

大气颗粒物中持久性自由基理化特征及其环境效应

王雪莹^{1,2}, 崔龙¹, 薛永刚¹, 何建辉³, 黄宇^{1,4*}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 香港中文大学 赛马会公共卫生及基层医疗学院, 香港

4. 中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心, 西安 710061

摘要: 环境持久性自由基 (EPFRs) 是一类具有长寿命的污染物, 可稳定存在于各种环境介质中。由于大气颗粒物具有较强的环境迁移能力, EPFRs 可以随之发生远距离迁移, 还可以附着于大气颗粒物上, 与典型的气态污染物相互作用参与大气化学反应, 影响区域大气环境质量。根据国内外的相关研究现状, 总结大气颗粒物中 EPFRs 的基本特征, 概述由过渡金属参与的和不含金属元素的体系中 EPFRs 的产生机理及其影响因素, 另外对 EPFRs 诱导生成活性氧物种来对生物机体产生氧化损伤的机制进行讨论, 并对未来 EPFRs 的研究方向进行展望。然而, 目前对非过渡金属元素参与的 EPFRs 的形成机理, 以及 EPFRs 与大气污染物之间的相互作用及其对环境空气质量的影响等问题仍不清楚, 未来有待进一步研究。

关键词: 大气颗粒物; 环境持久性自由基; 生成机理; 影响因素

Characteristics and fate behavior of environmentally persistent free radicals in atmospheric particulate matter

WANG Xueying^{1,2}, CUI Long¹, XUE Yonggang¹, HO Kinfa³, HUANG Yu^{1,4*}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. The Jockey Club School of Public Health and Primary Care, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China

4. CAS Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Xi'an 710061, China

Abstract: Background, aim, and scope Environmentally persistent free radicals (EPFRs) have received significant attention due to their longer lifetime and stable existence in various environments. The strong environmental migration ability of particulate matter allows EPFRs to migrate over long-distance transport, thereby impacting the quality of the local atmospheric environment. Additionally, EPFRs can also adhere to atmospheric particles and interact with typical gaseous pollutants to affect atmospheric chemical reactions. EPFRs can produce some reactive organic species, promoting oxidative stress in the human body, damaging biological macromolecules and ultimately affecting the organism health. EPFRs are considered as a novel type of pollutant

收稿日期: 2022-02-22; 录用日期: 2022-04-25; 网络出版: 2022-05-18

Received Date: 2022-02-22; Accepted Date: 2022-04-25; Online first: 2022-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51878644, 41573138)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (51878644, 41573138)

通信作者: 黄宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn

引用格式: 王雪莹, 崔龙, 薛永刚, 等. 2024. 大气颗粒物中持久性自由基理化特征及其环境效应 [J]. 地球环境学报, 15(4): 596–611.

Citation: Wang X Y, Cui L, Xue Y G, et al. 2024. Characteristics and fate behavior of environmentally persistent free radicals in atmospheric particulate matter [J]. Journal of Earth Environment, 15(4): 596–611.

that affects human health. Despite their significance, there are few literatures available on the characteristics and fate behaviors of EPFRs up to date. Therefore, supplemental reviews are crucial for providing comprehensive understanding of EPFRs. **Materials and methods** This review summarizes the characteristics of EPFRs in particulate matter, outlines the generation mechanism and influencing factors of EPFRs, and the impacts of EPFRs on environmental quality and organism health. **Results** The content of EPFRs in particulate matter ranges from 10^{17} to 10^{20} spins·g⁻¹. Due to the strong mobility of atmospheric particulate matter, the long-term exposure to high levels of EPFRs may aggravate the impact of particulate matter on human health. The interaction between EPFRs and typical gaseous pollutants can alter their fate and influence atmospheric chemical reactions. EPFRs are mainly produced by transition metal elements and substituted aromatic hydrocarbons through electron transfer. Additionally, the chemical bond rupture of organic substances through heat treatment or ultraviolet radiation can also produce EPFRs, and heterogeneous reactions are capable producing them as well. The production of EPFRs is not only influenced by transition metal elements and precursors, but also by various environmental factors such as oxygen, temperature, light radiation, and relative humidity. **Discussion** EPFRs in atmospheric particulates matters are usually rich in fine particulates with obvious seasonal and regional variations. They can easily enter the human respiratory tract and lungs with inhalable particulates, thereby increasing the risk of exposure. Additionally, EPFRs in atmospheric particulates can interact with some typical gaseous pollutants, impacting the life and fate of EPFRs in the atmosphere, and alter atmospheric chemical reactions. Traditionally, EPFRs are generated by transition metal elements and substituted aromatic hydrocarbons undergoing electron transfer in the post-flame and cool-zone regions of combustion systems and other thermal processes to remove HCl, H₂O or CO groups, ultimately produce semiquinones, phenoxyls, and cyclopentadienyls. Recent studies have indicated that EPFRs can also be generated under the conditions of without transition metal elemental. Organics can also produce EPFRs through chemical bond rupture during heat treatment or light radiation conditions, as well as through some heterogeneous reactions and photochemical secondary generation of EPFRs. The presence or absence of oxygen has different effects on the type and yield of EPFRs. The concentration, type, and crystal type of transition metal elements will affect the type, content, and atmospheric lifetime of EPFRs. It is generally believed that the impact of transition metal element types on EPFRs is related to the oxidation-reduction potential. The combustion temperature or heat treatment process significantly affects the type and amount of EPFRs. Factors such as precursor loading content, pH conditions, light radiation and relative humidity also influence the generation of EPFRs. EPFRs can interact with pollutants in the environment during their migration and transformation process in environmental medium. This process accelerates the degradation of pollutants and plays a crucial role in the migration and transformation of organic pollutants in environmental media. The reaction process of EPFRs may lead to the production of reactive oxygen species (ROS) such as ·OH, which can induce oxidative stress, inflammation and immune response to biological lung cells and tissues, leading to chronic respiratory and cardiopulmonary dysfunction, cardiovascular damage and neurotoxic effects, ultimately impacting the health of organisms. **Conclusions** The interaction mechanism between EPFRs in particulate matter and gaseous pollutants remains unclear. Furthermore, research on the generation mechanism of EPFRs without the participation of transition metals is not comprehensive, and the detection of EPFRs is limited to simple qualitative categories and lack accurate qualitative analysis. **Recommendations and perspectives** Further research should be conducted on the generation mechanism, measurement techniques, migration pathways, and transformation process of EPFRs. It is also important to explore the interaction between EPFRs in atmospheric particulate matter and typical gaseous pollutants.

Key words: particulate matter (PM); environmentally persistent free radicals (EPFRs); formation mechanism; influencing factors

环境持久性自由基 (environmentally persistent free radicals, EPFRs) 是一类高度稳定且具有持久性的环境污染物, EPFRs 是相对于寿命较短的自由基提出的, 在环境中的寿命从几分钟到几个月, 甚至可达数年 (Gehling and Dellinger, 2013; Vejerano et al., 2018; Chen et al., 2019a; 李豪等, 2020)。研究发现, EPFRs 存在于大气悬浮颗粒物 (Gehling and Dellinger, 2013; Chen et al., 2019b; 李豪等, 2020; Chen et al., 2020; Hwang et al., 2021)、土壤沉积物 (Jia et al., 2017; Jia et al., 2019a)、水体以及天然有机质 (Barriquello et al., 2010) 等环境介质中。各种燃料燃烧 (煤 (Ingram et al., 1954; Petrakis and Grandy, 1978; Green et al., 2012; Liu et al., 2014; Jia et al., 2020)、石油 (Lim et al., 2008; Kiruri et al., 2013; Wu et al., 2021)、生物质 (dela Cruz et al., 2011; Liao et al., 2014; Wang et al., 2020; Sigmund et al., 2021)、香烟 (Lyons et al., 1958; Bluhm et al., 1971; Maskos and Dellinger, 2008) 和垃圾焚烧 (Zhao et al., 2019) 均会产生 EPFRs。由于大气颗粒物具有较强的环境迁移能力, 长寿命的 EPFRs 可以随之发生远距离迁移, 影响局域环境质量。

大气颗粒物是大气中存在的各种固态和液态颗粒状物质的总称 (刘志荣, 2013), 会通过影响地-气系统辐射平衡产生辐射效应, 影响气候变化 (Buseck and Pósfai, 1999; Satheesh and Krishna Moorthy, 2005)。 NO_x 、 SO_2 、 O_3 等无机污染物和烷烃、烯烃、芳香烃及其含氧衍生物等有机污染物, 在大气中的气相化学反应是生成气溶胶颗粒物的经典途径 (Valiček et al., 2012)。由于大气颗粒物 (PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1) 具有较小的粒径、较大的比表面积 ($4\text{--}200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和特殊的表面结构, 痕量气体很容易在其表面发生包括吸附、计量反应和催化反应在内的非均相反应 (Buseck and Pósfai, 1999; 朱彤等, 2010), 使得大气化学反应不再局限于气相均相反应。非均相反应会改变大气气相化学, 影响元素的地球化学循环, 改变大气颗粒物本身的性质, 在颗粒物的生长中具有重要作用 (马金珠等, 2011), 因此非均相化学在大气化学反应中至关重要。

近年来发现大气颗粒物中的 EPFRs 会与典型的气态污染物发生相互作用, 改变 EPFRs 在大气颗粒物中的反应路径, 有机前体物的非均相反应

可能会促进 EPFRs 的生成 (Borrowman et al., 2016)。而关于 EPFRs 与气态污染物相互作用、对气态污染物归趋及二次颗粒物生成的影响, 目前的研究还不足, EPFRs 在气态污染物表面非均相反应中的作用还不清楚。

电子自旋共振波谱仪 (electron paramagnetic resonance, EPR) 是目前比较成熟的 EPFRs 监测技术, 该技术主要利用未成对电子在磁场作用下吸收微波能量后发生能级间共振跃迁的特性, 对含有未成对电子的顺磁性物质进行检测。基于电子自旋共振波谱仪测定 EPFRs 时, 谱线宽度和 g 因子是辨别 EPFRs 的重要参数。电子自旋运动产生自旋磁矩和外磁场发生相互作用, 原子在相邻塞曼能级之间发生共振跃迁吸收入射电磁波的能量后发生顺磁共振现象, 不同的共振频率和相应外磁场对应不同的 g 因子, 因此由 g 因子可以判断测试物质所处的化学环境与电子状态。谱线宽度能够反映体系的弛豫特性, 因为吸收波谱的线宽直接与电子的弛豫时间相关, 自旋态寿命长产生窄的 EPR 信号 (卢景雾, 2012)。自由电子的 g 值近似为 2.0023, 而一般自由基的 g 值在 2 附近。 g 值的变化是自由电子与其周围其他电子自旋或者核自旋所形成的局部场相互作用的结果, 因此 g 值对于分析电子云和体系的配位结果具有重要意义 (薛鸿庆, 1980, 1981; 卢景雾, 2012)。一般根据 g 值大小将持久性自由基分为三类: g 值小于 2.0030, 是以碳为中心的自由基, 例如一些芳烃自由基、环戊二烯基自由基 (Vejerano et al., 2011; Fang et al., 2014); g 值大于 2.0040 是以氧为中心的自由基, 例如半醌型自由基 (Vejerano et al., 2011; Fang et al., 2014); g 值在 2.0030—2.0040 具有以氧为中心的特征, 可能是以氧为中心的 EPFRs 或者是含有一个相邻氧原子的以碳为中心的 EPFRs (dela Cruz et al., 2012)。不同类型的持久性自由基在环境中的寿命具有显著差异 (Vejerano et al., 2012a; Kiruri et al., 2014), 会对环境产生不同的影响。

目前对于 EPFRs 的研究主要关注大气颗粒物中 EPFRs 的特征及其环境健康效应, EPFRs 的生成机制及其影响因素以及大气颗粒物中 EPFRs 对人体的损伤机制。基于此, 本文详细综述大气颗粒物中 EPFRs 的分类、寿命、基本特征及其与典型气态污染物之间的相互作用, EPFRs 的不同生成机制及其影响因素, 概括 EPFRs 对人体健康的影

响机制, 通过提出目前存在的问题以及对EPFRs未来研究方向的展望为EPFRs的研究提供更深入的认识。

1 大气颗粒物中的持久性自由基

1.1 大气颗粒物中EPFRs的分类

大气颗粒物中的EPFRs根据来源可分为一次和二次EPFRs, 一次EPFRs来源广泛, 主要包括机动车排放、燃煤工业排放、生物质燃烧和扬尘等(Chen et al., 2019b; Wang et al., 2019)(图1)。二次EPFRs主要来源于大气颗粒物在光辐射下的反应过程(Chen et al., 2019c)。大气颗粒物根据是否可以被溶剂萃取分为可被溶剂提取部分和不可被溶剂提取部分, 可提取部分和不可提取部分由于EPFRs的组成不同, 产生的EPFRs的种类也不同。不能被溶剂提取的EPFRs主要是以碳

为中心的自由基并且具有较长的半衰期, 例如西安市PM_{2.5}中大部分EPFRs为不能被溶剂提取的部分, 主要是以碳为中心的自由基, 具有氧化石墨烯类似物质结构(Chen et al., 2018a)。用甲醇和乙腈(体积比为1:1)将城市固体废物焚化炉飞灰中的EPFRs分馏为溶剂可萃取的和不可萃取的自由基, 发现不可提取的部分主要是以碳为中心的自由基, *g*值在2.0029左右, 而可被溶剂提取的EPFRs的*g*值在2.0035—2.0045, 主要是以氧为中心的自由基或以碳为中心含有氧杂原子的自由基(Zhao et al., 2019)。此外, 还可以根据EPFRs在环境介质上的存在位置分为内部EPFRs和外部EPFRs。PM_{2.5}样品中的外部EPFRs通常具有高活性, 可以在水溶液中产生大量·OH, 而内部自由基则表现为反应惰性而稳定存在(Gehling et al., 2014)。

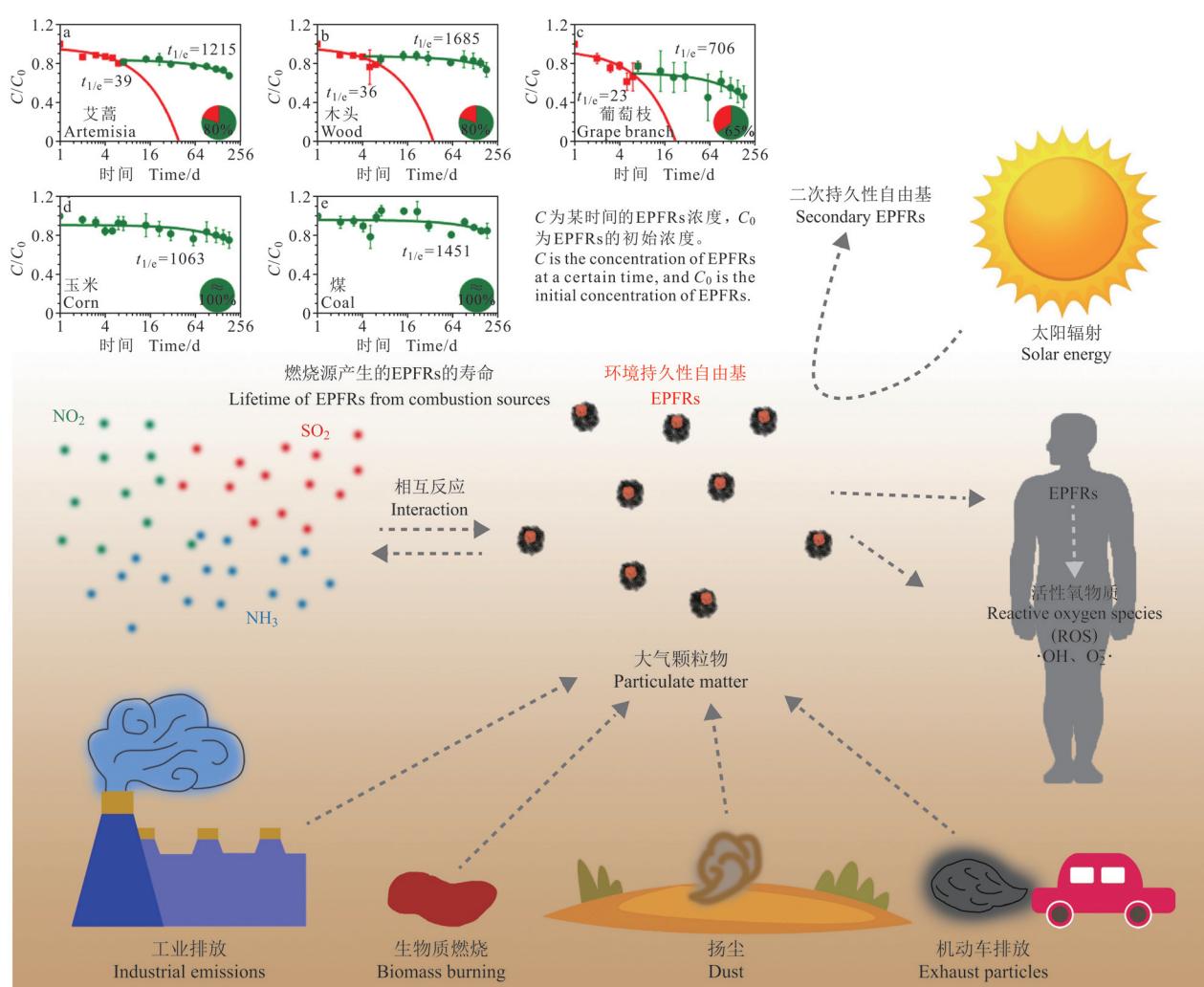


图1 大气颗粒物中EPFRs的来源及其环境与健康效应

Fig. 1 The source and environmental and human health impact of EPFRs in atmospheric particulate matter

1.2 大气颗粒物中 EPFRs 的寿命与衰减

大气颗粒物中的 EPFRs 由于来源和前体物不同，其大气寿命也表现出不同特征。PM_{2.5} 中 EPFRs 的衰减类型主要有三种：快速衰减、缓慢衰减和不衰减。遵循四种衰减模式之一：相对快速衰减（半衰期为 1—21 d）伴随着缓慢衰减（半衰期为 21—5028 d）（图 2a）；只有缓慢衰减（半衰期为 4—2083 d）（图 2b）；不衰减（图 2c）；相对快速衰减（半衰期 0.25—21 d）随后不衰减（图 2d）（Gehling and Dellinger, 2013）。因此，大气颗粒物中的 EPFRs 可能具有多种产生途径与前体物，在大气中的转化路径、大气寿命和人体健康风险可能有所不同。

1.3 大气颗粒物中 EPFRs 的基本特征

由于前体物及其排放源的差异，大气颗粒物

中的 EPFRs 表现出较强的季节及区域差异。综合而言，大气颗粒物中 EPFRs 的浓度约在 10¹⁷—10²⁰ spins·g⁻¹ (10¹³—10¹⁴ spins·m⁻³)，不同地区的 EPFRs 类型不同，整体呈现小颗粒物富集以及随季节变化的特征，易于随可吸入颗粒物进入人体呼吸道和肺部，因此具有较强的暴露风险（表 1）。研究发现，西安市大气颗粒物中 EPFRs 的寿命超过了 3 a，远高于金属氧化物产生 EPFRs 的半衰期（几小时到几个月），因此推测由金属氧化物产生的 EPFRs 可能不是 PM_{2.5} 中 EPFRs 的主要产生机制（Chen et al., 2018a; Chen et al., 2019a）。而类腐殖质物质被发现是二次 EPFRs 的主要前体物，其中光激发快速产生的二次 EPFRs 是大气颗粒物中 EPFRs 的重要来源，但产生的 EPFRs 稳定性较差，寿命约在 30 min—1 d (Chen et al., 2019c)。

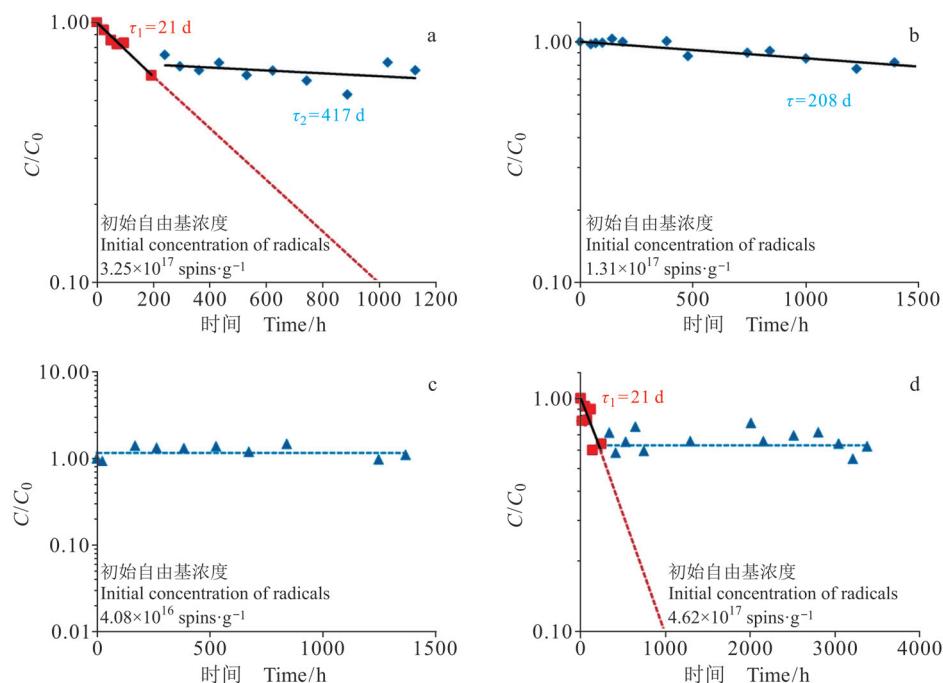


图 2 大气颗粒物中 EPFRs 的四种衰减模式（引自 Gehling and Dellinger (2013)）

Fig. 2 Four decay modes of EPFRs in atmospheric particulate matter (cited from Gehling and Dellinger (2013))

1.4 EPFRs 与典型气态污染物的相互作用

大气颗粒物中的 EPFRs 也会与典型气态污染物 (NO₂、SO₂、O₃、NH₃ 等) 发生相互作用（图 1）。颗粒物 EPFRs 与气态污染物反应可产生稳定产物，可增加 EPFRs 的产生，进而影响气态污染物的反应转化与归趋。通过苯并芘 (B[a]P) 与臭氧反应产生的 EPFRs，当暴露在 NO₂ 时，EPFRs

的降解大幅增加，表明 NO₂ 可以和多环芳烃产生的 EPFRs 高效反应，生成稳定产物，缩短 EPFRs 的大气寿命 (Borrowman et al., 2016)。NO₂ 的非均相反应对于大气中二次硝酸盐的产生具有重要作用，目前的研究局限于 NO₂ 对 EPFRs 衰减的促进作用，而大气颗粒物中 EPFRs 与典型气态污染物之间相互作用对 NO₂ 归趋以及二次硝酸盐的影

响还不明确。

除了多环芳烃氧化过程中产生的 EPFRs, 半醌自由基也会和气态污染物发生相互作用而改变半醌自由基的归趋。研究发现木质素可以通过去甲基化产生半醌自由基, 进一步通过歧化反应产生稳定的氢醌和醌化合物, 或是产生不稳定的自

由基和自由基阴离子, 加入 NH₃ 后会促使反应向生成自由基的方向移动, 增加 EPR 信号峰 (Bährle et al., 2014) (图 3)。因此, EPFRs 暴露于大气颗粒物中可能会和典型气态污染物发生相互反应改变 EPFRs 的大气寿命与归趋, 影响气态污染物的化学反应途径, 改变环境空气质量。

表 1 不同城市大气颗粒物中持久性自由基的基本特征

Tab. 1 Basic characteristics of persistent free radicals in atmospheric particulates in different cities

城市 City	g 值 g factor	类型 Type	浓度 Concentration	特征 Characteristic	参考文献 Reference
上海 Shanghai	2.00379—2.00395	半醌自由基 Semiquinone radicals		春季浓度最高、夏季最低 The EPFR concentration was highest in spring and lowest in summer 明显粒径分布 EPFRs have a obvious particle size distribution	卢超等, 2013 (Lu C et al., 2013)
北京 Beijing	2.0035	半醌自由基 Semiquinone radicals	2.180×10^{20} spins·g ⁻¹	$PM_{<1\mu m} > PM_{1-2.5\mu m} > PM_{2.5-10\mu m}$	杨莉莉等, 2017 (Yang L L et al., 2017)
西安 Xi'an	2.0029—2.0033	以碳为中心的自由基 Carbon-centered radicals	2.1×10^{14} spins·m ⁻³	秋季浓度最低, 主要来源于化石燃料燃烧 The lowest EPFR concentration in autumn is mainly from fossil fuel combustion	Chen et al., 2019b
南京 Nanjing	2.0029—2.0045	以碳为中心的自由基和以氧为中心的自由基的混合 The mixture of carbon-centered radicals and oxygen-centered radicals	7.61×10^{12} spins·m ⁻³	与 PM 中的 SO ₂ 和 Fe 元素具有显著相关关系 A significant correlation of EPFRs with SO ₂ and Fe in PM	Guo et al., 2020
宣威 Xuanwei	2.0041	以氧为中心的自由基 Oxygen-centered radicals	3.20×10^{17} — 3.10×10^{19} spins·g ⁻¹	来源于燃煤和多环芳烃光解 EPFRs are derived from coal combustion and photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons	Wang et al., 2018
临汾 Linfen	2.0031—2.0037	以碳为中心的自由基 Carbon-centered radicals	3.2×10^{13} — 3.6×10^{14} spins·m ⁻³	明显粒径分布 EPFRs have a obvious particle size distribution	Chen et al., 2020

1.5 大气颗粒物中 EPFRs 检测的前处理方法

目前, 大气颗粒物中 EPFRs 的检测主要基于电子自旋共振波谱仪。不同的样品前处理方法对分析精度具有较强的影响。超声处理以及溶剂提取可能促进部分 EPFRs 转化为分子产物而影响 EPFRs 的测定, 使得持久性自由基的检测被低估 (Truong et al., 2010)。鉴于此, Chen et al. (2018b) 提出了一种基于石英片快速测定 PM_{2.5} 样品中 EPFRs 总含量的方法, 该方法具有相对快速和方便的优点, 且可用于 EPFRs 总量的测定。EPFRs 测试方

法主要有大气颗粒物直接进样、水洗脱样和有机提取样三种, 直接检测法适用于石英膜和特氟龙膜样品, 且操作简便, 易于定量测定大气颗粒物中自由基的浓度; 水洗脱法仅适用于特氟龙膜样品, 但需要已知颗粒物洗脱效率才能定量计算; 而有机溶剂提取法不能有效提取颗粒物上的自由基 (王政等, 2020)。因此, 对于大气颗粒物中 EPFRs 的测定, 应根据实验目的选择合适的前处理方法, 尽量避免实验条件对 EPFRs 测定的影响, 减小实验误差。

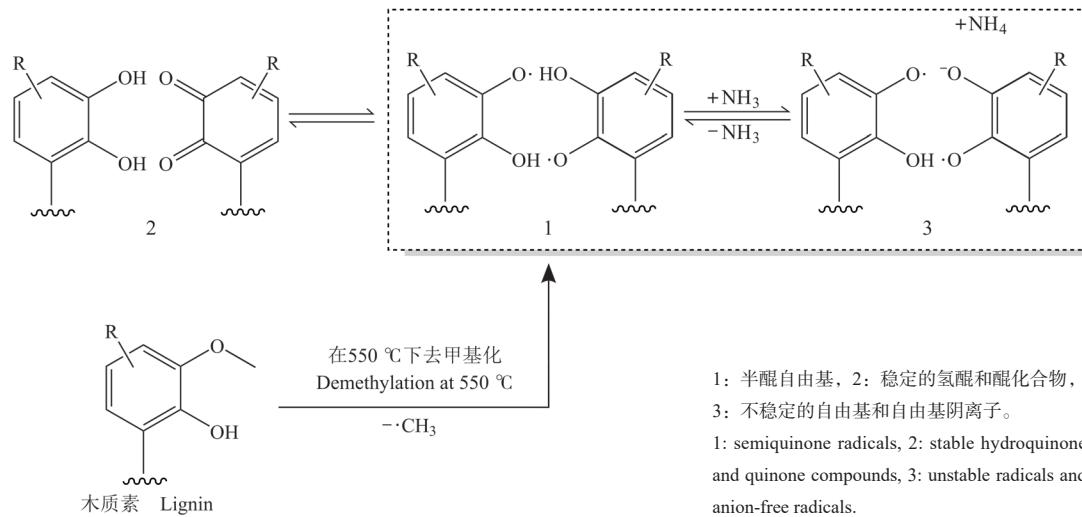


图 3 半醌自由基的形成、歧化和质子化的过程 (引自 Bährle et al. (2014))

Fig. 3 Formation, disproportionation, and protonation reactions of semiquinone radicals (cited from Bährle et al. (2014))

目前对于大气颗粒物中 EPFRs 的研究局限于 EPFRs 的分类、浓度含量、产生机理与来源解析, 而 EPFRs 的定性仍缺少准确方法, 对于大气颗粒物中 EPFRs 的具体前体物还很模糊。不同来源的 EPFRs 通过各种途径进入大气颗粒物中, 随大气颗粒物进行长距离迁移转化, 在迁移过程中可能会和不同气态污染物在颗粒物上发生化学反应, 目前对这些化学反应的了解还不清楚, 关于 EPFRs 在大气颗粒物中迁移转化后的健康影响的研究也较少, 还需要进一步探索。

2 持久性自由基的产生机理

2.1 过渡金属与有机物间发生电子转移

过渡金属和被取代的芳烃分子之间可发生电子转移, 此过程通常被认为是 EPFRs 产生的主要途径。在此过程中, 被取代的芳烃分子首先通过物理吸附附着到过渡金属氧化物表面, 进而发生化学吸附。在去除水或氯化氢后, 过渡金属离子通过电子转移被还原, 产生 EPFRs。此过程一般发生于燃烧和其他热力学过程的低温区 (100—600 °C) (Lomnicki and Dellinger, 2002, 2003; Dellinger et al., 2007)。图 4 是五种含羟基或氯取代芳烃在氧化铜颗粒表面产生持久性自由基的过程。此过程首先通过氢键化学吸附, 之后去除水或氯化氢, 电子从芳烃前体物转移到 Cu²⁺ 上,

还原 Cu²⁺, 同时产生以氧为中心的半醌型自由基和以碳为中心的苯氧型自由基 (Lomnicki et al., 2008)。此外, 研究发现在含氧化铁 (Vejerano et al., 2011)、氧化镍 (Vejerano et al., 2012b) 和氧化锌 (Patterson et al., 2017) 颗粒界面, 含羟基或氯取代芳烃会在颗粒上发生化学吸附、电子转移产生 EPFRs。被蒽污染的负载铁离子的蒙脱石上 EPFRs 的形成主要依赖单电子从多环芳烃蒽上转移到铁离子, 产生蒽基自由基阳离子和含氧的以碳为中心的自由基 (Jia et al., 2016)。

除了热处理过程, 研究发现光照也会促进金属元素与有机化合物之间的电子转移, 从而产生 EPFRs。负载赤铁矿的二氧化硅颗粒界面的邻苯二酚接受紫外光照射后会转化为稳定的半醌和苯氧型自由基, 同时 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺ (Li et al., 2016)。图 5 为过渡金属与邻苯二酚在黑暗和紫外光照条件下产生 EPFRs 的过程: 光照条件下, 金属氧化物会产生载流子, 邻苯二酚的电子会转移到光生空位上, 脱氢形成自由基 (Zhao et al., 2021a)。

2.2 有机物化学键断裂

除过渡金属和有机物之间发生电子转移产生 EPFRs 的机制外, 有机物在热处理或光照条件下发生化学键断裂也是产生 EPFRs 的重要机制。三种羟基取代芳烃 (对苯二酚、邻苯二酚和苯酚)

在温度为400—750 °C热解, 产生苯氧基、半醌型自由基和环戊二烯基等中间产物, 并存在部分以氧为中心和以碳为中心的共振结构 (Khachatryan et al., 2006)。图6是对苯二酚通过热解发生化学键断裂产生EPFRs的过程, 图左侧主要是氢原子取代对苯二酚中的羟基自由基形成苯酚, 苯酚容易通过单分子分解或夺氢形成苯氧自由基, 苯氧基消除一氧化碳又会形成环戊二烯基。右侧主要描述了对苯二酚分通过脱氢、脱CO产生半醌自由基和羟基环戊二烯基的过程 (Khachatryan et al., 2006)。

研究发现不含过渡金属的聚苯乙烯在光辐射条件下产生EPFRs, 而含有铁、锌等过渡金属的聚氯乙烯和聚乙烯微塑料中却没有发现EPFRs的存在, 表明聚苯乙烯微塑料上的EPFRs是由于化学键的断裂而产生的 (Zhu et al., 2019a)。此外, 臭氧和多环芳烃也可通过非均相反应生成EPFRs, 其EPR信号表现为两种半醌自由基和一种以碳为中心的自由基三种类型 (Borrowman et al., 2016)。目前对于没有过渡金属参与产生EPFRs的机理研究还不全面, 认识也不够清楚, 未来还需进一步阐明。

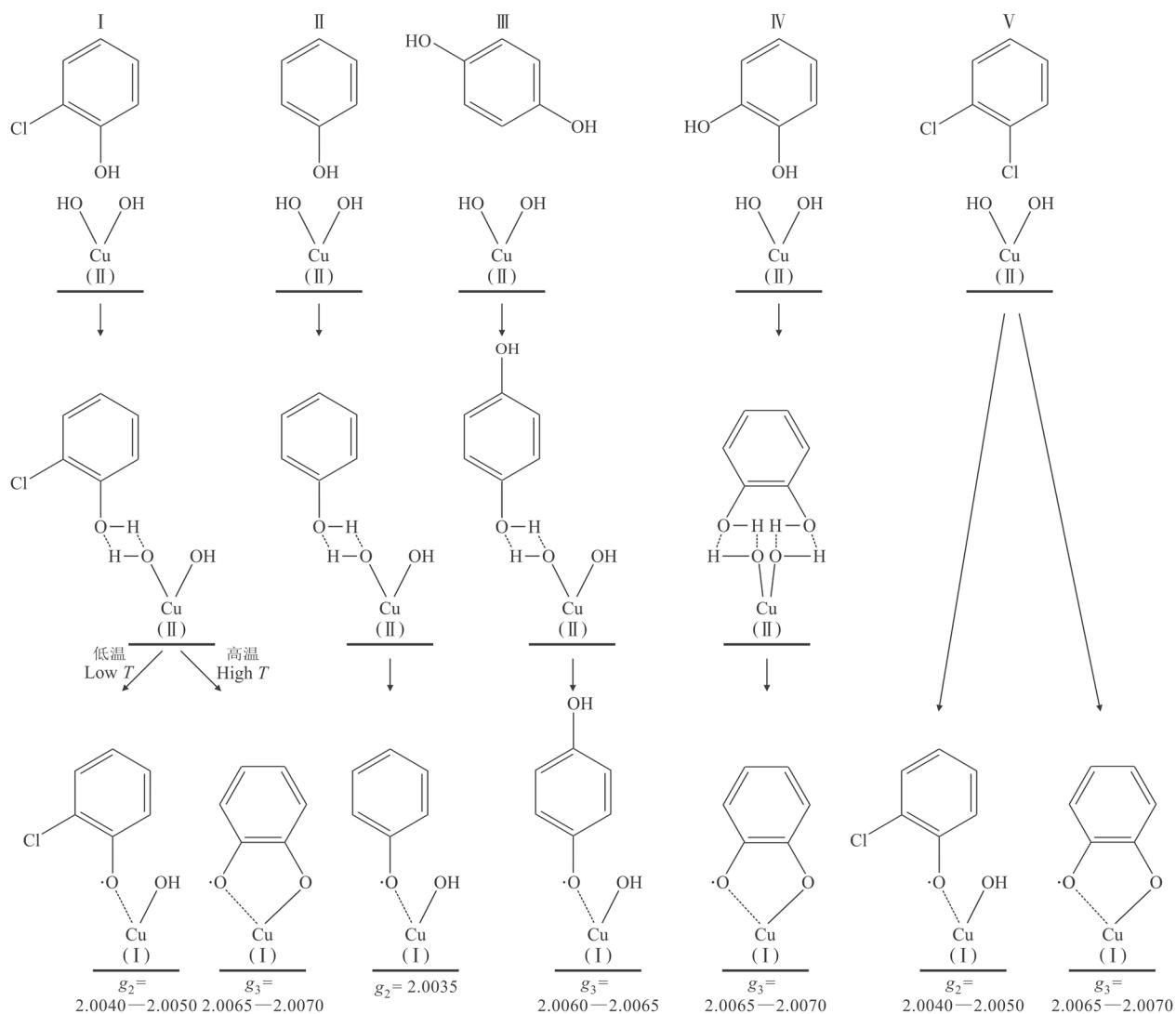


图4 在 Cu^{2+} 表面上2-氯苯酚、苯酚、对苯二酚、邻苯二酚和1,2-二氯苯五种羟基或氯取代苯形成EPFRs的过程
(引自 Lomnicki et al. (2008))

Fig. 4 2-chlorophenol, phenol, hydroquinone, catechol and 1,2-dichlorobenzene five kinds of hydroxyl or chlorine substituted benzene to form EPFRs process on the Cu^{2+} surface (cited from Lomnicki et al. (2008))

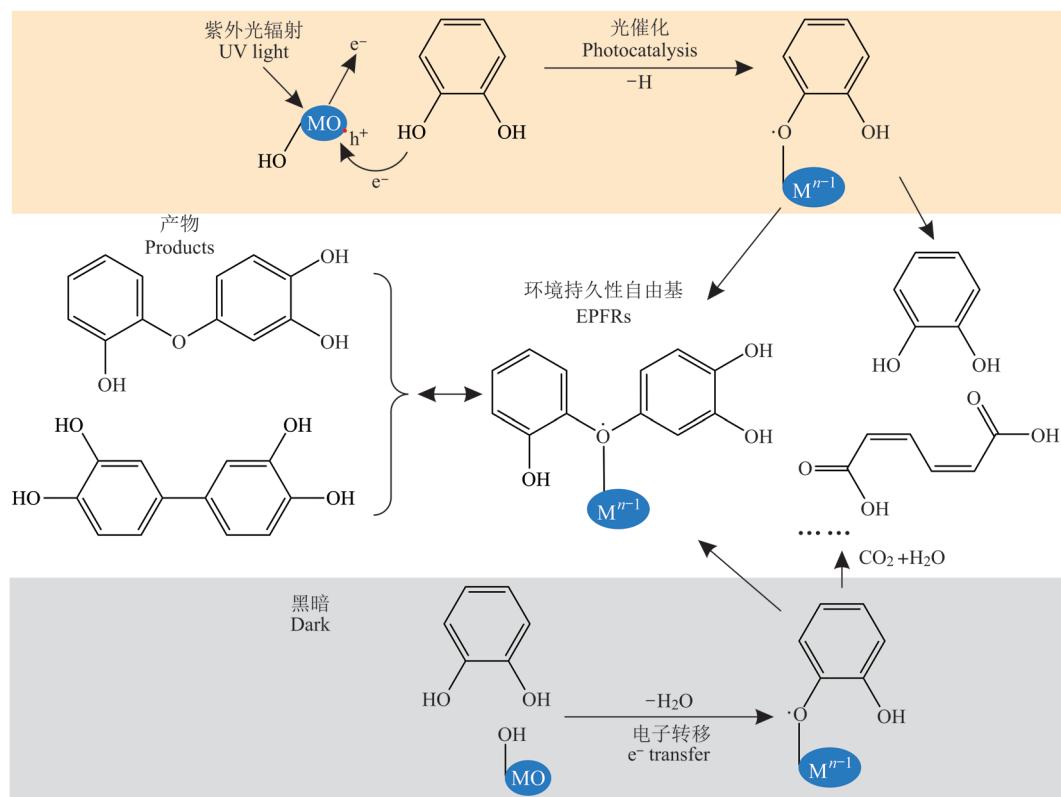


图 5 在紫外光和黑暗条件下，邻苯二酚和金属氧化物产生 EPFRs 的过程（引自 Zhao et al. (2021a)）

Fig. 5 Possible formation mechanism of EPFRs between transition metal oxides and catechol under UV light or dark conditions
(cited from Zhao et al. (2021a))

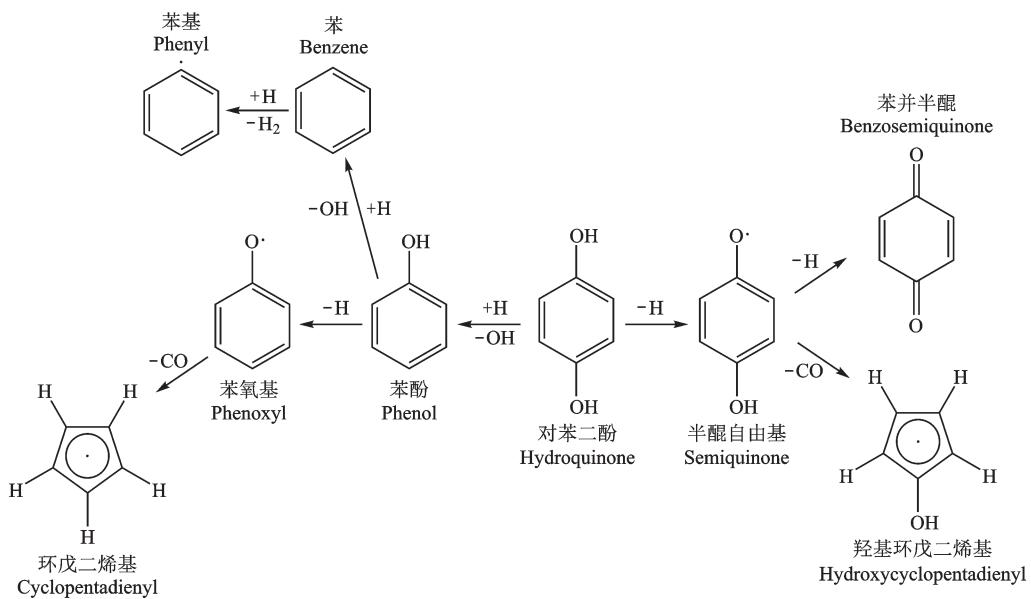


图 6 对苯二酚的热解途径，可能会产生包括对半醌、苯氧基、苯基、羟基环戊二烯基和环戊二烯基和分子产物的共振稳定自由基（引自 Khachatryan et al. (2006)）

Fig. 6 Pyrolytic decomposition pathways of hydroquinone that may result in various resonance stabilized radicals including para-semiquinone, phenoxy, phenyl, hydroxycyclopentadienyl, and cyclopentadienyl as well as molecular products (cited from Khachatryan et al. (2006))

3 影响持久性自由基生成的因素

3.1 氧气

氧气对EPFRs的类型与产率有重要影响。研究发现香烟在不同氧气含量下产生的EPFRs含量具有较大差异, 其中产生的以碳为中心自由基的产率随氧气含量增加而降低(Maskos and Dellinger, 2008)。在有氧气存在的条件下, EPFRs的 g 值降低, 且以氧为中心的自由基逐渐转化为以碳为中心的自由基(Nwosu et al., 2016)。相对于以氧为中心的自由基, 以碳为中心的自由基的反应性更强(Dellinger et al., 2007), 氧气的存在可能优先与以碳为中心的自由基反应, 产生更多的含氧自由基(Li et al., 2016)。因此, 在缺氧条件下, EPFRs的产量和 g 值较富氧条件增加, 表现为芳香自由基转化为具有相邻氧原子的以碳为中心的自由基。而长时间暴露在空气中后, g 值降低, 表明以碳为中心的自由基与周围氧反应逐渐分解为另一个碳中心的自由基, 并进一步生成稳定产物(Jia et al., 2016)。另外, 缺氧条件会增强EPFRs的稳定性而延长其大气寿命(Jia et al., 2019a)。

3.2 过渡金属种类与浓度

过渡金属元素浓度对产生的EPFRs的类型、含量及大气寿命具有重要影响。过渡金属主要是通过改变金属氧化物的尺寸来影响其反应性, 进而改变EPFRs的浓度、持久性和形态。过渡金属氧化物粒径是影响EPFRs的重要因素之一, 金属氧化物纳米簇的尺寸越小, 其催化EPFRs形成和稳定的能力越强, 更易于长距离迁移。过渡金属的负载量是影响EPFRs的另一重要因素(Kiruri et al., 2014)。蒽在含大量铁元素的红壤中表现出较高的转化速率, 进一步研究发现铁元素促进了多环芳烃的转化(Jia et al., 2019a)。研究还发现 Fe^{3+} 处理(Fe^{3+} 的浓度在 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时)可显著提高生物质转化形成EPFRs的产量, 但其对EPFRs的促进作用具有阈值, 当 Fe^{3+} 浓度大于 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 被 Fe^{3+} 处理过的生物质产生的EPFRs含量显著低于未处理的生物质(Fang et al., 2015)。

不同金属元素产生EPFRs的能力不同, 一般认为与氧化还原电位有关, 并且不同金属元素会影

响产生EPFRs的稳定性, 进而改变其大气寿命。通常多环芳烃化学吸附在黏土矿物的活性位点上伴随着“阳离子-π”相互作用的发生, 产生电子供体-受体复合物, 此复合物引起电子从多环芳烃上转移到表面阳离子发生氧化作用, 最终产生中间体自由基或醌类产物(Lomnicki et al., 2008; Jia et al., 2014)。金属的氧化还原电位会影响有机化合物的衰减速率与产生的EPFRs的特性, 一般金属离子的氧化还原电位越高, 越易形成电子供体-受体复合物诱导“阳离子-π”相互作用, 最后影响有机物前体分子的转化, 而多环芳烃与低氧化电位的表面金属离子(如 Co^{2+})之间相对较弱的电子转移可能会诱导形成相对较弱的电子供体-受体复合物, 从而产生少量且寿命相对较短的自由基(Jia et al., 2018)。不同金属氧化物会显著影响含氯和羟基的多环芳烃2,4-二氯-1-萘酚产生EPFRs的种类、寿命和产量, 产生EPFRs的能力大小依次是氧化铝、氧化锌、氧化铜和氧化镍(Yang et al., 2017)。含氧化铜颗粒的EPFRs产量比含氧化铁颗粒的高10倍, 但EPFRs在氧化铁颗粒上的半衰期(24—111 h)比在氧化铜颗粒上(27—74 min)长, 这可能是由于氧化铁具有较高的氧化电位, 导致吸附的前体物更大程度发生降解, 降低EPFRs的产率, 但是一旦形成EPFRs, 稳定性就会增加, 具有更长的半衰期(Vejerano et al., 2011)。

除了过渡金属的种类和浓度对产生的EPFRs有影响, 还有研究发现过渡金属存在的晶型状态也会影响EPFRs的产率与稳定性, 在黑暗条件下邻苯二酚的降解被抑制, 而相比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 上的降解抑制作用更强, 二者产生的持久性自由基含量相当; 在紫外光下, 邻苯二酚在二者上的降解被增强, 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 产生的EPFRs含量更多, 但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上产生的EPR信号更稳定(Yi et al., 2019)。

3.3 燃烧或热处理温度

燃烧或热处理过程温度会显著影响EPFRs的类型和数量。过渡金属与取代芳烃发生反应产生EPFRs的过程一般发生在燃烧的低温区, 而燃烧高温火焰区由于温度太高而不能发生化学吸附, 因此EPFRs较难形成(Lomnicki et al., 2008)。在低温热处理过程中, 产生的EPFRs主要以氧为中

心的自由基为主，若保持温度上升，EPFRs 的 g 值降低，转化为以碳为中心的自由基 (Fang et al., 2014; Fang et al., 2015; Zhu et al., 2019b)，并且随着热解温度升高，EPR 信号增强，产生的 EPFRs 数量增加 (Liao et al., 2014)。而在高温热处理过程中，降低温度有利于产生 EPFRs (韩林和陈宝梁, 2017)。

3.4 前体物负载量、种类和 pH 值

前体物负载量会影响 EPFRs 的生成。在低负载量情境下，EPFRs 的产生随着负载有机物含量增加而增加 (Fang et al., 2015)。而在高有机物负载情况下，EPFRs 的形成过程会受到抑制 (Jia et al., 2019a)。不同前体物由于官能团的差异，也会影响产生 EPFRs 的能力，改变 EPFRs 的种类 (Bi et al., 2022)。相较邻苯二酚、苯酚和氢醌等羟基取代芳烃，1,2-二氯苯酚和 2-氯苯等氯代芳烃产生的 EPFRs 含量低且寿命短，其中不同于羟基取代基在金属氧化物表面较弱的化学吸附能力，氯取代基及其次氯酸盐产物与 EPFRs 的进一步反应是 EPFRs 产量较低的潜在因素 (Vejerano et al., 2011)。前体物的电离电位大小也会影响其电子转移能力，苯并[a]芘、蒽和芘的电离电位小于 7.5 eV，电子较易转移到表面过渡金属上，菲的电离电位大于 7.5 eV，不易发生电子转移 (Jia et al., 2018)。此外，前体物分子的 pH 值变化可影响分子的存在形态，进而影响产生的 EPFRs 的存在形态 (Pedersen, 2002)。

3.5 环境条件

光辐射条件、环境相对湿度等因素也会影响 EPFRs 的形成。光辐射不仅可以促进 EPFRs 的形成，也会加速 EPFRs 的降解。EPFRs 半衰期在黑暗条件下为 5—20 d，而光照条件下可降低到大约 1 d (Jia et al., 2019a)。光辐射下，EPFRs 形成的速度较快，但相较黑暗条件下，产生的 EPFRs 量小且不稳定，环境寿命短，因此关注光照产生的 EPFRs 应该考虑其短期毒性，而在黑暗条件下产生的 EPFRs 应考虑其长期影响 (Zhao et al., 2021a)。光照会促进蒽的电子转移到金属矿物表面，加速自由基阳离子的形成 (Jia et al., 2019b)。此外，光照射还会诱导活性氧物种产生，促进自由基阳离子向含氧 EPFRs 转化。相对湿度对 EPFRs

的影响，主要表现在低相对湿度促进 EPFRs 产生，而高相对湿度会促进 EPFRs 降解。低相对湿度下水分子可能参与 EPFRs 的形成，在 RH>43% 时，EPFRs 的形成会受到抑制 (Jia et al., 2016)。此外还有研究发现较高相对湿度 (RH>97%) 会抑制苯并[a]芘在 Al(III)-蒙脱石界面上的降解，加快产生的 EPFRs 的转化和稳定含氧产物的形成 (赵松等, 2021)。

4 EPFRs 对环境质量与生物机体健康的影响

EPFRs 在环境介质中的迁移转化过程中，可与环境中已存在的污染物发生相互作用，加速污染物的降解，对环境中有毒污染物的迁移转化过程发挥重要作用。对硝基苯酚是具有致突变性和致癌性的化学物质，而生物炭颗粒产生的 EPFRs 与对硝基苯酚的相互作用，可显著促进硝基苯酚的降解 (Yang et al., 2016)。

EPFRs 在环境中的反应过程可伴随羟基自由基等活性物种 (reactive organic species, ROS) 的产生，从而对生物肺细胞和组织产生氧化应激、炎症和免疫反应，导致慢性呼吸和心肺功能障碍、心血管损伤与神经毒性作用，影响生物机体健康 (Balakrishna et al., 2009; Charrier et al., 2014; Lakey et al., 2016; Zhao et al., 2021b)。ROS 在体内大量聚集，会引起氧化应激反应，损伤脂质、糖、蛋白质和多聚核苷酸等生物大分子 (张绪超等, 2019)，并且会破坏抗氧化防御系统引起氧化损伤 (Hwang et al., 2021)。

EPFRs 产生 ROS 主要通过两种机制，一种是 EPFRs 与生物体接触后在体外产生 ROS，让机体处于氧化应激状态；另一种是 EPFRs 进入机体内，在生物体内发生电子转移产生 ROS，损伤生物体 (张绪超等, 2019)。研究发现香烟燃烧产生的半醌自由基会催化生物系统中活性物种的产生，影响生物机体健康 (Zang et al., 1995; Pryor et al., 1998)。图 7 是 2-氯苯酚在氧化铜表面产生持久性自由基参与生物氧化还原循环的过程，循环 I 是 2-氯苯酚在生物系统中循环再生催化产生活性物种，而循环 II 是邻半醌自由基产生超氧化物和羟基自由基等活性物种的过程，但在此过程中邻半醌自由基不会再生循环产生活性物种 (Khachatrian et al., 2011)。

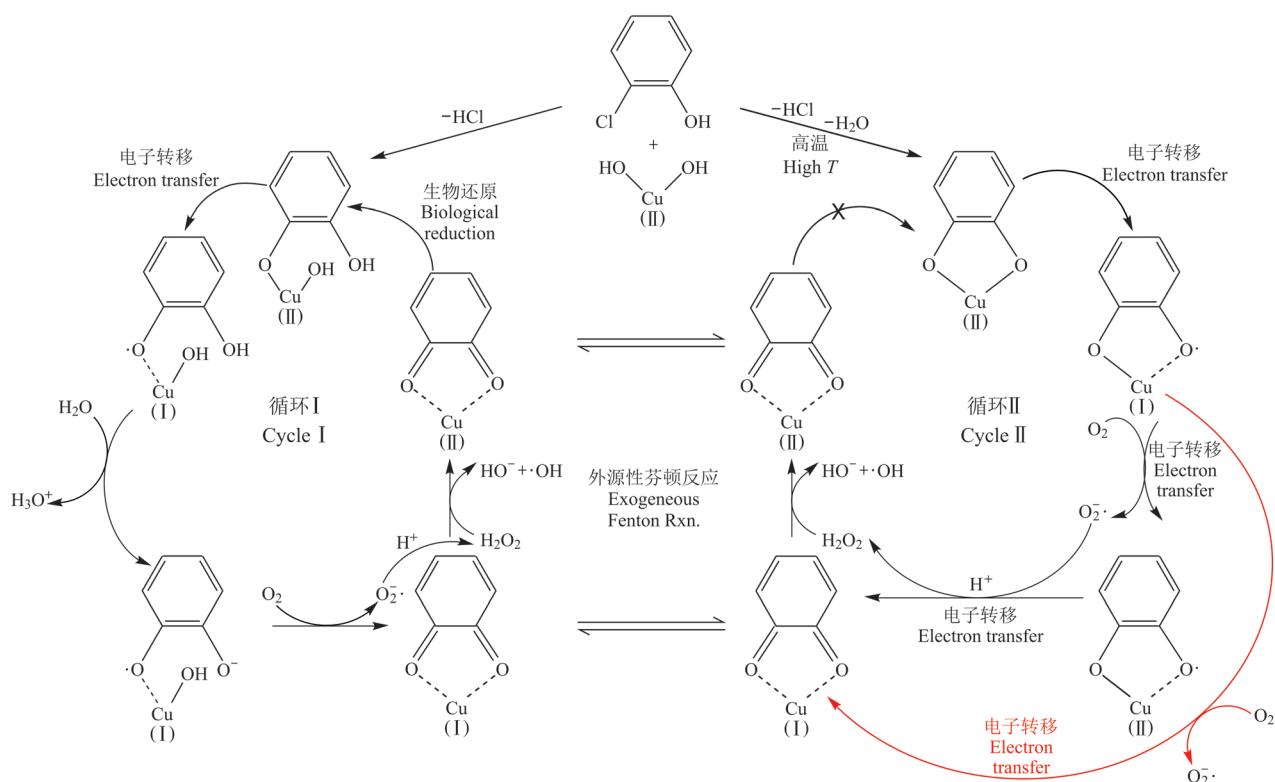


图7 假设2-氯苯酚在CuO表面产生的持久性自由基的生物氧化还原循环（引自 Khachatryan et al. (2011)）
Fig. 7 Hypothesized biological redox cycle of EPFRs originating from a 2-MCP molecule adsorbed on a CuO domain (ET, electron transfer) (cited from Khachatryan et al. (2011))

5 展望

目前国内外学者对EPFRs的产生机理与毒理健康风险以及对环境介质中EPFRs的检测研究取得了一定进展,但EPFRs的检测技术在定性方面还不成熟,对非过渡金属元素参与的EPFRs的形成机理仍不清楚,EPFRs对大气环境质量的影响有待研究。

EPFRs在不同环境介质具有很大差异,EPR信号峰也只能根据g值和峰宽等信息大致判断EPFRs的种类,而不能准确定性EPFRs。

目前针对非金属参与的EPFRs的产生机理的研究仍较少,光照产生的二次EPFRs的机理还不明确,多环芳烃等有机物发生非均相反应如何产生EPFRs以及纳米碳质材料表面产生EPFRs及其环境影响也需要进一步证实。

EPFRs进入大气颗粒物中会随之发生长距离迁移,由于寿命较长可以稳定地对局部环境质量产生影响。而目前对于大气颗粒物与一些典型的气态污染物之间的相互作用以及对环境质量的影响还不明确,研究EPFRs在环境中发生的相互作

用有助于更全面地了解一些气态污染物在环境中的归趋,从而为污染物模式预测提供参考,进一步确定EPFRs的环境影响。

参考文献

- 韩林, 陈宝梁. 2017. 环境持久性自由基的产生机理及环境化学行为 [J]. 化学进展, 29(9): 1008–1020. [Han L, Chen B L. 2017. Generation mechanism and fate behaviors of environmental persistent free radicals [J]. *Progress in Chemistry*, 29(9): 1008–1020.]
- 李豪, 孙浩堯, 陈庆彩. 2020. 大气颗粒物中环境持久性自由基(EPFRs)的来源、生成机制及环境效应研究进展 [J]. 环境化学, 39(12): 3318–3326. [Li H, Sun H Y, Chen Q C. 2020. Advances in research on sources, formation mechanisms and environmental effects of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in atmospheric particulates [J]. *Environmental Chemistry*, 39(12): 3318–3326.]
- 刘志荣. 2013. 谈谈大气颗粒物的分类和命名 [J]. 中国科技术语, 15(2): 31–34. [Liu Z R. 2013. On the classification and naming of atmospheric particles [J]. *China Science and Technology Terminology*, 15(2): 31–34.]

- Terminology, 15(2): 31–34.]
- 卢超, 郑祥民, 周立旻, 等. 2013. 城市大气颗粒物表面半醌自由基的测定及特征分析 [J]. 环境化学, 32(1): 1–6. [Lu C, Zheng X M, Zhou L M, et al. 2013. Measurements and characteristics of semiquinone radicals in urban atmospheric particles [J]. *Environmental Chemistry*, 32(1): 1–6.]
- 卢景雾. 2012. 现代电子顺磁共振波谱学及其应用 [M]. 北京: 北京大学医学出版社: 74–76. [Lu J F. 2012. Advanced electron paramagnetic resonance spectroscopy and its applications [M]. Beijing: Peking University Medical Press: 74–76.]
- 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 等. 2011. 大气非均相反应及其环境效应 [J]. 环境化学, 30(1): 97–119. [Ma J Z, Liu Y C, Ma Q X, et al. 2011. Atmospheric heterogeneous reactions and their environmental effects [J]. *Environmental Chemistry*, 30(1): 97–119.]
- 王政, 张兴华, 张迺嘉, 等. 2020. 大气颗粒物中环境持久性自由基的电子顺磁共振检测方法 [J]. 环境化学, 39(2): 317–325. [Wang Z, Zhang X H, Zhang L J, et al. 2020. Detection of environmentally persistent free radicals in atmospheric particulate matter by electron paramagnetic resonance [J]. *Environmental Chemistry*, 39(2): 317–325.]
- 薛鸿庆. 1980. 带固定内标的电子顺磁共振定量测量方法 [J]. 分析化学, 8(5): 471–474. [Xue H Q. 1980. Quantitative measurement method of electronic paramagnetic resonance with fixed internal standard [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 8(5): 471–474.]
- 薛鸿庆. 1981. 电子顺磁共振 [J]. 自然杂志, 4(12): 932–936. [Xue H Q. 1981. Electron paramagnetic resonance [J]. *Nature Journal*, 4(12): 932–936.]
- 杨莉莉, 刘国瑞, 郑明辉. 2017. 大气细颗粒物中持久性有机自由基的分布特征 [C]// 中国化学会·持久性有机污染物论坛 2017 暨第十二届持久性有机污染物学术研讨会论文集. 武汉: 中国化学会: 88–89. [Yang L L, Liu G R, Zheng M H. 2017. Distribution of environmental persistent free radicals in haze-associated atmospheric particle matters [C]// Chinese Chemical Society. Proceedings of the POPs forum 2017 & 12th symposium on persistent organic pollutants. Wuhan: Chinese Chemical Society: 88–89.]
- 张绪超, 赵力, 陈懿, 等. 2019. 环境持久性自由基及其介导的生物学损伤 [J]. 中国环境科学, 39(5): 2180–2189. [Zhang X C, Zhao L, Chen Y, et al. 2019. Overlooked risks and influences of environmentally persistent free radicals in the ambient media [J]. *China Environmental Science*, 39(5): 2180–2189.]
- 赵松, 刘晋波, 石亚芳, 等. 2021. Al(III)-蒙脱土界面苯并[a]芘的转化及环境持久性自由基的形成机制 [J]. 科学通报, 66(2): 233–243. [Zhao S, Liu J B, Shi Y F, et al. 2021. Transformation of benzo[a]pyrene on Al(III)-montmorillonite: mechanism of environmental persistent radicals formation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 66(2): 233–243.]
- 朱彤, 尚静, 赵德峰. 2010. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用 [J]. 中国科学: 化学, 40(12): 1731–1740. [Zhu T, Shang J, Zhao D F. 2010. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze [J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 40(12): 1731–1740.]
- Bährle C, Custodis V, Jeschke G, et al. 2014. In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis [J]. *ChemSusChem*, 7(7): 2022–2029.
- Balakrishna S, Lomnicki S, McAvey K M, et al. 2009. Environmentally persistent free radicals amplify ultrafine particle mediated cellular oxidative stress and cytotoxicity [J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 6: 11. DOI: 10.1186/1743-8977-6-11.
- Barriquello M F, da Costa Saab S, Consolin Filho N, et al. 2010. Electron paramagnetic resonance characterization of a humic acid-type polymer model [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(12): 2302–2307.
- Bi D M, Huang F P, Jiang M, et al. 2022. Effect of pyrolysis conditions on environmentally persistent free radicals (EPFRs) in biochar from co-pyrolysis of urea and cellulose [J]. *Science of the Total Environment*, 805: 150339. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150339.
- Bluhm A L, Weinstein J, Sousa J A. 1971. Free radicals in tobacco smoke [J]. *Nature*, 229(5285): 500.
- Borrowman C K, Zhou S M, Burrow T E, et al. 2016. Formation of environmentally persistent free radicals from the heterogeneous reaction of ozone and polycyclic aromatic compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(1): 205–212.
- Buseck P R, Pósfai M. 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: effects on climate and the environment [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3372–3379.
- Charrier J G, McFall A S, Richards-Henderson N K, et al. 2014. Hydrogen peroxide formation in a surrogate lung fluid by transition metals and quinones present in particulate

- matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(12): 7010–7017.
- Chen Q C, Sun H Y, Mu Z, et al. 2019b. Characteristics of environmentally persistent free radicals in PM_{2.5}: concentrations, species and sources in Xi'an, northwestern China [J]. *Environmental Pollution*, 247: 18–26.
- Chen Q C, Sun H Y, Song W H, et al. 2020. Size-resolved exposure risk of persistent free radicals (PFRs) in atmospheric aerosols and their potential sources [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(22): 14407–14417.
- Chen Q C, Sun H Y, Wang J, et al. 2019a. Long-life type: the dominant fraction of EPFRs in combustion sources and ambient fine particles in Xi'an [J]. *Atmospheric Environment*, 219: 117059. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2019.117059.
- Chen Q C, Sun H Y, Wang M M, et al. 2018a. Dominant fraction of EPFRs from nonsolvent-extractable organic matter in fine particulates over Xi'an, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(17): 9646–9655.
- Chen Q C, Sun H Y, Wang M M, et al. 2019c. Environmentally persistent free radical (EPFR) formation by visible-light illumination of the organic matter in atmospheric particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(17): 10053–10061.
- Chen Q C, Wang M M, Wang Y Q, et al. 2018b. Rapid determination of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in atmospheric particles with a quartz sheet-based approach using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 184: 140–145.
- dela Cruz A L N, Cook R L, Lomnicki S M, et al. 2012. Effect of low temperature thermal treatment on soils contaminated with pentachlorophenol and environmentally persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(11): 5971–5978.
- dela Cruz A L N, Gehling W, Lomnicki S, et al. 2011. Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(15): 6356–6365.
- Dellinger B, Lomnicki S, Khachatryan L, et al. 2007. Formation and stabilization of persistent free radicals [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1): 521–528.
- Fang G D, Gao J, Liu C, et al. 2014. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(3): 1902–1910.
- Fang G D, Liu C, Gao J, et al. 2015. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(9): 5645–5653.
- Gehling W, Dellinger B. 2013. Environmentally persistent free radicals and their lifetimes in PM_{2.5} [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(15): 8172–8178.
- Gehling W, Khachatryan L, Dellinger B. 2014. Hydroxyl radical generation from environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5} [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(8): 4266–4272.
- Green U, Aizenshtat Z, Ruthstein S, et al. 2012. Stable radicals formation in coals undergoing weathering: effect of coal rank [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(37): 13046–13052.
- Guo X W, Zhang N, Hu X, et al. 2020. Characteristics and potential inhalation exposure risks of PM_{2.5}-bound environmental persistent free radicals in Nanjing, a megacity in China [J]. *Atmospheric Environment*, 224: 117355. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117355.
- Hwang B, Fang T, Pham R, et al. 2021. Environmentally persistent free radicals, reactive oxygen species generation, and oxidative potential of highway PM_{2.5} [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5(8): 1865–1875.
- Ingram D J E, Tapley J G, Jackson R, et al. 1954. Paramagnetic resonance in carbonaceous solids [J]. *Nature*, 174(4434): 797–798.
- Jia H Z, Li S S, Wu L, et al. 2020. Cytotoxic free radicals on air-borne soot particles generated by burning wood or low-maturity coals [J]. *Environmental Science & Technology*, 54(9): 5608–5618.
- Jia H Z, Nulaji G, Gao H W, et al. 2016. Formation and stabilization of environmentally persistent free radicals induced by the interaction of anthracene with Fe(Ⅲ)-modified clays [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(12): 6310–6319.
- Jia H Z, Zhao J C, Li L, et al. 2014. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Fe(Ⅲ)-modified clay minerals: role of molecular chemistry and clay surface properties [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154/155: 238–245.
- Jia H Z, Zhao S, Nulaji G, et al. 2017. Environmentally persistent free radicals in soils of past coking sites: distribution and stabilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(11): 6000–6008.

- Jia H Z, Zhao S, Shi Y F, et al. 2018. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of environmentally persistent free radicals on modified montmorillonite: the role of surface metal ions and polycyclic aromatic hydrocarbon molecular properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(10): 5725–5733.
- Jia H Z, Zhao S, Shi Y F, et al. 2019b. Mechanisms for light-driven evolution of environmentally persistent free radicals and photolytic degradation of PAHs on Fe(Ⅲ)-montmorillonite surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 362: 92–98.
- Jia H Z, Zhao S, Shi Y F, et al. 2019a. Formation of environmentally persistent free radicals during the transformation of anthracene in different soils: roles of soil characteristics and ambient conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 362: 214–223.
- Khachatryan L, Adounkpe J, Maskos Z, et al. 2006. Formation of cyclopentadienyl radical from the gas-phase pyrolysis of hydroquinone, catechol, and phenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(16): 5071–5076.
- Khachatryan L, Vejerano E, Lomnicki S, et al. 2011. Environmentally persistent free radicals (EPFRs). 1. generation of reactive oxygen species in aqueous solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(19): 8559–8566.
- Kiruri L W, Dellinger B, Lomnicki S. 2013. Tar balls from deep water horizon oil spill: environmentally persistent free radicals (EPFR) formation during crude weathering [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(9): 4220–4226.
- Kiruri L W, Khachatryan L, Dellinger B, et al. 2014. Effect of copper oxide concentration on the formation and persistency of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in particulates [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(4): 2212–2217.
- Lakey P S J, Berkemeier T, Tong H J, et al. 2016. Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract [J]. *Scientific Reports*, 6: 32916. DOI: 10.1038/srep32916.
- Li H, Guo H Y, Pan B, et al. 2016. Catechol degradation on hematite/silica-gas interface as affected by gas composition and the formation of environmentally persistent free radicals [J]. *Scientific Reports*, 6: 24494. DOI: 10.1038/srep24494.
- Liao S H, Pan B, Li H, et al. 2014. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(15): 8581–8587.
- Lim J, Yu L E, Kostetski Y Y, et al. 2008. Effects of driving conditions on diesel exhaust particulates [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58(8): 1077–1085.
- Liu J X, Jiang X M, Shen J, et al. 2014. Chemical properties of superfine pulverized coal particles. Part 1. electron paramagnetic resonance analysis of free radical characteristics [J]. *Advanced Powder Technology*, 25(3): 916–925.
- Lomnicki S, Dellinger B. 2002. Formation of PCDD/F from the pyrolysis of 2-chlorophenol on the surface of dispersed copper oxide particles [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2): 2463–2468.
- Lomnicki S, Dellinger B. 2003. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/silica surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(22): 4387–4395.
- Lomnicki S, Truong H, Vejerano E, et al. 2008. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(13): 4982–4988.
- Lyons M J, Gibson J F, Ingram D J. 1958. Free-radicals produced in cigarette smoke [J]. *Nature*, 181(4614): 1003–1004.
- Maskos Z, Dellinger B. 2008. Radicals from the oxidative pyrolysis of tobacco [J]. *Energy & Fuels*, 22(3): 1675–1679.
- Nwosu U G, Roy A, dela Cruz A L N, et al. 2016. Formation of environmentally persistent free radical (EPFR) in iron(Ⅲ) cation-exchanged smectite clay [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(1): 42–50.
- Patterson M C, DiTusa M F, McFerrin C A, et al. 2017. Formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) on ZnO at room temperature: implications for the fundamental model of EPFR generation [J]. *Chemical Physics Letters*, 670: 5–10.
- Pedersen J A. 2002. On the application of electron paramagnetic resonance in the study of naturally occurring quinones and quinols [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(6): 1257–1270.
- Petrakis L, Grandy D W. 1978. Electron spin resonance spectrometric study of free radicals in coals [J]. *Analytical Chemistry*, 50(2): 303–308.
- Pryor W A, Stone K, Zang L Y, et al. 1998. Fractionation of

- aqueous cigarette tar extracts: fractions that contain the tar radical cause DNA damage [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 11(5): 441–448.
- Satheesh S K, Krishna Moorthy K. 2005. Radiative effects of natural aerosols: a review [J]. *Atmospheric Environment*, 39(11): 2089–2110.
- Sigmund G, Santín C, Pignitter M, et al. 2021. Environmentally persistent free radicals are ubiquitous in wildfire charcoals and remain stable for years [J]. *Communications Earth & Environment*, 2: 68. DOI: 10.1038/s43247-021-00138-2.
- Truong H, Lomnicki S, Dellinger B. 2010. Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(6): 1933–1939.
- Valíček J, Müllerová J, Kuběna V, et al. 2012. Emission distribution and regulation of local heat source [J]. *Defect and Diffusion Forum*, 326/327/328: 330–334.
- Vejerano E P, Rao G Y, Khachatryan L, et al. 2018. Environmentally persistent free radicals: insights on a new class of pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(5): 2468–2481.
- Vejerano E, Lomnicki S M, Dellinger B. 2012b. Formation and stabilization of combustion-generated, environmentally persistent radicals on Ni(II)O supported on a silica surface [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(17): 9406–9411.
- Vejerano E, Lomnicki S, Dellinger B. 2011. Formation and stabilization of combustion-generated environmentally persistent free radicals on an Fe(III)₂O₃/silica surface [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(2): 589–594.
- Vejerano E, Lomnicki S, Dellinger B. 2012a. Lifetime of combustion-generated environmentally persistent free radicals on Zn(II)O and other transition metal oxides [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(10): 2803–2806.
- Wang C, Huang Y P, Zhang Z T, et al. 2020. Levels, spatial distribution, and source identification of airborne environmentally persistent free radicals from tree leaves [J]. *Environmental Pollution*, 257: 113353. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113353.
- Wang P, Pan B, Li H, et al. 2018. The overlooked occurrence of environmentally persistent free radicals in an area with low-rank coal burning, Xuanwei, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(3): 1054–1061.
- Wang Y Q, Li S P, Wang M M, et al. 2019. Source apportionment of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5} over Xi'an, China [J]. *Science of the Total Environment*, 689: 193–202.
- Wu M X, Zhao Z Y, Zhang P, et al. 2021. Environmental persistent free radicals in diesel engine exhaust particles at different altitudes and engine speeds [J]. *Science of the Total Environment*, 796: 148963. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148963.
- Yang J, Pan B, Li H, et al. 2016. Degradation of *p*-nitrophenol on biochars: role of persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(2): 694–700.
- Yang L L, Liu G R, Zheng M H, et al. 2017. Pivotal roles of metal oxides in the formation of environmentally persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(21): 12329–12336.
- Yi P, Chen Q, Li H, et al. 2019. A comparative study on the formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) on hematite and goethite: contribution of various catechol degradation byproducts [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(23): 13713–13719.
- Zang L Y, Stone K, Pryor W A. 1995. Detection of free radicals in aqueous extracts of cigarette tar by electron spin resonance [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 19(2): 161–167.
- Zhao S, Gao P, Miao D, et al. 2019. Formation and evolution of solvent-extracted and nonextractable environmentally persistent free radicals in fly ash of municipal solid waste incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(17): 10120–10130.
- Zhao S, Liu Z, Zhang R, et al. 2021b. Interfacial reaction between organic acids and iron-containing clay minerals: hydroxyl radical generation and phenolic compounds degradation [J]. *Science of the Total Environment*, 783: 147025. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147025.
- Zhao Z Y, Wu M X, Zhou D D, et al. 2021a. CuO and TiO₂ particles generated more stable and stronger EPFRs in dark than under UV-irradiation [J]. *Science of the Total Environment*, 775: 145555. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145555.
- Zhu K C, Jia H Z, Zhao S, et al. 2019a. Formation of environmentally persistent free radicals on microplastics under light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(14): 8177–8186.
- Zhu Y H, Wei J, Liu Y T, et al. 2019b. Assessing the effect on the generation of environmentally persistent free radicals in hydrothermal carbonization of sewage sludge [J]. *Scientific Reports*, 9: 17092. DOI: 10.1038/s41598-019-53781-3.