过程中, 正二十六烷浓度与其初始浓度比的数据点基本分布在比值为 0.953 的直线上, 说明正二十六烷气溶胶在实验过程中并不发生反应.

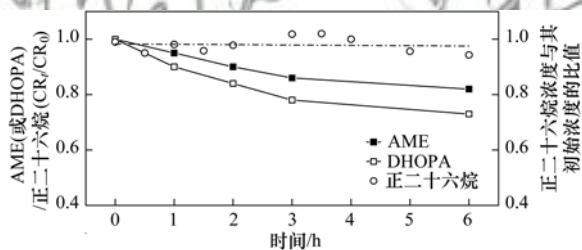


图2 烟雾箱实验过程中各物质浓度比值随时间的变化

Fig. 2 Changes in concentration ratios over time in the course of the chamber experiments

3.2 分子结构的影响

表 1 列出了本研究所有烟雾箱实验所测得的

AME 和 DHOPA 的有效速率常数. 通过比较相同的条件下 (初始臭氧体积分数和相对湿度等) DHOPA 和 AME 非均相氧化的有效速率常数, 发现平均来看, DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的反应速率较 AME 气溶胶快 32.1%.

AME 和 DHOPA 都是饱和结构, AME 是内消旋的丁四醇, 端链醇能够进一步氧化成酸, 而 DHOPA 是不含端链醇的 α -碳上连羰基的戊酸. 一般来说, 醇羟基活泼氢的化学位移在 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6}$ 之间, 从氢的化学位移上看 (如图 3), AME 的还原性强于 DHOPA, 更易被氧化. 综合该结构分析, AME 气溶胶臭氧氧化的速率应该略高于 DHOPA, 而实验结果表明 DHOPA 的氧化速率要高于 AME, 这说明直接与臭氧的反应, 醇羟基的反应活性并不占优势, 而 DHOPA 中的 α -碳上的羰基比 AME 上的醇羟基更容易被臭氧氧化, 导致 DHOPA 气溶胶臭氧氧化的有效速率常数是 AME 气溶胶臭氧氧化的有效速率常数的 1.32 倍左右.

3.3 环境条件的影响

3.3.1 初始臭氧体积分数的影响

基于深圳市实际臭氧体积分数水平, 本研究的初始臭氧体积分数范围在 $100.0 \times 10^{-9} \sim 200.0 \times 10^{-9}$, 并依据该范围划分 3 个水平: 100.0×10^{-9} 、 150.0×10^{-9} 、 200.0×10^{-9} .

图 4 显示的是在不同初始臭氧体积分数下, 在臭氧非均相氧化过程中, t 时刻 AME 或 DHOPA 浓度与正二十六烷浓度比 (CR_t) 与其初始浓度比 (CR_0) 的比值 (AME 或 DHOPA/正二十六烷: CR_t/CR_0) 随着时间的变化. 结果表明在 6 h 的烟雾箱实验中, 初始臭氧体积分数为 104.1×10^{-9} 、 148.5×10^{-9} 和 205.8×10^{-9} 时, AME 分别被臭氧氧化了 5.0%、7.0% 和 10.0%, 且 AME 臭氧非均相氧化是一个先快后慢的过程, 在 0~3 h 和 3~6 h 的氧化过程中, 分别被氧化了 8.0% 和 4.0%. 在 6 h 的 DHOPA 臭氧非均相氧化的烟雾箱实验中, 初始臭氧体积分数为 96.7×10^{-9} 、 164.5×10^{-9} 和 $200.6 \times$

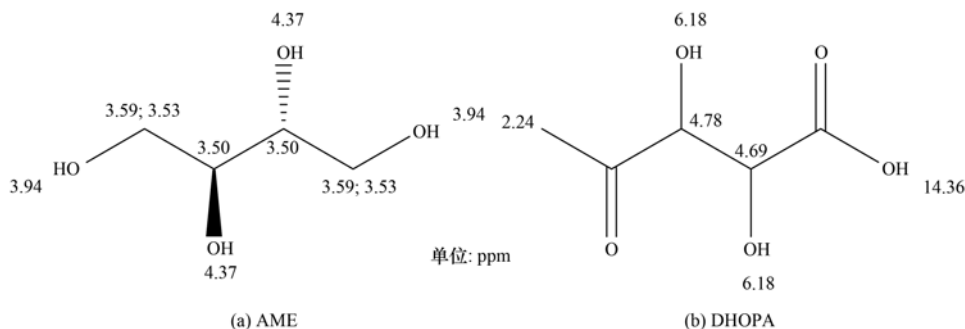


图3 AME 和 DHOPA 的氢化学位移^[38]

Fig. 3 Hydrogen chemical shift of AME and DHOPA

10^{-9} 时, DHOPA 分别被臭氧氧化了 14.0%、16.5% 和 18.0%, 0~3 h 内 DHOPA 的氧化量是 3~6 h 中 DHOPA 的 3~5 倍, 表明 DHOPA 臭氧氧化的速度逐渐降低。这可能是因为随着反应时间的增加, DHOPA 的浓度逐渐减少, 与臭氧分子的碰撞频率降低, 导致反应速度趋于缓慢。总体来说: 随

着初始臭氧体积分数的升高, 被臭氧氧化的 AME 和 DHOPA 逐渐增加。而在深圳大气环境中, 夏季的日平均臭氧体积分数 (78.2×10^{-9}) 高于冬季 (34.5×10^{-9})^[39], 依此实验结果, 可以推测深圳夏季大气环境中的二次示踪物 2-ME 和 DHOPA 气溶胶的氧化要比冬季更快。

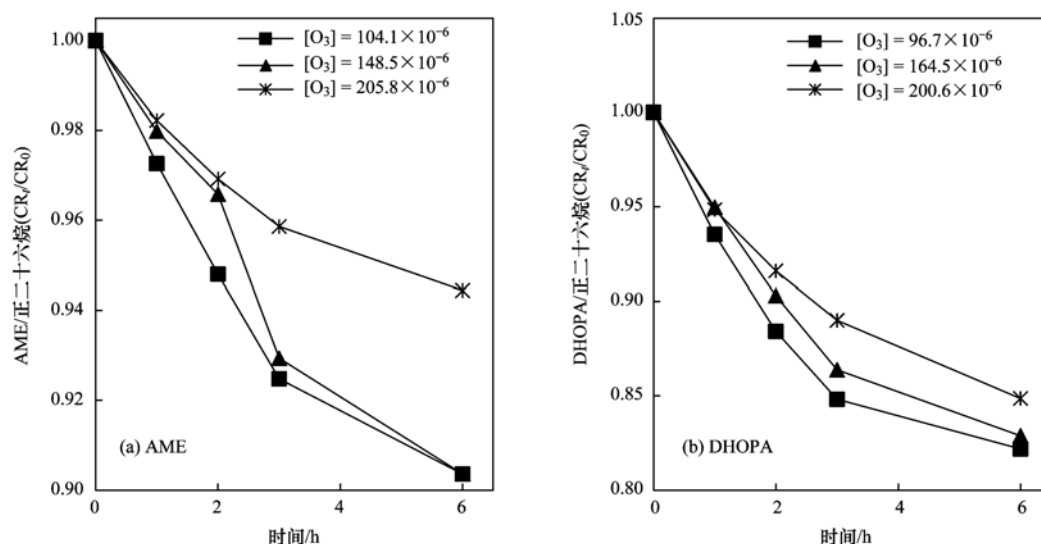


图 4 不同初始臭氧体积分数下 AME 和 DHOPA 的氧化

Fig. 4 Oxidation of AME and DHOPA with ozone under different initial ozone concentrations

3.3.2 相对湿度的影响

本研究分别在 $RH = 70\%$ 和 $RH = 90\%$ 的水平下考察了相对湿度对 AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的影响。结果表明在 6h 烟雾箱实验中, 在 $RH = 70.2\%$ 和 $RH = 89.6\%$ 的条件下, AME 分别被臭氧氧化了 9.8% 和 9.6%, 如图 5(a) 所示; 在 $RH = 89.8\%$ 和 $RH = 72.3\%$ 的条件下, DHOPA 分别被臭氧氧化了 16.4% 和 18.9%, 如图 5(b) 所示。

AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的有效速率常数均在相对较高湿度 ($RH = 90\%$) 的条件下略低,

这可能是因为高湿度条件下, 气溶胶表面会形成水膜增加了臭氧的传质阻力, 降低了反应活性。Han 等^[40] 发现随着相对湿度的升高, NO_2 在煤烟气溶胶表面的摄取系数逐渐降低, 认为在较高相对湿度的条件下, 煤烟的吸水性会导致其颗粒物的孔隙变得更加致密, 抑制反应气体 NO_2 在煤烟颗粒物孔隙中的扩散, 导致非均相氧化反应速率减慢。

3.4 混合状态的影响

本研究中的混合状态指不同 AME 和 DHOPA 气溶胶的混合比例及混合形式对 AME 或 DHOPA

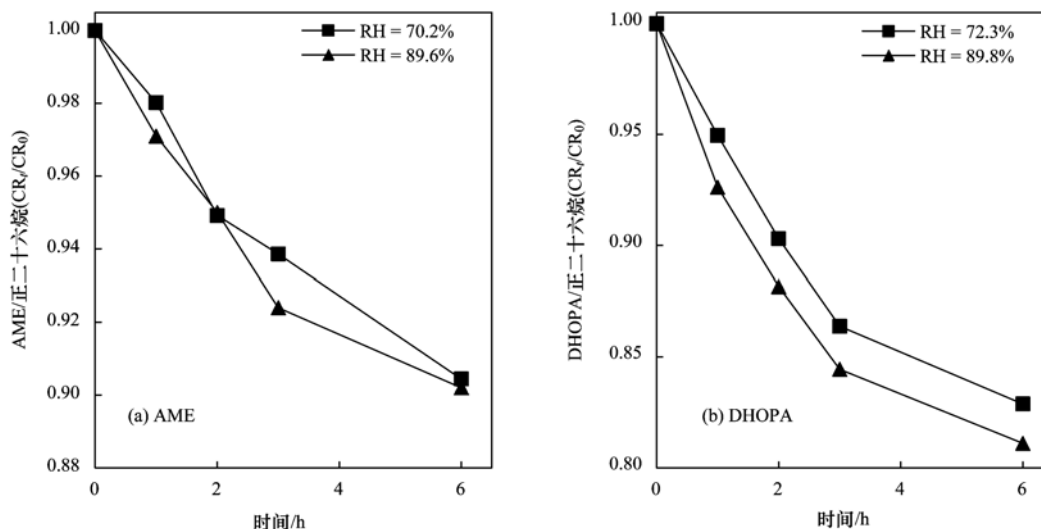


图 5 不同相对湿度下 AME 和 DHOPA 的氧化

Fig. 5 Oxidation of AME and DHOPA by ozone under different relative humidity

气溶胶臭氧非均相氧化反应的影响,考察的气溶胶混合形式分为“外混”和“内混”。“外混”是指 AME 和 DHOPA 的气溶胶发生液分别注入恒流雾化气溶胶发生器中,产生的气溶胶先后注入烟雾箱再混合的形式;“内混”是指 AME 和 DHOPA 的混合溶液作为气溶胶发生液由恒流雾化气溶胶发生器一起注入烟雾箱的混合形式。

图 6 展示的是不同外混比例下,臭氧氧化过程中 DHOPA 与正二十六烷的浓度比(CR_t)与其初始浓度比(CR_0)的比值的对数 $[\ln(DHOPA/正二十六烷, CR_t/CR_0)]$ 和 AME 与正二十六烷的浓度比(CR_t)与其初始浓度比(CR_0)的比值的对数 $[\ln(AME/正二十六烷, CR_t/CR_0)]$,所拟合的直线斜率表明了非均相氧化过程中 DHOPA 和 AME 反应速率的倍数差异。当 AME:DHOPA 为 5:1、1:1 和 1:5 时, DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的反应速率分别是 AME 反应速率的 1.32、1.46 和 1.78 倍。结果表明:在本实验条件范围内,随着 DHOPA 气溶胶在外混气溶胶中比例的增加, DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的反应速率较 AME 气溶胶臭氧非均相氧化的反应速率越来越快。

图 7 展示的是内混体系中不同混合比例 AME 和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化过程中, t 时刻 AME 或 DHOPA 浓度与正二十六烷浓度比(CR_t)与其初始浓度比(CR_0)的比值(AME 或 DHOPA/正二十六烷: CR_t/CR_0)随着时间的变化。

结果表明在 6 h 的烟雾箱实验中,随着内混气溶胶体系中 DHOPA 占比越高, AME 被臭氧氧化的越少,而 DHOPA 的氧化速率越快,与 AME:DHOPA = 5:1 相比, AME:DHOPA = 1:1 时, AME 少氧化 3.0% 而 DHOPA 多氧化 5.0%, 由此推断:在混合

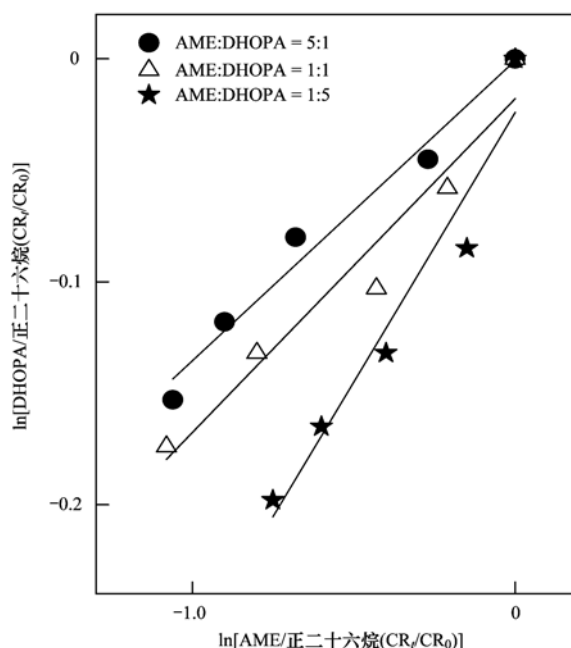


图 6 不同外混比例下 AME 和 DHOPA 气溶胶臭氧氧化反应速率的比较

Fig. 6 Comparisons of the ozone oxidation rates of AME and DHOPA among various external mixing compositions

气溶胶中占比较高的物质被臭氧氧化的速率越大。本实验结果还表明,内外混合条件下, AME 或 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的有效速率常数分别为 $4.38 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 、 $4.45 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $6.55 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 、 $6.50 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 。因此,本实验条件中气溶胶的外混和内混对 AME 和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的有效速率常数并无显著影响。

3.5 示踪物产率法的不确定性分析

3.5.1 示踪物产率法

示踪物产率法是指通过烟雾箱实验模拟特定

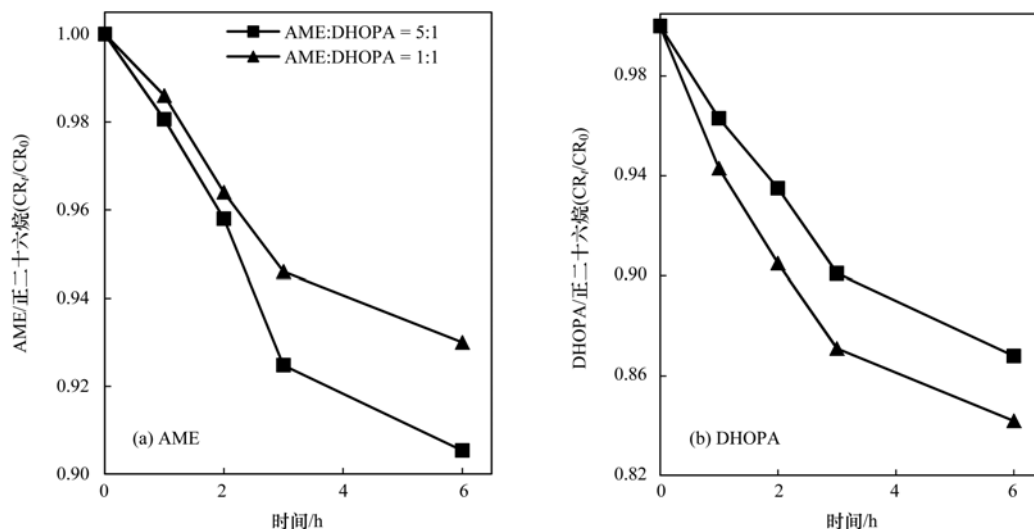


图 7 不同内混比例对 AME 和 DHOPA 氧化的影响

Fig. 7 Influence of internal mixing compositions to the ozone oxidation of AME and DHOPA

VOC 生成 SOA, 测定该 VOC 反应生成的 SOA 中二次有机示踪物的浓度, 从而确定示踪物在 SOA 中的质量分数, 利用该质量分数, 结合测定的大气气溶胶中各前体物所对应的示踪物浓度, 推算源于该 VOC 的 SOA 对大气有机气溶胶的贡献, 如公式(3)和公式(4)所示^[5].

$$f_{\text{SOA,cb}} = \frac{\sum [\text{tr}_i]_{\text{cb}}}{[\text{SOA}]_{\text{cb}}} \quad (3)$$

$$[\text{SOA}]_{\text{e}} = \frac{\sum [\text{tr}_i]_{\text{e}}}{f_{\text{SOA,cb}}} \quad (4)$$

式中, $\sum [\text{tr}_i]_{\text{cb}}$ 为烟雾箱中特定前体物生成 SOA 中示踪物浓度之和($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); $[\text{SOA}]_{\text{cb}}$ 为烟雾箱中特定前体物生成的 SOA 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); $f_{\text{SOA,cb}}$ 为烟雾箱中特定前体物 SOA 示踪物浓度和占总 SOA 的质量分数; $\sum [\text{tr}_i]_{\text{e}}$ 为大气中特定前体物生成 SOA 中的示踪物浓度之和($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); $[\text{SOA}]_{\text{e}}$ 为大气中特定前体物生成的 SOA 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

3.5.2 气溶胶的大气有效寿命

二次有机示踪物的臭氧非均相氧化反应是一个二级反应, 其反应速度与两反应物浓度的乘积成正比, 也就是与反应物浓度的二次方成正比. 二级反应的反应速率方程式如式(5), 当大气臭氧体积分数保持不变时, 方程式可写成拟一级反应方程如式(6), 对式(6)进行积分变换得式(7)^[7].

$$\frac{dx}{dt} = -k_2([\text{trace}] - x)([\text{O}_3] - x) \quad (5)$$

$$\frac{dx}{dt} = -k_{\text{app}}([\text{trace}] - x)[\text{O}_3] \quad (6)$$

$$t = -\frac{\ln([\text{trace}] - x)}{k_{\text{app}}[\text{O}_3]} \quad (7)$$

式中, t 为时间(s); $[\text{O}_3]$ 为臭氧体积浓度($\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$); x 为示踪物的变化浓度($\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$); $[\text{tracer}]$ 为二次示踪物浓度($\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$); k_2 为二级反应速率常数 [$\text{cm}^3\cdot(\text{molecule}\cdot\text{s})^{-1}$]; k_{app} 为准一级速率常数, 也常被称拟一级速率常数 [$\text{cm}^3\cdot(\text{molecule}\cdot\text{s})^{-1}$].

在计算气溶胶的大气有效寿命时一般按气溶胶反应物衰减到原浓度的 1/e 作为计算节点, 基于公式(7), 根据二次示踪物的变化浓度以及测得的有效速率常数(即式中准一级速率常数)得到的大气有效寿命也称 e 倍寿命. 由于在不同环境条件下, AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的有效速率常数不同, 使得它们的大气有效寿命也有所不同. 为了明确在估算异戊二烯和甲苯对 SOA 贡献时, AME 和 DHOPA 的臭氧非均相氧化可能引起的不确定性范围, 本研究基于大气臭氧体积分数为 75×10^{-9} 的假设和测得的 AME(2-ME 类似物)和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化有效速率常数的极值(极大值: RH = 70.0% 条件下获得; 极小值: 混合气溶胶体系中各自占比最低的条件获得), 计算得到不同条件下所有烟雾箱实验中 AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的有效速率常数和有效寿命的极大值和极小值, 如表 2 所示. 结果表明, 当只考虑臭氧对 AME

表 2 AME 和 DHOPA 有效速率常数和有效寿命的极值

Table 2 Boundary values of effective rate constant and effective life of AME and DHOPA

化合物	有效速率常数 $k/\text{cm}^3\cdot(\text{molecule}\cdot\text{s})^{-1}$		有效寿命/d	
	极大值	极小值	极小值	极大值
AME	5.21×10^{-19}	3.90×10^{-19}	11.0	14.6
DHOPA	7.08×10^{-19}	6.07×10^{-19}	8.1	9.4

和 DHOPA 的非均相氧化时, AME 和 DHOPA 的大气有效寿命分别是 11.0 ~ 14.6 d 和 8.1 ~ 9.4 d.

3.5.3 二次有机示踪物的衰减模拟

基于 AME(2-ME 的类似物)和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化过程, 模拟了 30 d 内大气颗粒物中 2-ME 和 DHOPA 的衰减, 如图 8 和图 9 所示. 结果表明夏季气溶胶暴露于体积分数 75×10^{-9} 臭氧 5 d 后, 大约 32.4% ~ 44.8% 的 2-ME 和 40.5% ~ 47.3% 的 DHOPA 会被氧化, 这使得以 2-ME 和 DHOPA 为示踪物的示踪物产率法将会低估异戊二烯和甲苯对 SOA 的贡献约 32.4% ~ 44.8% 和 40.5% ~ 47.3%; 冬季气溶胶暴露于体积分数 35×10^{-9} 臭氧 5 d 后, 大约 16.5% ~ 21.3% 的 2-ME 和

18.3% ~ 24.8% 的 DHOPA 会被氧化, 这使得应用 2-ME 和 DHOPA 为示踪物的示踪物产率法将会低估异戊二烯和甲苯对 SOA 的贡献, 约 16.5% ~ 21.3% 和 18.3% ~ 24.8%.

2-ME 和 DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化过程中的衰减模拟结果表明, 臭氧非均相氧化对示踪物产率法解析二次源贡献时会造成较大偏差, 但本研究通过实验获得的这种偏差还不能够完全用于校正示踪物产率法对二次源贡献的估算结果. 首先, 在大尺度范围的环境条件下, 这两种气溶胶粒子的大气停留时间尚不清楚; 其次, 这种非均相氧化与气溶胶组成等条件有关, 不同环境来源的气溶胶粒子可能有不同的非均相氧化速率; 另外, 本研究没有考虑

OH 自由基对二次有机示踪物的非均相氧化过程对示踪物产率法估算准确性的影响。虽然二次有机示踪物的氧化反应对示踪物产率法的准确性提出了质疑,但示踪物的特异性使示踪物产率法在未来的源解析过程中仍被广泛使用,所以今后的相关研究应该考虑二次有机示踪物氧化的影响。本文是对二次有机示踪物非均相氧化的初步探索,其理论研究(如示踪物的氧化反应机制等)及实际应用(如对示踪物产率法准确性的校正等)还有待于更深入地探讨。

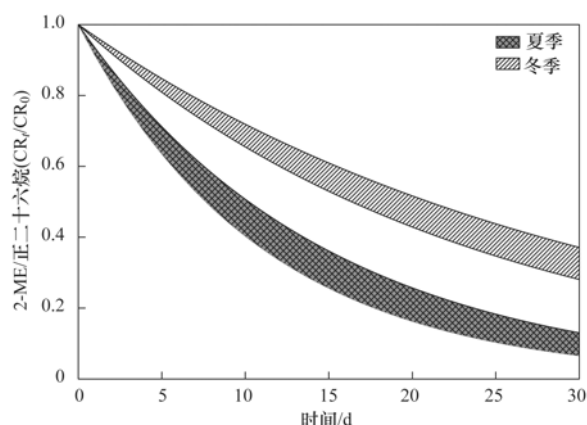


图8 夏季和冬季 2-ME 臭氧非均相氧化过程中的衰减模拟

Fig. 8 Decay simulation of ozone oxidation of 2-ME in summer and winter

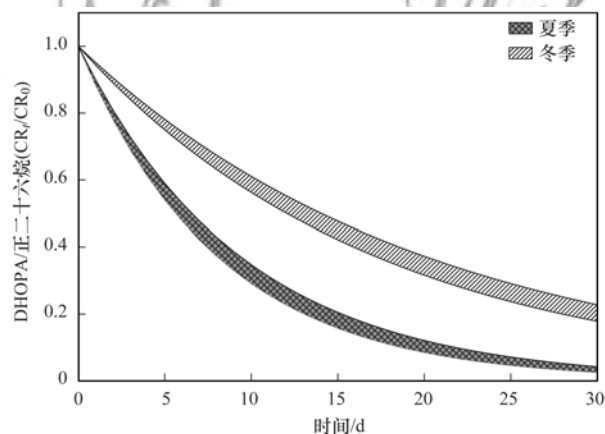


图9 夏季和冬季 DHOPA 臭氧非均相氧化过程中的衰减模拟

Fig. 9 Decay simulation of ozone oxidation of DHOPA in summer and winter

4 结论

(1) 初始臭氧体积浓度对 AME 和 DHOPA 气溶胶的臭氧非均相氧化反应有显著影响,臭氧体积浓度越高,气溶胶被氧化得更多。AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化的有效速率常数均在较高相对湿度 (RH = 90.0%) 的条件下略低。

(2) 在本实验条件范围内,内混实验结果与外混实验结果类似,随着 DHOPA 气溶胶在外混或内混气溶胶中比例的增加, DHOPA 气溶胶臭氧非均相氧化的反应速率较 AME 气溶胶臭氧非均相氧化

的反应速率越来越快。

(3) 通过烟雾箱实验测得的 AME 和 DHOPA 臭氧非均相氧化速率分别为 $(4.60 \pm 0.66) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(6.57 \pm 0.51) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 仅针对 O_3 的氧化过程, AME 和 DHOPA 大气寿命分别为 11.0 ~ 14.6 d 和 8.1 ~ 9.4 d, 若 2-ME 和 DHOPA 两种二次有机示踪物暴露于深圳夏季大气环境中 5 d, 异戊二烯和甲苯对 SOA 贡献的结果分别低估 32.4% ~ 44.8% 和 40.5% ~ 47.3%, 若暴露于深圳冬季大气环境中 5 d 异戊二烯和甲苯对 SOA 贡献的结果分别低估 16.5% ~ 21.3% 和 18.3% ~ 24.8%。

参考文献:

- [1] Chen R J, Zhao H Z, Kan H D. Heavy smog and hospital visits in Beijing, China [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2013, **188**(9): 1170-1171.
- [2] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [3] 陈多宏, 张涛, 蒋斌, 等. 典型二次有机气溶胶危害性及环境监测技术研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(S2): 305-309.
- [4] Chen D H, Zhang T, Jiang B, *et al.* Hazards and environmental monitoring technology progress for typical secondary organic aerosols is reviewed [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(S2): 305-309.
- [5] 郭松, 胡敏, 郭庆丰, 等. 二次有机气溶胶估算方法比较研究 [J]. *化学学报*, 2014, **72**(6): 658-666.
- [6] Guo S, Hu M, Guo Q F, *et al.* Comparison of secondary organic aerosol estimation methods [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, **72**(6): 658-666.
- [7] Kleindienst T E, Jaoui M, Lewandowski M, *et al.* Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(37): 8288-8300.
- [8] Kessler S H, Smith J D, Che D L, *et al.* Chemical sinks of organic aerosol: kinetics and products of the heterogeneous oxidation of erythritol and levoglucosan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(18): 7005-7010.
- [9] Chapleski Jr R C, Zhang Y F, Troya D, *et al.* Heterogeneous chemistry and reaction dynamics of the atmospheric oxidants, O_3 , NO_3 , and OH, on organic surfaces [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**(13): 3731-3746.
- [10] Knopf D A, Forrester S M, Slade J H. Heterogeneous oxidation kinetics of organic biomass burning aerosol surrogates by O_3 , NO_2 , N_2O_5 , and NO_3 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**(47): 21050-21062.
- [11] Hearn J D, Smith G D. Kinetics and product studies for ozonolysis reactions of organic particles using aerosol CIMS [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(45): 10019-10029.
- [12] Zeng G, Holladay S, Langlois D, *et al.* Kinetics of heterogeneous reaction of ozone with linoleic acid and its dependence on temperature, physical state, RH, and ozone concentration [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**(9): 1963-1974.
- [13] Weitkamp E A, Lambe A T, Donahue N M, *et al.* Laboratory measurements of the heterogeneous oxidation of condensed-phase

- organic molecular makers for motor vehicle exhaust [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (21): 7950-7956.
- [12] Katrib Y, Biskos G, Buseck P R, *et al.* Ozonolysis of mixed oleic-acid/stearic-acid particles; reaction kinetics and chemical morphology [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109** (48): 10910-10919.
- [13] Hung H M, Katrib Y, Martin S T. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109** (20): 4517-4530.
- [14] Weitkamp E A, Hartz K E H, Sage A M, *et al.* Laboratory measurements of the heterogeneous oxidation of condensed-phase organic molecular makers for meat cooking emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (14): 5177-5182.
- [15] Dreyfus M A, Tolocka M P, Dodds S M. Cholesterol ozonolysis: kinetics, mechanism, and oligomer products [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109** (28): 6242-6248.
- [16] 张莉, 王效科, 欧阳志云, 等. 中国森林生态系统的异戊二烯排放研究 [J]. *环境科学*, 2003, **24** (1): 8-15
Zhang L, Wang X K, Ouyang Z Y, *et al.* Estimation of isoprene emission from forest ecosystems in China [J]. *Environmental Science*, 2003, **24** (1): 8-15.
- [17] Fu Y, Liao H. Biogenic isoprene emissions over China: sensitivity to the CO₂ inhibition effect [J]. *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, 2016, **9** (4): 277-284.
- [18] Guenther A, Karl T, Harley P, *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of emissions of gases and aerosols from nature) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6** (11): 3181-3210.
- [19] 朱少峰, 黄晓峰, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32** (12): 2140-2148.
Zhu S F, Huang X F, He L Y, *et al.* Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32** (12): 2140-2148.
- [20] Fu P Q, Kawamura K, Kanaya Y, *et al.* Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44** (38): 4817-4826.
- [21] Bai J, Sun X M, Zhang C X, *et al.* The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning [J]. *Chemosphere*, 2013, **93** (9): 2004-2010.
- [22] Offenberg J H, Lewandowski M, Jaoui M, *et al.* Contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol during 2006 in research Triangle Park, NC [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011, **11** (2): 99-108.
- [23] Hu D, Bian Q J, Li T W Y, *et al.* Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113** (D22): D22206.
- [24] Feng J L, Li M, Zhang P, *et al.* Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 614-622.
- [25] Rutter A P, Snyder D C, Stone E A, *et al.* Preliminary assessment of the anthropogenic and biogenic contributions to secondary organic aerosols at two industrial cities in the Upper Midwest [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **84**: 307-313.
- [26] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Secondary production of organic aerosols from biogenic VOCs over Mt. Fuji, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (15): 8491-8497.
- [27] Guo S, Hu M, Guo Q F, *et al.* Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (18): 9846-9853.
- [28] Kleindienst T E, Jaoui M, Lewandowski M, *et al.* The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12** (18): 8711-8726.
- [29] Ding X, Wang X M, Gao B, *et al.* Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, South China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **117** (D5): D05313.
- [30] Medcraft C, Robertson E G, Thompson C D, *et al.* Infrared spectroscopy of ozone and hydrogen chloride aerosols [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11** (36): 7848-7852.
- [31] Lelièvre S, Bedjanian Y, Pouvesle N, *et al.* Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6** (6): 1181-1191.
- [32] Lambe A T, Miracolo M A, Hennigan C J, *et al.* Effective rate constants and uptake coefficients for the reactions of organic molecular markers (*n*-alkanes, hopanes, and steranes) in motor oil and diesel primary organic aerosols with hydroxyl radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (23): 8794-8800.
- [33] Dilbeck C W, Finlayson-Pitts B J. Heterogeneous oxidation of a phosphocholine on synthetic sea salt by ozone at room temperature [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15** (6): 1990-2002.
- [34] Esteve W, Budzinski H, Villenave E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (2): 201-211.
- [35] Jaoui M, Kleindienst T E, Lewandowski M, *et al.* Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, **76** (16): 4765-4778.
- [36] Hartz K E H, Weitkamp E A, Sage A M, *et al.* Laboratory measurements of the oxidation kinetics of organic aerosol mixtures using a relative rate constants approach [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112** (D4): 204.
- [37] Donahue N W, Robinson A L, Hartz K E H, *et al.* Competitive oxidation in atmospheric aerosols: the case for relative kinetics [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, **32** (16): 247-275.
- [38] 秦海林, 于德泉. 天然有机化合物核磁共振氢谱集 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. 59-78.
- [39] 廖宇强, 许舒婕. 深圳近地面臭氧来源分析及空气质量评价探讨——以洪湖子站及南湖子站为例 [J]. *广东化工*, 2014, **41** (11): 183-185, 189.
- Liao Y Q, Xu S J. Sources analysis of ozone near the ground in Shenzhen and assessment of air quality——Take Honghu lake sub-stations and Nanhu lake sub-stations as an example [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, **41** (11): 183-185, 189.
- [40] Han C, Liu Y C, He H. Heterogeneous reaction of NO₂ with soot at different relative humidity [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24** (26): 21248-21255.

CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ting, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM _{2.5} in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM _{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM _{2.5} During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM _{2.5} During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM _{2.5} During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO ₂ Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDPR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)