

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比

王堃^{1,2}, 韩永明^{1,3*}, 何世恒¹, 张婷¹, 刘随心¹, 曹军骥^{1,3}

(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. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要: 针对重霾污染, 在西安市冬季重污染日(2015-11-30~2015-12-09)和清洁日(2016-01-13~2016-01-22)各进行了为期10d的PM_{2.5}采集, 测量其中的有机碳、元素碳, 及NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻等无机水溶性离子, 探讨两种污染条件下的组分特征及其成因。结果表明: 观测期, 重霾日和清洁日PM_{2.5}质量浓度分别为(170±47.5) μg·m⁻³和(48.6±17.9) μg·m⁻³, 且重霾日伴随低能见度、高湿静风等多种不利气象条件; 重霾日二次无机离子(NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻)组分占PM_{2.5}质量浓度的49.8%±13.1%, 而清洁日为19.4%±5.95%, 并且重霾日硫酸化速率(sulfur oxidation ratio, SOR)和氮氧化速率(nitrogen oxidation ratio, NOR)分别为0.282±0.157和0.269±0.124, 远高于清洁日(SOR和NOR分别为0.189±0.057和0.077±0.046), 重霾日二次有机组分浓度[(6.22±3.87) μg·m⁻³]是清洁日[(1.44±1.63) μg·m⁻³]的5倍, 表明二次污染及不利气象条件是造成重霾期间相关组分浓度升高的重要原因。最后, 通过二氯荧光黄双乙酸盐(2',7'-DCFH)化学荧光分析法测定了其中活性氧物质(reactive oxygen species, ROS)的浓度, 探讨其对于二次无机组分形成的影响, 结果表明观测期ROS平均浓度(以H₂O₂计)分别为(4.99±1.54) nmol·m⁻³(重霾期), (0.492±0.356) nmol·m⁻³(清洁期), 二次反应及积累效应可能是西安重霾条件下ROS浓度升高的主要原因。NO₃⁻、SO₄²⁻与ROS均呈现正相关(P<0.05), 表明ROS可能通过二次氧化过程参与到二次无机组分形成过程中。

关键词: 西安; 重霾污染; PM_{2.5}; 活性氧物质; 氧化能力; 健康效应

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2679-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611045

Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM_{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days

WANG Kun^{1,2}, HAN Yong-ming^{1,3*}, Ho Steven Sai Hang¹, ZHANG Ting¹, LIU Sui-xin¹, CAO Jun-ji^{1,3}

(1. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were collected in Xi'an, China during haze(2015-11-30-2015-12-9) and clean days(2016-01-13-2016-01-22). PM_{2.5} mass, organic carbon(OC), elemental carbon(EC), and water-soluble ions(i.e., NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻) were measured to investigate the characteristics of the two typical pollution processes. The result showed that PM_{2.5} masses were(170±47.5) μg·m⁻³ and(48.6±17.9) μg·m⁻³ for the haze and clean days, respectively, with the haze accompanied by low visibility, high humidity, calm wind, and other adverse weather conditions. The secondary inorganic aerosol(SIA) including NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ accounted for 49.8%±13.1% and 19.4%±5.95% of the PM_{2.5} mass for the haze and clean days, respectively. sulfur and nitrogen oxidation ratios(SOR and NOR) on haze days were 0.282±0.157 and 0.269±0.124, respectively, which were much higher than those measured on the clean days(0.189±0.057 and 0.077±0.046). The average concentration of secondary organic carbon(SOC) for the haze days(6.22±3.87) μg·m⁻³ was 5 times of that measured in the clean days(1.44±1.63) μg·m⁻³. Secondary pollution and adverse weather conditions were the main reasons for the heavy haze. Finally, the level of particulate-Reactive Oxygen Species(ROS) was measured by the 2',7'-dichlorofluorescein diacetate(2',7'-DCFH) fluorescence method, and the average ROS concentration(as H₂O₂) was(4.99±1.54) nmol·m⁻³ during haze days and(0.492±0.356) nmol·m⁻³ during clean days. Accumulation effect and secondary oxidation process may be the main reasons for the increase of ROS concentration under the heavy haze conditions in Xi'an. Positive correlations(P<0.05) between the concentrations of ROS and the ions of NO₃⁻ and SO₄²⁻ indicated that ROS may participate in secondary oxidation process of SIA.

Key words: Xi'an; haze; PM_{2.5}; reactive oxygen species(ROS); oxidation capacity; health effects

收稿日期: 2016-11-07; 修订日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年科学基金项目(41625015); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(41661144020); 国家自然科学基金项目(41473119)

作者简介: 王堃(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: wangkun@ieecas.cn

* 通信作者, E-mail: yongming@ieecas.cn

重霾天气是指在某一区域、某一时段内由非突发排放导致大气中污染物浓度急剧增加,造成能见度严重降低,空气质量显著恶化的污染事件^[1]. 尽管我国针对 PM_{2.5} 连续出台了一系列细致、严格的要求,但是大多数北方城市重霾事件发生频率却逐年升高^[2]. 尽管已有大量研究表明重霾事件是地理条件、气象、排放、输送、消散和沉降等因素交互作用的综合过程,但其成因仍不清晰,而其对人体健康的损害也缺乏有效量化手段. 而活性氧物质 (reactive oxygen species, ROS) 的引入为解决这些问题提供了途径^[3,4]. ROS 是指包括单线态氧 (¹O₂)、羟基自由基 (HO·)、超氧阴离子 (O₂⁻) 和过氧化氢 (H₂O₂) 在内的一类具有氧化能力的物质. 氧原子在构成分子过程中,价电子形成两个自旋方向相同的 π 的反键轨道,经过外界能量扰动,歧化反应,酶化反应, Fenton 反应,形成上述一系列活性氧物质. ROS 有生物体和大气两个来源:生物体方面,以动物细胞为例,线粒体当中的氧分子在接收了还原性辅助酶 (NADPH) 所提供的电子之后,形成超氧自由基 ($\cdot$ O₂),并通过酶化反应,产生一系列 ROS,为机体抵抗外界物质入侵提供帮助^[4]. 大气方面,在紫外线的作用下, O₃ 分解为 O(¹D),在高湿度情况下形成 $\cdot$ OH,随后在示踪气体的作用下,形成 H₂O₂ 为主的一系列活性氧物质,这些 ROS 参与到大气一系列反应当中^[5],对 SOA 的形成^[6]、颗粒物氧化能力^[7]有着重要影响. 但是,过量的 ROS 会造成免疫系统损伤、DNA 变异、癌变等一系列健康问题^[8]. 2001 年, Hung 等^[9] 通过对比昼夜大气中颗粒态 ROS 的含量,表明颗粒态 ROS 的主要来源可能为 O₃ 光化学反应. 2004 及 2007 年 Venkatachari 等^[10, 11] 通过对比冬夏两季分粒级 ROS,表明受光化学反应影响,ROS 含量夏季高于冬季,且随着粒径减小,ROS 含量升高. 2006 年, See 等^[12] 通过对比 4 种不同源中 ROS 含量,表明 10 种过渡金属以及水溶性离子对于 ROS 形成有促进作用. 相比而言,国内观测 ROS 的成果较少,具有代表性的是 2016 年 Huang 等^[13] 对于北京怀柔地区气固两相 ROS 的在线研究工作,并对 DCFH 技术进行了详细的对比研究,结果表明受采暖季影响,我国北方地区冬季 ROS 含量要高于春季,而 DCFH-DA 技术在离线和在线分析 ROS 中应用前景广泛^[14]. 本研究拟通过采集西安 2015 年冬季重污染和清洁期的 PM_{2.5},分析两种污染条件下的 PM_{2.5} 组成特征,探讨霾成因,并通过定量 ROS,了解其浓度水平及其与二次无机

组分的关系.

1 材料与方法

1.1 采样点与采样时间

采样地点为西安市东郊中国科学院地球环境研究所加速器实验室楼顶,采样点周边没有明显排放源,不受局地建筑物、人类活动影响,冬季处于西安城区下风向,能够代表西安地区大气污染变化情况. 采样时间为 2015-11-30 ~ 2015-12-09 和 2016-01-13 ~ 2016-01-22,上午 10:00 换样,全天采样. 采样设备为配有 2.5 μ m 切割头的 Anderson 便携式大流量采样器,流速 1.13 m³·min⁻¹. 所有样品均采用石英纤维滤膜 (Whatman QM/A, England) 收集.

1.2 离线分析

所有实验在中国科学院地球气溶胶物理与化学重点实验室完成. 使用德国 Sartorius Microbalance ME5-F 型微电子分析天平 (灵敏度为 $\pm 1 \mu$ g) 进行 PM_{2.5} 质量浓度分析,分析前将滤膜于温度 20 ~ 24℃,相对湿度在 35% ~ 37% 的恒温恒湿箱内恒温 24 h,采样前后称重均大于或等于两次,且以两次称重之间误差小于 10 μ g 计算平均值. 使用碳分析仪 (Thermal/Optical Carbon Analyzer, DRI model 2001 型,美国),采用 IMPROVE_A 协议测定样品中的有机碳 (organic carbon, OC) 与元素碳 (elemental carbon, EC). 切取 47 mm 石英滤膜的 1/4,经超声振荡、过滤后,使用美国 Dionex-600 型离子色谱分析水溶性阴阳离子 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻,对应仪器最低检测限分别为 (0.26、15、15 μ g·L⁻¹).

1.3 ROS 分析

通过荧光检测法来量化 ROS,荧光检测法的检测原理如图 1 所示, 2',7'-二氯荧光黄双乙酸盐 (2',7'-dichlorofluorescein diacetate, DCFH-DA) 本身并不具备荧光特性,经过氢氧化钠碱解之后,形成 DCFH,由于 DCFH 含有两个羟基,因此并不稳定,在过氧化氢酶的作用下,通过与 ROS 的反应,形成有荧光的 DCF. 由于 DCFH 能够与 H₂O₂ 反应生成 DCF,并存在线性关系,因此通过 H₂O₂ 标曲,绘制荧光强度与 ROS 含量标准曲线,并通过该曲线定量 ROS.

1.3.1 制备反应液

通过 2',7'-二氯荧光黄双乙酸盐制备 DCFH,以作为 ROS 探针,首先将 0.5 L, 1 mmol·L⁻¹ 的 DCFH-DA (乙醇溶液) 与 2 mL, 0.01 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液混合,放置 30 min 后,用 10 mL 的磷酸

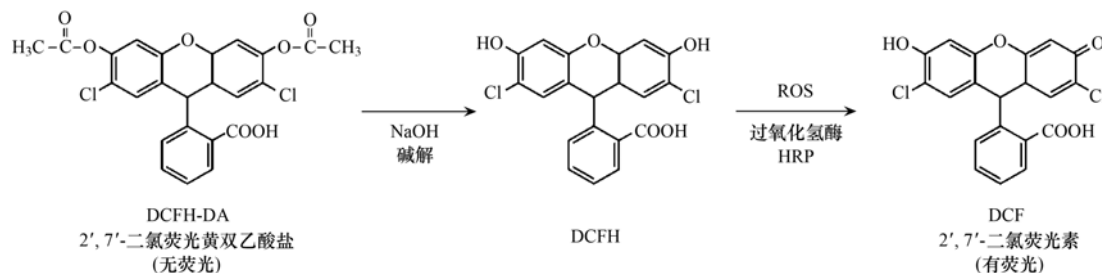


图1 ROS 荧光检测法原理

Fig. 1 Principle of ROS fluorescence detection

氢钠与磷酸二氢钠混合溶液 ($\text{pH} = 7.2$) 中和, 在分析之前, 按照 1:2.2 unit 的比例, 向 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DCFH 磷酸盐混合溶液加入辣根过氧化物酶 (horseradish peroxidase, HRP), 制成 DCFH-HRP 反应液。

1.3.2 萃取颗粒物中的 ROS

取 1/4 的 47 mm 滤膜, 向其中加入 10 mL DCFH-HRP 反应液, 超声 15 min, 提取 ROS, 然后在 37°C 水浴 15 min, 水浴之后, 将样品放入日立 F-7000 荧光分光光度计测量荧光强度。激发波长为 526 nm, 发射波长为 485 nm。

1.3.3 校准分析

为了量化 ROS, 通过一系列标准过氧化氢 (1×10^{-7} 、 2×10^{-7} 、 5×10^{-7} 、 10×10^{-7} 、 $20 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 测定其荧光强度与过氧化氢之间的线性关系, 本次拟合结果如图 2 所示。

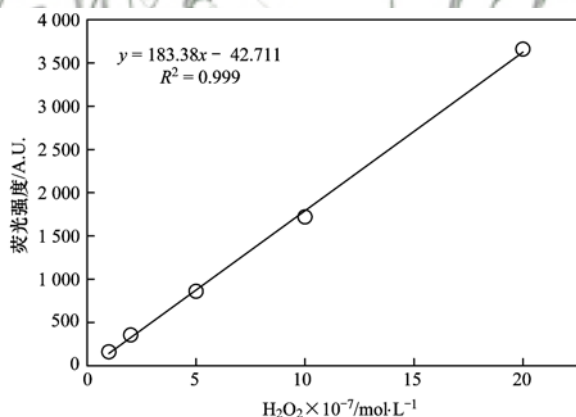


图2 荧光强度与过氧化氢梯度浓度线性拟合曲线及拟合方程

Fig. 2 Fluorescence intensity of DCF obtained by reaction of DCFH with H_2O_2 solutions of indicated concentrations

1.4 气象数据

本研究同步收集整理重污染日 (2015-11-30 ~ 2015-12-09) 和清洁日 (2016-01-13 ~ 2016-01-22) 日均温度、相对湿度、能见度以及风速风向数据, 数据来源: NOAA 大气监测网 (<http://www.cmdl.noaa.gov>)。

1.5 质量控制与质量保证

采样期间定期对采样器进行校准和气密性检验。采样前, 滤膜在 800°C 下烘焙 3 h。采样后储存在 4°C 的冰箱内以避免有机物挥发。采样开始前采集 3 个现场空白, 空白样品与实际样品同时进行处理分析, 所有样品最终各项数据均减去空白样品的平均值。碳组分方面, 所用的 DRI 热光分析仪每次做样前, 经过甲烷气检, 每 10 个样品做一次复检, 其标准偏差 OC, EC < 8%, TC < 5%。离子方面, 实验过程用去离子水萃取颗粒物中的水溶性离子, 并通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤头, 过滤掉不溶于水的杂质部分, 所有过滤头均放置在 4°C 的干净试管中备用。在 ROS 标曲绘制过程中, 选取 10 mL 的去离子水测量荧光背景值, 消除 HRP 与 DCFH 可能带来的荧光背景误差, 每个样品都进行 3 次测量, 消除人为实验误差。除此之外, 样品处理过程中使用的相关工具均经过无尘纸、去离子水或相关溶液润洗擦净, 以除去可能的污染物, 并防止样品相互污染。

2 结果与讨论

2.1 重霾日和清洁日 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及相关气象条件特征分析

图 3 是采样期间风速风向、相对湿度、温度、能见度以及 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度时间变化序列。观测期, 重霾日和清洁日 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分别为 $(170 \pm 47.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(48.6 \pm 17.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中重霾日是清洁日的 3 倍以上, 远高于我国《环境空气质量标准 GB 3095-2012》年均二级标准 ($35.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。相应地, 重霾期间能见度 $[(2.13 \pm 1.56) \text{ km}]$ 由于受到气溶胶的吸光性光散射和光散射吸光性组分 (如黑炭、硫酸盐、硝酸盐) 的消光作用^[15], 而低于清洁日 $[(6.68 \pm 2.47) \text{ km}]$ 。除此之外, 其他相关气象条件也有较大差别, 其中重霾日风速 $[(5.30 \pm 2.02) \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}]$ 低于清洁日 $[(7.07 \pm 2.75) \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}]$, 不利于污染物扩散; 重霾日相对湿

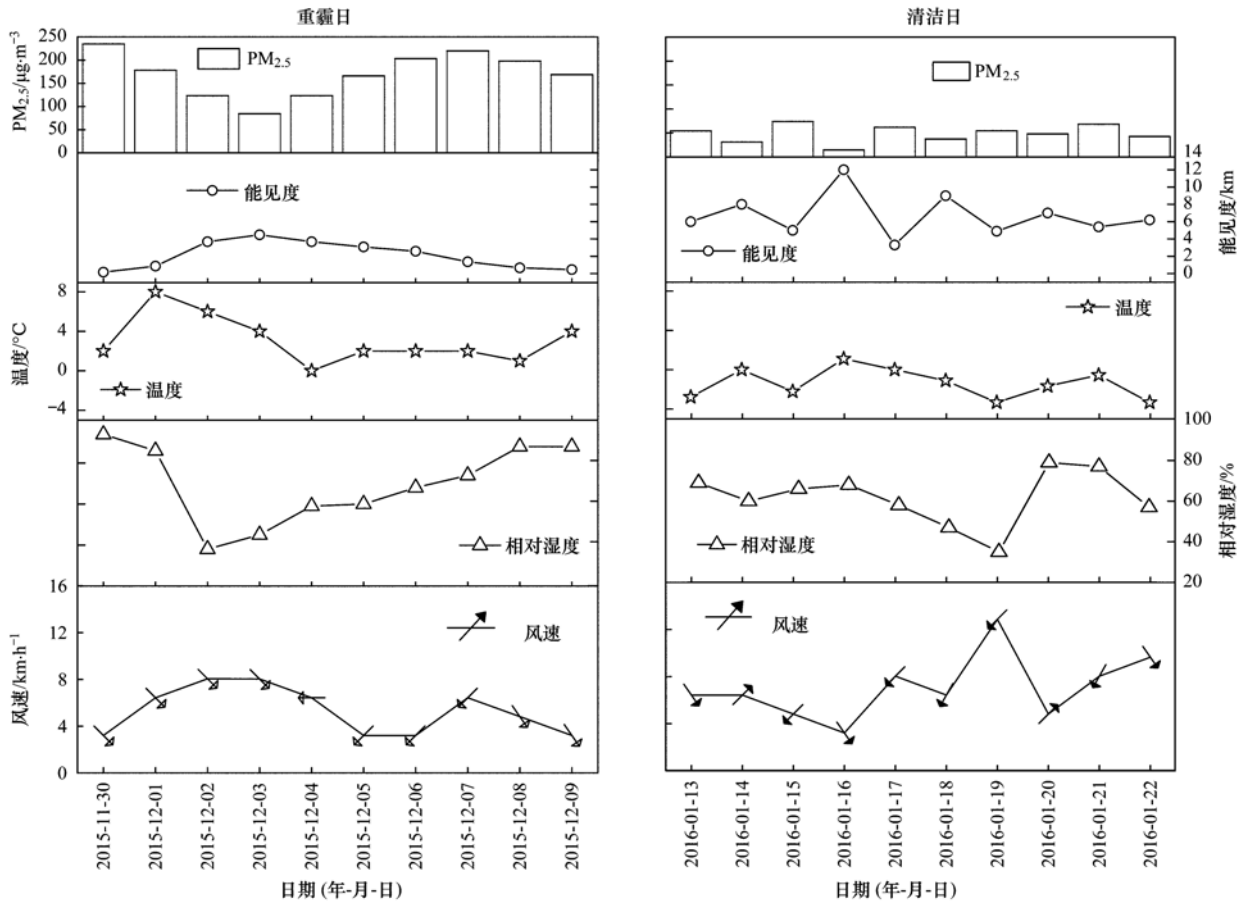
图3 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及相关气象条件时间序列

Fig. 3 Temporal variations of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration, visual range (VR), relative humidity (RH), and temperature during haze and clean days

度 ($70.0\% \pm 19.4\%$) 高于清洁日 ($61.6\% \pm 13.3\%$); 温度 $3.10^\circ\text{C} \pm 2.42^\circ\text{C}$ (重霾日) 高于 $-1.38^\circ\text{C} \pm 1.53^\circ\text{C}$ (清洁日); 这些不利的气象条件对于重霾的形成起着十分重要的作用. 以风力条件为例, 2015-11-30 为本次重霾 $\text{PM}_{2.5}$ 的最高浓度水平, 达到 $234.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 此时风速为本观测期的最低值 $3.21 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, 随着西北风加剧, 2015-12-01 ~ 2015-12-03 期间, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度逐渐降低至最低值 $84.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 当风速再次减弱, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度再次升高, 相关性分析显示风速与 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现反相关 ($r = -0.64$, $P < 0.05$), 值得注意的是在此期间风向主要以西北风为主, 表明西北风力对于西安重霾消散有一定影响; 而在清洁期, 风力对于 $\text{PM}_{2.5}$ 影响并不明显, 如 2016-01-13 ~ 2016-01-16 期间, 风速虽然逐渐降低, 但 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与风速最低值同时出现, 而 2016-01-17 ~ 2016-01-19 期间, 风速明显加快, $\text{PM}_{2.5}$ 却有小幅上升, 其相关性分析结果为 ($r = 0.31$, $P < 0.05$), 而此期间 $\text{PM}_{2.5}$ 升高均为东北风主导, 东北风的远距离输入的影响可能是其主要原因^[16]. 除此之外, $\text{PM}_{2.5}$ 高浓度时期相对湿度均处于高值, 这可能为气溶胶

的二次反应提供了良好的条件(相对湿度增大促进了气溶胶粒子的冷凝增长). 但是即便在相同的湿度条件下(如 2015-12-08 ~ 2015-12-09 和 2016-01-20 ~ 2016-01-21), 重霾日 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度依然高出清洁日数倍, 而造成这一情况的原因可能是重霾日相应的温度要高于清洁日, 更有利于二次气溶胶前体物排放和示踪物的氧化过程^[17].

2.2 清洁日与重霾日主要水溶性离子变化特征

有机物(OM)、元素碳(EC)、二次无机离子(SIA ; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+)、其他水溶性离子、地质尘、微量元素及未鉴别组分构成了重霾日和清洁日 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分(如图4), 其中有机物 OM 采用 Turpin B 等在 2001 年推荐的 $\text{OM} = 1.6 \cdot \text{OC}$ 方法^[18] 进行估算.

观测期内, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在重霾日所占比例 (17.9%、17.5%) 是清洁日 (8.37%、7.76%) 的 2 倍, 同样地, NH_4^+ 也由 3.28% (清洁日) 上升至 10.4% (重霾日), 表明重霾期间较清洁日有更多的二次无机离子组分生成. SIA 浓度分别为 (51.2 ± 33.8) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (重霾期) 和 (26.1 ± 17.1) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (清洁

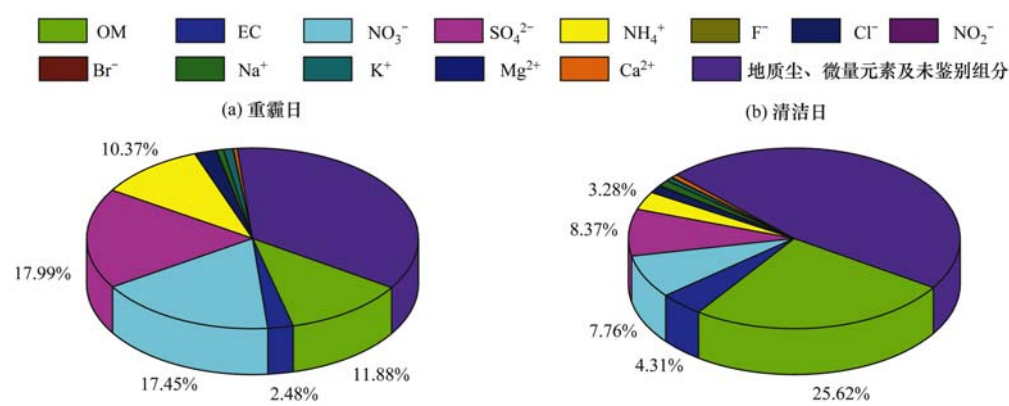


图 4 重霾日和清洁日 PM_{2.5} 组分对比

Fig. 4 Comparison of PM_{2.5} components between heavy haze and clean day

期),且重霾期占 PM_{2.5} 比例的一半左右 (49.8% ± 13.1%),远高于清洁日 (19.4% ± 5.95%),表明二次无机离子组分生成对本次重霾有重要贡献.

进一步通过 S 的氧化速率 (sulfur oxidation ratio, SOR) 和 N 的氧化速率 (nitrogen oxidation ratio, NOR) 分别反映 SO₂ 和 NO₂ 被氧化形成 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的程度,以此来表征二次气溶胶的形成、转化过程^[19].

$$SOR = \frac{[n-SO_4^{2-}]}{[n-SO_4^{2-}] + [SO_2]}$$
$$NOR = \frac{[n-NO_3^-]}{[n-NO_3^-] + [NO_2]}$$

式中 n-SO₄²⁻ 和 n-NO₃⁻ 分别代表非海盐硫酸盐和非海盐硝酸盐. SOR 和 NOR 的值越高,就表示更多 SO₂ 和 NO₂ 转化为二次气溶胶颗粒. 如图 5 所示重霾日 SOR (0.282 ± 0.157) 和 NOR (0.269 ± 0.124) 分别是清洁日 SOR (0.189 ± 0.057) 和 NOR (0.077 ± 0.046) 的 1.48 倍和 3.47 倍. 表明二次液相反应增加是造成本次重霾期二次无机离子组分升高的主

要原因,也是造成本次重霾的主要原因.

2.3 清洁日与重霾日碳组分变化特征

有机碳和元素碳是重霾日和清洁日的主要组分. 将重霾日与清洁日进行对比研究,结果显示重霾期间,OC、EC、SOC、TC 绝对浓度均高于清洁日 [如图 6(a)],其中 $OC_{\text{重霾日}}/OC_{\text{清洁日}} = 2.98 \pm 1.51$, $EC_{\text{重霾日}}/EC_{\text{清洁日}} = 3.19 \pm 2.09$,表明重霾期间有更多的 OC 和 EC 产生,但是冬季西安地区碳气溶胶的主要来源(燃煤、机动车)数年来并未发生明显结构调整,且本研究期间 EC 在总碳气溶胶 (total carbon, TC) 中的占比分别为:25.9% ± 4.14% (重霾期) 和 25.1% ± 2.79% (清洁期),并没有发生明显改变 [如图 6(b)],表明重霾期间并未出现明显的一次碳排放增加,因此重霾期不利的气象条件是 EC 和部分 OC 增加的主要原因. 进一步,通过 $OC-(OC/EC)_{\min}$ 计算二次有机气溶胶 (secondary organic carbon, SOC) 的产生^[20],结果发现重霾日 SOC [(6.22 ± 3.87) μg·m⁻³] 是清洁日 [(1.44 ± 1.63) μg·m⁻³] 的 5 倍以上 [如图 6(a)]. 而通过比较 SOC 在 OC 中的比例 [如图 6(c)] 发现,重霾日 SOC 占到了 OC 的 29.4% ± 13.6%,是清洁日 (15.1% ± 12.1%) 的 1.94 倍,表明除气象条件积累之外,重霾日 SOC 的生成是 OC 升高的另一重要原因.

2.4 重霾与清洁日 PM_{2.5} 中 ROS 含量对比

2.4.1 ROS 浓度水平

上述分析结果表明,不利气象条件的积累效应和二次污染是形成重霾的主要成因. 而活性氧物质 (reactive oxygen species, ROS) 不仅通过氧化应激 (oxidative burst) 反应造成一系列健康问题,而且可能通过其氧化作用参与到大气化学反应当中,基于此对重霾日和清洁日 ROS 含量进行对比研究 (图 7).

如表 1 所示,采样期间 PM_{2.5} 中的 ROS 均值(以

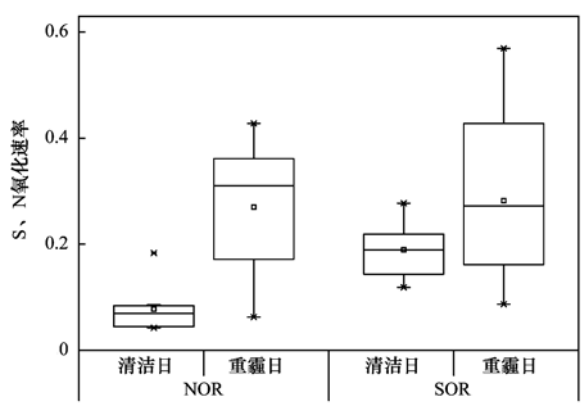


图 5 重霾日和清洁日 S 和 N 氧化速率

Fig. 5 Comparison of Sulfur and Nitrogen Oxidation Ratios during haze and clean days

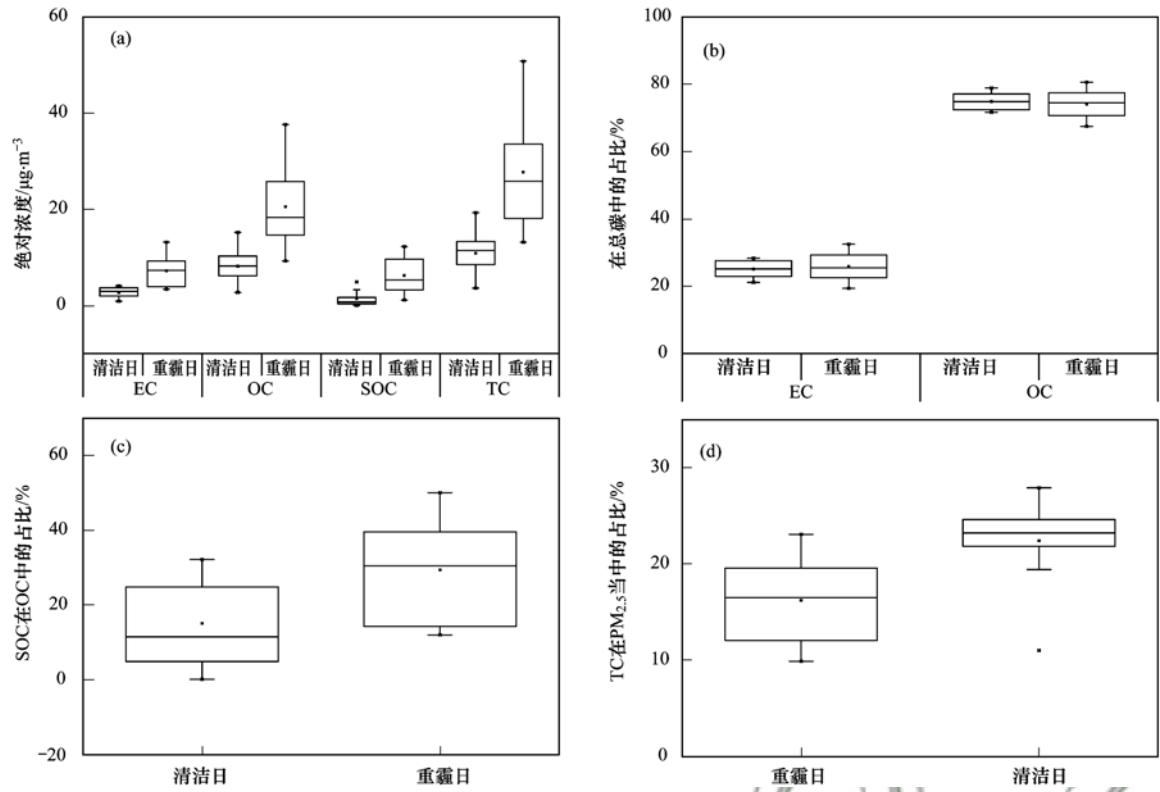


图 6 不同污染条件下碳组分变化特征

Fig. 6 Variation characteristics of carbon fractions under different pollutions

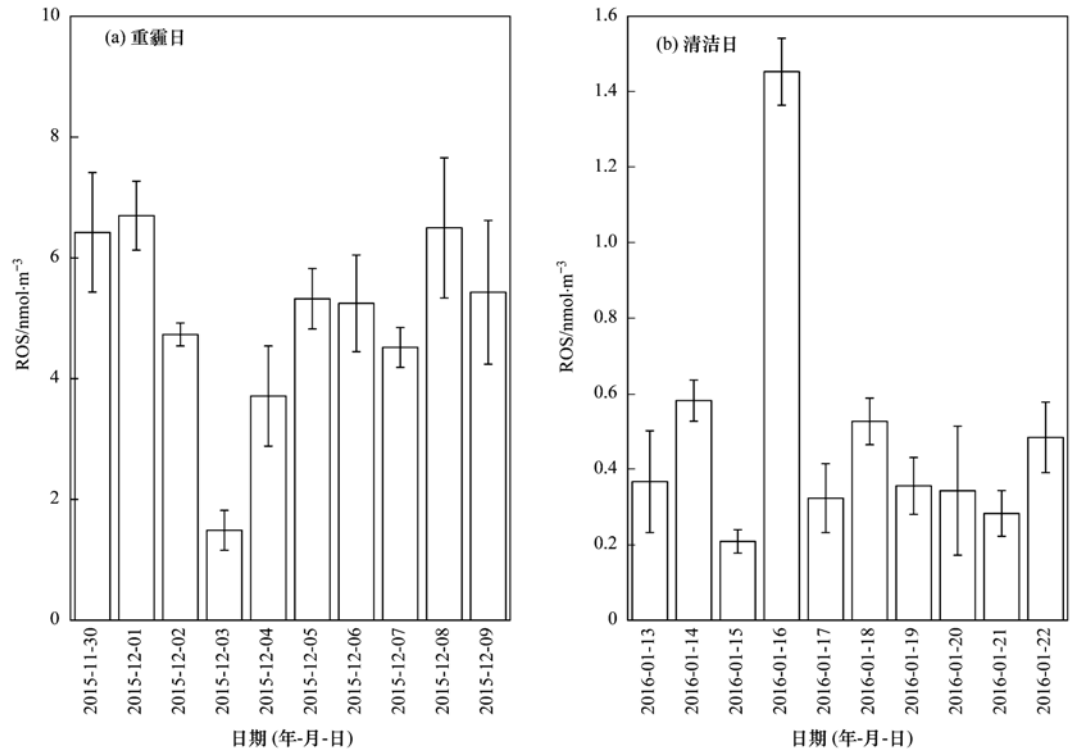


图 7 不同污染条件下 ROS 浓度 (以 H_2O_2 计) 特征

Fig. 7 Variation of ROS under two different pollution conditions

H_2O_2 计) 分别为 $(4.99 \pm 1.54) \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (重霾日), $(0.492 \pm 0.356) \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (清洁日). 以单位

质量 $\text{PM}_{2.5}$ 为基准, 将 ROS 换算成等当量的 H_2O_2 , 换算结果分别为 $(1.04 \pm 0.210) \text{ ng}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ (重霾期)

和 $(0.598 \pm 0.985) \text{ ng} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ (清洁期). 换算前后均表明重霾日 ROS 浓度高于清洁日,表明重霾日颗粒物对人体健康威胁高于清洁日. 将国内外通过相同方法测定 ROS 的研究进行对比,如表 1 所示,从采样类型来看,源样品和环境样品 ROS 含量差别明显,其中新加坡的源样品(以 H_2O_2 计)为 $(15.10 \pm 0.10) \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,要高于所有环境样品 ROS 浓度,表明燃烧过程会产生大量 ROS,其排放强度可能大于大气化学反应产生 ROS 的能力;就环境样品而

言,离线分析样品均低于在线收集样品,表明离线收集会造成部分 ROS 的损失;考虑到上述两点,西安、新加坡、加州进行对比,但是,需要考虑到的是新加坡纬度较低,其冬季光化学反应条件(ROS 的重要来源)较上述两城市更强,因此不纳入本次比较当中,结果发现(以 H_2O_2 计),西安重霾日 $[(4.99 \pm 1.54) \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}]$ 要远高于加州 $[(0.87 \pm 0.18) \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}]$,表明西安重霾日颗粒物氧化能力更强,对人体健康威胁更大.

表 1 国内外 ROS 浓度对比总结

Table 1 Summary of ROS studies around world

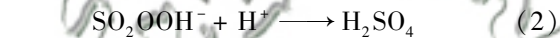
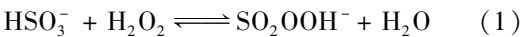
研究区域	采样类型	采样时间 (年-月)	浓度(以 H_2O_2 计) / $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$	文献
纽约,美国	离线分粒级(环境样品)	2004-01 ~ 2004-02	0.87 ± 0.18	[10]
纽约,美国	在线 PM _{2.5} (环境样品)	2009-08	8.30 ± 2.19	[21]
加州,美国	离线分粒级(环境样品)	2003-07	5.90 ± 1.70	[11]
亚特兰大,美国	离线 PM _{2.5} (环境样品)	2012-05 ~ 2012-07	0.25 ± 0.01	[22]
新加坡	PM _{2.5} (源样品)		15.10 ± 0.10	[12]
新加坡	PM _{2.5} (环境样品)	2005-12	5.71 ± 2.30	[12]
北京冬季,中国	在线 PM _{2.5} (环境样品)	2014-12	13.3 ± 5.09	[13]
北京春季,中国	在线 PM _{2.5} (环境样品)	2015-04	5.82 ± 2.56	[13]
西安冬季重霾日,中国	离线 PM _{2.5} (环境样品)	2015-12	4.99 ± 1.54	本研究
西安冬季清洁日,中国	离线 PM _{2.5} (环境样品)	2016-01	0.492 ± 0.356	本研究

由于 ROS 主要来源是有机物燃烧和光化学反应^[23],基于上述分析表明本次重霾事件中并没有突发性排放事件,重霾期间能见度降低,因此重霾期的光化学反应比清洁日更弱,由此判断重霾日 ROS 一次来源较清洁日并未增加. 但是以 H_2O_2 为代表的 ROS 在大气中的存留时间往往在 1 个星期左右,加之不利的气象条件,由此推测积累作用可能是引起重霾期 ROS 的升高的原因之一.

2.4.2 ROS 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的关系

SO_4^{2-} 主要是由 SO_2 通过气相和液相化学反应形成,虽然已有研究证明,重霾条件下,液相中 SO_2 - SO_4^{2-} 反应中 NO_2 是主要的氧化剂^[24],但是仍不能忽视 ROS 对于 SO_2 的氧化作用. 对所采集到的样本值,计算了 SO_4^{2-} 与 ROS 之间的 Pearson 相关系数(如图 8),结果发现重霾期两参量之间存在显著正相关($r = 0.66, N = 10, P = 0.03$),同样地,重霾期 ROS 与 NO_3^- 之间存在显著正相关($r = 0.62, N = 10, P = 0.04$),而清洁期其检验结果均表现为 $P > 0.05$,表明在重霾期使得 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 ROS 的关系发生了明显改变.

ROS 中主要组分为 H_2O_2 ,以 H_2O_2 为例,其氧化 SO_2 反应过程如下:



其反应速率为:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{1 + K[\text{H}^+]}$$

其中 $k = 7.5 \pm 1.16 \times 10^7 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $K = 13 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} (T = 298\text{K})$ ^[25].

可见,ROS 的浓度直接影响着其氧化能力. 清洁日 SO_2 液相反应条件较差,此时 ROS 衰减效应大于积累作用,ROS 的氧化能力减弱,因此其相关性较差;而重霾期不利的气象条件造成了 ROS 的积累,当 ROS 积累至一定浓度水平时,促进该反应正向进行,使得 ROS 对于 SO_2 氧化作用增强,造成重霾日相关性升高. 此外, NO_3^- 的主要来源为 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应,而 ROS 的主要组分为 H_2O_2 ,并不直接参与到 NO_3^- 的形成过程中,且重霾期间 H_2O_2 通过光分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应减弱(光化学反应减弱),因此理论上并不具备氧化 NO_2 的条件,但是重霾期颗粒物当中的过渡金属元素(Fe、Cu)往往高于清洁日,这可能为 H_2O_2 发生 Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 提供了良好条件,同样导致 $\cdot\text{OH}$ 浓度升高,推动 NO_2 的氧化,由此造成 NO_3^- 与 ROS 相关性升高,需要说明的是,燃烧及光化学反应产生的初始 ROS ($^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 H_2O_2)在与 NO_x 的反应过程会伴随有新的

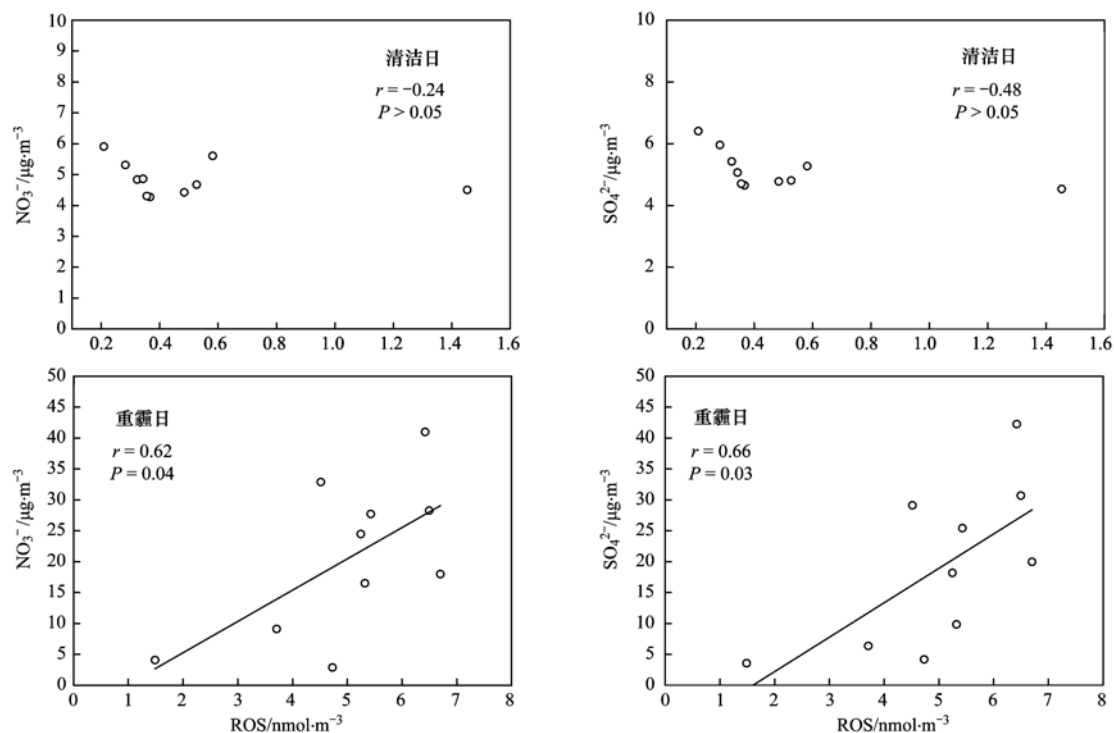


图 8 不同污染条件下 ROS(以 H_2O_2 计)与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相关关系

Fig. 8 Relationship between ROS and NO_3^- , SO_4^{2-} under two different conditions

ROS 类别(如 HO_2 、 $\cdot\text{OH}$)产生,这也成为 ROS 的二次来源,使得原本由积累产生的 ROS 浓度水平发生进一步增长.由此,积累作用和二次反应共同推动了重霾期 ROS 浓度升高.

3 结论

(1)重霾日和清洁日 $\text{PM}_{2.5}$ 分别为 $(170 \pm 47.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(48.6 \pm 17.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于我国《环境空气质量标准 GB 3095-2012》年均二级标准,重霾期间伴随静风、高湿度、温度升高等多种不利气象条件,而西北风输出对于重霾有较强消散作用.

(2)重霾期 OC、EC 以及 SIA 均出现明显增加,其中 SIA 对于本次重霾形成有重要贡献.重霾期不利的气象条件造成积累效应导致 OC、EC 升高,在此基础上,二次反应加剧对于 OC 升高也有重要贡献;而二次液相反应增加是造成本次重霾期二次无机离子组分浓度升高的主要原因,也是造成本次重霾的主要原因.

(3)观测期 ROS 平均浓度(以 H_2O_2 计)分别为 $(4.99 \pm 1.54) \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (重霾期), $(0.492 \pm 0.356) \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (清洁日).积累效应及二次反应可能是西安重霾条件下 ROS 浓度升高的主要原因,重霾日颗粒物对人体健康威胁高于清洁日,而重霾

期间,ROS 与二次无机离子有一定的正相关,ROS 可能通过二次氧化反应参与到二次无机组分的形成过程中.

参考文献:

- [1] 曹军骥. $\text{PM}_{2.5}$ 与环境[J]. 北京: 科学出版社, 2014.
Cao J J. $\text{PM}_{2.5}$ and the environment in China[J]. Beijing: Science Press, 2014.
- [2] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [3] 尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 等. 1-硝基茈和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4345-4351.
Shang Y, Jiang Y T, Zhang L, *et al.* Combined effects of 1-nitropyrene and 1, 2-naphthoquinone on cytotoxicity and DNA damage in A549 cells[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4345-4351.
- [4] 刘梦娇, 黄艺, 文航, 等. 北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 与惰性 SiO_2 的生物毒性比较[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 3943-3951.
Liu M J, Huang Y, Wen H, *et al.* Comparing cell toxicity of schizosaccharomyces pombe exposure to airborne $\text{PM}_{2.5}$ from Beijing and inert particle SiO_2 [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 3943-3951.
- [5] Lakey P S J, Berkemeier T, Tong H J, *et al.* Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 32916.
- [6] Arangio A M, Tong H J, Socorro J, *et al.* Quantification of environmentally persistent free radicals and reactive oxygen

- species in atmospheric aerosol particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(20): 13105-13119.
- [7] Pourkhesalian A M, Stevanovic S, Rahman M M, *et al.* Effect of atmospheric aging on volatility and reactive oxygen species of biodiesel exhaust nano-particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(16): 9099-9108.
- [8] 刘婷, 魏海英, 杨文妍, 等. 太原市冬季灰霾天气大气 PM_{2.5} 对肺泡巨噬细胞的氧化损伤作用[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(3): 890-896.
- Liu T, Wei H Y, Yang W Y, *et al.* Oxidative damage effects of PM_{2.5} in haze on alveolar macrophages [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(3): 890-896.
- [9] Hung H F, Wang C S. Experimental determination of reactive oxygen species in Taipei aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, **32**(10): 1201-1211.
- [10] Venkatachari P, Hopke P K, Brune W H, *et al.* Characterization of wintertime reactive oxygen species concentrations in Flushing, New York[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, **41**(2): 97-111.
- [11] Venkatachari P, Hopke P K, Grover B D, *et al.* Measurement of particle-bound reactive oxygen species in Rubidoux aerosols[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, **50**(1): 49-58.
- [12] See S W, Wang Y H, Balasubramanian R. Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols[J]. *Environmental Research*, 2007, **103**(3): 317-324.
- [13] Huang W, Zhang Y X, Zhang Y, *et al.* Development of an automated sampling-analysis system for simultaneous measurement of reactive oxygen species (ROS) in gas and particle phases: GAC-ROS [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **134**: 18-26.
- [14] Huang W, Zhang Y X, Zhang Y, *et al.* Optimization of the measurement of particle-bound reactive oxygen species with 2',7'-dichlorofluorescein (DCFH) [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, **227**(5): 164.
- [15] 周雅清, 曹军骥, 王启元, 等. 西安市秋季大气颗粒物散射特征及其影响因素[J]. *科技导报*, 2015, **33**(6): 37-41.
- Zhou Y Q, Cao J J, Wang Q Y, *et al.* Characteristics of aerosol scattering coefficient in autumn Xi'an, China [J]. *Science & Technology Review*, 2015, **33**(6): 37-41.
- [16] Zhao S Y, Tie X X, Cao J J, *et al.* Seasonal variation and four-year trend of black carbon in the Mid-west China: the analysis of the ambient measurement and WRF-Chem modeling [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 430-439.
- [17] 周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 等. 南京北郊冬季霾天 PM_{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1926-1934.
- Zhou Y Y, Ma Y, Zheng J, *et al.* Pollution characteristics and light extinction effects of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter Hazy Days at North Suburban Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1926-1934.
- [18] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35**(1): 602-610.
- [19] Zhang T, Cao J J, Tie X X, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **102**(1-2): 110-119.
- [20] 田鹏山, 曹军骥, 韩永明, 等. 关中地区冬季 PM_{2.5} 中碳气溶胶的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 427-433.
- Tian P S, Cao J J, Han Y M, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during winter in Guanzhong Area [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 427-433.
- [21] Wang Y G, Hopke P K, Sun L P, *et al.* Laboratory and field testing of an automated atmospheric particle-bound reactive oxygen species sampling-analysis system [J]. *Journal of Toxicology*, 2011, 2011: 419476.
- [22] King L E, Weber R J. Development and testing of an online method to measure ambient fine particulate reactive oxygen species (ROS) based on the 2',7'-dichlorofluorescein (DCFH) assay [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, **6**(7): 1647-1658.
- [23] Pavlovic J, Holder A L, Yelverton T L B. Effects of aftermarket control technologies on gas and particle phase oxidative potential from diesel engine emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(17): 10544-10552.
- [24] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(48): 13630-13635.
- [25] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (3rd ed.) [M]. New York: Wiley-Interscience, 2016: 203-293.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)