

目次

气候变化对中国夏季臭氧影响	胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)
基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析	王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)
华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	郑镇森, 姜建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)
2015~2020 年中国城市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染时空演变特征	牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)
2015~2021 年京津冀及周边地区 PM _{2.5} 和臭氧复合污染时空特征分析	宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)
2000~2020 年中国典型经济区 PM _{2.5} 时空变化及其与植被景观格局的关系	徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)
北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析	赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)
南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征	刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)
西安冬季 PM _{2.5} 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势	罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)
机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征	王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘焕武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)
伊犁河谷核心区春季 PM _{2.5} 组分特征及来源解析	谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)
基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM _{2.5} 暴露浓度与健康风险变化评估	李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)
基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单	刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)
开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)
2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析	陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)
北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势	张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)
青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析	贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)
基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O ₃ 生成特征	俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)
“大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应	李少林, 王齐齐 (1985)
北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估	俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)
基于不同排放清单的长三角人为 CO ₂ 排放模拟	马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)
武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析	卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)
长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价	李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)
陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析	吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)
典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子	谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)
桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估	李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)
长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价	张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)
环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用	纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)
武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素	张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093)
重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响	何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)
毫清河水体细菌群落的结构和分布特征	王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)
微塑料暴露对小棒指软珊瑚 (<i>Sinularia microclavata</i>) 共附生细菌群落结构和功能的影响	刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)
上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价	严棋 (2136)
铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性	刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)
典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布	刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)
面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估	辛勃, 单超, 吕路 (2168)
基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别	张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析	马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)
基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估	黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)
基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量	马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估	赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)
典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险	邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)
岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测	戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)
龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析	王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)
小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析	刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)
黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征	刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)
短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响	江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)
黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应	杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)
不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测	李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)
模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响	王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)
磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤水盐及细菌群落结构的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)
菌渣与化肥肥施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响	耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)
增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响	胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)
外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响	储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)
面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价	付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)
农田土壤微塑料分布、来源和行为特征	薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)
农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展	胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)
我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望	李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵永存 (2395)
《环境科学》征订启事(1910)	《环境科学》征稿简则(1984)
信息	(2167, 2191, 2324)

西安冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势

罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴*

(西安交通大学能源与动力工程学院环境科学与工程系, 西安 710049)

摘要: 大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)通过产生活性氧(ROS)对健康造成不利影响. 酸性、中性和高极性水溶性有机物(WSOM)是有机气溶胶中产生 ROS 的重要成分. 采集西安市区 2019 年冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 深入探究不同极性水平 WSOM 组分的污染特征和健康风险. 结果表明, 西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\rho(\text{WSOM})$ 为 $(4.62 \pm 1.89) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 类腐殖质物质(HULIS)是 WSOM 的重要组成部分($78.81\% \pm 10.50\%$), 霾天 HULIS 的占比更高. 三类不同极性 WSOM 的碳浓度水平在霾天和非霾天大小分别为: 中性 HULIS(HULIS-n) > 酸性 HULIS(HULIS-a) > 高极性有机物(HP-WSOM)和 HULIS-n > HP-WSOM > HULIS-a. 采用 DCFH($2', 7'$ -二氯二氢荧光素)法测量其氧化潜势(OP), 发现霾天和非霾天单位质量 OP(OP_m)的规律均为 HP-WSOM > HULIS-a > HULIS-n, 单位空气体积 OP(OP_v)特征为: HP-WSOM > HULIS-n > HULIS-a. 整个采样期间 OP_m 与 WSOM 的三类组分碳浓度呈负相关. 霾天 HULIS-n($R^2 = 0.8669$)和 HP-WSOM($R^2 = 0.8582$)的 OP_m 与其碳浓度高度相关, 非霾天 HULIS-n、HULIS-a 和 HP-WSOM 的 OP_m 对各碳浓度都有很强的依赖性.

关键词: 水溶性有机物(WSOM); 类腐殖质(HULIS); 氧化潜势(OP); 活性氧(ROS); 碳浓度

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-1882-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205111

Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter $\text{PM}_{2.5}$ Over Xi'an

LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, SUN Jian, SHEN Zhen-xing*

(Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Atmospheric fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) can produce reactive oxygen species (ROS), which have adverse effects on health. Acidic, neutral, and highly polar water-soluble organic matter (WSOM) is an important component of ROS in organic aerosols. $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected in winter 2019 in Xi'an City to deeply explore the pollution characteristics and health risks of WSOM components with different polarity levels. The results showed that the concentration of WSOM in $\text{PM}_{2.5}$ in Xi'an was $(4.62 \pm 1.89) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, humic-like substances (HULIS) were an important part of WSOM ($78.81\% \pm 10.50\%$), and the proportion of HULIS was higher in haze days. The concentration levels of three WSOM components with different polarities in haze and non-haze days were: neutral HULIS (HULIS-n) > acidic HULIS (HULIS-a) > highly-polarity WSOM (HP-WSOM) and HULIS-n > HP-WSOM > HULIS-a. The oxidation potential (OP) was measured using the $2', 7'$ -dichlorodihydrofluorescein (DCFH) method. It was found that the law of OP_m in haze and non-haze days was HP-WSOM > HULIS-a > HULIS-n, and the characteristic of OP_v was HP-WSOM > HULIS-n > HULIS-a. During the whole sampling period, OP_m was negatively correlated with the concentrations of the three components of WSOM. The OP_m of HULIS-n ($R^2 = 0.8669$) and HP-WSOM ($R^2 = 0.8582$) in haze days were highly correlated with their respective concentrations. The OP_m of HULIS-n, HULIS-a, and HP-WSOM in non-haze days were strongly dependent on their respective component concentrations.

Key words: water-soluble organic matter(WSOM); humic-like substances(HULIS); oxidation potential(OP); reactive oxygen species(ROS); carbon concentration

水溶性有机物是大气气溶胶中的重要组成部分^[1]. 有研究表明, 在气溶胶、雾和云水中的水溶性有机物(water-soluble organic matter, WSOM)存在具有羟基、羧基、羰基和硝基氧基的多环和单环结构, 称为类腐殖质物质^[2], 其在大气气溶胶 WSOM 中的丰度相对稳定($9\% \sim 72\%$)^[3-5]. 类腐殖质物质(humic-like substances, HULIS)对大气环境具有重大影响, 可以作为云凝结核促进气溶胶的吸湿生长^[6-8], 而 WSOM 中除去 HULIS 的高极性水溶性组分(HP-WSOM)也会对气溶胶的吸湿性产生影响^[9-11]. 因此深入分析 WSOM 具体组分的污染特征对改善大气环境具有重要意义.

$\text{PM}_{2.5}$ 被世界卫生组织(WHO)列为第一类致癌

物, 其中部分组分可以被活化亲电活性代谢产物, 进而增加或产生细胞内活性氧物种. HULIS 上的氧化还原位点可以协助电子转移, 并导致呼吸沉积时 ROS 的过度产生和转化, 扰乱受影响细胞中的氧化还原平衡, 对身体健康产生影响^[12-14]. 颗粒物中的过渡金属如 Fe、Cu 和 Mn 等也可通过 Fenton 反应诱导产生 ROS^[15]. 大气颗粒物(PM)暴露引起健康效应的潜在机制尚未被完全阐明, 目前公认的 PM 毒理学机制是诱导源自 PM 介导的细胞中 ROS 产

收稿日期: 2022-05-10; 修订日期: 2022-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877383)

作者简介: 罗玉(1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染特征及氧化潜势, E-mail: luoyu_nbu@163.com

* 通信作者, E-mail: zshen@mail.xjtu.edu.cn

生氧化应激^[16~18]. 氧化应激一般通过 OP 来反映, 体外 DCFH 测定是测量 OP 最广泛使用的方法之一. DCFH 是一种非荧光试剂, 氧化时会发出荧光. 在辣根过氧化物酶(horseradish peroxidase, HRP)的存在下, 2', 7'-二氯荧光素(2', 7'-dichlorofluorescein, DCFH)可以迅速氧化成荧光化合物(the fluorescent dye 2', 7'-dichlorofluorescein, DCF)^[19], 因此 DCFH 可以用作检测氧化活性的荧光探针. 先前的研究主要集中在 $\text{PM}_{2.5}$ 氧化电位的确定^[20, 21], 但对不同极性的 WSOM 研究相对较少.

为了研究不同极性 WSOM 的污染特征和氧化潜势, 本研究采集西安市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 环境样品, 依次提取 WSOM 中的 HULIS-n、HULIS-a 和 HP-WSOM. 分析 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子组分、碳组分、三类 WSOM 的碳浓度和 OP, 评估 WSOM 中各组分的氧化还原能力, 研究三类组分 OP 与各自浓度的相关性, 以期西安市大气污染防治和健康效应评估提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于西安市西安交通大学教学二区楼顶, 采样器高于楼顶地面 1.5 m, 采样头距离地面约为 15 m. 该场地为城市大气混合区域, 周围环绕着住宅区、学校校园以及主要的交通道路^[22], 具有大气观测代表性.

采样时间为 2019 年 11 月 20 日至 12 月 30 日, 使用流量为 $1.13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的大容量采样器(HVS- $\text{PM}_{2.5}$, Thermo-Anderson Inc.), 每天采样 24 h(09:00 至次日 09:00). 采样前将石英纤维过滤器(203 mm $\times$ 254 mm, Whatman, QMA)在 780℃ 预烘烤 7 h. 通过高精度($\pm 0.1 \text{ mg}$)微量天平(ME-5, Sartorius Inc., USA)将样品称重至少 3 次以确定 $\text{PM}_{2.5}$ 质量. 装载样品的过滤器被包裹在预烘烤的铝箔中, 并在进一步分析之前储存在 -20°C 的冰箱中. 采样期间同步收集现场空白, 并通过与 $\text{PM}_{2.5}$ 样品相同的程序进行保存和分析.

1.2 样品提取与分离

取部分样品滤膜, 加入 6 mL 超纯水超声萃取 30 min, 利用 $0.45 \mu\text{m}$ Teflon 滤头过滤 1~3 次, 得到 WSOM 组分. 利用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 将 WSOM 的 pH 调节至 7, 然后将其通过 Oasis HLB 柱(6 cm^3 , 200 mg; 水), 用 2% (质量分数)的氨的甲醇溶液洗脱吸附物质, 这部分为中性的类腐殖质 HULIS-n. 将上一步柱子流出物收集并用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 为 2 并通过另一个 Oasis HLB 柱, 用甲醇洗脱柱子

上吸附的物质, 该物质为酸性类腐殖质 HULIS-a. 这一步骤的流出物被收集在另一个玻璃瓶中, 根据 HLB 柱的吸附机制, 这部分具有较高的极性, 为高极性水溶性有机物即 HP-WSOM. 将以上提取分离的三类 WSOM 利用氮气流完全干燥, 并用 1 mL 超纯水重新溶解.

1.3 化学分析

水溶性离子组分通过 Dionex-500 型离子色谱仪(IC, Dionex-500, DionexCorp, Sunnyvale, California, United States)测定, 检测的离子种类包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 共 8 种. 分析的检出限小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每组 10 个样品中选择一个样品进行 2 次分析以进行质量控制. 有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)使用美国 DRI Model 2001A 型热/光碳分析仪分析. HULIS 和 WSOM 中的碳浓度由总有机碳(total organic carbon, TOC)分析仪(TOC-LCPH, Shimadzu, Kyoto, Japan)测定. 空白膜与样品采用相同方法处理, 所有数据均已扣除空白值, 平行样复检的相对误差小于 10%.

1.4 OP 测量

使用 2', 7'-二氯二氢荧光素-二乙酸酯(2', 7'-dichlorofluorescein-diacetyl, DCFH-DA) (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, US)测定 ROS 活性. 将一定量三类 WSOM 提取物接种在 96 孔板中, 并添加 Hanks 平衡盐溶液缓冲液(pH = 7.2)以保持相同的最终溶液体积. 将 DCFH-DA 添加到样品中, 并在 37°C 黑暗中孵育 10 min. 孵育后, 立即使用酶标仪(Flex Station 3 Multi-Mode, Molecular Devices, Taiwan, China)在 485/538 nm 的激发/发射波长下分别测量 0 和 30 min 的荧光强度, 通过两个时刻的荧光强度表征样品 ROS 生成能力.

2 结果与讨论

2.1 冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染状况

采样期间西安市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 范围为 $9.90 \sim 241.92 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为 $(80.70 \pm 49.21) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 超过了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的二级标准($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 采样期间霾天和非霾天的 $\text{PM}_{2.5}$ 日平均浓度如图 1 所示, 其中霾天占观测期接近一半的天数. 2019 年 12 月 28 日为本观测期 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 最高水平, 达 $241.92 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 霾天和非霾天 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别为 $(122.09 \pm 46.26) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(48.71 \pm 17.08) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 霾天的浓度是非霾天的 2.51 倍.

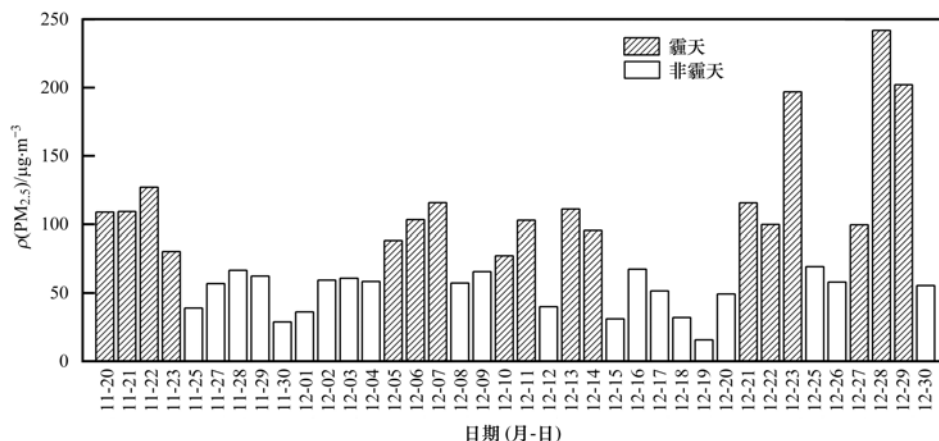
图1 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度分布Fig. 1 Distribution of $\text{PM}_{2.5}$ concentration during sampling period

图2显示了霾天和非霾天的 $\text{PM}_{2.5}$ 各组分占比, 包括有机物 (organic matter, OM)、元素碳 (elemental carbon, EC)、水溶性无机离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 及其他未鉴别组分, 其中 OM 采用 Turpin 等^[23] 在 2001 年推荐的 $\text{OM} = 1.6 \times \text{OC}$ 进行估算.

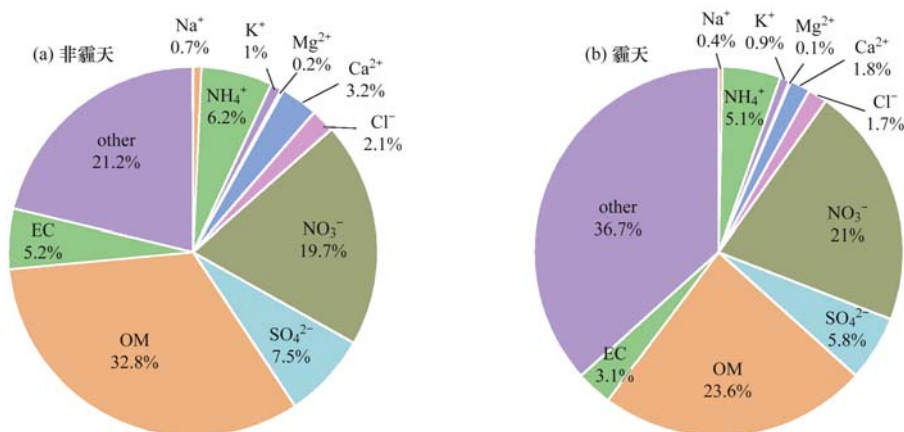
由图2可知, 碳质物种和无机离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 最大的组成部分, 这与以往的研究结果一致^[24,25]. OC/EC 常被用来判断大气二次污染的程度, 一般来说, OC/EC 的值大于 2 时, 说明大气中存在二次有机碳 (secondary organic carbon, SOC)^[26], 比值越高表明大气中的二次污染越显著. 本研究中, OC/EC 的平均值为 (4.45 ± 1.27) , 说明西安冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 受到二次转化影响较大. 图2显示3种主要的次生无机离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+) 的占比达 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 30%, 进一步表明西安市大气受到了较为严重的二次污染. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 用来表征大气污染的源贡献, 由 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} > 1$ 可知, 机动车排放对西安冬季大气颗粒物有较大贡献^[27]. 已有研究表明, K^+ 可以作为生物质燃烧的

示踪剂^[24,28,29]. 本研究中, 霾天和非霾天 K^+ 在阳离子中占比分别为 8.85% 和 10.84%, 表明生物质燃烧对西安冬季大气污染有贡献. 以上结果说明西安冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 来源于二次生成、机动车排放和生物质燃烧等.

2.2 不同极性 WSOM 的浓度水平

西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\rho(\text{WSOM})$ 和 $\rho(\text{HULIS})$ 分别为 $(5.83 \pm 2.22) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(4.62 \pm 1.89) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 与其他地区冬季的观测结果比较见表1. 本研究结果与广州 2014-2015 年冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\rho(\text{WSOM})$ [$(5.8 \pm 2.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 和 $\rho(\text{HULIS})$ [$(3.5 \pm 1.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 水平相近^[30].

观测期间西安市区霾天 $\rho(\text{WSOM})$ 和 $\rho(\text{HULIS})$ 均值分别为 $(6.73 \pm 2.34) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(5.54 \pm 1.93) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 非霾天 $\rho(\text{WSOM})$ 和 $\rho(\text{HULIS})$ 均值分别为 $(5.11 \pm 1.87) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(3.87 \pm 1.52) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 与上海 2015 年冬季霾天和非霾天大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 $\rho(\text{WSOM})$ [$(7.05 \pm 3.54) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(4.86 \pm 1.87) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 水平相差不大, 但西安市冬季 HULIS 浓度明显高于上海 $\rho(\text{HULIS})$

图2 $\text{PM}_{2.5}$ 中各组分的占比Fig. 2 Proportion of each component in $\text{PM}_{2.5}$

[(1.96 ± 1.06) μg·m⁻³ 和 (1.37 ± 0.39) μg·m⁻³]^[31],这主要与各采样点的地理位置及污染源特征不同有关. 西安周边冬季采暖使用煤和生物质燃烧排放大量污染物,且西安地处关中盆地,污染物不易扩散^[32],而上海属于沿海地区,污染物可以在海风作用下被稀释^[33,34].

表 1 以往研究的 WSOM 和 HULIS 的浓度和比值对比

Table 1 Comparison of concentration and ratio of WSOM and HULIS in previous studies						
研究区域	采样类型	采样时间	ρ(WSOM) /μg·m ⁻³	ρ(HULIS) /μg·m ⁻³	ρ(HULIS)/ρ(WSOM)	文献
南京,中国	PM _{2.5}	2018 年 12 月至 2019 年 1 月	5.54 ± 3.44	2.61 ± 1.79	0.45 ± 0.13	[35]
河北,中国(昼)	PM _{2.5}	2017 年 11 ~ 12 月	10.03 ± 5.05	5.75 ± 2.73	0.59	[36]
河北,中国(夜)	PM _{2.5}	2017 年 11 ~ 12 月	14.07 ± 7.34	7.39 ± 3.35	0.55	[36]
常州,中国(昼)	PM _{2.5}	2017 年 1 ~ 3 月	7.94 ± 3.19	4.18	0.51 ± 0.05	[37]
常州,中国(夜)	PM _{2.5}	2017 年 1 ~ 3 月	7.31 ± 3.41	3.74	0.50 ± 0.04	[37]
广州,中国	PM _{2.5}	2014 年 12 月至 2015 年 1 月	5.8 ± 2.6	3.5 ± 1.6	0.60 ± 0.04	[30]
上海,中国	PM ₁	2013 年 4 月至 2014 年 2 月	8.41 ± 4.65	3.51 ± 2.20	0.38	[38]
上海,中国	TSP	2018 年夏季至 2019 年春季	13.15 ± 1.41	8.35 ± 2.06	0.63 ± 0.10	[39]
上海,中国(霾天)	PM _{2.5}	2015 年 11 ~ 12 月	7.05 ± 3.54	1.96 ± 1.06	0.27 ± 0.02	[31]
上海,中国(非霾)	PM _{2.5}	2015 年 11 ~ 12 月	4.86 ± 1.87	1.37 ± 0.39	0.29 ± 0.05	[31]
坎普尔,印度(昼)	PM ₁₀	2015 年 12 月至 2016 年 1 月	32.00 ± 8.60	12.00 ± 3.40	0.37 ± 0.04	[40]
坎普尔,印度(夜)	PM ₁₀	2015 年 12 月至 2016 年 1 月	33.90 ± 9.60	15.30 ± 3.70	0.45 ± 0.03	[40]

整个观测期, HULIS 占 WSOM 的 (78.81 ± 10.50) %,说明 HULIS 是 WSOM 的重要组成部分. 考虑到霾天和非霾天 PM_{2.5} 的来源和形成机制的不同,本研究分别探讨 WSOM 和 HULIS 在不同环境条件下的浓度水平分布(图 3)及其各自占比情况(表 2). 可以看出,大气 PM_{2.5} 中 WSOM 浓度霾天低于非霾天,而 HULIS/WSOM 比值呈现出相反的结果,即霾天高于非霾天,说明霾天 WSOM 中存在更多的 HULIS.

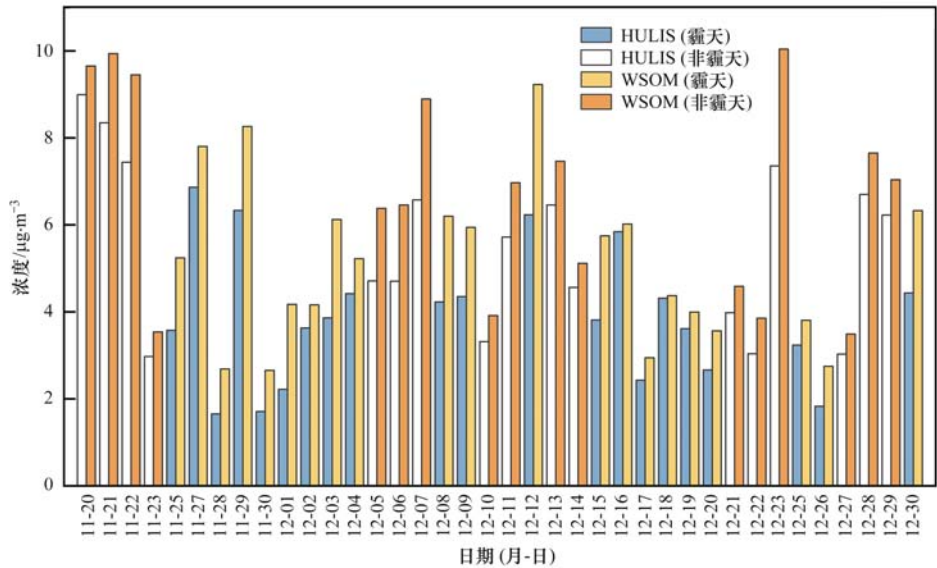


图 3 采样期间 HULIS 和 WSOM 浓度分布

Fig. 3 Distribution of HULIS and WSOM concentration during sampling period

表 2 观测期间 PM_{2.5} 中 HULIS 和 WSOM 占比/%

项目	HULIS/WSOM		HULIS/PM _{2.5}		WSOM/PM _{2.5}	
	霾天	非霾天	霾天	非霾天	霾天	非霾天
最小值	72.85	53.19	2.77	2.05	1.50	2.41
最大值	93.17	98.63	8.26	10.95	9.88	15.34
平均值	82.63 ± 6.31	75.58 ± 12.41	4.74 ± 1.61	6.39 ± 2.96	5.82 ± 2.53	8.50 ± 3.87

图 4 显示了采样期间 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 的碳浓度变化, HULIS-a-C、HULIS-n-C 和 HP-WSOC 分别表示 3 种物质的碳浓度. ρ(HULIS-a-C) 范围为 0.06 ~ 6.59 μg·m⁻³, 平均值为 (1.32 ± 1.18) μg·m⁻³, 霾天 ρ(HULIS-a-C) 平均值为 (1.56 ± 1.54) μg·m⁻³, 是非霾天 1.38 倍;

HULIS-n 是 WSOM 中最疏水的部分, 占 ρ (WSOM) 的 $(56.43 \pm 12.44)\%$, 这与之前的研究结果一致^[41]. ρ (HULIS-n-C) 范围为 $1.21 \sim 5.73 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值为 $(3.29 \pm 1.45) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 霾天和非霾天的 ρ (HULIS-n-C) 平均值分别为 $(3.98 \pm 1.38) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(2.74 \pm 1.28) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ (HP-WSOC) 范围为 $0.06 \sim 3.00 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值为 $(1.22 \pm 0.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 霾天平均值为 $(1.19 \pm 0.69) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 非霾天平均值为 $(1.24 \pm 0.78) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 本研究结果明显高于 Chen 等^[41] 所研究的 2011 ~ 2012 年日本名古屋冬季样品的测定结果, 即: ρ (HULIS-a-C)、 ρ (HULIS-n-C) 和 ρ (HP-WSOC) 分别为 (0.30 ± 0.03) 、 (0.97 ± 0.16) 和 $(0.30 \pm 0.06) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 可能与 $\text{PM}_{2.5}$ 来源差异有关. 有研究表明, 与 SO_4^{2-} 相比, HULIS 和 WSOM 与

NO_3^- 相关性更显著^[42,43], 说明移动源排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 中 HULIS 和 WSOM 高于固定源. 2011 ~ 2012 年日本名古屋大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 浓度低于 NO_3^- 浓度^[44], 即固定源排放占主导, 这与本研究相反, 因此其各组分水平偏低.

进一步分析数据发现整个采样期间 HULIS-a-C/WSOC 为 0.22, HULIS-n-C/WSOC 为 0.56, HP-WSOM-C/WSOC 为 0.21, 说明环境样本中 HULIS-n 为 WSOM 的主要组成. 另外, 霾天呈现出 HULIS-n-C > HULIS-a-C > HP-WSOC 的特征, 而非霾天 HULIS-n-C > HP-WSOC > HULIS-a-C, 霾天 HULIS-n-C 的分别是 HULIS-a-C 和 HP-WSOC 浓度的 2.55 倍和 3.34 倍, 非霾天分别为 2.42 倍和 2.21 倍. 说明 HULIS-n 是西安市冬季霾天和非霾天大气 WSOM 的主要组分.

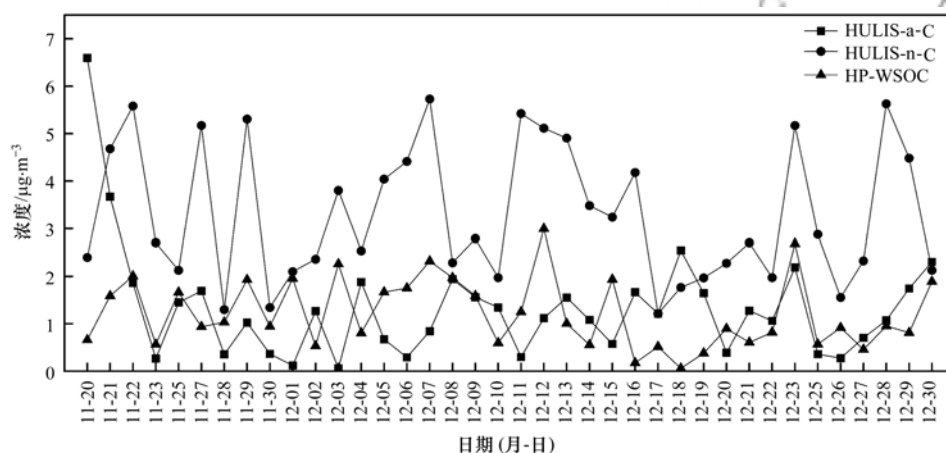


图4 整个采样期间 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 的碳浓度变化

Fig. 4 Changes in carbon concentration of HULIS-a, HULIS-n, and HP-WSOM during the whole sampling period

2.3 氧化潜势特征分析

OP_m 表示单位质量组分所具有的氧化潜势, 它是 PM 固有 OP 的量度^[25]. OP_v 表示基于每单位吸入空气与 $\text{PM}_{2.5}$ 相关的氧化应激^[26], 是个人在特定地点接触活性氧的指标^[28]. 表 3 显示了采样期间霾天和非霾天不同极性的 WSOM 组分的 OP_m 和 OP_v . 整个采样期间 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 的 OP_m 分别为 (55.94 ± 61.88) 、 (24.49 ± 9.66) 和 $(79.63 \pm 45.24) \text{nmol} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, OP_v 分别为 (38.06 ± 28.35) 、 (85.38 ± 4.44) 和 $(99.19 \pm 6.88) \text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 霾天和非霾天 OP_m 的规律均为 HP-WSOM > HULIS-a > HULIS-n, 虽然 HULIS-n 浓度水平在 HULIS-a 和 HP-WSOM 之上, 但其 OP_m 远小于 HULIS-a 和 HP-WSOM, 这表明 HULIS-n 中与产生 ROS 能力相关的物质少于其他两个组分. 霾天和非霾天的 OP_v 均遵循 HP-WSOM > HULIS-n > HULIS-a 的规律, HP-WSOM 的 OP_v 最高, 而其浓度最低, 说

明浓度较低的组分可能会引起更高的毒性, 这与前人研究的结果一致^[30]. 以上差异可归因于与氧化还原活性化合物相关的不同化学成分和分子结构差异^[31], 需要进一步地研究来探索 WSOM 不同极性组分的分子结构与其氧化活性之间的关系.

霾天 HP-WSOM 的 OP_m 高于非霾天, 而霾天 HP-WSOM 浓度低于非霾天, 说明各组分相关的 OP_m 主要由组分自身性质而非浓度决定. 除此之外, HULIS-a 和 HULIS-n 霾天 OP_v 略大于非霾天, 有研究表明 HULIS 样品在霾天比非霾天更能催化 ROS 的产生^[17], 这就可以解释 $\text{PM}_{2.5}$ 升高 HULIS 物种 OP_v 也升高的原因. 而霾天 HP-WSOM 的 OP_v 小于非霾天, 这可能与不同污染条件下 HP-WSOM 分子特征的差异有关. Ning 等^[45] 报告称 O_3 和温度会影响 WSOM 的分子特征, 进而增强其氧化能力. 分析气象数据发现观测期间气温和 O_3 浓度呈现出霾天 $[(1.96 \pm 3.39)^\circ\text{C}; (14.11 \pm 4.80) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 低于

非霾天 $[(2.73 \pm 2.01)^\circ\text{C}; (19.28 \pm 9.76) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 的特征,因此非霾天 HP-WSOM 相对于霾天具有更强的氧化潜力. 总的来说,各组分的氧化潜势与污染物浓度没有必然联系.

表 3 霾天和非霾天的 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 的 OP_m 和 OP_v
Table 3 OP_m and OP_v of HULIS-a, HULIS-n, and HP-WSOM in haze and non-haze days

类型	项目	HULIS-a		HULIS-n		HP-WSOM	
		霾天	非霾天	霾天	非霾天	霾天	非霾天
OP_m $/\text{nmol}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	最小值	7.62	5.08	15.39	16.96	46.23	35.56
	最大值	205.81	107.13	43.09	38.23	161.74	60.35
	平均值	63.22 ± 72.78	45.02 ± 48.93	22.54 ± 10.35	27.41 ± 9.07	99.92 ± 48.83	49.20 ± 10.38
OP_v $/\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$	最小值	10.24	9.87	78.16	77.79	87.23	93.41
	最大值	67.76	68.49	92.01	87.39	107.34	106.52
	平均值	38.36 ± 28.97	37.60 ± 31.81	86.15 ± 4.69	84.21 ± 4.41	98.69 ± 7.81	99.94 ± 6.24

2.4 氧化潜势与不同极性 WSOM 的关系分析

不同污染状况下 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 的碳浓度与 OP_m 的相关性如图 5 和图 6 所示. 可以看出,无论是霾天还是非霾天, OP_m 与 WSOM 各组分碳浓度均呈负相关关系,与前人的研究一致^[46]. 这可能是因为随着各组分碳浓度升高,不产生 ROS 的物质占比增加. Lin 等^[13]发现左旋葡聚糖、琥珀酸、苹果酸和草酸等有机物几乎没有 ROS 活性. 虽然各组分浓度水平升高,但其与 ROS 生成相关的组分比例下降,因此整体的组分浓度与氧化潜势呈现负相关关系.

霾天 OP_m 与 HULIS-n-C ($R^2 = 0.8669$) 和 HP-WSOC ($R^2 = 0.8582$) 具有较高相关性,说明高 PM_{2.5} 浓度下,WSOM 的氧化潜势主要由 HULIS-n 和 HP-WSOC 贡献. 非霾天 HULIS-a-C ($R^2 = 0.9368$)、HULIS-n-C ($R^2 = 0.8662$)、HP-WSOC ($R^2 = 0.9276$) 均与 OP_m 强相关,说明低污染条件下, OP_m 对组分浓度有很强的依赖性,除 HULIS 外,HP-WSOM 对 OP 也有重要贡献. 同时笔者发现随着 PM_{2.5} 的升高, HULIS-a 与 OP_m 相关性减弱,说明随着污染加重, HULIS-a 中产生 ROS 的物质占比降低.

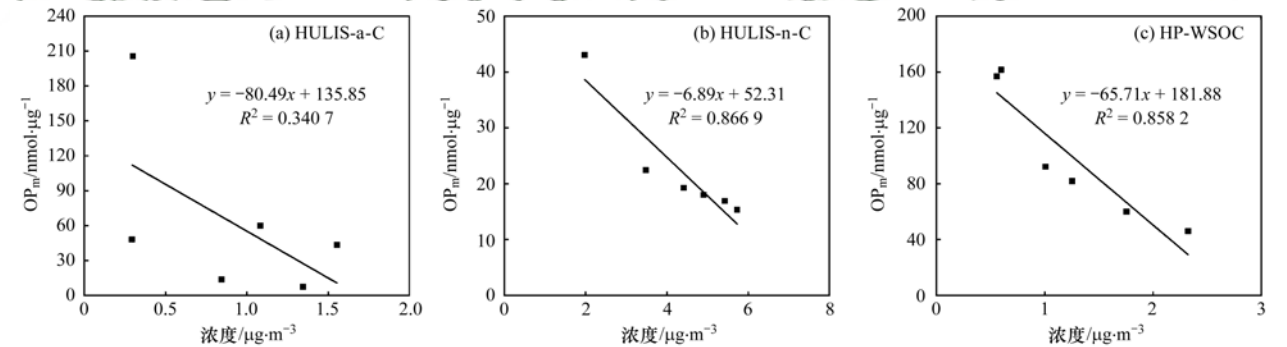


图 5 霾天各组分 OP_m 与组分碳浓度相关性

Fig. 5 Correlation between OP_m and carbon concentration of each component in haze days

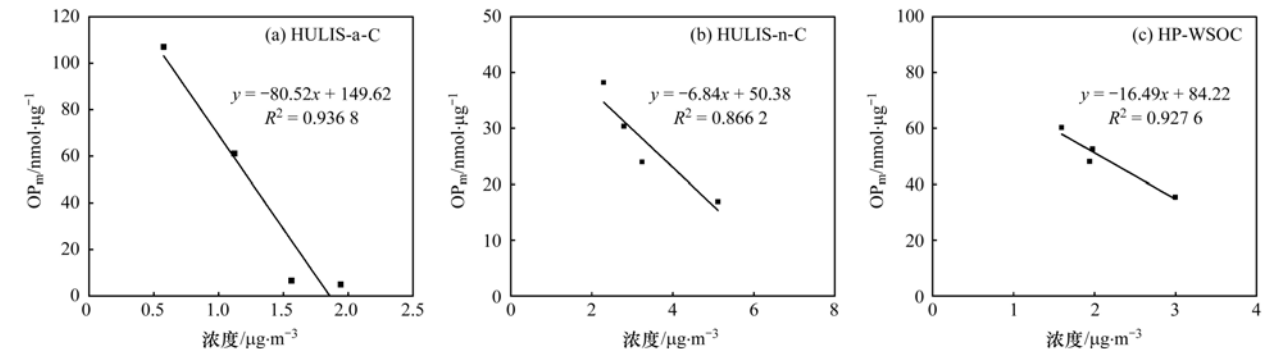


图 6 非霾天各组分 OP_m 与组分碳浓度相关性

Fig. 6 Correlation between OP_m and carbon concentration of each component in non-haze days

3 结论

(1) 观测期间碳质物种和无机离子是西安冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品主要组成部分. 由 $\text{OC}/\text{EC} > 2$, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} > 1$ 以及 K^+ 在阳离子的高占比, 推测西安冬季市区 $\text{PM}_{2.5}$ 由机动车排放、二次污染和生物质燃烧共同贡献.

(2) HULIS 是 WSOM 的重要组成部分, 霾天 WSOM 中 HULIS 占比更高, 霾天和非霾天 HULIS-n 碳浓度均高于 HULIS-a 和 HP-WSOM.

(3) 组分产生 ROS 的能力与其组分碳浓度或是 $\text{PM}_{2.5}$ 污染水平并无绝对正相关关系, 较低的组分碳浓度可能会引起更高的毒性, 这主要由各组分自身性质决定.

(4) 整个采样期间 OP_m 与 WSOM 的三类组分碳浓度呈负相关关系, 可能是由于组分中某些物质几乎无 ROS 生成能力, 但是其占比增大导致. 霾天 WSOM 的氧化潜势主要由 HULIS-n 和 HP-WSOM 贡献, 非霾天 OP_m 则由 HULIS-a、HULIS-n 和 HP-WSOM 共同决定.

参考文献:

- [1] Tan J H, Xiang P, Zhou X M, *et al.* Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) in $\text{PM}_{2.5}$ in Lanzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **573**: 1481-1490.
- [2] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115** (10): 4335-4382.
- [3] Fan X J, Song J Z, Peng P A. Temporal variations of the abundance and optical properties of water soluble humic-like substances (HULIS) in $\text{PM}_{2.5}$ at Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **172-173**: 8-15.
- [4] Fan X J, Wei S Y, Zhu M B, *et al.* Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke $\text{PM}_{2.5}$ emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16** (20): 13321-13340.
- [5] Ma Y Q, Cheng Y B, Qiu X H, *et al.* Optical properties, source apportionment and redox activity of humic-like substances (HULIS) in airborne fine particulates in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113087.
- [6] Ghio A J, Madden M C. Human lung injury following exposure to humic substances and humic-like substances [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, **40** (2): 571-581.
- [7] Huo Y Q, Wang Y, Qi W M, *et al.* Comprehensive characterizations of HULIS in fresh and secondary emissions of crop straw burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **248**, doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118220.
- [8] Zheng G J, He K B, Duan F K, *et al.* Measurement of humic-like substances in aerosols: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **181**: 301-314.
- [9] Gysel M, Weingartner E, Nyeki S, *et al.* Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, **4** (1): 35-50.
- [10] Zhou R C, Chen Q C, Chen J, *et al.* Distinctive sources govern organic aerosol fractions with different degrees of oxygenation in the urban atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55** (8): 4494-4503.
- [11] Yan Y, Zhang Y, Zhang Y X. The advances of water-soluble organic compounds in atmospheric particles [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32** (11): 1800-1808.
- [12] Xu X Y, Lu X H, Li X, *et al.* ROS-generation potential of Humic-like substances (HULIS) in ambient $\text{PM}_{2.5}$ in urban Shanghai: association with HULIS concentration and light absorbance [J]. *Chemosphere*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127050.
- [13] Lin P, Yu J Z. Generation of reactive oxygen species mediated by humic-like substances in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (24): 10362-10368.
- [14] Page S E, Sander M, Arnold W A, *et al.* Hydroxyl radical formation upon oxidation of reduced humic acids by oxygen in the dark [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (3): 1590-1597.
- [15] Xiong Q S, Yu H R, Wang R R, *et al.* Rethinking dithiothreitol-based particulate matter oxidative potential: measuring dithiothreitol consumption versus reactive oxygen species generation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (11): 6507-6514.
- [16] Shan X F, Liu L, Li G, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ and the typical components cause organelle damage, apoptosis and necrosis: role of reactive oxygen species [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **782**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146785.
- [17] Chen X C, Chuang H C, Ward T J, *et al.* Toxicological effects of personal exposure to fine particles in adult residents of Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **275**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116633.
- [18] Sricharoenvech P, Lai A, Tefera W, *et al.* Reactive oxygen species (ROS) activity of fine particulate matter health impacts in Addis Ababa, Ethiopia [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12** (9), doi: 10.1016/j.apr.2021.101149.
- [19] Rao L F, Zhang L Y, Wang X Z, *et al.* Oxidative potential induced by ambient particulate matters with acellular assays: areview [J]. *Processes*, 2020, **8** (11), doi: 10.3390/pr8111410.
- [20] Campbell SJ, Wolfer K, Uttinger B, *et al.* Atmospheric conditions and composition that influence $\text{PM}_{2.5}$ oxidative potential in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21** (7): 5549-5573.
- [21] Pirhadi M, Mousavi A, Taghvaei S, *et al.* Semi-volatile components of $\text{PM}_{2.5}$ in an urban environment: volatility profiles and associated oxidative potential [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117197.
- [22] Zhang T, Shen Z X, Zhang L M, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ humic-like substances over Xi'an, China: optical properties, chemical functional group, and source identification [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **234**, doi: 10.1016/j.atmosres.2019.104784.
- [23] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35** (1): 602-610.
- [24] Tao J, Zhang L M, Zhang R J, *et al.* Uncertainty assessment of source attribution of $\text{PM}_{2.5}$ and its water-soluble organic carbon

- content using different biomass burning tracers in positive matrix factorization analysis—a case study in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **543**: 326-335.
- [25] Tao Y, Sun N, Li X D, *et al.* Chemical and optical characteristics and sources of PM_{2.5} humic-like substances at industrial and suburban sites in Changzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2021, **12**(2), doi: 10.3390/atmos12020276.
- [26] 任娇, 赵荣荣, 王铭, 等. 太原市冬季不同污染程度下 PM_{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势[J]. *环境科学*, 2022, **43**(5): 2317-2328.
- Ren J, Zhao R R, Wang M, *et al.* Chemical compositions, light extinction effect, and oxidative potential of PM_{2.5} under different pollution levels during winter in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2317-2328.
- [27] 蒋斌, 黄山, 莫立志, 等. 华南沿海城市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2022, **14**(2): 137-147.
- Jiang B, Huang S, Mo L Z, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in a South China coastal city[J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology (Natural Science Edition)*, 2022, **14**(2): 137-147.
- [28] Cheng Y, Engling G, He K B, *et al.* Biomass burning contribution to Beijing aerosol[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(15): 7765-7781.
- [29] Yu G H, Park S. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} at an urban site in Gwangju, Korea[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12**(6), doi: 10.1016/j.apr.2021.101092.
- [30] 范行军, 余旭芳, 操涛, 等. 广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 532-539.
- Fan X J, Yu X F, Cao T, *et al.* Light absorption and fluorescence characteristics of atmospheric water-soluble organic compounds and humic-like substances during the winter season in Guangzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 532-539.
- [31] Lu S L, Win M S, Zeng J Y, *et al.* A characterization of HULIS-C and the oxidative potential of HULIS and HULIS-Fe(II) mixture in PM_{2.5} during hazy and non-hazy days in Shanghai[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **219**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117058.
- [32] 白杨, 杨剑, 陈鹏, 等. 基于空间插值的西安市重空气污染期间主要污染物时空变化特征及相关性分析[J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(4): 809-819.
- Bai Y, Yang J, Chen P, *et al.* Spatiotemporal characteristics and relationships of main air-pollutants during a typical heavy air pollution in Xi'an city based on a spatial interpolation method [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(4): 809-819.
- [33] 李明华, 范绍佳, 王宝民, 等. 秋季珠江口地区海风对城市群空气污染的影响[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2008, **47**(4): 114-117, 121.
- Li M H, Fan S J, Wang B M, *et al.* Effect of sea breeze on air pollution of city clusters in the Pearl River Delta in autumn[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2008, **47**(4): 114-117, 121.
- [34] Zhao M F, Huang Z S, Qiao T, *et al.* Chemical characterization, the transport pathways and potential sources of PM_{2.5} in Shanghai: seasonal variations[J]. *Atmospheric Research*, 2015, **158-159**: 66-78.
- [35] Bao M Y, Zhang Y L, Cao F, *et al.* Light absorption and source apportionment of water soluble humic-like substances (HULIS) in PM_{2.5} at Nanjing, China[J]. *Environmental Research*, 2022, **206**, doi: 10.1016/j.envres.2021.112554.
- [36] Sun H, Li X, Zhu C, *et al.* Molecular composition and optical property of humic-like substances (HULIS) in winter-time PM_{2.5} in the rural area of North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **252**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118316.
- [37] 顾远, 李清, 黄雯倩, 等. 常州市冬季 PM_{2.5} 中类腐殖质昼夜特征分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1091-1100.
- Gu Y, Li Q, Huang W Q, *et al.* Day-night characteristics of humic-like substances in PM_{2.5} during winter in Changzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1091-1100.
- [38] 孙运筑, 修光利, 段玉森, 等. 上海市淀山湖区域灰霾天大气颗粒物中碳组分的污染特征[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, **45**(3): 440-448.
- Sun Y Z, Xiu G L, Duan Y S, *et al.* Characteristics of carbonaceous compositions in atmospheric particulate matters during haze days in dianshan lake area, Shanghai[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2019, **45**(3): 440-448.
- [39] Sun T M, Li R, Meng Y, *et al.* Size-segregated atmospheric humic-like substances (HULIS) in Shanghai: abundance, seasonal variation, and source identification[J]. *Atmosphere*, 2021, **12**(5), doi: 10.3390/atmos12050526.
- [40] Kumar V, Goel A, Rajput P. Compositional and surface characterization of HULIS by UV-Vis, FTIR, NMR and XPS: Wintertime study in Northern India [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **164**: 468-475.
- [41] Chen Q C, Ikemori F, Mochida M. Light absorption and excitation-emission fluorescence of urban organic aerosol components and their relationship to chemical structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**: 10859-10868.
- [42] Mukherjee A, Dey S, Rana A, *et al.* Sources and atmospheric processing of brown carbon and HULIS in the Indo-Gangetic Plain: insights from compositional analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115440.
- [43] Zhao M F, Qiao T, Li Y L, *et al.* Temporal variations and source apportionment of HULIS-C in PM_{2.5} in urban Shanghai [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 18-26.
- [44] Yamagami M, Ikemori F, Nakashima H, *et al.* Trends in PM_{2.5} concentration in Nagoya, Japan, from 2003 to 2018 and impacts of PM_{2.5} countermeasures[J]. *Atmosphere*, 2021, **12**(5), doi: 10.3390/atmos12050590.
- [45] Ning C P, Gao Y, Zhang H J, *et al.* Molecular chemodiversity of water-soluble organic matter in atmospheric particulate matter and their associations with atmospheric conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **809**, doi: 10.1016/J.scitotenv.2021.151171.
- [46] Zhang T, Huang S S, Wang D W, *et al.* Seasonal and diurnal variation of PM_{2.5} HULIS over Xi'an in Northwest China: optical properties, chemical functional group, and relationship with reactive oxygen species (ROS)[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **268**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118782.

CONTENTS

Impact of Climate Change on Summer Ozone in China	HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)
Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter	WANG Hao-qì, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain	ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-ping, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821)
Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020	NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM _{2.5} and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021	SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)
Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020	XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing	ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)
Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing	LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)
Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM _{2.5} Over Xi'an	LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)
Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels	WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)
Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in the Core Area of Ili River Valley in Spring	GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)
Evaluation of Changes in PM _{2.5} Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids	LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)
Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration	LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City	SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)
Changes in O ₃ -VOCs-NO _x Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021	LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)
Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer	ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)
Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao	JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)
Characteristics of O ₃ Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical	YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)
Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect	LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)
Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing	YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)
Simulation of Anthropogenic CO ₂ Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories	MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)
Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River	LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)
Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China	WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)
Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes	XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin	LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)
Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin	ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)
Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)
Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan	ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)
Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats	HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)
Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water	WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)
Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i>	LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai	YAN Qi (2136)
Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar	LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)
Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics	LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)
Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation	XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)
Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data	ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)
Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter	HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)
Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network	MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)
Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)
Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background	DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)
Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize	DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)
Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)
Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis	LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)
Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau	LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)
Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains	JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)
Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River	YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)
Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes	LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)
Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest	WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)
Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)
Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil	GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)
Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields	HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)
Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress	CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)
Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035	FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)
Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil	BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)
Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils	HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)
Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China	LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)