

赵鑫泉,宋洋,梁波,等.重庆典型城区PM_{2.5}中含硫有机物的分子特征与成因[J].中国环境科学,2025,45(6):2961-2973.

Zhao X Q, Song Y, Liang B, et al. Molecular characteristics and impact factors of PM_{2.5}-bound sulfur-containing organics in downtown Chongqing [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):2961-2973.

重庆典型城区PM_{2.5}中含硫有机物的分子特征与成因

赵鑫泉¹,宋洋²,梁波²,唐浩辉¹,王森华¹,陈静¹,田密^{1*} (1.重庆大学环境与生态学院,重庆400045; 2.重庆市计量质量检测研究院,重庆401123)

摘要: 使用电喷雾电离结合离子迁移谱-飞行时间质谱仪(ESI-IMS-TOF-MS)分析了重庆典型城区冬季PM_{2.5}样品中有有机物的分子组成.结果发现,含硫有机物(CHOS+CHNOS)是有机气溶胶中的重要成分,其平均相对丰度超过70%.IMS衍生的碰撞截面、碰撞诱导解离和肯德里克质量缺陷分析证明了有机硫酸酯(OSs)的存在.分子特征分析表明含硫有机物以碳水化合物和木质素为主,且相较于其他地区,具有较高的氧化程度.生物源和人为源前体物是其重要来源.气溶胶液态水含量、酸度和无机硫酸盐与含硫有机物的关系表明了水相化学和酸催化化学在含硫有机物的形成中起着重要的作用.

关键词: 有机气溶胶; 离子迁移谱; 含硫有机物; 分子特征; 影响因素

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-2961-13

Molecular characteristics and impact factors of PM_{2.5}-bound sulfur-containing organics in downtown Chongqing. ZHAO Xin-quan¹, SONG Yang², LIANG Bo², TANG Hao-hui¹, WANG Sen-hua¹, CHEN Jing¹, TIAN Mi^{1*} (1.College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2.Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 2961~2973

Abstract: The molecular compositions of organic components in winter PM_{2.5} samples from a typical urban area of Chongqing were analyzed by electrospray ionization coupled with ion mobility spectrometry-time of flight mass spectrometry (ESI-IMS-TOF-MS). Sulfur-containing organics (CHOS+CHNOS) were important components in organic aerosol, and their relative abundance accounted for more than 70% on average. IMS-derived collision cross section, collision-induced dissociation, and Kendrick mass defect analyses verified the presence of organosulfates (OSs). Molecular characterization results indicated that sulfur-containing organics were dominated by carbohydrate and lignin species and had higher oxidation degree in Chongqing urban area compared with other cities. Biogenic and anthropogenic precursors were important sources of sulfur-containing organics. The relationships between aerosol liquid water content, acidity and inorganic sulfate with sulfur-containing organics suggested that aqueous-phase chemistry and acid-catalyzed chemistry play important roles in the formation of sulfur-containing organics.

Key words: organic aerosols; ion mobility spectrometry; sulfur-containing organics; molecular characteristics; influencing factors

有机气溶胶(OA)是环境细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,约占PM_{2.5}的20%~90%^[1-3].近年来,PM_{2.5}的化学组分发生了显著变化,有机物在PM_{2.5}中的占比不断增加,成为大气气溶胶中越来越重要的组分^[4].OA组成复杂且来源广泛,既可由自然或人为污染源直接排放,也可通过气态或颗粒态前体物在大气中经光化学或液相氧化生成^[5-6].OA中的含硫有机物由于可以揭示污染物的来源、老化机制和转化过程而受到广泛关注^[7].然而,由于含硫有机物复杂的分子特征和缺乏分析手段,对其组成、分子特征和成因的研究尚不完整.

含硫有机物作为大气OA的重要贡献者,广泛存在于世界各地的大气气溶胶中^[8-9],对气溶胶的酸

度、挥发性、吸湿性和光吸收等特征产生关键影响^[10-11].含硫化合物既可由化石燃料和生物质燃烧直接排放,也可由人为源或生物源前体物与SO₂、硫酸盐颗粒的非均相/多相反应形成^[12-14].根据含硫有机物中的官能团,可将其分为有机硫酸酯(OSs),亚砷、有机磺酸盐和砷等,包含硝酸基团(-ONO₂)的OSs又称为硝基有机硫酸酯(NOSs),其中OSs和NOSs被认为是最丰富的物种^[15].研究表明^[16-17],酸化硫酸盐气溶胶对生物源挥发性有机物的氧化产物(如异戊二烯环氧化物)的反应性吸收已被确定为

收稿日期: 2024-11-27

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(cstc2020jcyj-msxmX0959)

* 责任作者, 副教授,tianmi628@cqu.edu.cn

OSs 形成的重要途径.此外,野外观测和实验室研究都表明含硫有机物的形成受多种因素的影响,包括生物源/人为源挥发性有机物^[18-19]、无机硫物种(如 SO₂ 和 SO₄²⁻)^[20]、大气氧化剂浓度^[21]、气溶胶液态水含量(ALWC)^[22]、气溶胶酸度^[23]和相对湿度(RH)^[24]等.然而目前对影响野外气溶胶中含硫有机物形成的主导因素的认识还较为缺乏,特别是对于有机硫酸酯.

重庆作为西南地区重要的特大城市之一,特殊的地形和气象条件对 OA 形成的影响可能有别于其他区域.尽管之前已有研究者使用单颗粒气溶胶质谱(SP-AMS)^[25]和气溶胶化学形态监测仪(ACSM)^[26]对重庆地区 OA 的化学成分和来源进行了表征,但目前对重庆地区 OA 的分子特征及其成因的认识还不足.离子迁移谱和高分辨质谱相结合可以提供离子质荷比和碰撞截面结构等信息^[27-28],可为大气气溶胶中复杂混合物的分析提供重要手段.本研究使用电喷雾电离结合离子迁移谱-飞行时间质谱仪(ESI-IMS-TOF-MS)在分子水平上分析重庆城区冬季大气 PM_{2.5} 样品中的有机物,阐明有机组分(特别是含硫有机物)在分子水平上的化学特征,识别含硫有机物中的有机硫酸酯,探讨影响含硫有机物形成的主要因素,旨在为城市大气气溶胶的控制提供参考.

1 材料与方 法

1.1 PM_{2.5} 采样

采样点设置在重庆主城区某楼楼顶(29°34'N, 106°28'E, 海拔 326m).该采样点主要受交通、居民区和商业区的影响,周边没有明显的工业活动.因此,该采样点处于典型的城市环境.PM_{2.5} 样品采集时间为 2015 年 12 月 16 日~2016 年 1 月 14 日,每天持续采样 23.5h.使用石英纤维滤膜(QFF, Whatman)和大气大流量采样器(TISCH)以 1.03m³/min 的速率采集 PM_{2.5} 样品.QFF 在采样前已放置在 450℃ 的马弗炉中煅烧 5h,并用铝箔纸包好放入密封袋中备用.采样结束后样品用铝箔纸包好放入密封袋,随后放入 -20℃ 冰箱保存等待分析.采样期间同时记录温度和相对湿度等气象参数.气态物种(SO₂、O₃ 和 NO₂)的浓度来自于环境监测站.

1.2 PM_{2.5} 样品化学表征

使用热光碳分析仪定量分析有机碳(OC)和元素碳(EC),使用离子色谱法定量分析水溶性无机离子(SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺等),详细信息可参见前期研究^[29].利用扩展气溶胶热力学模型 II(EAIM-II)估算 ALWC 和气溶胶 pH 值(<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>).将水溶性无机离子浓度、气态前体物浓度、环境温度和相对湿度作为模型输入参数,模型可计算化学物质的平衡浓度,进而得到 ALWC 和气溶胶 pH 值.

为了分析 PM_{2.5} 样品中有机成分的分子组成,将四分之一的滤膜样品放入烧杯中,用铝箔包裹遮光,用甲醇(HPLC 级, Macklin)超声萃取 30min,萃取液转移至棕色小瓶,氮吹浓缩至 2mL 后,用孔径为 0.22μm 的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤并浓缩至 1mL.

使用 ESI-IMS-TOF-MS 对 PM_{2.5} 中 OA 的分子组成进行表征.在 ESI 源负离子模式下获得 OA 的谱图.通过注射泵以 1μL/min 的流速注入样品.漂移管保持在恒温(60℃)和常压下,并在漂移区末端加入流速为 1.2mL/min 的逆流漂移气体(N₂).离子迁移区电场强度为 300~400V/cm,IMS 高压设置为 12000V.从漂移管中出来后,离子加合物通过压力真空界面聚焦到 TOF-MS 中,该界面包括两个四极杆(Q1 和 Q2),其中 Q1 的频率和振幅分别设置为 1.5×10⁶Hz 和 196V,Q2 的频率和幅度分别设置为 1.4×10⁶Hz 和 250V.质荷比范围为 0~800Th,每个数据集记录时间为 2min.采用磷酸铵、十二烷基硫酸钠、牛磺胆酸钠水合物和 Ultramark 1621 进行校准质谱.质谱由 Acquity(2.1.0) 软件记录,并在 Igor Pro(6.37, Wavemetrics)环境中使用 Tofware 软件(2.5.10)进行数据分析.

1.3 OA 分子表征

使用 Tofware 软件(2.5.10)对阈值为±1%的质谱峰进行计算并以尽量小的质量偏差进行分子式的分配.设定在负离子模式下使用 ¹²C, ¹H, ¹⁶O, ¹⁴N 和 ³²S 五种元素,原子数分别限制在 1~50,0~200,0~50,0~5 和 0~2.为了获得唯一的分子式,还限制了分子式的等效双键当量(DBE≥0)和元素比例(H/C≤3,O/C≤3,N/C≤0.5 和 S/C≤0.2).对于化学式 C_cH_hN_nO_oS_s,DBE 的计算采用公式(1):

$$DBE = (2 + 2c - h + n) / 2 \quad (1)$$

式中:c、h 和 n 分别为化学式中 C、H 和 N 原子个

数.修正的芳香性指数(AI)的计算采用公式(2):

$$AI = (1 + c - 0.5o - s - 0.5h) / (c - 0.5o - n - s) \quad (2)$$

式中:*c*、*h*、*n*、*o* 和 *s* 分别为化学式中 C、H、N、O 和 S 原子个数.

1.4 统计分析

使用单因素方差分析或 t 检验评估数据组之间的差异.对两个参数进行相关性分析时,统计显著性水平设置为 $P < 0.05$.使用统计软件 PASW Statistical 18(SPSS)进行统计分析和相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 中有机气溶胶的分子组成

在 ESI-IMS-TOF-MS 负离子模式下,本研究在重庆典型城区冬季 PM_{2.5} 样品中识别出了 1440 种有机化合物,其中有 62 个物种广泛存在于大部分样品内,表明这些物种在重庆冬季持续存在.根据有机物的元素组成可将其分为 4 类:含碳氢氧化合物(CHO)、含碳氢氮氧化合物(CHNO)、含碳氢氧硫化合物(CHOS)及含碳氢氮氧硫化合物(CHNOS)(图 1).

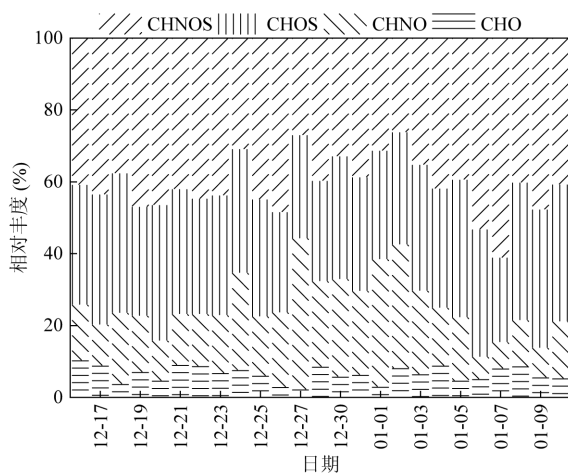


图 1 四类有机物相对丰度随时间变化趋势

Fig.1 Time series of relative abundance of four organics

CHO 化合物信号强度和分子数量在四类有机物中最小,分别占有有机物总信号强度和分子数量的 2.2%~10.3%和 4.0%~12.6%.这些化合物可能是羰基化合物,含羧基化合物和有机酸等^[30].CHNO 化合物可能为有机硝酸酯或含氨基类化合物,其峰信号强度占总有机物的 6.2%~42.1%,分子数量占 5.1%~29.1%.含硫有机物(CHOS+CHNOS)的峰信号强度和分子数量对总有机分子的贡献在整个观测期间

大多数时间内超过 70%(平均为 74.4%),其中 CHOS 化合物峰信号强度和分子数量的贡献分别为 23.5%~38.5%和 29.2%~49.0%,CHNOS 化合物为 26.2%~61.1%和 22.8%~52.6%.需要注意的是由于电离效率和基质效应的潜在影响,分子式的峰信号强度和数量并不能直接反映物种的绝对浓度^[8],即,含硫化合物在有机分子信号强度及分子数量中的高占比不能直接说明其对有机气溶胶的贡献,但其峰信号强度及占比的变化可以在一定程度上反应其在不同情形下的形成特征.

2.2 有机硫酸酯(OSs)的识别

由 IMS 衍生的碰撞截面(CCS)作为电离分子稳定的理化参数,代表了特定离子与缓冲气体之间相互作用的有效面积,可作为识别未知化合物的额外证据^[31].之前的研究报道称,相同化学类别的物质在 CCS 和荷质比(*m/z*)组成的二维空间中倾向于一条独特的趋势线^[32].例如,羧酸、烷基硝酸酯和有机硫酸酯(OSs)显示出不同的 CCS-*m/z* 趋势线^[33].如图 2 所示,观察到两条 CHOS 化合物的 CCS-*m/z* 趋势线,其中靠右的一条趋势线中的大多数 CHOS 化合物与 Zhang 等^[33]预测的 OSs 趋势线较为接近,这表明这些 CHOS 化合物极大可能属于 OSs 类别.然而,由于野外大气气溶胶中的 CHOS 化合物往往非常复杂,可能具有多个官能团,因此表现出比预测的趋势线更宽的范围.

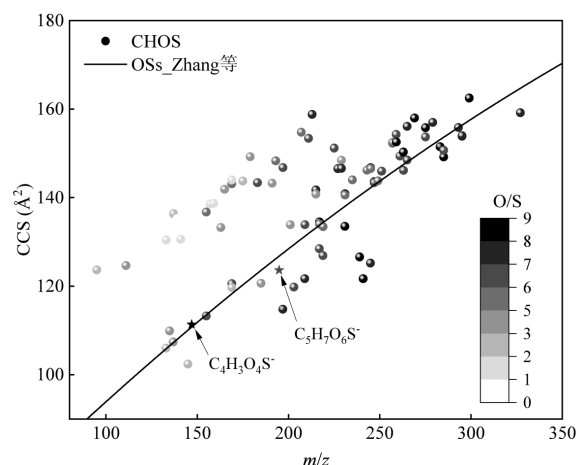


图 2 CHOS 化合物的 CCS 与 *m/z* 关系

Fig.2 CCS-*m/z* plot of CHOS compounds

点的颜色代表 O/S 比值,直线代表 Zhang 等^[33]预测的 OSs 趋势线

前期野外研究多采用 CHOS 化合物中氧原子

数目与硫原子数目比值判断其是否属于 OSs^[34-36], 即,当 CHOS 化合物的 O/S<4 时,其氧原子可能主要存在于羧基和羟基等官能团中,而当 CHOS 化合物具有高氧硫比(O/S≥4)时,其分子中的氧原子可能以 -OSO₃H 基团的形式存在,CHOS 化合物为 OSs. 图 2 显示,本研究中靠左的趋势线中大多数 CHOS 化合物的 O/S<4,而靠右的趋势线中几乎所有 CHOS 化合物的 O/S≥4,这进一步表明右侧趋势线中的 CHOS 化合物属于 OSs,这也说明利用 CCS-*m/z* 趋势线与利用氧硫比识别 OSs 的结果较为一致.这些结果表明了 CCS-*m/z* 趋势线用于识别 OSs 的潜力.

碰撞诱导解离(CID)是一种质谱技术中常用的解离方法,它基于分子离子之间的碰撞将离子打碎成更小的碎片,可用于对复杂物质的鉴定、定量和检测分析^[32-33].本研究中使用的仪器(IMS-CID-MS)能够在离子迁移分离之后而在质谱仪之前对上述母

离子进行碰撞诱导解离.因此,解离碎片和母离子表现出相同的漂移时间.图 3(a)表明,母离子 C₄H₃O₄S⁻ 在 15V 的 CID 电压下,其离子强度降低,并且产生了高信号强度的解离碎片 HSO₄⁻.当 CID 电压从 15V 增加到 30V 时,母离子 C₄H₃O₄S⁻ 的强度持续变弱,解离碎片 HSO₄⁻ 的强度有所降低,而进一步解离出的 -SO₃ 碎片强度增加.图 3(b)中的母离子 C₅H₇O₆S⁻ 经过 15 和 30V 的 CID 电压后其解离碎片和母离子强度也表现出类似的现象.不同 CID 电压情况下,母离子(C₄H₃O₄S⁻ 和 C₅H₇O₆S⁻)和解离碎片(-SO₃ 和 HSO₄⁻)始终具有相同的漂移时间,因此母离子 C₄H₃O₄S⁻ 和 C₅H₇O₆S⁻ 中存在 -OSO₃H 官能团,属于有机硫酸酯.这与图 2 中 CCS-*m/z* 结果可相互印证.C₄H₃O₄S⁻ 和 C₅H₇O₆S⁻ 位于预测的 OSs 趋势线上,这也表明了 C₄H₄O₄S 和 C₅H₈O₆S 属于 OSs,与 CID 分析结果一致.可见,CID 的结果也为重庆地区 PM_{2.5} 中有机硫酸酯的存在提供了重要的依据.

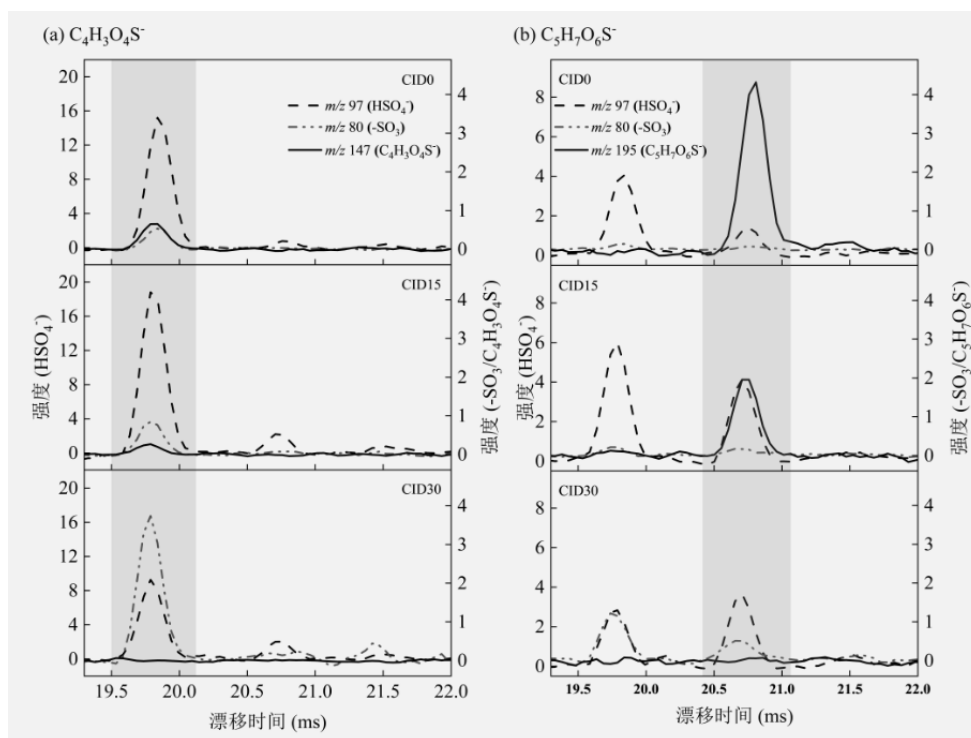


图 3 C₄H₃O₄S⁻ 和 C₅H₇O₆S⁻ 以及对解离碎片(-SO₃ 和 HSO₄⁻)分析结果

Fig.3 Analytical results of C₄H₃O₄S⁻, C₅H₇O₆S⁻ and corresponding dissociated fragments (-SO₃ 和 HSO₄⁻)

肯德里克质量缺陷(KMD)分析可以用于筛选获得的质谱数据,以便将复杂的有机混合物体系可视化,以识别同一系列的所有化合物^[37].使用重复单元(RU=CH₂)的标称质量(NM_{RU})和精确质量数(M_{RU})

将化合物的质量(*M*)转换为肯德里克质量数(KM, KM=*M*·NM_{RU}/M_{RU}),然后根据标称肯德里克质量数(NKM)计算肯德里克质量缺陷(KMD, KMD=NKM-KM)^[38].在 KMD 系统中,所有同系物都具有相同的

KMD.图 4 标注了部分识别到的含硫化合物同系物,包括 $C_nH_{2n-6}O_9S(n=9\sim 19)$ 、 $C_nH_{2n}O_6S(n=2\sim 8)$ 、 $C_nH_{2n-3}NO_9S(n=7\sim 15)$ 和 $C_nH_{2n-1}NO_7S(n=5\sim 10)$ 等,这些同系物之间具有类似的结构,彼此之间仅差一个 CH_2 基团.基于 CCS- m/z 结果,这些 CHOS 化合物均属于有机硫酸酯.此外,一些特殊分子在前期研究中也已被识别为 OSs.如 $C_5H_{10}O_7S$ 为 CHOS 化合物 $C_nH_{2n}O_7S(n=4\sim 9)$ 系列中的化合物,研究表明该化合

物是由异戊二烯衍生的有机硫酸酯^[18,39-40].又如,在 CHNOS 化合物的 $C_nH_{2n-3}NO_7S(n=7\sim 11)$ 同系物中,包括相对丰度较高的 $C_{10}H_{17}NO_7S$ 化合物,该化合物先前已在实验室和野外研究中观察到,并被认为是由生物源前体物 α -蒎烯和 β -蒎烯等衍生的硝基有机硫酸酯,其氧原子由一个硫酸基团和硝酸酯基组成^[34,41].综上,这些结果证明了有机硫酸酯是重庆城区 PM_{2.5} 中重要的有机组分.

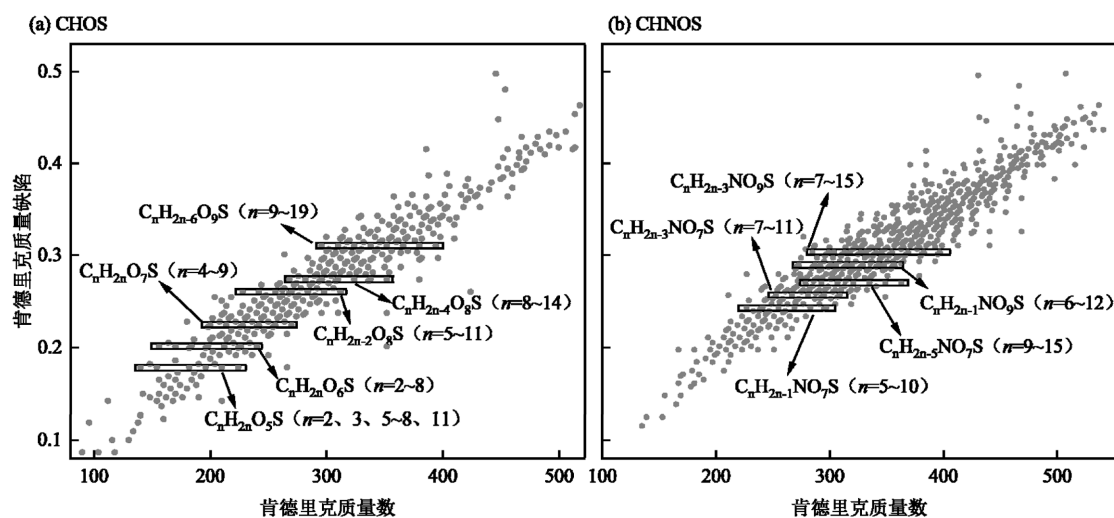


图 4 CHOS 和 CHNOS 化合物的 CH_2 -KMD 图
Fig.4 CH_2 -KMD plots of CHOS and CHNOS compounds

2.3 含硫有机物的分子特征

根据分子式中的氧原子与硫原子数量比(O/S)可以将 CHOS 化合物分为不同的组别.如图 5(a)所示,CHOS 化合物主要为含有 4~8 个氧原子和 1 个硫原子的有机物,占 CHOS 化合物总强度的 81.9%.绝大部分(92.7%)的 CHOS 化合物均属于 OSs,这与广州^[12](87%~95%)、上海^[41](81%~84%)、和太原^[42](91%~100%)等城市大气有机气溶胶中分布有大量有机硫酸酯的特点一致.此外,CHOS 化合物中较多的 O 原子(O/S>4)表明可能存在额外的氧化基团(如羟基或羰基),特别是对于 O/S≥9 的 CHOS 化合物,这些化合物大多数高度氧化,并且可能与光化学老化反应有关^[43].而对于 O/S<4 的 CHOS 化合物可能对应还原的含硫物种,如砷、亚砷和磺酸盐等^[44].

根据不同的 N 和 O 原子数将 CHNOS 化合物分为 19 个不同的组别(图 5(b)),包括 NO₂S₁~NO₁₂S₁和 N₂O₃S₁、N₂O₆S₁~N₂O₁₂S₁(NO₁₂S₁和 N₂O₁₂S₁表示氧原子数≥12).其中,只有一个 N 原子的 CHNOS

化合物占 88.5%,包含两个 N 原子的 CHNOS 化合物占 11.5%,这表明重庆典型城区大气有机气溶胶中大多数 CHNOS 化合物以一个 N 原子为主.CHNOS 化合物主要分布在 N₁O₄S₁~N₁O₈S₁ 亚组,占总 CHNOS 化合物丰度的 67.2%.具有过量的氧原子(O/(4S+3N)≥1)的 CHNOS 化合物分子结构中可能存在 -OSO₃H 和 -NO₃ 官能团,从而将其分类为硝基有机硫酸酯(NOSs)^[34-36].本研究中属于 NOSs 的 CHNOS 化合物占比为 44.0%,表明 CHNOS 化合物中的大多数 N 原子以还原态的形式或 S 原子以还原的含硫基团形式存在.本研究中 NOSs 的占比与上海^[45](46%~67%)和西北关中盆地^[30](20%~75%)大气颗粒物中 NOSs 的占比相近,但远低于大连^[46](78%~96%),这可能归因于我国北方地区冬季供暖期间大量煤炭燃烧的直接排放^[47].

通常采用有机物的 H/C 比和 DBE 来表征化合物的饱和程度,低 H/C 比和高 DBE 值表明高不饱和度结构的存在^[48-49].图 6(a)显示了 CHOS 和 CHNOS

在采样期的平均 H/C 为 1.69 和 1.71,均高于 CHO (1.40)和 CHNO(1.42).而 DBE 值具有相反的趋势, CHOS 和 CHNOS 化合物的 DBE 值分别为 2.71 和 3.44,低于 CHO(3.58)和 CHNO(4.43).这说明相较于其他两类化合物,含硫化合物具有更低的不饱和度.在上海^[49]、北京^[50]和珠江三角洲^[51]等地区也发现了类似的现象,即相较于 CHO 和 CHNO 化合物,CHOS 和 CHNOS 化合物具有更高的 H/C 和更低的 DBE.这些结果表明含硫有机物在大部分地区 PM_{2.5} 中总是以低不饱和度的特征存在.有机物的 O/C 比通常被用于评估化合物的氧化程度.如图 6(b)所示, CHOS 和 CHNOS 化合物的 O/C 明显低于 CHO 和

CHNO 化合物,但 CHOS 和 CHNOS 化合物之间无明显区别.对比于上海^[49](CHOS:0.50~0.71、CHNOS:0.50~0.88)、北京^[50](CHOS:0.51、CHNOS:0.59)和珠江三角洲^[51](CHOS:0.55、CHNOS:0.81)等地区发现,重庆典型城区含硫有机物具有更高的 O/C,表明这些有机物可能经历了更强烈的氧化和老化过程. DBE 与 C 原子数的比值(DBE/C)通常用作有机物的稠环芳香结构的判断标准,若该比值大于 0.7,则认为化合物具有稠环芳香结构^[52].从图中可以看出含硫化合物的 DBE/C 比基本上均小于 0.7,说明含硫化合物主要以脂肪族的形式存在,这与合肥、石家庄^[53]和长春^[54]等城市地区中含硫化合物的结构相似.

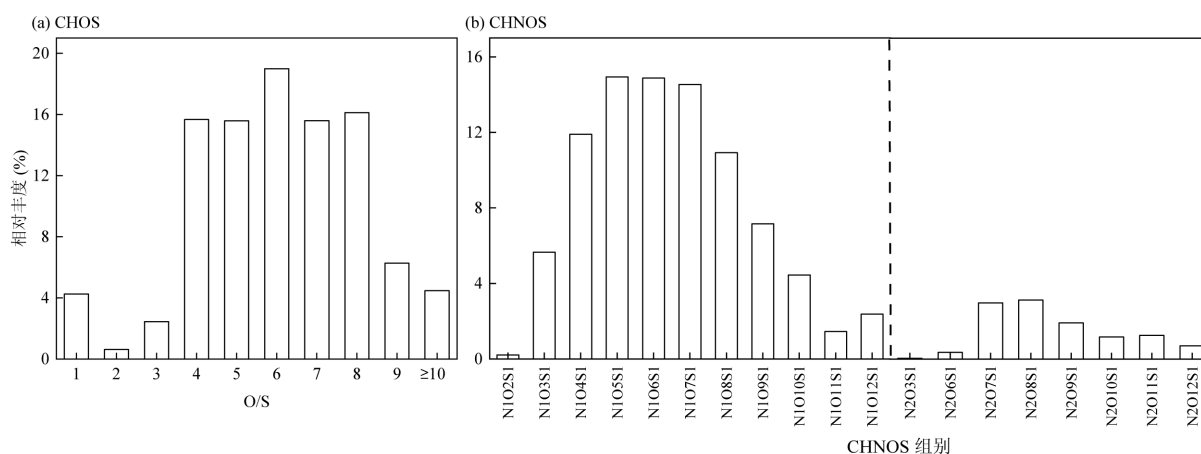


图 5 CHOS 和 CHNOS 化合物的元素分布

Fig.5 Elemental distributions of CHOS and CHNOS compounds

采用 Su 等^[44]开发的含硫有机物的分类方案对本研究中的 CHOS 和 CHNOS 化合物进行了分类.图 6(c)和(d)中传统 VK 图中的 O/C 被(O-3S)/C 或(O-3S-2N)/C 所替代.由于与常见的含氧官能团(如羟基和羰基)相比,-OSO₃ 和-ONO₂ 官能团分别具有 3 和 4 个额外的氧原子,因此(O-3S)/C 或(O-3S-2N)/C 是用于表示 CHOS 或 CHNOS 化合物氧化程度更好的指标^[36].根据含硫有机物的 H/C 和(O-3S)/C 或(O-3S-2N)/C 可以将修正 VK 图分为 6 个区域,从 A~F 分别为多环芳香族、高度芳香族、高度不饱和、不饱和脂肪族、饱和和低氧化程度.CHOS 化合物主要集中在 CDE 这 3 个区域,分别占总 CHOS 化合物相对丰度的 35.8%、28.1%和 26.3%,其次是 F 区域,占 8.5%.与之不同的是,CHNOS 化合物在 CDEF 区域,分别占 23.5%、36.0%、15.5%和 25.1%.

其中 F 区域占比相较于 CHOS 化合物增加了 16.6%,表明 CHNOS 化合物中存在更多的低氧化程度的有机物,这与含硫有机物的元素分布结果一致,即 CHNOS 化合物中部分有机物中的 N 原子以还原态的形式或 S 原子以还原的含硫基团形式存在,而 CHOS 化合物大部分属于高氧化态的有机物.此外,含硫有机物几乎不存在于 AB 区域中,这与 DBE/C 的结果一致,即芳香族化合物可能对本研究中含硫有机物的贡献较低.

根据有机物的 H/C、O/C 和芳香性指数(AI)可以将化合物分为脂质、蛋白质/氨基糖、碳水化合物、不饱和烃、木质素、稠环芳烃和单宁七类^[55].如表 1 所示,本研究样品中 CHOS 有机物主要为木质素和碳水化合物,分别占 CHOS 有机物总信号强度的 32.8%和 26.3%,其次是蛋白质/氨基糖,占 11.7%,而

单宁和脂质类占比最低,为 9.2%和 2.4%。与之相似的是,CHNOS 化合物也以木质素(27.9%)和碳水化合物(27.4%)为主,蛋白质/氨基糖和单宁分别占 12.7%和 9.8%。两类含硫有机物均几乎不以脂质或者稠环

芳烃存在。木质素作为植物的主要结构,可由生物质燃烧过程大量释放^[47,49]。碳水化合物作为生物体的关键组成部分,可以通过多种途径进入大气,例如生物质燃烧、土壤颗粒再悬浮、叶面风蚀、海浪等^[56]。

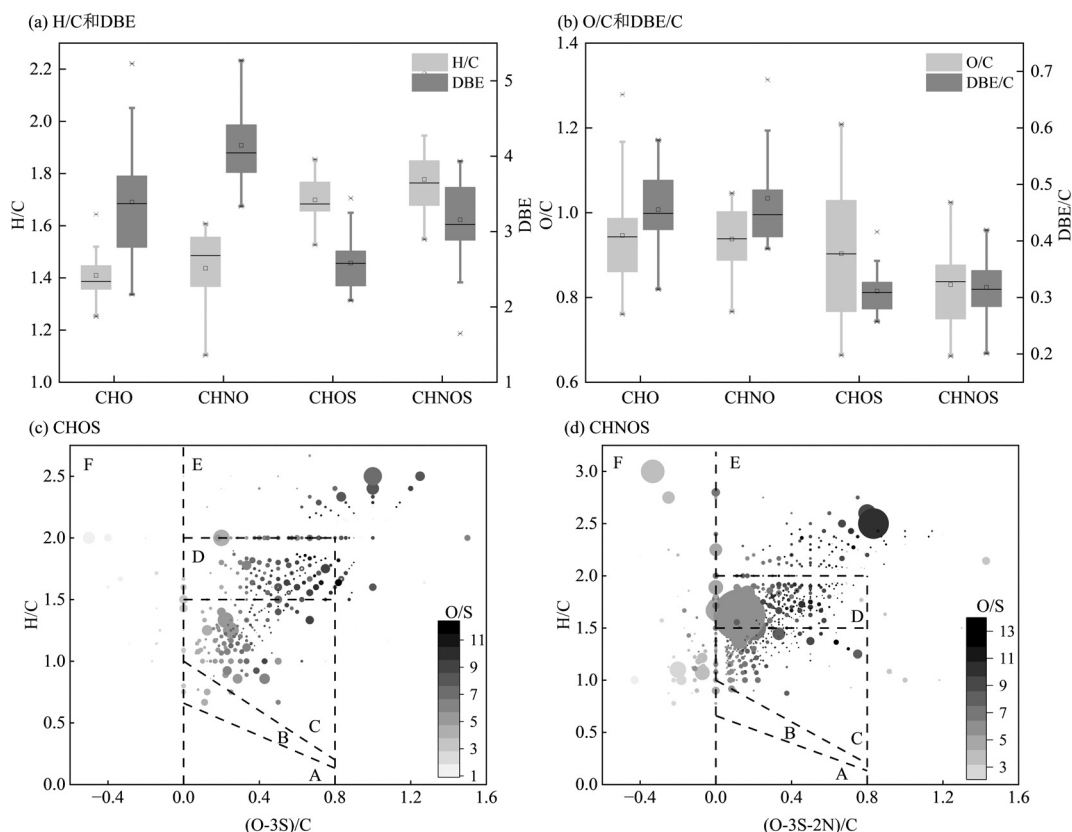


图 6 有机物峰信号强度加权 H/C、DBE、O/C 和 DBE/C 图及含硫有机物的修正 Van Krevelen 图

Fig.6 Peak signal intensity-weighted H/C and DBE, O/C and DBE/C for organics; Modified Van Krevelen diagrams for sulfur-containing organics

点的颜色代表有机物的 O/S,大小代表有机物的相对丰度;A-F 区域分别代表:多环芳香族、高度芳香族、高度不饱和、不饱和脂肪族、饱和和低氧化程度

表 1 含硫有机物的分类依据以及在不同类别中的分布(%)
Table 1 Distribution of sulfur-containing organic compounds in different categories (%)

| 类别 | H/C | O/C | AI | CHOS | CHNOS |
|---------|---------|----------|-----------|-------|-------|
| 脂质 | 1.5~2.0 | 0~0.3 | - | 2.38 | 0.00 |
| 蛋白质/氨基糖 | 1.5~2.2 | 0.3~0.67 | - | 11.69 | 12.68 |
| 碳水化合物 | 1.5~2.0 | 0.67~1.2 | - | 26.27 | 27.35 |
| 不饱和烃 | 0.7~1.0 | 0~0.1 | - | 0.00 | 0.00 |
| 木质素 | 0.7~1.5 | 0.1~0.67 | 0~0.67 | 32.78 | 27.84 |
| 稠环芳烃 | 0.2~0.7 | 0~0.67 | 0.67~1.67 | 0.00 | 0.00 |
| 单宁 | 0.5~1.5 | 0.67~1.2 | 0~0.67 | 9.19 | 9.75 |
| 其他 | - | - | - | 17.69 | 22.37 |

注:-表示该类别没有特定的H/C、O/C或AI范围。

2.4 含硫有机物的前体物分析

本研究进一步对 OSs 和 NOSs 可能的前体物进

行了分析。根据 Wang^[57]和 Lin 等^[34]对含硫有机物分子量和碳原子个数的关系研究,建立了“OSs 和 NOSs 前体物图”,该图可以揭示大气 PM_{2.5} 样品中有机硫酸酯的可能来源和分子结构,结果如图 7 所示,图中显示了由生物源/人为源前体物(包括异戊二烯/乙二醛、异戊二烯二聚体、单萜/长链烯炔/萘、倍半萜和苯)衍生的 OSs 和 NOSs 的分子特征,其中采用(O-3S)/C 或(O-3S-2N)/C 代替传统的 O/C 来表示含硫有机物中每个碳原子额外氧化基团的数量。如图 7(a)所示,除了几种异戊二烯/乙二醛和苯衍生的 OSs 和部分非 OSs 外,大多数 CHOS 化合物都位于线性烷烃 OSs 和糖醇 OSs 间的“分子走廊”中,这也表明分子量和碳数的二维空间可以较好地表

征复杂大气气溶胶中的 OSs 化合物的特征.本研究中 CHOS 化合物在五类区域中均存在,表明重庆城区 OSs 的前体物较为复杂.其中 I(异戊二烯/乙二醛衍生的 OSs)和III(单萜/长链烷烃/萘衍生的 OSs)区域中 CHOS 化合物占主导地位.I 区域中的 OSs 位于 2~5 个碳原子数范围内并靠近糖醇 OSs 线,且具有高 (O-3S)/C 比,表明它们被高度氧化.位于 I 区域的 $C_3H_6O_6S$ 、 $C_5H_{10}O_7S$ 和 $C_3H_{12}O_7S$ 等已被证实为来自于生物源异戊二烯的有机硫酸酯^[18,58-59],并且以较高的相对丰度广泛存在于本研究 $PM_{2.5}$ 样品中.位于 III 区域中的 OSs 碳原子数为 7~11,(O-3S)/C 比多数

分布在 0.18 和 0.75 之间.其中 $C_{10}H_{16}O_6S$ 被认为是由 β -蒎烯在酸性硫酸盐存在下的臭氧化反应所形成的 OSs^[60], $C_{10}H_{16}O_8S$ 可通过十氢化萘经氧化后形成环氧化物,再酸催化开环形成^[13], $C_{11}H_{14}O_7S$ 是萘的甲基取代物同系物形成的 OSs^[61],这些 OSs 均位于 III 区域,表明了 OSs 前体物的多样性.此外,倍半萜衍生的 OSs 在 14~16 个碳原子(IV)的范围内,(O-3S)/C 比在 0.18~0.36 之间.由苯衍生的 OSs(V)位于分子走廊之外,但靠近烷烃 OSs 线,碳数为 6~9,(O-3S)/C 较低.还有几种碳原子数超过 5 的由异戊二烯二聚体衍生的 OSs(区域 II),但对总 OSs 的贡献较低.

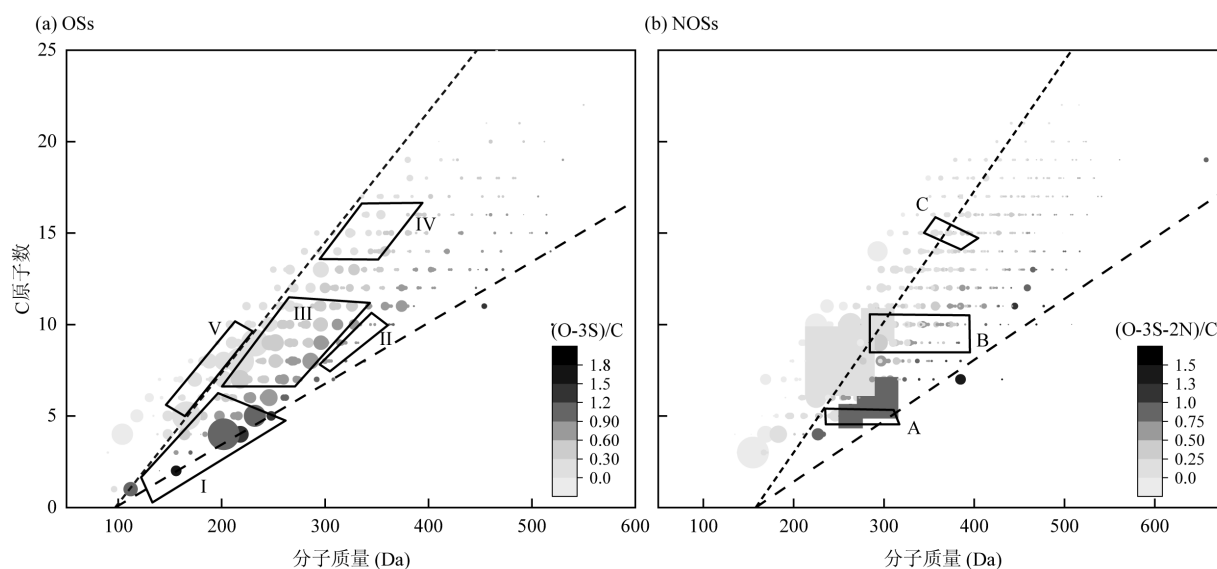


图 7 OSs 和 NOSs 化合物的前体物图

Fig.7 Precursor diagrams of OSs and NOSs

——表示线性烷烃 OSs: $C_nH_{2n+1}SO_4$ 或 NOSs: $C_nH_{2n}NO_3SO_4$ 的趋势线;-----代表线性糖醇 OSs: $C_nH_{2n+1}O_nSO_4$ 或 NOSs: $C_nH_{2n}O_nNO_3SO_4$ 的趋势线.(a) 中 I-V 区域分别代表由异戊二烯/乙二醛、异戊二烯二聚体、单萜/长链烷烃/萘、倍半萜和苯衍生的 OSs;(b) 中 A-C 区域分别代表由异戊二烯、单萜/萘、倍半萜衍生的 NOSs;点的大小代表含硫有机物的相对丰度

与 OSs 的前体物分类相似,根据 NOSs 的分子量和碳原子数特征可将其前体物分为 A~C 3 个不同的区域,分别代表由异戊二烯、单萜/萘和倍半萜衍生的 NOSs(图 7(b)).大多数 CHNOS 化合物都位于线性烷烃 NOSs 和糖醇 NOSs 之间的“分子走廊”内,但也有部分 CHNOS 化合物位于分子走廊之外,这些 CHNOS 化合物属于非 NOSs,可能含有一个氨基(-NH₂)或巯基(-SH),其氧化程度较低.位于 A 和 C 区域 NOSs 较少,表明以异戊二烯和倍半萜为前体物衍生的 NOSs 对重庆城区 $PM_{2.5}$ 中的含硫有机物的贡献不大.部分 CHNOS 化合物位于 B 区域中,表明

它们可能是由单萜/萘衍生的 NOSs.位于 B 区域中的高丰度 $C_{10}H_{17}NO_7S$ 化合物已在实验室和野外研究中普遍观察到,并被认为是由前体物 α -蒎烯和 β -蒎烯等衍生的 NOSs^[18].需注意的是,仍有较多含硫有机物(特别是 CHNOS 物质)并未包括在已发现的前体物的区域中,这些物质大多属于含有高碳原子数的大分子,其来源可能更加复杂,后续还需更多研究对其来源进行识别.总体而言,以上结果表明,人为源和生物源前体物(特别是异戊二烯和单萜等)对重庆城区有机气溶胶中含硫有机物的形成起着关键的作用.

2.5 含硫有机物的影响因素

如图 8(a)所示,含硫有机物 CHOS 主要与 ALWC 和 pH 值呈显著负相关.CHOS 化合物与 ALWC 呈显著中等程度负相关($r=-0.51$, $P<0.05$),OSs 与 ALWC 之间的负相关关系更为强烈($r=-0.68$, $P<0.05$),这表明较高的液态水含量可能不利于 CHOS 化合物(特别是有机硫酸酯)的形成或积累.Flaud 等^[62]在烟雾舱实验中也发现了类似的现象,即相对湿度影响气溶胶液态水含量进而对有机硫酸盐形成的数量和产物分布有重要影响,在潮湿条件下形成的有机硫酸盐浓度明显低于干燥条件,且在潮湿条件下没有观察到高分子量的有机硫酸盐.ALWC 对气溶胶中含硫有机物的影响较为复杂,一方面,较高的 ALWC 可能导致有机硫酸盐的水解或潮解^[63-64];另一方面,ALWC 可以通过影响极性物质的吸收,进而影响含硫有机物的形成^[65].如有研究指出,较高的 RH 下 ALWC 增多,使得更多的气态 SO₂ 吸收到气溶胶液态水中,并与前体物(有机过氧化物/氢过氧化物、不饱和脂肪酸和羰基/羟基化合物等)反应,进而促进含硫有机物的生成^[24,66].本研究中 CHOS 化合物与 ALWC 的显著负相关及其与 SO₂ 浓度之间未发现显著性关系($r=-0.017$, $P>0.05$)都表明,这两方面影响中,ALWC 增加导致的有机硫酸盐水解增强可能是更主要的影响。

此外,含水量的增加会导致气溶胶酸度下降,离子强度变低,从而影响含硫有机物的形成^[21,67].一些研究发现在高 RH 下,由异戊二烯衍生的有机硫酸盐形成减少,可能是由颗粒酸度下降和硫酸盐亲核试剂的稀释所导致^[30,59].本研究发现含硫有机物与气溶胶 pH 值表现出显著的负相关关系(CHOS: $r=-0.65$, $P<0.05$; OSs: $r=-0.69$, $P<0.05$),表明高酸度对含硫有机物,特别是有机硫酸酯的生成具有促进作用.Wang 等^[68]对北京大气颗粒物有机硫酸盐的研究也发现在较高的气溶胶酸度下有机硫酸盐浓度升高,表明了酸催化化学对其形成的重要性.酸催化的环氧化物开环反应被认为是有机硫酸酯的重要形成途径,大气中的生物源挥发性有机物经光氧化反应后形成的环氧化物可与硫酸或硫酸盐气溶胶发生反应形成有机硫酸酯^[8,18],在这个过程中气溶胶酸度被认为是其重要的影响因素.考虑到生物源有机物是本研究中有机硫酸酯的重要前体物(如第 2.4 节分析所示),这些结果表明酸催化生物源

有机物(如异戊二烯和单萜)可能是重庆城区大气中有有机硫酸酯的重要成因。

已有研究表明臭氧在有机硫酸盐的形成过程中起着重要的氧化剂作用^[62,69-71].但由图 8(a)可知,本研究中含硫有机物与臭氧并未表现出明显的相关性(CHOS: $r=0.21$, $P>0.05$; OSs: $r=0.2$, $P>0.05$).值得注意的是,在本研究中两类丰度较高的含硫有机物 C₅H₁₀O₆S 和 C₈H₁₀O₄S 与臭氧均表现出正相关性(C₅H₁₀O₆S: $r=0.37$, $P=0.066$; C₈H₁₀O₄S: $r=0.44$, $P<0.05$).C₅H₁₀O₆S 和 C₈H₁₀O₄S 已被证明是在硫酸盐存在下由异戊二烯臭氧分解产物吸收到酸化硫酸盐气溶胶上形成的有机硫酸酯^[13,58].因此这表明了臭氧对重庆城区部分有机硫酸酯形成的重要性.此外, C₅H₁₀O₆S 和 C₈H₁₀O₄S 与 SO₂ 均表现为显著的正相关关系(C₅H₁₀O₆S: $r=0.46$, $P<0.05$; C₈H₁₀O₄S: $r=0.51$, $P<0.05$),这表明了 SO₂ 对于这些有机硫酸酯形成的重要作用^[45].

无机硫酸盐在 OSs 形成过程中也有重要作用^[72].本研究 OSs 的相对丰度与 SO₄²⁻ 浓度之间无显著相关性,但高硫酸盐浓度时,OSs 相对丰度较低(图 8(b)),可能是由于两者的形成过程存在竞争关系^[12],而高 ALWC 更有利于无机硫酸盐的形成与积累.此外,本研究中 OSs/SO₄²⁻ 与 SO₄²⁻ 浓度之间呈显著负相关(图 8(c)),表明低硫酸盐情况下,更多的无机硫酸盐转化为有机硫酸酯^[68].当 SO₄²⁻ 浓度较高时(约 15~30 μg/m³),比值随 SO₄²⁻ 浓度的变化变缓(图 8(c)),表明 SO₄²⁻ 过量不再是 OSs 形成的限制性因素.这与图 8(b)的结果较为吻合,即低硫酸盐浓度时,OSs 的相对丰度有随 SO₄²⁻ 浓度的增加而增加的趋势.由于 SO₄²⁻ 及其前体物 SO₂ 主要来自人为源,因此这些结果也表明了有机硫酸酯成因的复杂性,既受到生物排放有机物的影响,又受到人为源污染物的影响。

CHNOS 化合物在大气中的形成机制和影响因素更为复杂.如图 8(a)所示,CHNOS 和 NOSs 化合物的相对丰度均与硫酸根的浓度表现出中等程度显著负相关关系(CHNOS: $r=-0.48$, $P<0.05$; NOSs: $r=-0.59$, $P<0.05$),这表明含氮的含硫有机物和硫酸根在形成过程中可能存在竞争关系^[12].气溶胶酸度对 CHNOS 化合物(或 NOSs)的影响与 CHOS 化合物相反,pH 值增加有利于 CHNOS 化合物的形成,这可能与含氮基团的形成有关.在本研究样品中分布较广

且丰度较高的 $C_7H_{13}NO_7S$ 和 $C_{10}H_{17}NO_7S$ 化合物与 NO_2 和 SO_2 均表现为正相关关系,特别是与 SO_2 的相关性程度更强 ($C_7H_{13}NO_7S:r=0.54,P<0.05$; $C_{10}H_{17}NO_7S:r=0.72, P<0.05$).其中, $C_{10}H_{17}NO_7S$ 可能

是由 α -蒎烯在 SO_2 和 NO_x 存在下氧化形成^[19,73].此外,它们与 RH 之间也呈负相关性,这可能是由于硝基($-ONO_2$)和硫酸盐官能团($-OSO_3H$)在较高的气溶胶含水量下更容易发生水解^[74].

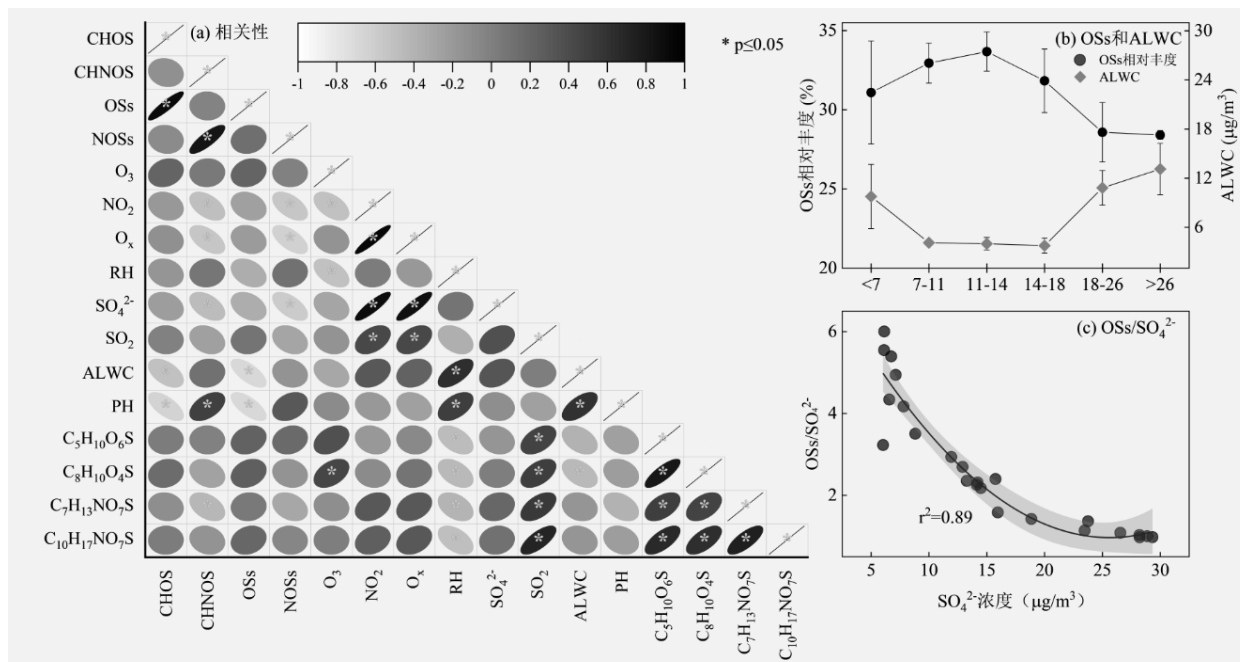


图8 含硫有机物与各参数间的相关性及含硫物种和 ALWC 与 SO_4^{2-} 浓度之间的关系

Fig.8 Correlations between the relative abundance of sulfur-containing organics and atmospheric parameters; relationships between sulfur-containing compounds and ALWC with SO_4^{2-} concentrations

3 结论

3.1 使用电喷雾电离结合离子迁移谱-飞行时间质谱仪对重庆典型城区冬季大气 $PM_{2.5}$ 样品中有机物进行了分子组成分析,结果显示含硫有机物是其主要组成成分,其中 CHNOS 和 CHOS 化合物的平均相对丰度分别为 40.8%和 33.4%.进一步采用 IMS 衍生的 CCS、CID 和 KMD 分析揭示了有机硫酸酯普遍存在于重庆城区大气气溶胶中。

3.2 对含硫有机物的分子特征分析表明重庆城区含硫有机物中有机硫酸酯占总 CHOS 化合物的 92.7%,硝基有机硫酸酯占总 CHNOS 化合物的 44.0%.含硫有机物主要为碳水化合物和木质素物种,并且对比于其他城市具有较高的 O/C,可能经历了更强烈的氧化和老化过程.进一步对其前体物进行分析后发现重庆城区 OSs 和 NOSs 的前体物高度复杂,既受到生物排放有机物(特别是异戊二烯和单萜等)的影响,又受到人为源污染物的影响。

3.3 含硫有机物(特别是 OSs)的形成主要受气溶胶液态水含量、酸度和无机硫酸盐的影响.ALWC 的增加不仅可能会导致 OSs 的水解,还能降低气溶胶酸度,进而影响其生成或积累.高气溶胶酸度更有利于生物源前体物的酸催化形成 OSs,而低酸度可能有利于含氮基团的形成,从而促进 NOSs 的形成.此外,低 SO_4^{2-} 浓度可能更有利于无机硫酸盐向有机硝酸酯的转化。

参考文献:

- [1] Kang M, Ren L, Ren H, et al. Primary biogenic and anthropogenic sources of organic aerosols in Beijing, China: Insights from saccharides and n-alkanes [J]. Environmental Pollution, 2018,243: 1579-1587.
- [2] Yi Y, Meng J, Hou Z, et al. Contrasting compositions and sources of organic aerosol markers in summertime $PM_{2.5}$ from urban and mountainous regions in the north China plain [J]. Science of the Total Environment, 2021,766:144187.
- [3] 朱书慧,来 勇,严仁嫦,等.第 19 届亚运会期间杭州市有机气溶胶分子水平组成变化与污染特征 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):1-16.

- Zhu S H, Lai Y, Yan R C, et al. Chemical characteristics and variations of organic aerosols in Hangzhou during the 19th Asian Games based on online measurements of organic molecular markers [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(11):1–16.
- [4] 江 琪,张碧辉,赵有龙,等.2013–2020 年北京市城区 PM_{2.5} 及其化学组分正增长机制研究 [J]. *大气科学*, 2023,47(2):373–386.
- Jiang Q, Zhang B H, Zhao Y L, et al. Growth mechanism of PM_{2.5} and its chemical components in Beijing's urban area from 2013 to 2020 [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2023,47(2):373–386.
- [5] Liu X, Meng J, Hou Z, et al. Molecular compositions and sources of organic aerosols from urban atmosphere in the north China plain during the wintertime of 2017 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019,19(10):2267–2280.
- [6] 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.
- [7] Jang K S, Choi M, Park M, et al. Assessment of PM_{2.5}-bound nitrogen-containing organic compounds (NOCs) during winter at urban sites in China and Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265:114870.
- [8] Brüggemann M, Xu R, Tilgner A, et al. Organosulfates in ambient aerosol: State of knowledge and future research directions on formation, abundance, fate, and importance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(7):3767–3782.
- [9] Pei Q, Saikawa E, Kaspari S, et al. Sulfur aerosols in the arctic, antarctic, and Tibetan plateau: Current knowledge and future perspectives [J]. *Earth-Science Reviews*, 2021,220:103753.
- [10] Riva M, Chen Y, Zhang Y, et al. Increasing isoprene epoxydiol-to-inorganic sulfate aerosol ratio results in extensive conversion of inorganic sulfate to organosulfur forms: Implications for aerosol physicochemical properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(15):8682–8694.
- [11] Fleming L T, Ali N N, Blair S L, et al. Formation of light-absorbing organosulfates during evaporation of secondary organic material extracts in the presence of sulfuric acid [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019,3(6):947–957.
- [12] Jiang H, Li J, Tang J, et al. Molecular characteristics, sources, and formation pathways of organosulfur compounds in ambient aerosol in Guangzhou, south China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(10):6919–6935.
- [13] Riva M, Da Silva Barbosa T, Lin Y H, et al. Chemical characterization of organosulfates in secondary organic aerosol derived from the photooxidation of alkanes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(17):11001–11018.
- [14] Song J, Li M, Fan X, et al. Molecular characterization of water- and methanol-soluble organic compounds emitted from residential coal combustion using ultrahigh-resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(23):13607–13617.
- [15] Olson C N, Galloway M M, Yu G, et al. Hydroxycarboxylic acid-derived organosulfates: Synthesis, stability, and quantification in ambient aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(15):6468–6474.
- [16] Surratt J D, Chan A W H, Eddingsaas N C, et al. Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(15):6640–6645.
- [17] Iinuma Y, Böge O, Kahnt A, et al. Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009,11(36):7985–7997.
- [18] Surratt J D, Gómez González Y, Chan A W H, et al. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008,112(36):8345–8378.
- [19] Kundu S, Quraishi T A, Yu G, et al. Evidence and quantitation of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(9):4865–4875.
- [20] Passananti M, Kong L, Shang J, et al. Organosulfate formation through the heterogeneous reaction of sulfur dioxide with unsaturated fatty acids and long-chain alkenes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016,55(35):10336–10339.
- [21] Wang Y, Zhao Y, Wang Y, et al. Organosulfates in atmospheric aerosols in Shanghai, China: Seasonal and interannual variability, origin, and formation mechanisms [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(4):2959–2980.
- [22] Darer A I, Cole Filipiak N C, O'Connor A E, et al. Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5):1895–1902.
- [23] Zhang H, Worton D R, Lewandowski M, et al. Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(17):9437–9446.
- [24] Xu L, Tsona N T, Du L. Relative humidity changes the role of SO₂ in biogenic secondary organic aerosol formation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021,12(30):7365–7372.
- [25] Chen Y, Wenger J C, Yang F, et al. Source characterization of urban particles from meat smoking activities in Chongqing, China using single particle aerosol mass spectrometry [J]. *Environmental Pollution*, 2017,228:92–101.
- [26] Zhang X, Bao Z, Zhang L, et al. Biomass burning and aqueous reactions drive the elevation of wintertime PM_{2.5} in the rural area of the Sichuan basin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2023,306: 119779.
- [27] Dodds J N, Baker E S. Ion mobility spectrometry: Fundamental concepts, instrumentation, applications, and the road ahead [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2019,30(11):2185–2195.
- [28] Laskin J, Laskin A, Nizkorodov S A. Mass spectrometry analysis in atmospheric chemistry [J]. *Analytical Chemistry*, 2018,90(1):166–189.
- [29] Hao W, Gao B, Liang B, et al. Distinct seasonal variability of source-dependent health risks from PM_{2.5}-bound PAHs and related derivatives in a megacity, southwest China: Implications for the significance of secondary formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,885:163742.

- [30] Han Y, Zhang X, Li L, et al. Enhanced production of organosulfur species during a severe winter haze episode in the guanzhong basin of northwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(23):8708–8718.
- [31] Song X C, Canellas E, Dreolin N, et al. Application of ion mobility spectrometry and the derived collision cross section in the analysis of environmental organic micropollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(51):21485–21502.
- [32] Zhang X, Krechmer J E, Groessl M, et al. A novel framework for molecular characterization of atmospherically relevant organic compounds based on collision cross section and mass-to-charge ratio [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(20):12945–12959.
- [33] Zhang X, Zhang H, Xu W, et al. Molecular characterization of alkyl nitrates in atmospheric aerosols by ion mobility mass spectrometry [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019,12(10):5535–5545.
- [34] Lin P, Yu J Z, Engling G, et al. Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in east asia: A study by ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(24):13118–13127.
- [35] O'Brien R E, Laskin A, Laskin J, et al. Molecular characterization of S⁻ and N-containing organic constituents in ambient aerosols by negative ion mode high-resolution nanospray desorption electrospray ionization mass spectrometry: Calnex 2010 field study [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014,119(22):12,706–712,720.
- [36] Wang X K, Rossignol S, Ma Y, et al. Molecular characterization of atmospheric particulate organosulfates in three megacities at the middle and lower reaches of the yangtze river [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(4):2285–2298.
- [37] Kendrick E. A mass scale based on CH₂ = 14.0000 for high resolution mass spectrometry of organic compounds [J]. *Analytical Chemistry*, 1963,35(13):2146–2154.
- [38] Merel S. Critical assessment of the kendrick mass defect analysis as an innovative approach to process high resolution mass spectrometry data for environmental applications [J]. *Chemosphere*, 2023,313:137443.
- [39] Kristensen K, Glasius M. Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in north west europe during spring [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(27):4546–4556.
- [40] Kourtchev I, Godoi R H M, Connors S, et al. Molecular composition of organic aerosols in central amazonia: An ultra-high-resolution mass spectrometry study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016,16(18):11899–11913.
- [41] Wang X, Hayeck N, Brüggemann M, et al. Chemical characteristics of organic aerosols in Shanghai: A study by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with orbitrap mass spectrometry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017,122(21):11,703–711, 722.
- [42] Wang W, Zhang Y, Jiang B, et al. Molecular characterization of organic aerosols in Taiyuan, China: Seasonal variation and source identification [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,800:149419.
- [43] Hildebrandt L, Engelhart G J, Mohr C, et al. Aged organic aerosol in the eastern mediterranean: The finokalia aerosol measurement experiment – 2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010,10(9):4167–4186.
- [44] Su S, Xie Q, Smith A J, et al. A new structural classification scheme for dissolved organic sulfur in urban snow from north China [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022,9(5):366–374.
- [45] Cai D, Wang X, Chen J, et al. Molecular characterization of organosulfates in highly polluted atmosphere using ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020,125(8):e2019JD032253.
- [46] Ning C, Gao Y, Zhang H, et al. Molecular chemodiversity of water-soluble organic matter in atmospheric particulate matter and their associations with atmospheric conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,809:151171.
- [47] Song J, Li M, Jiang B, et al. Molecular characterization of water-soluble humic like substances in smoke particles emitted from combustion of biomass materials and coal using ultrahigh-resolution electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(5):2575–2585.
- [48] Sun W, Fu Y, Zhang G, et al. Measurement report: Molecular characteristics of cloud water in southern China and insights into aqueous-phase processes from fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(22):16631–16644.
- [49] Ning C, Gao Y, Yang H, et al. Molecular characteristics and potential source of urban PM_{2.5}-bound water-soluble organic matter in Shanghai during springtime [J]. *Atmospheric Environment*, 2023,311:120025.
- [50] Wang K, Zhang Y, Huang R J, et al. UHPLC-orbitrap mass spectrometric characterization of organic aerosol from a central european city (Mainz, Germany) and a chinese megacity (Beijing) [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,189:22–29.
- [51] Lin P, Rincon A G, Kalberer M, et al. Elemental composition of HULIS in the pearl river delta region, China: Results inferred from positive and negative electrospray high resolution mass spectrometric data [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(14):7454–7462.
- [52] Koch B P, Dittmar T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006,20(5):926–932.
- [53] Lin Y, Han Y, Li G, et al. Molecular characteristics of atmospheric organosulfates during summer and winter seasons in two cities of southern and northern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022,127(23):e2022JD036672.
- [54] Wang K, Huang R J, Brüggemann M, et al. Urban organic aerosol composition in eastern China differs from north to south: Molecular insight from a liquid chromatography-mass spectrometry (orbitrap) study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(11):9089–9104.
- [55] Li X M, Sun G X, Chen S C, et al. Molecular chemodiversity of dissolved organic matter in paddy soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(3):963–971.
- [56] Wan E C H, Yu J Z. Analysis of sugars and sugar polyols in atmospheric aerosols by chloride attachment in liquid

- chromatography/negative ion electrospray mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(7):2459–2466.
- [57] Wang K, Zhang Y, Huang R J, et al. Molecular characterization and source identification of atmospheric particulate organosulfates using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(11):6192–6202.
- [58] Surratt J D, Kroll J H, Kleindienst T E, et al. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(2):517–527.
- [59] Nestorowicz K, Jaoui M, Rudzinski K J, et al. Chemical composition of isoprene SOA under acidic and non-acidic conditions: Effect of relative humidity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(24):18101–18121.
- [60] 韩德文,王鑫彤,鞠法帅,等.PM_{2.5} 中的有机硫酸酯类化合物 [J]. *化学进展*, 2017,29(5):530–538.
- Han D W, Wang X T, Ju F S, et al. Organosulfates in PM_{2.5} [J]. *Progress in Chemistry*, 2017,29(5):530–538.
- [61] Riva M, Tomaz S, Cui T, et al. Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: Gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(11):6654–6664.
- [62] Duporté G, Flaud P M, Geneste E, et al. Experimental study of the formation of organosulfates from α -Pinene oxidation. Part i: Product identification, formation mechanisms and effect of relative humidity [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016,120(40):7909–7923.
- [63] Hu K S, Darer A I, Elrod M J. Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011,11(16): 8307–8320.
- [64] Peng C, Razafindrambina P N, Malek K A, et al. Interactions of organosulfates with water vapor under sub- and supersaturated conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(9):7135–7148.
- [65] Carlton A G, Turpin B J. Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the eastern us and driven by anthropogenic water [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013,13(20):10203–10214.
- [66] Wang S, Liu T, Jang J, et al. Heterogeneous interactions between SO₂ and organic peroxides in submicron aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(9):6647–6661.
- [67] Gaston C J, Riedel T P, Zhang Z, et al. Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiol to submicron aerosol particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(19):11178–11186.
- [68] Wang Y, Hu M, Wang Y C, et al. Comparative study of particulate organosulfates in contrasting atmospheric environments: Field evidence for the significant influence of anthropogenic sulfate and NO_x [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020,7(11): 787–794.
- [69] Ye J, Abbatt J P D, Chan A W H. Novel pathway of SO₂ oxidation in the atmosphere: Reactions with monoterpene ozonolysis intermediates and secondary organic aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(8):5549–5565.
- [70] 谈 琰,张玉佳,刘 晓,等.基于烟雾箱模拟的异戊二烯夜间臭氧化反应 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(11):5999–6006.
- Tan Y, Zhang Y J, Liu X, et al. A chamber study of gas-phase products formation by isoprene nocturnal ozonolysis [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(11):5999–6006.
- [71] 王安侯,张沈阳,王 好,等.天井山空气背景站单颗粒气溶胶有机硫酸酯初步研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(5):1663–1669.
- Wang A H, Zhang S Y, Wang H, et al. A preliminary study of organosulfates in atmospheric aerosols at Tian-jing-shan national air background monitoring station in Nanling Mountains, South China [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(5):1663–1669.
- [72] 陈盈颖,丁士元,李亲凯,等.大气中有机硫酸酯研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(11):4482–4493.
- Chen Y Y, Ding S Y, Li Q K, et al. Advances in the study of atmospheric organosulfates [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(11):4482–4493.
- [73] Altieri K E, Turpin B J, Seitzinger S P. Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(7):2533–2542.
- [74] Zhong S, Chen S, Deng J, et al. Impact of biogenic secondary organic aerosol (SOA) loading on the molecular composition of wintertime PM_{2.5} in urban Tianjin: An insight from fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023,23(3):2061–2077.

作者简介: 赵鑫泉(2000–),男,四川巴中人,重庆大学硕士研究生,主要从事大气中污染物质的分子特征及形成机制研究.1373528288@qq.com.