

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

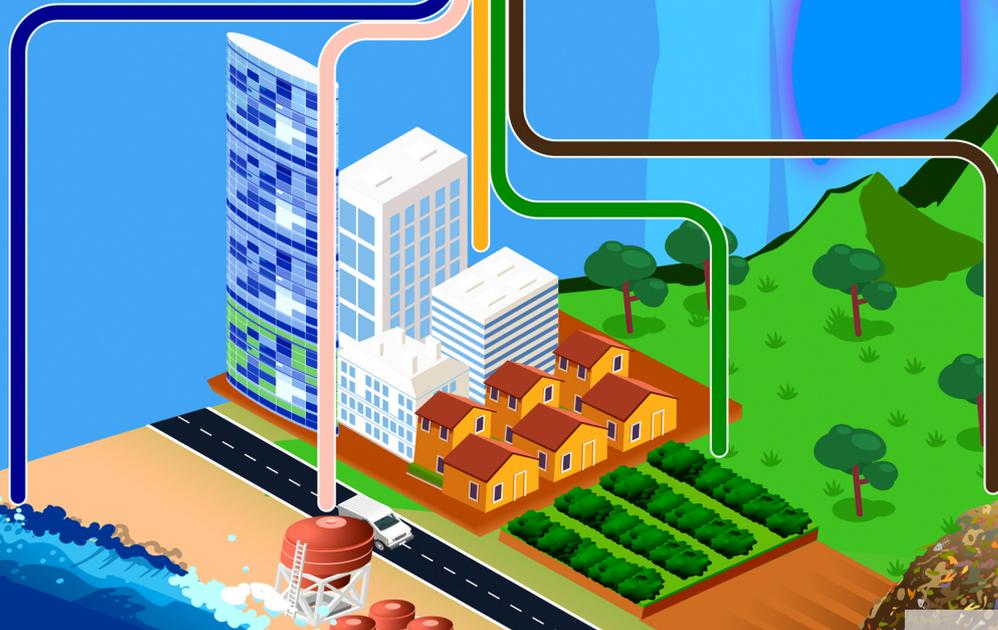
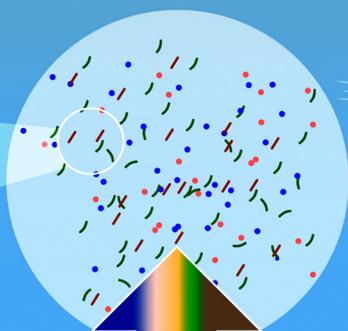
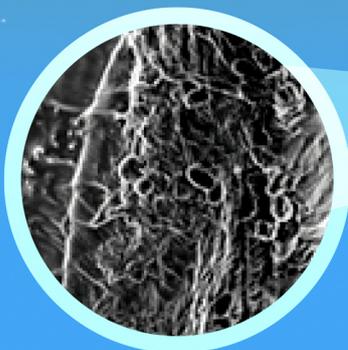
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2022年4月

第43卷 第4期

Vol.43 No.4



目次

2015~2019年河南省PM_{2.5}时空特征与驱动因素分析 葛岂序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)

郑州市大气PM_{2.5}中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据 曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)

宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析 杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)

上海城区PM_{2.5}中有机组分及硝基芳香化合物分布特征 庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)

南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源 陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新锋, 盖鑫磊 (1738)

春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化 江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)

重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势 李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)

珠三角某石化园区VOCs排放特征及影响评价 张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)

基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析 刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)

基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源 韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)

基于SOA和O₃生成潜势的杭州市PM_{2.5}和O₃协同控制 林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)

超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响 王鹏程, 袁勃, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)

西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应 王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性 涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)

基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征 高宗源, 徐祀, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)

西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征 杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)

“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析 廖雅, 侯晓姝, 任晓红 (1853)

中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重 秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)

新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系 雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)

珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素 涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)

河套灌区浅层地下水NO₃⁻-N时空变化及驱动因素 袁宏颖, 杨树青, 张万锋, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)

盐城地区地下水溶质来源及其成因分析 王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)

白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义 王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)

东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素 陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)

松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性 程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)

区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响 高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)

南水北调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素 朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)

千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价 弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)

蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险 靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)

基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价 李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)

小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响 张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)

不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响 王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)

南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析 岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)

老化作用对微塑料吸附镉的影响及其机制 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)

碳化泡沫负载Co₃O₄活化过硫酸盐降解罗丹明B 王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)

低总氮浓度下Fe²⁺促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮 郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)

污水管道增强通风作用下氧气的传质特性 杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)

长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价 张义, 周心劝, 曾晓辉, 冯娇, 刘玉荣 (2062)

中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义 王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)

贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素 张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)

地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征 王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)

矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价 王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)

农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价 朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)

安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析 陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)

方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果 任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)

伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响 张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)

我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性 刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)

地膜覆盖和生物炭添加对菜地N₂O排放的影响 胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)

氮肥运筹对稻田CH₄和N₂O排放的影响 郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)

松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性 王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)

棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响 周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)

pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响 马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)

生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响 张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)

有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)

九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征 黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)

碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望 刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)

《环境科学》征订启事(1929) 《环境科学》征稿简则(1975) 信息(1996, 2029, 2080)

上海城区 PM_{2.5} 中有机组分及硝基芳香化合物分布特征

庄旻¹, 马英歌^{2*}, 程玉璜³, 周敏², 戴海夏², 黄成², 郁建珍³, 朱书慧^{2,3}, 乔利平², 童张法^{1*}

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 2. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 香港科技大学化学系, 香港)

摘要: 硝基芳香化合物(NACs)是细颗粒物中含氮化合物的重要组成部分,研究其在大气中的污染特征和季节变化,有助于表征大气细颗粒物中含氮有机化合物特性,并为城市氮氧化物削减提供科学支撑.采集并分析了上海城区2018年3月~2019年2月大气PM_{2.5}样品,采用超高效液相色谱-轨道阱质谱(UPLC-Orbitrap MS)在PM_{2.5}样品中定性检测到了2 439~3 695个有机物,内标法定量了9种NACs,春季 ρ (NACs)范围为3.12~16.8 ng·m⁻³,平均值为9.31 ng·m⁻³;夏季 ρ (NACs)范围为1.05~9.70 ng·m⁻³,平均值4.16 ng·m⁻³;秋季 ρ (NACs)范围为2.87~36.27 ng·m⁻³,平均值9.84 ng·m⁻³,冬季 ρ (NACs)范围为4.83~56.23 ng·m⁻³,平均值为22.37 ng·m⁻³.9种硝基芳香化合物中,4个季节均以4-硝基苯酚为主,所占质量分数大于25%.夏季5-硝基水杨酸质量分数为36%,冬季的质量分数为19%,季节性变化显著.经相关性分析,上海夏季NACs浓度与大气氧化性相关较好,说明以二次生成为主,冬季的生物质燃烧和机动车排放是大气NACs的主要来源.

关键词: 硝基芳族化合物(NACs); 分子组成; 季节变化; 高效液相色谱; 轨道阱质谱

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-1725-13 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202106215

Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM_{2.5} in Urban Area of Shanghai

ZHUANG Min¹, MA Ying-ge^{2*}, CHENG Yu-huang³, ZHOU Min², DAI Hai-xia², HUANG Cheng², YU Jian-zhen³, ZHU Shu-hui^{2,3}, QIAO Li-ping², TONG Zhang-fa^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 3. Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

Abstract: Nitroaromatic compounds (NACs) are an important class of nitrogen-containing compounds in fine particles. The investigation of characteristics and seasonal variation of NACs in PM_{2.5} increases our knowledge about nitrogen-containing compounds and contributes to the scientific basis in formulating reduction policies of NO_x in urban areas. In this study, we analyzed the chemical composition of PM_{2.5} samples collected from March 2018 to February 2019 in an urban location in Shanghai. A total of 2 439-3 695 organic molecular formulas were detected using UPLC-Orbitrap MS. Nine NACs were quantified using an internal standard method. In spring, ρ (NACs) ranged from 3.12 to 16.76 ng·m⁻³, and the average concentration was 9.31 ng·m⁻³. In summer, it ranged from 1.05 to 9.70 ng·m⁻³, and the average value was 4.16 ng·m⁻³. In autumn, it ranged from 2.87 to 36.27 ng·m⁻³, and its average was 9.84 ng·m⁻³. In winter, it ranged from 4.83 to 56.23 ng·m⁻³, and the average was 22.37 ng·m⁻³. 4-Nitrophenol accounted for more than 25% of the quantified NACs in different seasons. In summer, the concentration of 5-nitrosalicylic acid accounted for 36%, but it decreased to 19% in winter. NACs in summer mainly originated from secondary formation, as evidenced by their clear correlation with the oxidant level, whereas biomass burning became the main source of NACs in winter.

Key words: nitroaromatic compounds(NACs); molecular composition; seasonal variation; high performance liquid chromatography; orbitrap mass spectrometry

虽然当前对大气细颗粒物PM_{2.5}有许多研究,但仍有未知部分有待深入研究,如棕色碳(brown carbon, BrC)中尚存在大量未知成分^[1~6].大多数BrC化合物呈黄色或棕色,有研究表明^[7~11],BrC在大气气溶胶、云、雾和雨水中均有存在,作为一种重要的吸光物质,BrC不仅可以直接吸收太阳光,还可通过改变气溶胶的性质间接影响太阳光的辐射,影响大气中的光化学,从而对气候产生重要影响^[9,12~15].BrC一次来源主要包括煤炭和生物燃料的不完全燃烧排放,二次生成途径主要包括气相反应、液相反应和气溶胶老化^[2,3,16~18].

BrC的化学组成类别主要包括甲醇提取的有机碳、水溶性有机碳和类腐殖质碳质.从分子水平组成而言,硝基芳香化合物和含氮杂环有机物是目前

识别到的BrC的重要组分^[19~21].Lin等^[22]的研究采用大气压光电离源(APPI)和电喷雾离子源(ESI)与液相高分辨质谱相结合的方法,对生物质燃烧排放BrC的分子组成和吸光进行了全面分析.在APPI模式下,发现了非极性的BrC(如多环芳烃等),在ESI模式下,发现了硝基芳香化合物、苯酚和芳香酸等.同时,水溶性极性组分对BrC吸光的贡献率<30%.Desyaterik等^[23]的研究使用电喷雾-飞行时间质谱串联带有紫外可见光检测的液相色谱发现了雾水中

收稿日期: 2021-06-26; 修订日期: 2021-09-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200104, 2016YFC0207506); 生态环境部细颗粒物与臭氧污染协同防控“一市一策”驻点跟踪研究项目(DQGG2021-25)

作者简介: 庄旻(1996~),男,硕士,主要研究方向为大气硝基芳香化合物分布, E-mail: 294417034@qq.com

* 通信作者, E-mail: mayg@saes.sh.cn; dean@gxu.edu.cn

16 种 BrC 的成分,它们大部分都是硝基芳香化合物(nitroaromatic compounds, NACs),在已检测的 BrC 成分中发现,硝基芳香化合物对 BrC 光吸收有重要贡献.大气中的硝基芳香化合物主要包括:硝基苯酚及其衍生物(nitrophenols, NPs)、硝基儿茶酚及其衍生物(nitrocatechols, NCs)、硝基水杨酸及其衍生物(nitrosalicylic acids, NSAs)和硝基愈创木酚(甲氧基硝基苯酚, nitroguaiacol, NGs)^[24]等.

不同的研究团队对大气环境中硝基芳香化合物进行了分析测定, Li 等^[25]的研究采用高效液相色谱和超高分辨率质谱(orbitrap MS)联用技术鉴定和定量了 12 种硝基芳香化合物,并通过紫外/可见分光光度法分析了单个硝基芳香化合物的吸光特性,研究了硝基芳香化合物的浓度水平、组成和主要来源以及对 BrC 吸收的贡献. Li 等^[26]的研究使用高效液相色谱-紫外可见光检测和电喷雾质谱联用技术,对北京地区秋冬季节大气中 PM_{2.5} 样品进行了分析,研究了样品中的硝基芳香化合物和大气 BrC 的光吸收特性. Wang 等^[27]的研究使用高效液相色谱-质谱对北京昼夜大气样品中的 8 种硝基芳香化合物进行定量分析,得出了高 NO_x 和人为 VOC 主导城市大气中硝基芳香化合物的环境浓度变化特征.

硝基芳香化合物广泛存在于城市、郊区和农村各种大气环境中,根据已有研究,其在 PM_{2.5} 中浓度范围约为 0.63 ~ 160 ng·m⁻³^[24-26, 28-30],硝基芳香化合物中被研究较多的是硝基苯酚和硝基邻苯二酚类,二者的主要来源主要是高 NO₂ 条件下挥发性有机化合物前体物的二次氧化和生物质燃烧排放^[31, 32]. 生物质燃烧过程既包括燃烧热解的一次排放,也包括在烟羽传输过程中由一次排放的苯酚和甲酚等前体物在高 NO_x 条件下的二次氧化生成. 其它的燃烧过程包括煤燃烧和机动车排放等^[33-36]. 在中国北京等城市大气中发现了高浓度的 NACs,在冬天二次生成和一次生物质燃烧都是其重要来源^[25]. 在日本名古屋大气中,硝基儿茶酚主要受秋季生物质燃烧排放和夏季人为挥发性有机化合物的二次形成的影响^[24]. Chow 等^[28]的研究发现 NACs 与左旋葡聚糖之间具有较好相关性,证明了主要来源是生物质燃烧. Wang 等^[30]研究了济南城市地区冬季 NACs 的浓度升高,燃煤起着重要的作用,表明了人为来源的影响明显.

对于上海城区大气细颗粒物中 NACs 的季节变化、组成特征和大气氧化性的关系尚无研究报道. 由于 ESI 电离源有利于使易电离且带酸性的硝基芳香化合物通过质子化变成 [M-H]⁻ 模式,因此本研究采用超高效液相色谱和轨道阱质谱联用, ESI 负

离子模式,对上海城区大气 PM_{2.5} 中有机物组成进行了分子表征,并定量了大气中相对丰度较高的 9 种硝基芳香化合物.

1 材料与方法

1.1 采样点

采样点位于上海市中心城区徐汇区(北纬 31°17', 东经 121°43'), 采样器设置在 8 楼楼顶,四周无明显建筑物遮挡,周围主要分布住宅和商业区,距离交通主干道约 100 m. 使用大流量采样器(XT-1025 型,上海新拓分析仪器科技有限公司,流量为 1 000 L·min⁻¹)采集大气 PM_{2.5} 样品,采样时间为春季(2018 年 3 ~ 5 月)、夏季(2018 年 6 ~ 8 月)、秋季(2018 年 9 ~ 11 月)和冬季(2018 年 12 月 ~ 2019 年 2 月),每 3 d 采集一个样品,每个样品的采样时间从零点开始,总采样时长 24 h,共采集 67 个样品和 12 个空白样品.

1.2 前处理方法

本实验使用高纯标准样品有以下 9 种:3-羟基-4-硝基苯甲酸(3-hydroxy-4-nitrobenzoic acid, 3H4NB), 纯度 98%; 5-硝基水杨酸(5-nitrosalicylic Acid, 5NSA), 纯度 98%; 2,6-二甲基-4-硝基苯酚(2,6-dimethyl-4-nitrophenol, 2,6DM4NP), Sigma-Aldrich, 纯度 98%; 2-甲基-4-硝基苯酚(2-methyl-4-nitrophenol, 2M4NP), Sigma-aldri, 纯度 97%; 3-甲基-4-硝基苯酚(3-methyl-4-nitrophenol, 3M4NP), Dr. Ehrenstorfer, 纯度 99.7%; 4-硝基愈创木酚(4-nitroguaiacol, 4NG), 纯度 98%; 4-甲基-5-硝基邻苯二酚(4-methyl-5-nitrocatechol, 4M5NC), 纯度 95%; 4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 4NP), AccuStandard, 纯度 99%; 4-硝基邻苯二酚(4-nitrocatechol, 4NC), Sigma-Aldrich, 纯度 98%; 内标为 4-硝基苯酚-2,3,5,6-D4. 所用有机试剂均为 HPLC 级. 将 9 种硝基芳香化合物分成三大类,第一类:硝基水杨酸类(NSAs),包括 5 硝基水杨酸(5NSA)和 3-羟基-4-硝基苯甲酸(3H4NB); 第二类:硝基苯酚类(NPs),包括 2,6-二甲基-4-硝基苯酚(2,6DM4NP)、2-甲基-4-硝基苯酚(2M4NP)、3-甲基-4-硝基苯酚(3M4NP)和 4-硝基苯酚(4NP); 第三类:硝基儿茶酚类(NCs),包括 4-甲基-5-硝基邻苯二酚(4M5NC)和 4-硝基儿茶酚(4NC).

准确截取 10 cm² 的石英纤维滤膜样品,加入内标(4-硝基苯酚-2,3,5,6-D4),用甲醇(Sigma-Aldrich, HPLC grade)冰水浴超声(BRANSON, ultrasonic bath-quick)提取 3 次,每次 30 min. 为了提高这些化合物的萃取效率,在溶剂萃取过程中加入金属整合剂乙二胺四乙酸(EDTA, Adamas, 99%).

将提取液合并后使用带有疏水聚四氟乙烯过滤头 (Titan, 0.12 μm, 13 mm) 的注射器过滤, 以除去不溶的悬浮颗粒. 然后在温和的氮气流下吹至几乎干燥. 然后用 100 μL 水 (Fischer Science, HPLC) 和甲醇的 1:1 (体积比) 混合溶剂重溶后, 在高速离心机 (ZONKIA, HC-2062) 上 11 000 r·min⁻¹ 离心 20 min, 取上清液待仪器分析.

使用 UHPLC (Dionex UltiMate 3000, Thermo Scientific, 美国) 连接 Q-Exactive Orbitrap MS (Thermo Scientific, 美国) 对提取液进行分析. 色谱柱使用 Waters Acquity HSS T3 色谱柱 (1.8 μm, 2.1 × 100 mm) 和配套保护柱 (1.8 μm, 2.1 × 5 mm). 柱温 45℃, 进样量 5 μL. 流动相洗脱液由 0.1% 乙酸水溶液 (A) 和 0.1% 乙酸的甲醇 (B) 组成, 梯度洗脱由 A/B 混合物以 0.3 mL·min⁻¹ 的总流速进行, 1% B

持续 3 min, 随后 9 min 内升至 45% B 保持 2 min, 再 1 min 内升至 54% B 保持 1 min, 然后在 7 min 内到 90% B, 2 min 内下降到 1% B 保持 14 min.

ESI 离子源在负电离模式下参数如下: 喷雾电压 3.0 kV, 毛细管温度 320℃, 鞘气流量 35 单位, 辅助气体流量 10 单位. *m/z* 的扫描范围是 90 ~ 600 u, 质量分辨率为 140 000. 每天使用商业标准负离子校准溶液 (Thermo Scientific, 美国) 对 Q-Exactive 质谱仪进行外部质量校准, 使质量轴偏差控制在 ±2 × 10⁻⁶.

1.3 质量控制和质量保证

检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别定义为 1 ng·mL⁻¹ 标准溶液信号的 3 倍和 10 倍标准偏差. 将 10 ng·mL⁻¹ 标准溶液的 7 次重复进样中获得的相对标准偏差 (RSD%) 在 5% 以内, 线性相关性大于 0.986, 见表 1.

表 1 9 种 NACs 相对标准偏差、检测限、定量限和标准曲线相关系数

Table 1 Relative standard deviation, LOD, LOQ, and correlation coefficient of standard curve of nine NACs

分类	化合物	分子式	[M-H] ⁻	RSD/%	LOD/ng·mL ⁻¹	LOQ/ng·mL ⁻¹	R ²
NSAs	5NSA	C ₇ H ₅ NO ₅	182.009 2	2.63	0.040	0.132	0.995
	3H4NB	C ₇ H ₅ NO ₅	182.009 2	4.65	0.020	0.067	0.986
NPs	2,6DM4NP	C ₈ H ₉ NO ₃	166.050 7	2.02	0.065	0.216	0.993
	3M4NP	C ₇ H ₇ NO ₃	152.035 0	3.79	0.012	0.039	0.987
	2M4NP	C ₇ H ₇ NO ₃	152.035 0	4.34	0.011	0.037	0.995
	4NP	C ₆ H ₅ NO ₃	138.019 5	4.33	0.028	0.094	0.997
	4NG	C ₇ H ₇ NO ₄	168.0300	2.11	0.055	0.182	0.993
NCs	4M5NC	C ₇ H ₇ NO ₄	168.030 0	3.80	0.056	0.187	0.988
	4NC	C ₆ H ₅ NO ₄	154.014 3	3.92	0.055	0.183	0.997

1.4 数据处理

超高分辨率质谱图通过 Xcalibur 软件输出, 经 MZmine-2.39 处理后得到有机化合物的 *m/z* 和分子式, 保留时间和峰面积^[29,37~39]. 为了得到更为准确的分子式, 规定了碳原子的数量在 1~40 的范围内, 氢原子的数量在 2~80 的范围内, 氧原子的数量在 0~40 的范围内, 氮原子的数量在 0~3 的范围内, 并且硫原子的数量在 0~2 的范围内. 为了消除无化学意义的分子式, H/C、O/C、N/C 和 S/C 的范围分别在 0.3~3、0~3、0~0.5 和 0~0.2 内, 进一步约束式^[40~42]. 将得到的化学式表示为 C_cH_hO_oN_nS_s, 其中 *c*、*h*、*o*、*n* 和 *s* 分别对应于分子式中的 C、H、O、N 和 S 原子个数, 那么他们的环和双键当量 RDBE = (2*c* + 2 + *n* - *h*)/2 提供了分子中环和双键数量的信息^[43]. 将检测到的化合物丰度减去空白样品丰度, 以抵消背景干扰等因素.

2 结果与讨论

2.1 有机物基本特征

2.1.1 总体特征

每个季节样品中各选择一个代表性 PM_{2.5} 样品,

对其有机物组成进行分子组成分析. 根据有机物的元素组成, 将样品中有机组分分为 5 大类: ①只含碳、氢和氧的化合物 (CHO); ②含硫氧有机物 (CHOS); ③含氮氧有机物 (CHON); ④含氮和硫的化合物 (CHONS); ⑤不含氧的化合物 (CHNS*, 包括 CHN、CHS 和 CHNS). 所选择的 4 个 PM_{2.5} 样品采样时间和气象数据如表 2 所示, 特征样品选择参考当季大气 PM_{2.5} 和 O₃ 均值. 选择的春季样品当天 PM_{2.5} 比当季均值略高, 夏季样品当天 O₃ 浓度接近夏季均值, 秋季样品的 PM_{2.5} 略低于平均值, 其他大气常规污染因子与均值接近, 冬季样品天 PM_{2.5} 和 NO₂ 高于冬季均值. 空气质量和气象条件数据从真气网 (<https://www.aqistudy.cn>) 下载.

表 3 列出了每个样品中各组分化合物的数量占比、相对分子质量均值、H/C 均值、O/C 均值和 RDBE 均值. 在负离子模式下, 共检测到了 2 439 ~ 3 695 个有机化合物分子式. 其中 2019 年 1 月样品中含有的有机物分子数量最多, 2018 年 7 月样品中含有的有机物分子数量最少. 图 1 是上海 PM_{2.5} 样品中化合物的重构质谱图和化合物占比. 从中可见, 1 月样品中有机物相对丰度最高, 7 月样品最低. 所

有样品中 CHO 化合物相对丰度的占比都较其他组成高, 7 月样品中所占相对丰度最高. CHON 化合物在 7 月样品中占比最低, 可能与夏季大气中 NO_2 浓度相对最低有关. 在冬季, 各组分的相对丰度均大于夏季. 上海冬季采样期间的气团有来自于北方的输入^[44], 此时北方正值取暖季, 有较多的生物质燃烧

和煤炭燃烧排放随气流输入. 在上海夏季, 主要输入来自于东南部海洋相对较清洁气团, 气溶胶样品中有机物数量也相对最少. 同时, 冬季大气边界层较低, 而夏季大气边界层较高^[45], 也是造成上海冬季和春季大气细颗粒物中有机物数量和相对丰度均较夏秋高的原因之一.

表 2 所选样品当天空气质量和气象条件

Table 2 Air quality and meteorological conditions of four selected days

季节	采集日期 (月-日)	空气质量					气象条件	
		$\rho(\text{PM}_{2.5})$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{SO}_2)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{CO})$ / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NO}_2)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{O}_3)$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	相对湿度 /%
春	03-27	57	14	0.63	48	124	16	68
夏	07-04	36	11	0.54	34	120	26	72
秋	11-01	11	6	0.42	58	87	15	52
冬	01-18	82	11	1.08	74	83	6	65

表 3 所选样品中分子式数量、平均相对分子质量(M_r)、基本元素和 RDBE 均值

Table 3 Number of formulas, average molecular weight, elemental ratios and RDBE in the samples

采集日期 (月-日)	项目	分子式数量	分子式数量 占比/%	M_r	H/C	O/C	RDBE
03-27	总和	3 367	100.0	305.5	1.3	0.5	6.6
	CHO	1 020	30.3	278.5	1.3	0.4	6.4
	CHON	931	27.7	298.4	1.2	0.5	7.6
	CHOS	595	17.7	306.7	1.5	0.5	4.2
	CHONS	697	20.7	351.4	1.4	0.5	6.7
	CHNS*	124	3.7	318.3	1.0	0	12.1
	07-04	总和	2 439	100.0	303.6	1.3	0.5
CHO		882	36.2	275.3	1.3	0.4	5.9
CHON		648	26.6	307.7	1.2	0.5	7.7
CHOS		428	17.5	303.2	1.6	0.6	3.6
CHONS		427	17.5	352.3	1.4	0.5	6.3
CHNS*		54	2.2	336.1	1.0	0	13.2
11-01		总和	2 623	100.0	291.8	1.3	0.5
	CHO	863	32.9	268.0	1.3	0.4	6.2
	CHON	816	31.1	291.1	1.1	0.5	7.8
	CHOS	445	17.0	299.0	1.5	0.5	4.5
	CHONS	442	16.9	332.4	1.3	0.5	7.0
	CHNS*	57	2.6	330.5	0.9	0	13.7
	01-18	总和	3 695	100.0	309.1	1.3	0.5
CHO		1014	27.4	282.2	1.2	0.4	6.8
CHON		1 047	28.3	308.1	1.2	0.6	7.6
CHOS		614	16.6	308.4	1.5	0.5	4.3
CHONS		866	23.4	340.8	1.4	0.5	6.8
CHNS*		154	4.2	316.0	0.9	0	12.8

2.1.2 CHO 化合物

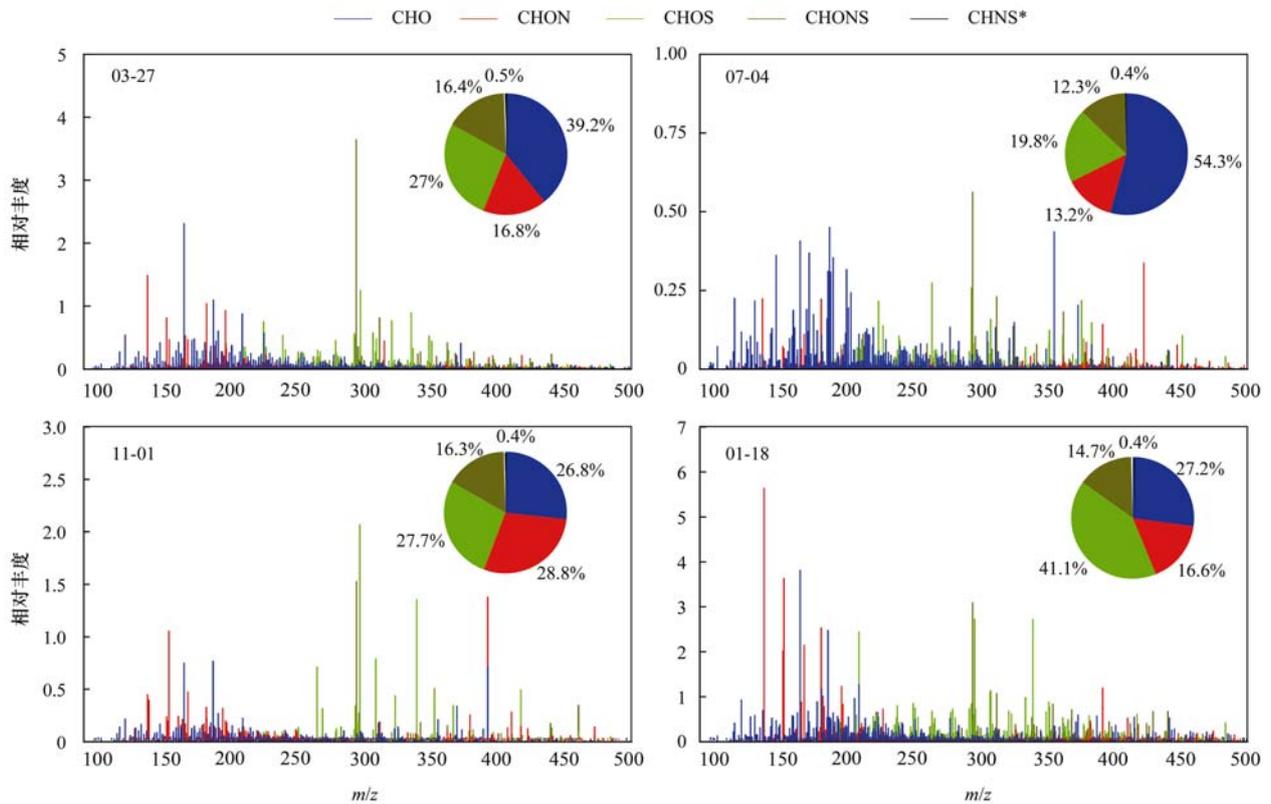
碳氧化度(carbon oxidation state, OSc)是用于描述大气有机物氧化度的参数, 对于只含有 C、H 和 O 元素的有机物, 可以根据以下公式对质谱图中提取到的 CHO 化合物的分子式计算 OSc:

$$\text{OSc} \approx 2\text{O}/\text{C} - \text{H}/\text{C}$$

式中, O/C 和 H/C 分别表示每个分子式中氧与碳和氢与碳的元素个数之比^[46].

CHO 化合物主要为含氧有机物, 图 2 为 $\text{PM}_{2.5}$

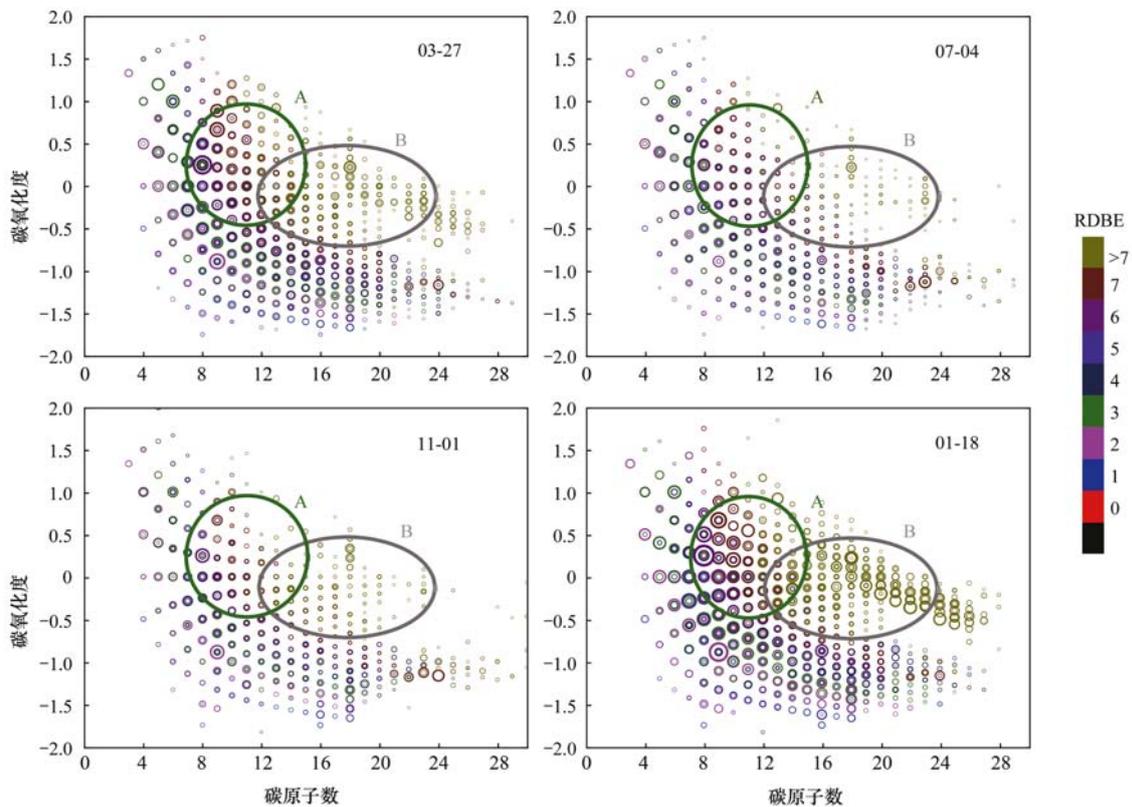
中 CHO 化合物的 OSc. 大多数 CHO 化合物的 OSc 在 $-1.8 \sim 1.5$ 范围内, 碳原子数量在 $2 \sim 24$ 范围内, 与已有研究的结果一致^[29,42,47]. 4 个 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中检测到含有 CHO 的化合物有 $863 \sim 1\,020$ 个, 占总化合物数量的 $27\% \sim 36\%$. OSc 在 $-0.5 \sim 1.0$ 之间且具有 $7 \sim 15$ 个碳原子的有机物大部分为单环芳香烃(如图 2 中 A 区域), OSc 在 $-0.75 \sim 0.5$ 之间且具有 $12 \sim 24$ 个碳原子的有机物大部分为稠环芳香烃(如图 2 中 B 区域), 稠环芳香烃比单环芳香烃具



相对丰度为化合物与内标峰面积的比值

图 1 样品中化合物的重构质谱图和化合物占比

Fig. 1 Reconstructed mass spectra and relative abundance of the compounds in samples



不同颜色表示 RDBE 值, 圆圈的大小与有机物相对丰度的 4 次方根成正比

图 2 PM_{2.5} 样品中 CHO 化合物的碳氧化度

Fig. 2 Carbon oxidation state (OSc) plots for CHO compounds

有更多的碳原子数和较低的 OSc,可以看出,上海 PM_{2.5} 中 CHO 化合物中稠环芳香烃的数量和相对丰度为:冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季.

RDBE 代表了分子中环和双键的数量,稠环芳香烃的 RDBE 基本都大于 7,单环芳香烃的 RDBE 都小于等于 7.从图 2 可知,7 月 PM_{2.5} 样品稠环芳香烃的数量和强度都比 1 月低,稠环芳香烃在 7 月样品中占比为总 CHO 化合物数量的 31.1%,但是在冬季占比可达总 CHO 化合物数量的 38.1%,单环芳香烃在样品中所占的数量比例变化不大,占总 CHO 化合物数量的 28.6%~30.3%.

有研究表明,OSc 在 -2 ~ -1 之间且具有 18 个或更多碳原子的有机物,被认为与类烃有机气溶胶(hydrocarbon-like organic aerosol,HOA)有关;OSc 在 -1.25 ~ -0.25 之间且具有 7~23 个碳原子的有机物,与直接排放到大气中的生物质燃烧的有机气溶胶(biomass burning organic aerosol,BBOA)有关;OSc 在 -0.5~0.25 之间且具有 5~18 个碳原子的有机物与半挥发性氧化有机气溶胶(semi-volatile oxidized organic aerosol,SV-OOA)相关;而 OSc 在 0.25~1.0 之间且具有 4~13 个碳原子的有机物,与低挥发性氧化有机气溶胶(low volatility oxidation organic aerosol,LV-OOA)相关^[48~50].图 3 列出了 CHO 化合物中 HOA、BBOA、SV-OOA 和

LV-OOA 化合物的数量和所占比例,在上海 PM_{2.5} 样品中,有 44.0%~50.5% 的 CHO 化合物属于 BBOA,表明在上海 PM_{2.5} 中 CHO 化合物来自生物质燃烧的生成潜势较高.有 27.9%~30.4% 的 CHO 化合物属于 SV-OOA,表明大气氧化和老化同时存在于 CHO 化合物生成中.HOA 和 LV-OOA 化合物在样品中所占的数量比例相似,分别占 CHO 化合物数量的 11.3%~14.1% 和 9.2%~11.1%.

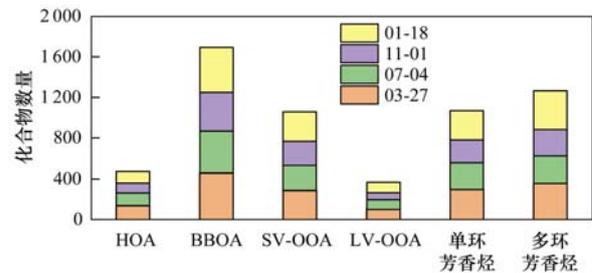
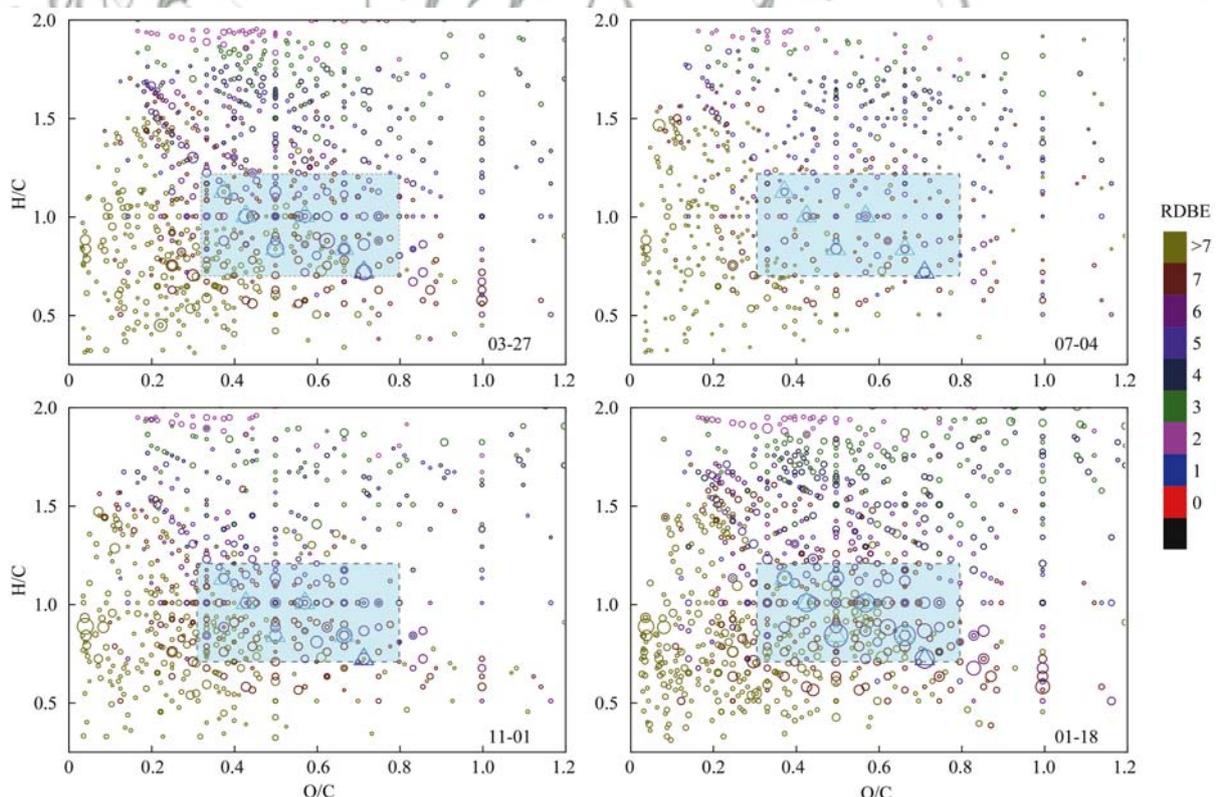


图 3 CHO 化合物中 HOA、BBOA、SV-OOA 和 LV-OOA 的数量

Fig. 3 Number of HOA, BBOA, SV-OOA, and LV-OOA in CHO compounds

2.1.3 CHON 化合物

上海大气 PM_{2.5} 样品中检测到 CHON 化合物有 648~1 047 个,占总化合物数量的 26.6%~31.3%.如图 4 所示,通常用范克雷维伦图(van Krevelen, VK)来表现有机物组成的基本特征,图 3 中,还原性



不同颜色表示化合物 RDBE 值,三角形表示本研究定量的硝基芳香化合物,圆圈的大小与有机物相对丰度的 4 次方根成正比

图 4 PM_{2.5} 样品中 CHON 化合物的 VK 图

Fig. 4 VK diagram of CHON compounds

最高的物种在 VK 图的左上方, 氧化程度最高的物种位于图的右下方^[40]. 将 CHON 化合物单独绘制了 VK 图, 可以看出, 大部分的 CHON 化合物的 O/C 值在 0~1.2 之间, O/C 的平均值在 0.5 左右, 这结果与英国剑桥的研究结果相比较小, 但略大于 Lin 等^[40] 在珠江三角洲农村地区的研究结果, 说明上海 PM_{2.5} 中含有较多的还原性氮有机物^[47,51,52].

脂肪族含氮化合物有较高的 H/C、低 DBE 分布在 VK 图上方位置, 而低 H/C、低 O/C 和高 DBE 化合物分布在 VK 图左下角, 可能含有稠合芳香环结构. 另外, 多环芳族化合物的特征在于较低的 H/C 和 O/C 比, 例如在 $0.3 < H/C < 1.2$ 和 $0 < O/C < 0.6$ 的区域中的硝基萘酚 (C₁₀H₇NO₃) 和甲氧基硝基萘 (C₁₁H₉NO₃)^[29,40,53]. 在 $0.7 < H/C < 1.2$, $0.3 < O/C < 0.8$ (图 4 阴影部分) 这个范围内存在大量硝基芳香化合物^[54,55], 且这些物质具有吸光性, 可能来源于生物质燃烧, 本研究定量的 9 种硝基芳香化合物也在这个区间之内, 在 VK 图上用三角形标记.

2.1.4 CHOS 和 CHONS 化合物

在这些化合物中, CHONS 化合物有 427~866 个, 占总化合物 16.9%~23.4%; 检测到的 CHOS 化合物有 428~614 个, 占总化合物 16.6%~17.7%. 从表 4 可以看出, 这些样品中大部分 CHOS 化合物和 CHONS 化合物的 O/S 比 ≥ 4 , 并且还有部分 CHONS 化合物是 O/S 比 ≥ 7 , 表明 CHONS 化合物中大部分是由有机硫酸酯 (organosulfates, OSs) 和硝氧基有机硫酸酯 (nitrooxy-organosulfates, NOSs) 组成. 近几年有研究者分别在烟雾箱实验中发现, 从 α 蒎烯^[56,57] 和 β 蒎烯^[58,59] 生成的二次气溶胶中检测到了有机硫酸酯和硝氧基有机硫酸酯; 异戊二烯在氮氧化物浓度较低条件下发生光氧化, 也能产生有机硫酸酯的前体物^[60-62]; 单萜烯^[56-58] 和倍单萜烯^[63] 在酸性气溶胶中发生氧化反应生成二次气溶胶, 也能产生有机硫酸酯. 也有研究发现清洁样品中的有机硫酸酯是以生物质燃烧产物占主导来源, 而污染样品中的有机硫酸酯以人为源为主^[64].

表 4 样品中 CHOS 和 CHONS 化合物的数量和 O/S ≥ 4 , O/S ≥ 7 的数量

Table 4 Number of CHOS compounds and proportion of O/S ≥ 4 in samples

日期 (月-日)	分子数量				
	CHOS	CHOS 中 O/S ≥ 4	CHONS	CHONS 中 O/S ≥ 4	CHONS 中 O/S ≥ 7
03-27	595	518	697	501	308
07-04	428	371	427	330	220
11-01	445	340	442	300	196
01-18	614	531	866	593	315

2.2 硝基芳香化合物季节变化

本研究定量了上海大气 PM_{2.5} 样品中 9 种 NACs, 并在图 5 中按季节分析了单个 NACs 浓度和气象参数相关性. 从中可以看出, 在检测到的 NACs 中, 4-硝基苯酚 (4NP)、5-硝基水杨酸 (5NSA) 和 4-硝基邻苯二酚 (4NC) 是上海大气中最丰富的化合物, 在春季分别占硝基芳香化合物的 30%、29% 和 18%, 在夏季分别占硝基芳香化合物的 25%、36% 和 18%, 在秋季分别占硝基芳香化合物的 30%、23% 和 26%, 在冬季分别占硝基芳香化合物的 35%、19% 和 27%, 质量分数大致与之前的研究一致^[25,27]. 4-硝基苯酚 (4NP) 在不同季节都占总硝基芳香化合物的 25% 以上. 春季 ρ (NACs) 范围为 3.12~16.76 ng·m⁻³, 平均值为 9.31 ng·m⁻³, 夏季 ρ (NACs) 范围为 1.05~9.70 ng·m⁻³, 平均值为 4.16 ng·m⁻³, 秋季 ρ (NACs) 范围为 2.87~36.27 ng·m⁻³, 平均值为 9.84 ng·m⁻³, 冬季 ρ (NACs) 范围为 4.83~56.23 ng·m⁻³, 平均值为 22.37 ng·m⁻³.

表 5 比较了本研究与已有研究中 ρ (总 NACs) 的均值, 其中所定量的 NACs 种类相似. 北京夏季环境中 NACs 浓度 (6.18 ng·m⁻³)^[27] 和本研究夏季 NACs 的总浓度一致, 与 Chow 等^[28] 报告的中国香港 (9.29 ng·m⁻³) 相比, 除了 4NC 和 4M5NC 之外, 上海 PM_{2.5} 中大多数 NACs 浓度都相对较高, 主要是因为中国香港本地生物质燃烧较少. 上海冬季大气 PM_{2.5} 中 9 种 ρ (总 NACs) 与中国香港和名古屋的 (20.92 ng·m⁻³)^[65] 相似, 但是与北京 (156.8 ng·m⁻³)^[25] 的相差较多, 北京冬季 ρ (总 NACs) 是上海的 7 倍, 主要原因可能是北方采暖期燃煤量显著升高, 导致 PM_{2.5} 及其前体物 (二氧化硫和氮氧化物等) 量增加.

通常认为 NO₂ 是 O₃ 的潜在存在形式, NO₂ + O₃ 浓度大致可认为是大气总氧化剂 (O_x) 的一种量化表达^[69,70], 上海夏季 PM_{2.5} 中的 NACs 与 O_x (表 6) 有着很强的相关性 ($R^2 = 0.78$), 推测在夏季, NACs 以二次生成为主.

为了解本研究中 3 类 NACs 的可能来源和形

成机制,冬、夏两季 NACs 各组分相关性分析如表 6 所示,大于 0.7 的黑体字显示,春秋各物质间以及和 $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ 的相关性介于冬夏之间. 可以看出,冬夏两季大部分 NACs 之间都有良好的相关性,初步说明 9 种定量 NACs 来源和形成机制可能是相似的. 秋冬季的相关性都比春、夏季好,可能是由于春、夏季 NACs 来源复杂,有多种形成机制,秋、冬季 NACs 的来源和途径可能相似.

在硝基水杨酸类化合物(NSAs)中,5 硝基水杨酸和 3-羟基-4-硝基苯甲酸的质量分数从夏季的 36%降低到了冬季的 19%,夏季大气氧化性强,光化学作用显著,硝基水杨酸类化合物以二次生成为主,与名古屋夏季的研究结果是一致的^[24],NSAs 的主要来源是二次生成.

从表 6 中可以看出,在硝基苯酚和甲氧基硝基酚类化合物(NPs)中,4 硝基苯酚、3-甲基-4-硝基苯酚、2-甲基-4-硝基苯酚和 2,6-二甲基-4-

硝基苯酚冬季相关性好于其他季节(R 为 0.74 ~ 0.95),表明该组化合物在冬季的生成途径较一致.NPs 与 4-硝基愈创木酚在冬季相关性也很显著(0.74 ~ 0.87),而在夏季相关性就较弱.在夏季 4-硝基愈创木酚的浓度很低,NPs 的浓度比 4-硝基愈创木酚的高.在 NO_2 存在的情况下,NPs 可以通过人为源 VOCs 的氧化生成^[71]. Bolzacchini 等^[72]的研究结果显示,NPs 白天和夜晚形成过程可能存在差异.

在硝基儿茶酚(NCs)中 4-硝基儿茶酚和 4-甲基-5-硝基邻苯二酚之间有强烈的正相关,在上海四季相关性 r 都能达到 0.85 ~ 0.98,说明了 NCs 的来源和生成路径相似. Wang 等^[27]的研究发现北京 NCs 与湿度之间有很好的相关性,随着湿度的增加,水相反对硝基芳香化合物形成的贡献更大,在相对湿度 >30% 时保持相对稳定,这也意味着 NCs 很可能是在水相中生成的.Lin 等^[73]的研究报告表明存在氮氧化物的情况下,甲苯在光氧化期间形成 4-

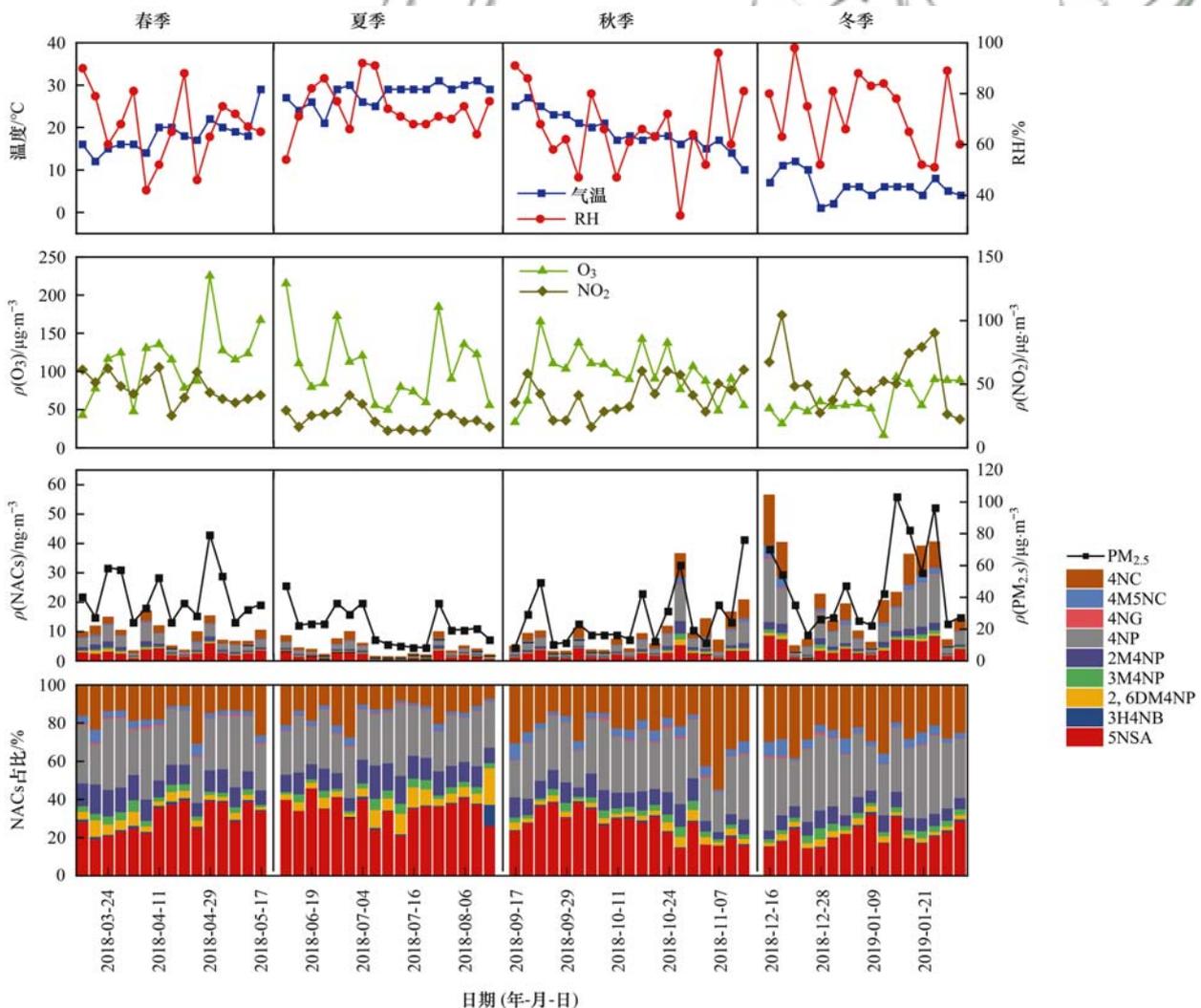


图 5 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝基芳香化合物组成和季节变化

Fig. 5 Composition and seasonal variation of NACs in $\text{PM}_{2.5}$

硝基儿茶酚和 4-甲基-5-硝基邻苯二酚. 在日本名古屋的研究结果表明^[24], 夏季 NCs 的主要来源是二次

生成形成, 在秋冬季主要来源是生物质燃烧, 与本研究的结论一致.

表 5 本研究和已有研究中大气 PM_{2.5} 中硝基芳香化合物的浓度比较¹⁾/ng·m⁻³

Table 5 Summary of the concentration of nitroaromatic compounds in this study and in previous studies/ng·m⁻³

位置	采样日期(年-月)	5NSA	3H4NB	2,6DM4NP	3M4NP	2M4NP	文献
美因茨(德国)	2006-05 ~ 2007-06						[66]
卢布尔雅那(斯洛文尼亚)	2010-08	0.18		<0.01*	<0.03*	0.05**	[67]
	2010-12 ~ 2011-01	1.4		0.02**	0.61	0.75	[67]
名古屋(日本)	2013-07	0.75			0.17	0.49	[24]
	2013-11	0.67			1.1	3.2	[24]
香港(中国)	2009 ~ 2012(冬季)			0.05	0.17	1.2	[28]
	2009 ~ 2012(春季)			0.01	0.06	0.39	[28]
	2009 ~ 2012(夏季)			0.01	0.02	0.2	[28]
	2009 ~ 2012(秋季)			0.01	0.06	0.58	[28]
北京(中国)	2016-01	0.5		13.1	16.7	17.2	[25]
北京(中国)	2016-05 ~ 2016-06			0.55	0.27	0.76	[27]
北京(中国)	2017-09 ~ 2017-11	4.054			0.61		[26]
北京(中国)	2017-12 ~ 2018-02	6.178 4			6.95		[26]
青岛(中国)	2019-01 ~ 2019-02	1.46		7.86	17.21	10.43	[68]
上海(中国)	2018-03 ~ 2018-05	2.67	0.09	0.36	0.27	1.04	本研究
	2018-06 ~ 2018-08	1.51	0.03	0.19	0.1	0.43	本研究
	2018-09 ~ 2018-11	2.24	0.07	0.33	0.31	0.88	本研究
	2018-12 ~ 2018-02	4.29	0.14	0.53	0.64	1.53	本研究
位置	采样日期(年-月)	4NG	4NP	4NC	4M5NC	总和	文献
美因茨(德国)	2006-05 ~ 2007-06		2.48	6.4		8.88	[66]
卢布尔雅那(斯洛文尼亚)	2010-08	<0.11*	0.15	0.24	0.06	0.63	[67]
	2010-12 ~ 2011-01	0.4**	1.8	75	29	108.56	[67]
名古屋(日本)	2013-07	0.037	1.1	0.74	0.081	3.368	[24]
	2013-11	0.55	7	6.8	1.6	20.92	[24]
香港(中国)	2009 ~ 2012(冬季)		1.92	4.67	1.28	9.29	[28]
	2009 ~ 2012(春季)		0.68	0.92	0.17	2.23	[28]
	2009 ~ 2012(夏季)		0.32	0.82	0.17	1.54	[28]
	2009 ~ 2012(秋季)		1.06	2.66	0.58	4.95	[28]
北京(中国)	2016-01	17.6	43	39.4	9.3	156.8	[25]
北京(中国)	2016-05 ~ 2016-06		2.15	1.89	0.56	6.18	[27]
北京(中国)	2017-09 ~ 2017-11	1.01	6.69	4.46	0.81	20.27	[26]
北京(中国)	2017-12 ~ 2018-02	5.41	23.94	19.31	6.18	77.23	[26]
青岛(中国)	2019-01 ~ 2019-02		37.94	16.67	3.78	95.35	[68]
上海(中国)	2018-03 ~ 2018-05	0.06	2.8	1.67	0.34	9.31	本研究
	2018-06 ~ 2018-08	0.02	1.03	0.74	0.12	4.16	本研究
	2018-09 ~ 2018-11	0.06	2.91	2.59	0.46	9.84	本研究
	2018-12 ~ 2018-02	0.12	7.89	5.99	1.25	22.37	本研究

1) * 表示未检测到目标物 S/N < 3, ** 表示检测到目标物小于定量限 3 < S/N < 10

3 结论

(1) 本研究使用 UHPLC-Orbitrap MS 分析了上

海大气 PM_{2.5} 中有机物的分子组成, 表征了它们的分子组成, 共检测到 2 439 ~ 3 695 个有机物分子式, 其中 2019 年 1 月样品中含有的有机物分子数量最

表 6 PM_{2.5}中硝基芳香化合物之间的相关性¹⁾Table 6 Correlations between NACs in PM_{2.5}

夏季	5NSA	3H4NB	2, 6DM4NP	3M4NP	2M4NP	4NG	4NP	4NC	4M5NC	NO ₂ + O ₃
5NSA	1.00									
3H4NB	-0.05	1.00								
2,6DM4NP	0.48	0.71	1.00							
3M4NP	0.68	-0.07	0.48	1.00						
2M4NP	0.91	0.03	0.58	0.80	1.00					
4NG	0.84	-0.16	0.23	0.55	0.65	1.00				
4NP	0.93	-0.08	0.41	0.75	0.87	0.90	1.00			
4NC	0.90	-0.13	0.32	0.55	0.80	0.88	0.94	1.00		
4M5NC	0.91	-0.08	0.36	0.61	0.84	0.88	0.95	0.98	1.00	
NO ₂ + O ₃	0.93	-0.09	0.47	0.64	0.86	0.75	0.83	0.78	0.78	1.00
冬季	5NSA	3H4NB	2, 6DM4NP	3M4NP	2M4NP	4NG	4NP	4NC	4M5NC	NO ₂ + O ₃
5NSA	1.00									
3H4NB	0.86	1.00								
2,6DM4NP	0.74	0.69	1.00							
3M4NP	0.75	0.74	0.82	1.00						
2M4NP	0.88	0.81	0.95	0.88	1.00					
4NG	0.66	0.54	0.87	0.74	0.77	1.00				
4NP	0.91	0.78	0.80	0.87	0.88	0.82	1.00			
4NC	0.85	0.64	0.84	0.73	0.86	0.84	0.93	1.00		
4M5NC	0.80	0.62	0.87	0.71	0.84	0.89	0.89	0.96	1.00	
NO ₂ + O ₃	0.75	0.83	0.33	0.48	0.54	0.23	0.62	0.45	0.43	1.00

1) 黑体字表示 $R > 0.7$

多,而2018年7月样品中含有的有机物分子数量最少,同时7月样品的相对丰度也是最低的.主要原因可能是7月温度较高,光照时间较长,分子的扩散作用较强,部分NACs通过气固转换转移到气相中.在1月有来自北方的污染气团,此时正值北方供暖季,化石燃料和生物质燃烧量增加,污染物排放量相对较大.

(2)上海大气PM_{2.5}中,大量CHO化合物可能和BBOA直接排放到大气中有关,表明在两地生物质燃烧、大气氧化和老化对PM_{2.5}中CHO化合物的生成贡献较大.在CHON化合物中有更多氧化态较低但不饱和度较高的化合物.大部分CHONS化合物和CHOS化合物的O/S \geq 4,表明很可能是OSs和NOSs化合物

(3)采样期间上海大气PM_{2.5}中,春季 ρ (硝基芳香化合物)平均值为9.31 ng·m⁻³,夏季的平均值为4.16 ng·m⁻³,秋季的平均值为9.84 ng·m⁻³,冬季的平均值为22.4 ng·m⁻³,存在明显的季节差异.4-硝基苯酚(4NP)是硝基芳香化合物的重要组成,在不同季节所占的质量分数都较高.在夏季5-硝基水杨酸(5NSA)的质量分数较高,但冬季质量分数却较低,季节差异明显.各个硝基芳香化合物之间的强相关性表明它们主要有相似的来源或形成过程.上海夏季硝基芳香化合物尤其是硝基水杨酸类的形成,主要是以二次生成为主.化石燃料、生物质燃烧和

二次生成是上海冬季硝基芳香化合物的主要来源.

参考文献:

- [1] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, *et al.* Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: a contrast in secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(21), doi: 10.1029/2011GL049385.
- [2] Desyaterik Y, Sun Y L, Shen X H, *et al.* Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(13): 7389-7399.
- [3] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 4335-4382.
- [4] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8607-8621.
- [5] Teich M, van Pinxteren D, Wang M, *et al.* Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(3): 1653-1672.
- [6] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- [7] Zhang X L, Lin Y H, Surratt J D, *et al.* Sources, composition and absorption ångström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(8): 3685-3693.
- [8] Bahadur R, Praveen P S, Xu Y Y, *et al.* Solar absorption by

- elemental and brown carbon determined from spectral observations [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, **109**(43): 17366-17371.
- [9] Zhao R, Lee A K Y, Huang L, *et al.* Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(11): 6087-6100.
- [10] Kohler M, Heeb N V. Determination of Nitrated phenolic compounds in rain by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2003, **75**(13): 3115-3121.
- [11] 姜鸿兴, 李军, 唐娇, 等. 高分辨质谱技术在大气棕色碳研究中的应用[J]. 分析化学, 2018, **46**(10): 1528-1538.
Jiang H X, Li J, Tang J, *et al.* Applications of high resolution mass spectrometry in studies of brown carbon [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, **46**(10): 1528-1538.
- [12] Lin P, Bluvshstein N, Rudich Y, *et al.* Molecular chemistry of atmospheric brown carbon inferred from a nationwide biomass burning event[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(20): 11561-11570.
- [13] 张璐, 王格慧, 王佳媛, 等. 西安供暖前后细颗粒物化学特征及棕碳吸光特性[J]. 地球环境学报, 2017, **8**(5): 451-458.
Zhang L, Wang G H, Wang J Y, *et al.* Chemical composition of fine particulate matter and optical properties of brown carbon before and during heating season in Xi'an [J]. Journal of Earth Environment, 2017, **8**(5): 451-458.
- [14] 陈前, 陈庆彩. 西安市大气棕碳污染特性及发色团种类[J]. 环境科学, 2021, **42**(3): 1236-1244.
Chen Q, Chen Q C. Pollution characteristics and chromophore types of brown carbon in Xi'an [J]. Environmental Science, 2021, **42**(3): 1236-1244.
- [15] 赵宇, 吴灿, 王益倩, 等. 中国长三角背景点冬季大气棕碳污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3127-3135.
Zhao Y, Wu C, Wang Y Q, *et al.* Pollution characteristics and sources of wintertime atmospheric brown carbon at a background site of the Yangtze River delta region in China [J]. Environmental Science, 2021, **42**(7): 3127-3135.
- [16] Saleh R, Hennigan C J, McMeeking G R, *et al.* Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(15): 7683-7693.
- [17] Smith J D, Sio V, Yu L, *et al.* Secondary organic aerosol production from aqueous reactions of atmospheric phenols with an organic triplet excited state [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(2), doi: 10.1021/es4045715.
- [18] Updyke K M, Nguyen T B, Nizkorodov S A. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors [J]. Atmospheric Environment, 2012, **63**: 22-31.
- [19] Nakayama T, Matsumi Y, Sato K, *et al.* Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of α -pinene [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, **115**(D24), doi: 10.1029/2010JD014387.
- [20] Trainic M, Riziq A A, Lavi A, *et al.* Role of interfacial water in the heterogeneous uptake of glyoxal by mixed glycine and ammonium sulfate aerosols [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, **116**(24): 5948-5957.
- [21] Bones D L, Henricksen D K, Mang S A, *et al.* Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O₃ secondary organic aerosol due to NH₄⁺-mediated chemical aging over long time scales [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, **115**(D5), doi: 10.1029/2009JD012864.
- [22] Lin P, Fleming L T, Nizkorodov S A, *et al.* Comprehensive molecular characterization of atmospheric brown carbon by high resolution mass spectrometry with electrospray and atmospheric pressure photoionization [J]. Analytical Chemistry, 2018, **90**(21): 12493-12502.
- [23] Desyaterik Y, Sun Y L, Shen X H, *et al.* Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, **118**(13): 7389-7399.
- [24] Ikemori F, Nakayama T, Hasegawa H. Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2019, **211**: 91-102.
- [25] Li X, Wang Y J, Hu M, *et al.* Characterizing chemical composition and light absorption of nitroaromatic compounds in the winter of Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2020, **237**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117712.
- [26] Li X R, Yang Y, Liu S Q, *et al.* Light absorption properties of brown carbon (BrC) in autumn and winter in Beijing: composition, formation and contribution of nitrated aromatic compounds [J]. Atmospheric Environment, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117289.
- [27] Wang Y J, Hu M, Wang Y C, *et al.* The formation of nitroaromatic compounds under high NO_x and anthropogenic VOC conditions in urban Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(11): 7649-7665.
- [28] Chow K S, Huang X H H, Yu J Z. Quantification of nitroaromatic compounds in atmospheric fine particulate matter in Hong Kong over 3 years: field measurement evidence for secondary formation derived from biomass burning emissions [J]. Environmental Chemistry, 2016, **13**(4): 665-673.
- [29] Wang X K, Hayeck N, Brüggemann M, *et al.* Chemical characteristics of organic aerosols in Shanghai: a study by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with orbitrap mass spectrometry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017, **122**(21): 11703-11722.
- [30] Wang L W, Wang X F, Gu R R, *et al.* Observations of nitrated phenols in four sites in north China: Concentrations, source apportionment, and secondary formation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2017, doi: 10.5194/acp-2017-952.
- [31] Schüssler W, Nitschke L. Nitrophenols in precipitation [J]. Chemosphere, 2001, **42**(3): 277-283.
- [32] Hoffmann D, Iinuma Y, Herrmann H. Development of a method for fast analysis of phenolic molecular markers in biomass burning particles using high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1143**(1-2): 168-175.
- [33] Mason S A, Field R J, Yokelson R J, *et al.* Complex effects arising in smoke plume simulations due to inclusion of direct emissions of oxygenated organic species from biomass combustion [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, **106**(D12): 12527-12539.
- [34] Tremp J, Mattrel P, Fingler S, *et al.* Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1993, **68**(1): 113-123.

- [35] Slikboer S, Grandy L, Blair S L, *et al.* Formation of light absorbing soluble secondary organics and insoluble polymeric particles from the dark reaction of catechol and guaiacol with Fe (III) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (13): 7793-7801.
- [36] Ganranoo L, Mishra S K, Azad A K, *et al.* Measurement of nitrophenols in rain and air by two-dimensional liquid chromatography-chemically active liquid core waveguide spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, **82**(13): 5838-5843.
- [37] Hu M, Krauss M, Brack W, *et al.* Optimization of LC-Orbitrap-HRMS acquisition and MZmine 2 data processing for nontarget screening of environmental samples using design of experiments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, **408**(28): 7905-7915.
- [38] Katajamaa M, Miettinen J, Orešič M. MZmine: toolbox for processing and visualization of mass spectrometry based molecular profile data[J]. *Bioinformatics*, 2006, **22**(5): 634-636.
- [39] Pluskal T, Castillo S, Villar-Briones A, *et al.* MZmine 2: modular framework for processing, visualizing, and analyzing mass spectrometry-based molecular profile data [J]. *BMC Bioinformatics*, 2010, **11**, doi: 10.1186/1471-2105-11-395.
- [40] Lin P, Rincon A G, Kalberer M, *et al.* Elemental composition of HULIS in the Pearl River delta region, China: results inferred from positive and negative electrospray high resolution mass spectrometric data [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(14): 7454-7462.
- [41] Lin P, Yu J Z, Engling G, *et al.* Organosulfates in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in east asia: a study by ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(24): 13118-13127.
- [42] Tao S K, Lu X H, Levac N, *et al.* Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and los angeles urban areas by nanospray-desorption electrospray ionization high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(18): 10993-11001.
- [43] Wang X K, Rossignol S, Ma Y, *et al.* Molecular characterization of atmospheric particulate organosulfates in three megacities at the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(4): 2285-2298.
- [44] Zha S P, Cheng T T, Tao J, *et al.* Characteristics and relevant remote sources of black carbon aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Research*, 2014, **135-136**: 159-171.
- [45] 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.
- [46] Kroll J H, Donahue N M, Jimenez J L, *et al.* Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol [J]. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(2): 133-139.
- [47] Kourtchev I, Godoi R H M, Connors S, *et al.* Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(18): 11899-11913.
- [48] Wang K, Zhang Y, Huang R J, *et al.* UHPLC-Orbitrap mass spectrometric characterization of organic aerosol from a central European city (Mainz, Germany) and a Chinese megacity (Beijing)[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **189**: 22-29.
- [49] Kourtchev I, Doussin J F, Giorio C, *et al.* Molecular composition of fresh and aged secondary organic aerosol from a mixture of biogenic volatile compounds: a high-resolution mass spectrometry study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(10): 5683-5695.
- [50] Ni M J, Shen X, Gao X, *et al.* Naphthalene decomposition in a DC corona radical shower discharge [J]. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 2011, **12**(1): 71-77.
- [51] O'Brien R E, Laskin A, Laskin J, *et al.* Molecular characterization of S- and N-containing organic constituents in ambient aerosols by negative ion mode high-resolution nanospray desorption electrospray ionization mass spectrometry; CalNex 2010 field study [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(22): 12706-12720.
- [52] Rincón A G, Calvo A I, Dietzel M, *et al.* Seasonal differences of urban organic aerosol composition - an ultra-high resolution mass spectrometry study[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **9**(3): 298-319.
- [53] Iinuma Y, Böge O, Gräfe R, *et al.* Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(22): 8453-8459.
- [54] Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Zotter P, *et al.* Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in Detling, United Kingdom during winter time[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6316-6324.
- [55] Simoneit B R T, Rushdi A I, bin Abas M R, *et al.* Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 16-21.
- [56] Iinuma Y, Müller C, Böge O, *et al.* The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(27): 5571-5583.
- [57] Liggio J, Li S M. Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(13), doi: 10.1029/2006GL026079.
- [58] Iinuma Y, Müller C, Berndt T, *et al.* Evidence for the existence of organosulfates from β -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(19): 6678-6683.
- [59] Jaoui M, Corse E, Kleindienst T E, *et al.* Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of *d*-limonene in the presence of NO_x and their detection in ambient PM_{2.5}[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3819-3828.
- [60] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [61] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 4987-5005.
- [62] Paulot F, Crounse J D, Kjaergaard H G, *et al.* Response to Comment on "Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene" [J]. *Science*, 2010, **327**(5966), doi: 10.1126/science.1181689.
- [63] Chan M N, Surratt J D, Chan A W H, *et al.* Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(4): 1735-1751.
- [64] Cai D M, Wang X K, Chen J M, *et al.* Molecular characterization of organosulfates in highly polluted atmosphere

- using ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, **125**(8), doi: 10.1029/2019JD032253.
- [65] Kitanovski Z, Hovorka J, Kuta J, *et al.* Nitrated monoaromatic hydrocarbons (nitrophenols, nitrocatechols, nitrosalicylic acids) in ambient air: levels, mass size distributions and inhalation bioaccessibility [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09540-3.
- [66] Zhang Y Y, Müller L, Winterhalter R, *et al.* Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(16): 7859-7873.
- [67] Kitanovski Z, Grgić I, Vermeylen R, *et al.* Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1268**: 35-43.
- [68] Liang Y H, Wang X F, Dong S W, *et al.* Size distributions of nitrated phenols in winter at a coastal site in north China and the impacts from primary sources and secondary formation [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126256.
- [69] Notario A, Bravo I, Adame J A, *et al.* Analysis of NO, NO₂, NO_x, O₃ and oxidant (O_x = O₃ + NO₂) levels measured in a metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104-105**: 217-226.
- [70] Notario A, Bravo I, Adame J A, *et al.* Variability of oxidants (OX = O₃ + NO₂), and preliminary study on ambient levels of ultrafine particles and VOCs, in an important ecological area in Spain [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **128**: 35-45.
- [71] Xie M J, Chen X, Hays M D, *et al.* Light absorption of secondary organic aerosol: composition and contribution of nitroaromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(20): 11607-11616.
- [72] Bolzacchini E, Bruschi M, Hjorth J, *et al.* Gas-phase reaction of phenol with NO₃ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(9): 1791-1797.
- [73] Lin P, Liu J M, Shilling J E, *et al.* Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(36): 23312-23325.



CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-ni, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xiao-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Julong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)