第45卷 第1期
2024年1月

质 谱 学 报
Journal of Chinese Mass Spectrometry Society

Vol. 45 No. 1
Jan. 2024

# 口罩污染物苯甲醛的光化学氧化反应的直接质谱监测

易 曼,董淞斌,胡 斌
(暨南大学质谱仪器与大气环境研究所,广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心,广东 广州 510632)

**摘要:**苯甲醛化学性质活泼,是口罩原料及制造过程中容易产生的有机污染物。本文采用直接质谱技术监测口罩中苯甲醛在光照与臭氧条件下发生的光化学氧化反应中间体及产物,并用全二维气相色谱-质谱进行验证,探究苯甲醛的光化学反应和氧化反应机制。结果表明,经日光照射、紫外光照射或臭氧处理之后,口罩污染物苯甲醛可以生成二苯甲酮、4-戊烯酸、苯甲酸甲酯和苯甲酸等产物和中间体。口罩中苯甲醛的光化学氧化过程的质谱监测,有望为不同环境条件下口罩污染物的研究与控制提供新途径。

**关键词:**质谱;口罩;苯甲醛;光化学;氧化反应
**中图分类号:**O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2024)01-0157-08
**doi:**10.7538/zpxb.2023.0101

# Direct Electrospray Ionization Mass Spectrometry for Monitoring of Photochemical Oxidation Reaction of Benzaldehyde in Face Mask

YI Man, DONG Song-bin, HU Bin
(*Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou* 510632, *China*)

**Abstract:** Face masks are usually used to prevent inhalable particles and microdroplets that may enter the nose and mouth. However, a lot of organic contaminants can be found in materials, manufacturing processes, or packaging of face mask, so there is a potential health risk during mask-wearing for a long time. Benzaldehyde is one of the simple and common aromatic aldehydes with highly active chemical properties, which is one of the typical contaminants in face mask and is a high-risk volatile organic compound for human health. To understand the potential health risk of benzaldehyde during wearing a mask, it is of great significance to monitor the possible photochemical reaction of benzaldehyde during mask-wearing under the conditions of sunshine and ozone. Mass spectrometry has attracted extensive attention in monitoring chemical reactions under complex environmental conditions, because of its high sensitivity, excellent accuracy and fast signal response. Direct mass spectrometry can provide a powerful tool for sample analysis, which requires no or little sample pretreatment. In this study, the

国家自然科学基金(22127810);暨南大学双百英才计划(DHT/XP2021289)
本文通信作者胡斌

products of benzaldehyde under different treatment conditions were investigated by direct mass spectrometry with direct electrospray ionization on mask material, and were further verified by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (GC×GC-MS) that can provide a high-resolution separation and highly sensitive detection for complex volatile samples. Photochemical reaction and oxidation reaction mechanisms of benzaldehyde were also proposed. The results showed that many organic compounds such as benzophenone, 4-pentenoic acid, methyl benzoate, benzoic acid can be formed by benzaldehyde under exposure to ultraviolet (UV) light and ozone. This method can provide a new way to gain insight into contaminants of mask devices under different environmental conditions.

**Key words**: mass spectrometry; face mask; benzaldehyde; photochemistry; oxidation reaction

医用外科口罩通常由纺粘层和熔喷层构成,其中,熔喷层作为过滤层能够有效过滤大部分病毒,是口罩的核心部分。熔喷层主要由聚丙烯树脂生产,在生产过程中,常添加降解剂增强熔喷聚丙烯的特性,以及一些用于增强性能的添加剂,这些因素导致口罩散发出挥发性有机污染物[1]。在口罩佩戴过程中,有机污染物暴露于光照下可能会产生一些反应性羰基化合物和其他影响健康的风险物质。有研究[2-4]表明,苯甲醛是常见的口罩污染物,化学性质活泼,在太阳光和紫外光照射条件下易光解或氧化[5-10],其产物还可以发生由气体到颗粒的转化[11]。苯甲醛紫外光解的初级过程主要是单分子光解离反应,其他过程的反应概率较小[12]。此外,空气中的水蒸气在少量臭氧的作用下可能形成羟基自由基[13],且参与苯甲醛的光氧化过程。

质谱是目前广泛使用的分析技术之一,可以准确测定有机物分子的元素组成和结构信息,具有准确性好、灵敏度高和信号响应速度快等优点,在化学反应监测领域得到广泛应用[14-15]。近年来,快速发展的常压质谱技术,如电喷雾解吸电离[16]、电喷雾萃取电离[17]、低温等离子体电离[18]、纸喷雾电离[19]、固相基底电喷雾电离[20]等,实现了复杂样品无需预处理的原位、快速、高灵敏度分析,极大地提高了样品的分析效率,拓展了质谱的应用范围。常压质谱技术在化学反应监测方面具有独特的优势,通过实时在线监测反应系统的底物、中间体和产物,从而实现捕获短寿命中间体并监测反应进程[21-22]。常压直接电喷雾电离和微液滴反应由于装置简单、操作方便、实时监测等特点,在中间体监测和反应机理研究等方面取得了重要突破和进展[23]。

本研究拟采用以口罩材料为基底的电喷雾电离技术,通过质谱直接监测苯甲醛在日光、紫外光和臭氧暴露条件下的光化学反应中间体与产物,希望为解析口罩中有机污染物的组成与转化提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

Q Exactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪:美国赛默飞世尔科技公司产品,配有纳升电喷雾电离源装置与 Xcalibur 3.0 数据处理系统;GGT0620 全二维气相色谱-质谱联用仪:广州禾信股份有限公司产品;臭氧发生器:武汉轩仕霖生物科技有限公司产品;UVC254 nm-5 W紫外灯:中国上海森慧电气有限公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

顶空瓶:浙江欧尔赛斯科技有限公司产品;甲醇:色谱纯,赛默飞世尔中国科技有限公司产品;苯甲醛、苯甲酸等标准品:色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司产品;医用外科口罩:购自本地超市。

### 1.3 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱

**1.3.1** 样品处理 取出口罩样品,除去耳带和鼻条,将熔喷层切成宽 3 mm、长 15 mm 的细条,放置在质谱仪进样口前方的纳升电喷雾电离装置中,示于图 1。口罩条尖端与质谱入口

之间的距离为 5.0 mm,对口罩条施加 3.0 kV 高电压,向口罩条尖端表面滴加 5.0 μL 甲醇或苯甲醛的甲醇溶液(1.0 mg/L)从而产生电喷雾电离进行质谱监测。预先对口罩条进行日光处理或在喷雾区照射紫外光或通入臭氧,以监测光化学和氧化反应。

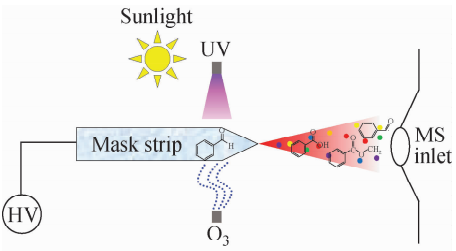



**图 1　直接质谱分析口罩材料中苯甲醛光氧化中间产物装置**

**Fig. 1　Schematic diagram of direct MS analysis of benzaldehyde photooxidation intermediates**

**1.3.2**　质谱条件　正离子模式;质量扫描范围 $m/z$ 80～200;离子传输管温度 150 ℃;全扫描和平行反应检测模式,分辨率分别为140 000、175 000;串联质谱碰撞诱导解离能量15%～45%;其他参数由系统自动优化。

### 1.4　全二维气相色谱-质谱

**1.4.1**　样品处理　将制备的苯甲醛标准溶液分别置入顶空瓶中进行紫外光照处理和置入装有臭氧的顶空瓶中进行氧化反应后,用甲醇将反应后的样品溶液稀释至 1.0 mg/L,备用。

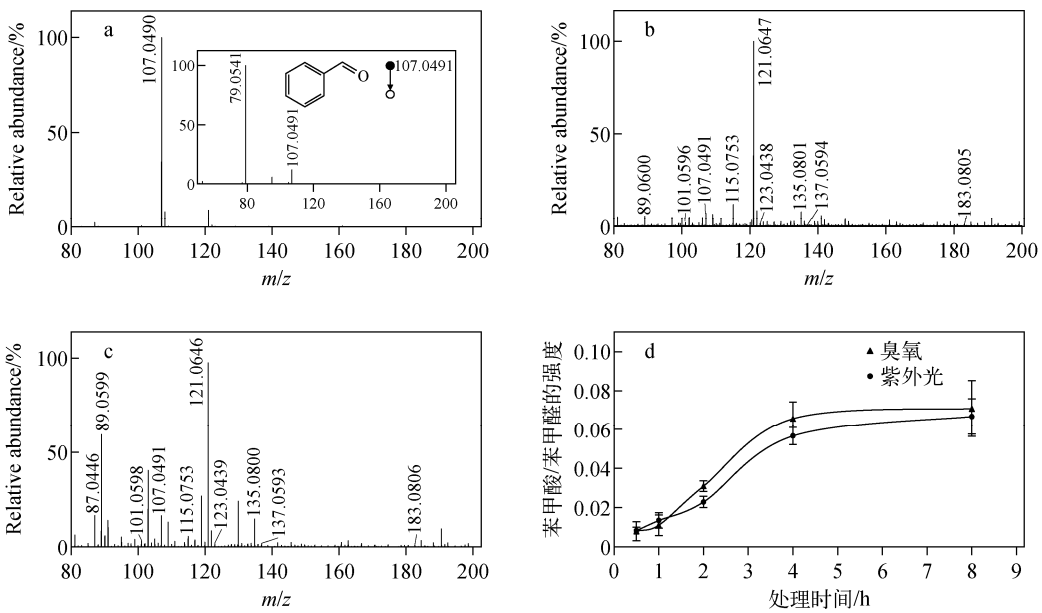
**1.4.2**　色谱条件　一维色谱柱 Agilent HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、二维色谱柱 DB-17MS(1.1 m×0.18 mm×0.18 μm);进样口温度 230 ℃;载气为高纯氦气,恒流模式,流速 1.2 mL/min;以分流比 10∶1 进样;溶剂延迟 2 min;升温程序:初始温度 40 ℃,保持2 min,以 4.5 ℃/min升至 265 ℃,并保持 2 min,总时长 54 min。

**1.4.3**　质谱条件　电子轰击离子源,离子源温度 200 ℃,全扫描采集模式,质量扫描范围 $m/z$ 40～500。

## 2　结果与讨论

### 2.1　苯甲醛的光化学与氧化反应监测

本实验首先采用常规的电喷雾电离质谱检测苯甲醛标准品,获得基峰为 $m/z$ 107.049 0 的质子化苯甲醛,示于图 2a,并通过二级质谱获得苯甲醛的主要碎片离子 $m/z$ 79.054 1,其为质子化苯甲醛丢失中性CO分子得到的质子




注:a. 苯甲醛的一级、二级质谱图;b. 苯甲醛经紫外光照射后的一级质谱图;c. 苯甲醛经臭氧处理后的一级质谱图;d. 紫外光照射和臭氧作用的时间对苯甲酸/苯甲醛信号比的影响

**图 2　苯甲醛光化学反应的电喷雾电离质谱检测**

**Fig. 2　Direct ESI-MS detection of the photochemical products of benzaldehyde**

化苯离子，示于图 2a 插图。为探讨苯甲醛在大气中的光氧化反应产物，本研究采用电喷雾电离高分辨质谱鉴定苯甲醛标准品分别经紫外光照射和臭氧作用后的产物，示于图 2b、2c。结果表明，主要产物是苯甲酸，其他低丰度产物为 4-戊烯酸、二苯甲酮、苯甲酸甲酯等，使用二级质谱进行鉴定，结果列于表 1。通过对比苯甲醛经紫外光照射和臭氧处理后的结果发现，经臭氧处理后的质子化 2-乙烯氧基乙醇 $m/z$ 89.060 0的信号强度较高。进一步考察了紫外光照射和臭氧作用的不同时间对苯甲酸/苯甲醛信号比的影响，发现随着作用时间的延长，苯甲醛快速氧化生成苯甲酸，且苯甲醛的转化率随之提高，示于图 2d。此外，本实验还推测，在密闭系统中，一定量的苯甲醛经紫外光照射或与臭氧反应的作用时间越长，该反应可能会趋于平衡。

**表 1 苯甲醛的主要光氧化产物**

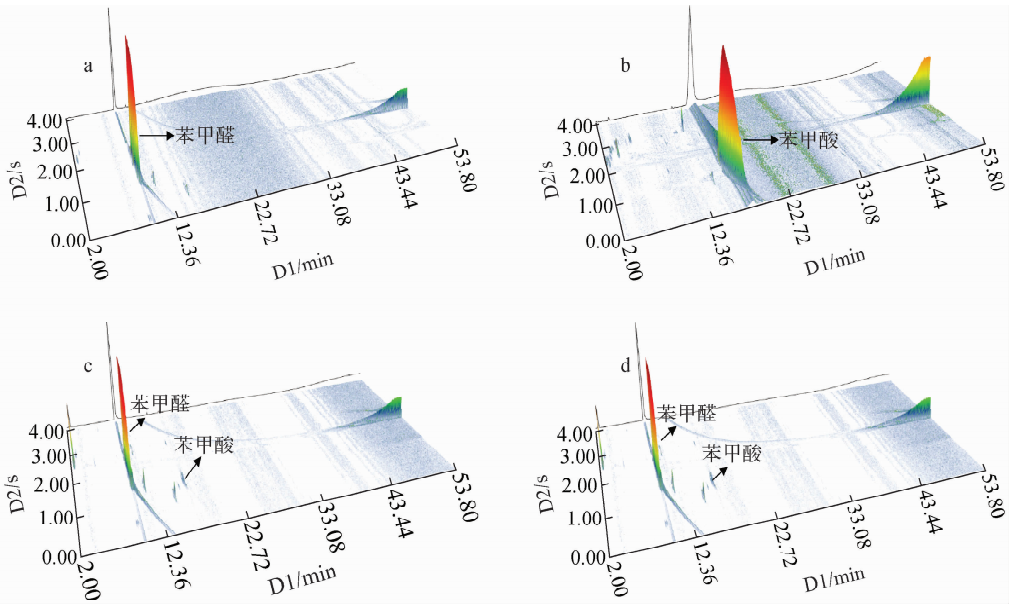
**Table 1 Main photooxidation products of benzaldehyde**

| 苯甲醛光氧化产物 Photooxidation products of benzaldehyde | 母离子 Precursor ion ($m/z$) | 理论质荷比 Theoretical ($m/z$) | 子离子 Product ion ($m/z$) | 误差 Error/ $\times10^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1-羟基-3-丁烯-2-酮 | 87.0446 | 87.0441 | 69.0130,59.0499 | −5.74 |
| 2-乙烯氧基乙醇 | 89.0600 | 89.0597 | 72.0451,61.0292 | −3.37 |
| (2-乙烯基环丙基)甲醇 | 99.0807 | 99.0804 | 81.0704,71.0495 | −3.03 |
| 4-戊烯酸 | 101.0598 | 101.0597 | 89.0498,59.0500,55.0551 | −0.99 |
| 2-甲基-4-戊酸 | 115.0753 | 115.0753 | 96.0657,69.0705 | −0.16 |
| 3-甲基苯甲醛 | 121.0647 | 121.0648 | 105.0701,91.0574 | 0.83 |
| 苯甲酸 | 123.0438 | 123.0441 | 105.0335,79.0541 | 2.44 |
| 2-烯丙基酚 | 135.0801 | 135.0804 | 117.0701,105.0703 | 2.22 |
| 苯甲酸甲酯 | 137.0594 | 137.0597 | 105.0401,77.0091 | 2.19 |
| 二苯甲酮 | 183.0805 | 183.0804 | 105.0339 | −0.55 |

采用全二维气相色谱-质谱检测苯甲醛在紫外光照射和臭氧条件下产生的氧化产物，发现主要产物是苯甲酸，验证了苯甲醛具有快速氧化和光氧化生成苯甲酸的特点，示于图 3。这一结果为探讨口罩中苯甲醛污染物在日光条件下的光氧化产物提供了鉴定依据。通过对比电喷雾电离质谱和全二维气相色谱-飞行时间质谱的结果发现，后者只能检测到最终产物，而前者能够检测到更多的中间体，表明电喷雾电离质谱是监测化学反应过程和反应中间体的有力工具[24]。

## 2.2 口罩中苯甲醛污染物的光化学与氧化反应监测

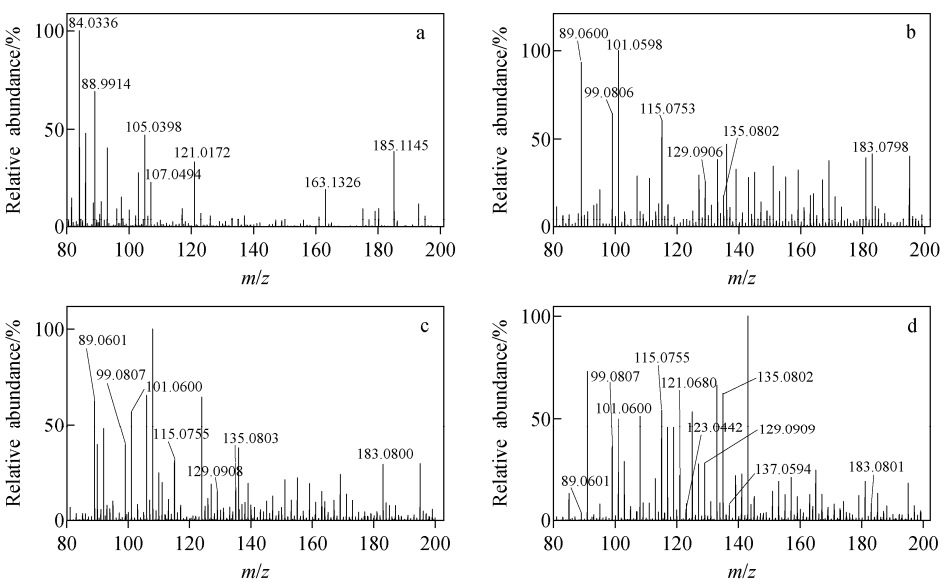
为探讨口罩中苯甲醛在大气中的光化学与氧化反应，本研究以口罩材料为基底，在施加高电压和甲醇的条件下直接产生电喷雾电离。在空白口罩中检测到包括苯甲醛在内的大量有机污染物(图 4a)，在日光照射过的口罩中检测到大量的光氧化产物(图 4b)，另外，对紫外光照(图 4c)和臭氧作用(图 4d)的结果进行对比和验证。结果表明，在日光照射、紫外光照射和臭氧条件下，口罩中苯甲醛获得的主要产物基本一致，但臭氧的氧化作用较紫外光和日光更强，得到的其他产物更多。臭氧是三中心四电子结构，在大气中不稳定，易分解为氧气和氧原子，与大气中的水汽生成羟基自由基，促使苯甲醛发生复杂的氧化反应。然而，一定量的苯甲醛在光化学氧化反应中接受紫外光照射的时间较短，且与自由基接触不充分，使苯甲醛发生的光化学反应不完全，最终的光化学产物比氧化产物少。这些结果表明，在日照和臭氧处理后，口罩中的苯甲醛均会发生光化学氧化反应，且口罩佩戴过程中经强烈日光照射可能产生新的污染物。由于电喷雾电离质谱中含有苯甲醛的甲醇液滴，其内部的电荷和潜在的高电场可以驱动微液滴发生化学反应，反应中的甲醇和水都是氢供体，并且可能充当酸催化剂发生氧化反应生成苯甲酸[14,25]，以及发生羟醛反应生成苯甲醚[26]。此外，苯甲醛还会发生缩醛化反应形成加合离子$[M+15]^+$[27]。常规电喷雾电离产生的液滴寿命通常处于微秒和毫秒级，溶剂快速蒸发和随后增加的试剂浓度可能是液滴中




注:a. 苯甲醛标准品;b. 苯甲酸标准品;c. 苯甲醛经紫外光照射;d. 苯甲醛经臭氧作用

**图 3　苯甲醛光化学反应产物的全二维气相色谱-质谱分析**

**Fig. 3　GC×GC-MS detection of photochemical products of benzaldehyde**




注:a. 未处理;b. 日光照射;c. 紫外光照射;d. 臭氧处理

**图 4　不同条件处理后,口罩中苯甲醛的光氧化反应质谱图**

**Fig. 4　Mass spectra of photooxidation products of benzaldehyde of face mask under different treatment conditions**

反应速率加快的重要因素,尤其对于小尺寸且低初始浓度的高挥发性溶剂,如甲醇[28-29]。因此,图 2 中 $m/z$ 121.064 6、123.043 9也可能来源于液滴反应,需要进一步的实验验证。

## 2.3　苯甲醛光氧化机理

当空气中的氧气或臭氧受到强烈的紫外光照射时,会生成少量的活性氧原子 O($^1$D),并与空气中的 $H_2O$ 发生反应生成一定量的 •OH[30]。苯甲醛受•OH攻击后,醛基(—CHO)上的 H 发生脱氢反应[31]生成苯甲酰基自由基(PhCO•,中间体 1),随后继续发生氧化反应生成苯甲酸(PhCOOH,产物 1)。此外,在紫外光的

作用下，苯甲醛会发生裂解反应生成苯基自由基(Ph•，中间体 2)。苯甲醛在日光的紫外光下能够吸收光子，并从基态激发到单线态，然后通过系间窜越跃迁至较低能态，最终驱动到三重态。三重态的苯甲醛与某些羰基化合物发生化学反应[32-33]。当羰基化合物被激发到三重态时，光氧化的苯甲醛生成二苯甲酮(Ph-CO-Ph，产物 2)可能有 2 种途径：1) 受激发的苯甲醛分子可以解离为苯甲酰基(PhCO•)和氢原子，PhCO•继续与 Ph•发生反应生成 Ph-CO-Ph[34]；2) 经紫外光照射后，苯甲醛会产生 Ph•，Ph•与基态苯甲醛(Ph-CHO)发生反应生成 Ph-CO-Ph。

苯甲醛在含氧环境下会氧化为过苯甲酸(产物 3)[35]。经紫外光照射后，过氧键断裂形成苯甲酰氧基($PhCOO_2$•，中间体 4)。随后，PhCOO•继续与反应体系中生成的PhCO•反应，生成由过氧化物连接的苯甲酰基组成的过氧化苯甲酰(中间体 5)，该中间体通过 2 个电负性相同的相邻氧原子以单键连接，容易发生对称裂变，生成苯甲酰氧基(中间体 6)[36]，该中间体与反应体系中生成的甲基自由基($CH_3$•)反应生成苯甲酸甲酯(产物 4)。与此同时，苯甲醛经光照后裂解生成的Ph•会在氧气环境中生成寿命很短的含氧自由基(PhOO•，中间体 3)，随即被氧化为 C(═CC═O)C═CC═O 物质。在紫外光照射下，分子链裂解开环生成小分子有机酸，如 4-戊烯酸[37-38]。苯甲酸、二苯甲酮、苯甲酸甲酯及 4-戊烯酸的生成机理示于图 5。这些复杂的中间体和产物表明，在日常强烈光照条件下，口罩中苯甲醛可能产生复杂的具有健康危害的次生污染物。

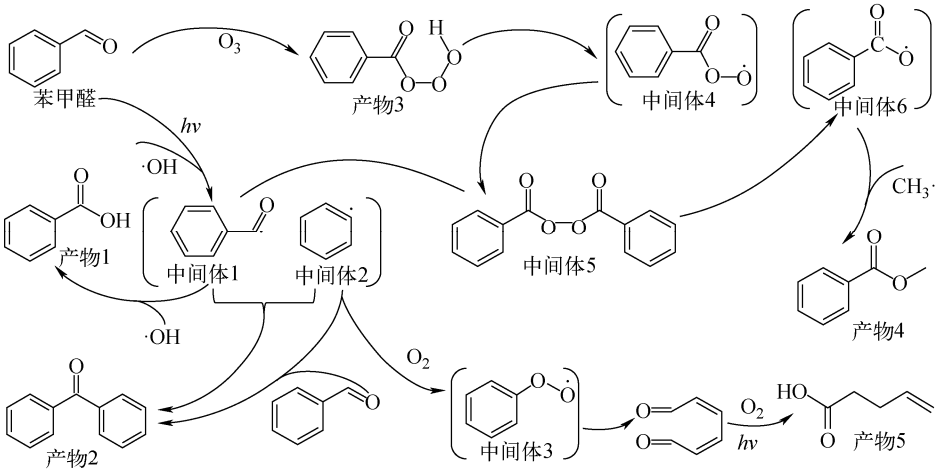



**图 5 苯甲醛光化学和氧化的主要过程**

**Fig. 5 Main photochemical and oxidation processes of benzaldehyde**

## 3 结论

苯甲醛是口罩中的典型污染物，在紫外光、臭氧、日照等处理条件下能够发生一系列的光化学氧化反应，主要生成苯甲酸、二苯甲酮、4-戊烯酸、苯甲酸甲酯等产物。此外，通过研究苯甲醛的光化学氧化机制，阐述了其在不同环境下产生的各种有机物，为光化学氧化过程中产物的鉴定提供了途径，同时也为口罩污染物的光化学氧化反应产物的研究提供了参考。然而，口罩中存在的有机物种类繁多，可能会产生更复杂的中间体和产物，还有待进一步研究。

**参考文献：**

[1] 詹瑾，马晶晶，高达利，李好义，杨卫民. 口罩聚丙烯熔喷纤维与聚丙烯熔喷原料的塑化及结晶行为对比研究[J]. 中国塑料，2021，35(1)：8-12. ZHAN Jin, MA Jingjing, GAO Dali, LI Haoyi, YANG Weimin. Plasticization and crystallization behaviors of polypropylene melt blown fibers and polypropylene melt blown plastics for mask filter layer[J]. China Plastics, 2021, 35(1): 8-12(in Chinese).

[2] JIN L, GRIFFITH S M, SUN Z, YU J Z, CHAN W. On the flip side of mask wearing:

increased exposure to volatile organic compounds and a risk-reducing solution[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 55(20): 14 095-14 104.

[3] HUANG Q, PAN L, LUO G, JIANG R, OUYANG G, YE Y, CAI J, GUO P. Exploring the release of hazardous volatile organic compounds from face masks and their potential health risk [J]. Environmental Pollution, 2023, 333: 122 042.

[4] 陈伟妮,袁子程,蔡深回,邹颖通,辛国斌,狄丹丹,宋昕,赵鹏,吴曼曼,胡斌. 人体呼出挥发性有机物的口罩微萃取气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学,2022,50(3):445-453.
CHEN Weini, YUAN Zicheng, CAI Shenhui, ZOU Yingtong, XIN Guobin, DI Dandan, SONG Xin, ZHAO Peng, WU Manman, HU Bin. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of human exhaled volatile organic compounds *via* wearable facemask microextraction sampling[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(3): 445-453(in Chinese).

[5] SILVA C R, REILLY J P. Laser ionization measurements of the photodissociation kinetics of jet-cooled benzaldehyde[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101(43): 7 934-7 942.

[6] ANTONOV V, LETOKHOV V, SHIBANOV A. Photoionization mass-spectrometry of benzene and benzaldehyde molecules with an excimer KrF laser[J]. Applied Physics, 1980, 22: 293-297.

[7] BERGER M, GOLDBLATT I L, STEEL C. Photochemistry of benzaldehyde[J]. Journal of the American Chemical Society, 1973, 95(6): 1 717-1 725.

[8] BRÜHLMANN U, NONELLA M, RUSSEGGER P, HUBER J R. The triplet state decay ($T1(n\pi^*) \rightarrow S0$) of benzaldehydes in the dilute gas phase[J]. Chemical Physics, 1983, 81(3): 439-447.

[9] GOBELI D, el SAYED M. Change in the mechanism of laser multiphoton ionization-dissociation in benzaldehyde by changing the laser pulse width [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1985, 89(15): 3 426-3 429.

[10] YANG J, GOBELI D, PANDOLFI R, el SAYED M. Wavelength dependence of the multiphoton ionization-fragmentation mass spectrometric pattern of benzaldehyde[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(12): 2 255-2 260.

[11] ZHU L, CRONIN T J. Photodissociation of benzaldehyde in the 280-308 nm region[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 317(3/4/5): 227-231.

[12] 陈德文,周建威,徐广智. 醛类的光分解与光氧化初级过程的 ESR 研究取代苯甲醛的研究[J]. 波谱学杂志,1986,3(4):339-344.
CHEN Dewen, ZHOU Jianwei, XU Guangzhi. ESR study on the primary processes in the UV peotolysis and photooxidation of aldehydes. A study for substituted benzaldehyde[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1986, 3(4): 339-344(in Chinese).

[13] CRUTZEN P J, ZIMMERMANN P H. The changing photochemistry of the troposphere[J]. Tellus Series A-Dynamic Meteorology and Oceanography, 1991, 43(4): 136-151.

[14] 梁驰予,张新星. 芳香醛在微液滴中的自发氧化和水合及其在大气中的潜在意义[J]. 质谱学报,2023,44(2):242-250.
LIANG Chiyu, ZHANG Xinxing. Spontaneous oxidation and hydration of aromatic aldehydes in microdroplets and its atmospheric implications [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(2): 242-250(in Chinese).

[15] 刘成园,潘洋. 原位光电离质谱技术原理及应用[J]. 质谱学报,2021,42(4):514-531.
LIU Chengyuan, PAN Yang. Principles and applications of ambient photoionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(4): 514-531(in Chinese).

[16] IFA D R, WU C, OUYANG Z, COOKS R G. Desorption electrospray ionization and other ambient ionization methods: current progress and preview[J]. Analyst, 2010, 135(4): 669-681.

[17] CHEN H, VENTER A, COOKS R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation[J]. Chemical Communications, 2006(19): 2 042-2 044.

[18] HARPER J D, CHARIPAR N A, MULLIGAN C C, ZHANG X, COOKS R G, OUYANG Z. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(23): 9 097-9 104.

[19] CAI S H, DI D, YUAN Z C, CHEN W N, HU B. Paper-in-facemask device for direct mass spectrometry analysis of human respiratory aerosols and environmental exposures via wearable continuous-flow adsorptive sampling: a proof-of-concept study[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(41): 13 743-13 748.

[20] HU B, YAO Z P. Electrospray ionization mass spectrometry with wooden tips: a review[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1 209: 339 136.

[21] SUN J, YIN Y, LI W, JIN O, NA N. Chemical reaction monitoring by ambient mass spectrometry [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2022, 41(1): 70-99.

[22] CHEN S, WAN Q, BADU-TAWIAH A K. Picomole-scale real-time photoreaction screening: discovery of the visible-light-promoted dehydrogenation of tetrahydroquinolines under ambient conditions[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128 (32): 9 491-9 495.

[23] JIN S, CHEN H, YUAN X, XING D, WANG R, ZHAO L, ZHANG D, GONG C, ZHU C, GAO X. The gpontaneous ylectron-mediated redox processes on sprayed water microdroplets [J]. JACS Au, 2023, 3(6): 1 563-1 571.

[24] ZHU W, YUAN Y, ZHOU P, ZENG L, WANG H, TANG L, GUO B, CHEN B. The expanding role of electrospray ionization mass spectrometry for probing reactive intermediates in solution[J]. Molecules, 2012, 17(10): 11 507-11 537.

[25] YAN X, LAI Y H, ZARE R N. Preparative microdroplet synthesis of carboxylic acids from aerobic oxidation of aldehydes[J]. Chemical Science, 2018, 9(23): 5 207-5 211.

[26] LIU W, MAO S, WU J, LIN J M. Development and applications of paper-based electrospray ionization-mass spectrometry for monitoring of sequentially generated droplets [J]. Analyst, 2013, 138(7): 2 163-2 170.

[27] WANG L, CHAI Y, TU P, SUN C, PAN Y. Formation of $[M+15]^+$ ions from aromatic aldehydes by use of methanol: in-source aldolization reaction in electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2011, 4(12): 1 203-1 210.

[28] ROVELLI G, JACOBS M I, WILLIS M D, RAPF R J, PROPHET A M, WILSON K R. A critical analysis of electrospray techniques for the determination of accelerated rates and mechanisms of chemical reactions in droplets[J]. Chemical Science, 2020, 11(48): 13 026-13 043.

[29] WEI Z, LI Y, COOKS R G, YAN X. Accelerated reaction kinetics in microdroplets: overview and recent developments[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2020, 71: 31-51.

[30] CRUTZEN P J, LAWRENCE M G, PÖSCHL U. On the background photochemistry of tropospheric ozone[J]. Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology, 1999, 51(1): 123-146.

[31] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and $NO_x$[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12/13/14): 2 063-2 101.

[32] OHMORI N, SUZUKI T, ITO M. Why does intersystem crossing occur in isolated molecules of benzaldehyde, acetophenone, and benzophenone?[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(5): 1 086-1 093.

[33] THEODOROPOULOU M A, NIKITAS N F, KOKOTOS C G. Aldehydes as powerful initiators for photochemical transformations[J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020, 16(1): 833-857.

[34] COCIVERA M, TROZZOLO A M. Photolysis of benzaldehyde in solution studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92(6): 1 772-1 774.

[35] VOUKIDES A C. Computational studies on complex reaction mechanics[D]. Dutham: University of New Hampshire, 2009.

[36] BAILEY P S. The reactions of ozone with organic compounds[J]. Chemical Reviews, 1958, 58 (5): 925-1 010.

[37] XU B, GAO N Y, SUN X F, XIA S J, RUI M, SIMONNOT M O, CAUSSERAND C, ZHAO J F. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/$H_2O_2$[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(1): 132-139.

[38] 孙鹏飞. 紫外/臭氧耦合净化典型 VOCs 工艺特性及其机理研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.

(收稿日期:2023-08-30;修回日期:2023-11-12)