

目次

加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例 杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)

基于不同电力需求的中国减污降碳协同增效路径 向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)

城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用 张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)

基于可解释性机器学习的城市 O₃ 驱动因素挖掘 董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)

基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析 朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)

基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O₃ 来源解析 王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)

基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测 朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)

2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析 李婉苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)

夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响 杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)

气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别 杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)

2000~2021 年成渝城市群 PM_{2.5} 时空变化及驱动机制多维探测 徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)

基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 PM_{2.5} 小时浓度估算 吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)

2013~2021 年邢台 PM_{2.5} 重污染过程输送和增长特性 江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)

基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源 朱书慧 (3760)

机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征 于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢锋, 曹芳, 章炎麟 (3771)

沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献 关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)

疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估 云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)

西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势 王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)

淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价 徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)

雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应 王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)

流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例 刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)

南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化 郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)

闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析 杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)

金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素 燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)

嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性 竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郑伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)

水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响 王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)

典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探 吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)

太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响 俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)

基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算 张育福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)

千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别 俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)

沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征 李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)

外秦淮河底泥污染及疏浚效果 张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)

新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为 葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)

镉在针铁矿界面共吸附的相互作用机制 苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)

环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H₂O₂ 氧化水中有机微污染物 刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)

Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制 朱敬林, 汪舒 (3990)

微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征 谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)

中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价 王静, 魏恒, 潘波 (4006)

渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价 蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)

基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例 方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)

乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价 范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039)

荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制 黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)

近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展 赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)

改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)

沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析 赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)

两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果 梁欣冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)

秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响 王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)

秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质 赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)

基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断 黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)

地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)

浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险 张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)

生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响 刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)

低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响 周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡廷江 (4170)

沼液施用对麦茬茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响 乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)

大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征 刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)

马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响 姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)

《环境科学》征订启事(3648) 《环境科学》征稿简则(3659) 信息(3714, 4150, 4178)

新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为

葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬*, 马宏瑞

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 环境中多环芳烃衍生物(SPAHs)来源广泛,具有“三致”效应,毒性与PAHs母体相当甚至高于母体,是一类具有较高风险的新型有机污染物.大气和表层水体等环境介质中,光化学降解是其重要的消减方式.在梳理文献的基础上,发现SPAHs在来源、分布、行为和风险研究方面与传统污染物PAHs相比有了新的突破.通过总结新污染物SPAHs的环境分布特征与光化学行为研究的最新进展,介绍了3类SPAHs的来源和形成机制,重点评述了不同环境介质中的存在状况与分布特征,讨论了水、冰等介质中SPAHs光化学转化动力学、反应路径以及影响因素,最后对SPAHs的环境行为和风险研究进行了展望.

关键词: 多环芳烃衍生物; 生成机制; 分布特征; 光化学行为; 影响因素

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-3957-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.202207277

Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, CHE Xiao-jia, ZHU Chao, ZHANG Peng*, MA Hong-rui

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (SPAHs) are a type of emerging pollutant that widely exist in the environment, which also exhibit carcinogenicity, mutagenicity, and teratogenicity. These pollutants belong to toxic pollutants because of their similar structures to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Their environmental behavior and ecological risk have attracted increasing attention. Based on a literature review, we found a new breakthrough in the source, distribution, behavior, and risk of SPAHs with comparison to traditional pollutants PAHs. This paper reviewed the current research progress on the environmental occurrence and photochemical behavior of SPAHs. Their sources, formation mechanisms, and distribution characteristics in the multimedia environment were highlighted, and the photochemical transformation kinetics, pathways, and affecting factors of SPAHs in water, ice, and other media were discussed. Furthermore, the research prospects about the environmental behavior and risk of SPAHs were proposed.

Key words: substituted polycyclic aromatic hydrocarbons; formation mechanisms; distribution characteristics; photochemical behavior; affecting factors

多环芳烃衍生物(substituted polycyclic aromatic hydrocarbons, SPAHs)是目前公认的新型有机污染物,包括羟基多环芳烃(OH-PAHs)、硝基多环芳烃(nitro-PAHs)和氯代多环芳烃(Cl-PAHs)等(图1).对于SPAHs的毒性、来源和分布等,已有研究进行了总结^[1-3]. SPAHs具有致癌、致畸和致突变效应,其毒性与PAHs母体相当,甚至高于母体^[4].例如,相对于母体,OH-PAHs的细胞毒性更大^[5], nitro-PAHs的致突变能力更强^[1,3], Cl-PAHs具有极高的致癌、致畸作用^[2,6].甚至,某些SPAHs表现为光致毒性,例如9-羟基芴(9-OHFl)^[5]和1-硝基芘^[7].并且SPAHs具有生物富集性,人体可通过呼吸、饮食等多种途径摄入^[8].因此,SPAHs被视为一类新型的高风险有机污染物,对生态环境和人类健康具有一定的潜在威胁.

环境中SPAHs类新型有机污染物普遍存在,其在大气、土壤、水、沉积物和生物体内均有检出.并且,SPAHs容易在各介质之间发生迁移,也可在水体和大气等介质中发生转化,如光化学转化.光化学转化是污染物的一种重要环境行为,环境中普遍存在着有机污染物吸收日光而发生的直接光解,以及光

敏剂存在下的间接光解^[9]. SPAHs在有机溶剂^[9-12]、水^[7]、固体表面^[10,12]和大气中的光化学行为已有报道,并且冰雪环境中该类污染物的光化学行为也有研究,例如冰中OH-PAHs的光降解及光修饰毒性,以及纯水雪中nitro-PAHs的光降解动力学^[13].以上研究表明,光降解是SPAHs污染物重要的转化途径,强烈影响其环境归趋和风险.

近年来,SPAHs的环境存在与光化学行为研究不断丰富和创新,在其来源、分析方法、分布特征和光化学转化等方面取得了一些重要进展.对此,前人仅总结了其中1~2类SPAHs在水或大气中(主要是大气中)的存在状况^[14,15],以及nitro-PAHs的光化学行为^[1,3].鉴于此,本文将梳理OH-PAHs、nitro-PAHs、Cl-PAHs的环境存在状况和光化学行为的最新研究进展,全面评述大气、水、沉积物、土壤

收稿日期: 2022-07-27; 修订日期: 2022-09-24

基金项目: 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室开放基金项目(202102); 国家自然科学基金项目(21976045, 22076112); 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室开放基金项目(2020KFJ103); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07602-001)

作者简介: 葛林科(1980~),男,博士,教授,主要研究方向为新型有机污染物的环境光化学. E-mail: gelinke@sust.edu.cn

* 通信作者, E-mail: zhangpeng4477@sust.edu.cn

和生物体等 5 种介质中这 3 类 SPAHs 的存在状况与分布特征,并着重讨论其在主要介质水和冰中的光化学转化机制与途径,以及环境因子对 SPAHs 光化学行为的影响。

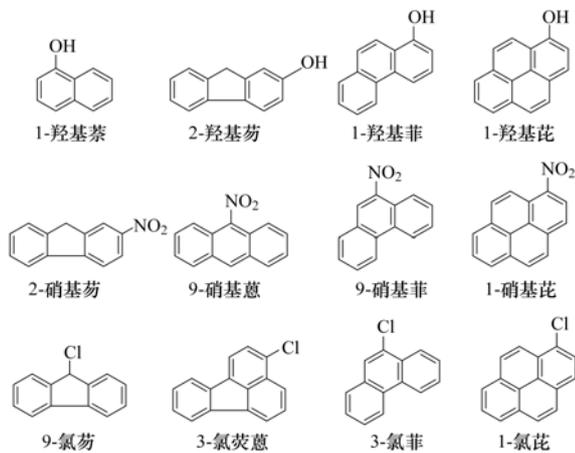


图 1 自然界中常见的 3 类多环芳烃衍生物 (2~4 环) 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of three classes of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives (2-4 rings) commonly found in natural media

1 SPAHs 来源和生成机制

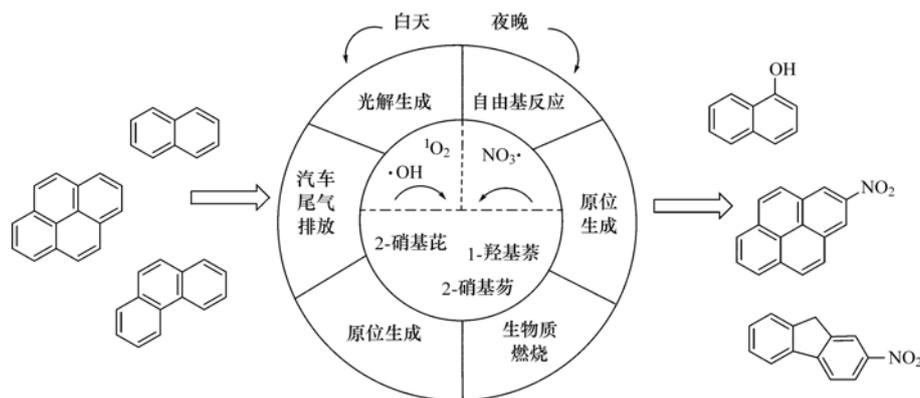
自然界中 SPAHs 的种类繁多,来源广泛,存在着很大的“储存库”。除人为排放(不完全燃烧和氯化副产物等)^[16], SPAHs 还存在着广泛的“天然来源”,既可以通过 PAHs 的化学转化(热反应)、光化学转化或生物化学作用生成,也可通过生物代谢由 PAHs 转化生成,并随排泄物进入环境^[17]。

大多 OH-PAHs 的产生机制是来自 PAHs 的光化学反应和生物转化。水体、冰相和大气环境中 PAHs 能发生光催化或与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 OH-PAHs^[13]; 土壤、沉积物和生物体中一些细菌、真菌和微生物在自身的氧化酶作用下也会把 PAHs 转化为 OH-PAHs^[18,19]。OH-PAHs 还是 PAHs 经多种途

径进入人体经肝脏代谢后的产物,并以结合态的葡萄糖醛酸盐和磺酸盐等形式存在,最后经尿液或粪便排出体外^[20]。目前,OH-PAHs 被广泛作为生物标记物以监测人体是否有 PAHs 暴露风险,用于评估环境和人类健康风险。郑金平等^[21]将焦炉工人尿液中 1-羟基芘作为 PAHs 内暴露标志物,评估了机体长期暴露于 PAHs 对炎症反应和肺功能的影响。此外, Kuang 等^[22]还通过尿液中 1-羟基芘含量,评估了焦炉工人暴露于 PAHs 对 DNA 氧化损伤的影响。

nitro-PAHs 主要由化石燃料直接燃烧排放,以及通过大气中 PAHs 的光化学反应生成,不同的反应途径会产生不同的 nitro-PAHs 异构体。nitro-PAHs 与 PAHs 的形成过程类似,两者均可在化石燃料不充分燃烧的情况下生成,燃烧过程中高温引起 PAHs 发生亲电硝化反应,生成 nitro-PAHs^[17]。Wada 等^[23]和 Miller-Schulze 等^[24]分别从汽油及柴油车尾气中检测出了 nitro-PAHs,汽车尾气中含量最高的 nitro-PAHs 是 1-硝基芘^[25]。在中国东北地区,冬季供暖燃煤也为大气中 nitro-PAHs 的环境浓度做出了显著贡献^[26]。除汽车燃油燃烧排放外,部分 nitro-PAHs 通过与大气中自由基发生光化学反应生成,根据自由基的不同,可分为两种反应类型(图 2)。(1)日间反应:因为白天大气中 NO_2 和 $\cdot\text{OH}$ 浓度很高,在光照射下, $\cdot\text{OH}$ 加成到 PAHs 上,继而与 NO_2 发生反应脱去一个水分子,生成 nitro-PAHs; (2)夜间反应:傍晚之后 N_2O_5 会分解成硝基自由基和 $^1\text{O}_2$,加成到 PAHs 上,再与 NO_2 反应之后脱去一个硝酸分子,生成 nitro-PAHs。

Cl-PAHs 是在人为的多种燃烧过程中形成和释放的副产物,其主要释放源有固体废物焚烧^[28]、一次和二次冶金处理^[16]、水泥窑生产协同处理固体废物过程^[15],以及汽车尾气的排放^[29],其生成机制见图 3。Eklund 等^[30]报道了城市生活垃圾焚烧炉和



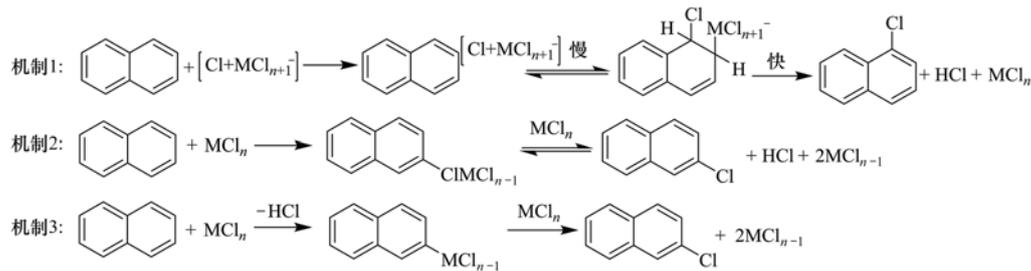
改自文献[27]

图 2 SPAHs 由母体 PAHs 生成的转化过程

Fig. 2 Transformation process of the SPAHs formed from the parent PAHs

燃煤锅炉产生的烟气中 Cl-PAHs 质量浓度在 $0.01 \sim 23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内. Wang 等^[31,32] 指出聚氯乙烯 (PVC) 在燃烧过程中会产生 Cl-PAHs, 萘 (Nap)、荧蒽 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、芘 (Pyr) 和芴 (Flu) 等母体 PAHs 与聚氯乙烯 (PVC) 燃烧释放出的 HCl 气体反应生成相应 Cl-PAHs, 且温度升高有利于 Cl-PAHs 的生成. Yasuhara 等^[33] 研究发现, 垃圾中所含的氯化钠和氯化铜等无机盐也可在氯化

过程中提供氯源. 此外, 有研究表明, PAHs 的光致氯化也是 Cl-PAHs 形成的主要机制. Nilsson 等^[34] 在紫外光照射条件下, 以 CCl_4 溶液为氯源, 证实了 PAHs 的光化学氯化反应生成 Cl-PAHs, 这是因为紫外光照射条件下产生的 Cl-PAHs 比无光条件下多. 在进一步的研究中还发现, Cl-PAHs 在炭黑或气溶胶上的生成速率要高于溶液中的生成速率^[35].



改自文献^[33,34,36]

图3 燃烧过程中氯代多环芳烃的生成机制

Fig. 3 Formation mechanism of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons during combustion process

综上可知, SPAHs 可通过汽车尾气排放、生物质燃烧以及工业生产活动等形式一次生成, 还可通过母体 PAHs 在光化学反应下与空气中自由基生成、以及在热反应作用下二次生成. 目前, 广泛研究了 SPAHs 的来源和生成方式, 但对于其在不同环境下生成路径和机制以及环境因子对该类污染物生成途径是否有影响等这些方面仍不清楚, 需要深入研究, 所以有必要进一步探究其在不同渠道下的反应作用机制和迁移转化行为.

2 SPAHs 在不同环境介质中的存在状况与分布特征

目前, 多个国家和地区对大气、水体和沉积物中 OH-PAHs、nitro-PAHs 和 Cl-PAHs 等 SPAHs 的环境存在状况与浓度水平进行了报道. 对此, 本文进行了总结, 如表 1 所示. 与 PAHs 类似, SPAHs 已成为全球存在的一大类持久性有机污染物. 虽然极地 SPAHs 的存在状况还不十分清楚, 仅检索到北极大气中存在 nitro-PAHs^[37], 但由于 PAHs 在极地广泛存在并能转化成 SPAHs, 所以这些 SPAHs 潜在存在于极地环境中.

2.1 大气中 SPAHs

如表 1 所示, 已有许多国家和地区开展了大气中 SPAHs 污染状况的研究, 这些 SPAHs 主要包括 OH-PAHs、nitro-PAHs 和 Cl-PAHs. 其中, 对于 OH-PAHs, Simoneit 等^[42] 分析了科瓦利斯(美国)、北京和太原冬季大气中 13 种 OH-PAHs. 北京和太原大气中 ρ (总 OH-PAHs) 平均值分别为 $242 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $417 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 在科瓦利斯未检出 OH-PAHs. 羟基茚

为北京和太原两个城市大气中 OH-PAHs 的主要组分, ρ (总 OH-PAHs) 平均值分别为 $39.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $72.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 此外, OH-PAHs 还在香港、南京和广州等大城市的大气中被检测到^[42].

前人报道了北京、上海、西安和日本等地大气中的 nitro-PAHs 浓度水平, 如表 1 所示. 大气中的 nitro-PAHs 浓度水平主要与汽车燃料、地理位置和季节有关, 相对分子质量低的 nitro-PAHs 主要存在于气相中, 而相对分子质量高的 nitro-PAHs 主要存在于颗粒相中^[70]. Wada 等^[23] 从日本长崎市大气颗粒物样品中发现, nitro-PAHs 浓度与车流量成正比, 硝基化产生 nitro-PAHs 的反应物 NO_x 主要来自于柴油车的排放, 柴油车产生的 NO_x 是汽油车的 5 倍. Murahashi 等^[71] 在主要由柴油机排放影响的大气颗粒物中检测出的硝基 PAHs 有 1-硝基芘和二硝基芘(1,3-二硝基芘、1,6-二硝基芘和 1,8-二硝基芘).

除了车辆排放, 季节性变化也是影响 nitro-PAHs 浓度分布趋势的重要性因素. 温度差异主要在冬夏两个季节, 冬季寒冷, 大气中 nitro-PAHs 的浓度会随着燃料使用量的增加而上升. 另外, 由于冬季地面对流较为平缓, 受逆温现象的影响, nitro-PAHs 会延长其在大气中的停留时间. 而夏季因为阳光照射, 大气扩散较好, 污染物发生稀释或降解, 因此夏季相比其它季节, nitro-PAHs 浓度水平要低. Marino 等^[72] 从雅典春、夏、秋、冬这 4 个季节的大气颗粒物样品中检测到 nitro-PAHs, 其浓度平均值范围分别为 $0.02 \sim 0.06$ 、 $0.01 \sim 0.02$ 、 $0.03 \sim 0.06$ 和 0.08

~0.21 ng·m⁻³, 呈现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的分布趋势.

表 1 不同国家地区环境介质中 SPAHs 的浓度水平

Table 1 Concentration levels of SPAHs in environmental media from different countries and regions

介质	地区	SPAHs 种类	介质类型	浓度水平	文献	
大气	南京	9 种 OH-PAHs	大气 PM _{2.5}	2.0 ~ 2.1 ng·m ⁻³	[38]	
	巴西	2 种 OH-PAHs	气溶胶	3 ~ 200 pg·m ⁻³	[39]	
	香港	12 种 OH-PAHs	大气 PM _{2.5}	31.6 pg·m ⁻³	[40]	
	日本长崎	2-羟基萘	大气	129 ~ 143 pg·m ⁻³	[23]	
	南京	9-羟基芴	PM _{2.5}	< LOD ¹⁾ ~ 5 pg·m ⁻³	[41]	
	广州	羟基芴	大气	< LOD	[42]	
	西安	9 种 nitro-PAHs	大气 PM _{2.5}	0.3 ~ 7 ng·m ⁻³	[43]	
	上海	9 种 nitro-PAHs	气溶胶	1.82 ~ 398 pg·m ⁻³	[44]	
	东莞	1-硝基萘	大气	770 pg·m ⁻³	[45]	
	北京	13 种 nitro-PAHs	大气	242 ng·m ⁻³	[46]	
	日本	24 种 Cl-PAHs	大气颗粒物	43.3 ~ 92.6 pg·m ⁻³	[47, 48]	
	日本静岡	6-氯苯并[a]芘	大气	15 pg·m ⁻³	[49]	
	日本名古屋	1-氯萘和 6-氯苯并[a]芘	大气	43.3 ~ 92.6 pg·m ⁻³	[47]	
	上海	12 种 Cl-PAHs	大气	2.45 ~ 47.7 pg·m ⁻³	[50]	
	北京	6 种 Cl-PAHs	大气	211.6 pg·m ⁻³	[51]	
	水体	意大利	3 种 OH-PAHs	污水处理厂出水	15 ~ 68 ng·L ⁻¹	[52]
		河北	11 种 OH-PAHs	养殖区海水	1.81 ~ 10.0 ng·L ⁻¹	[53]
日本		9 种 OH-PAHs	Tagonoura Port 海水	0.5 ~ 5.8 ng·L ⁻¹	[54]	
中国台湾		7 种 nitro-PAHs	河水	5.2 ~ 19.7 ng·L ⁻¹	[55]	
日本		5 种 nitro-PAHs	河水	604 ng·L ⁻¹	[56]	
中国台中		7 种 nitro-PAHs	水体	5.2 ~ 7.5 ng·L ⁻¹	[57]	
太湖		2-硝基芴、9-硝基萘和 1-硝基萘	水体	8 ~ 243 ng·L ⁻¹	[58]	
北京		6 种 Cl-PAHs	河水	3.1 ~ 29.6 ng·L ⁻¹	[59]	
洛阳		5 种 Cl-PAHs	水体	6.90 ~ 25.7 ng·L ⁻¹	[60]	
土壤和沉积物		西班牙马德里	4 种 nitro-PAHs	土壤	0.016 ~ 0.06 ng·g ⁻¹	[61]
	长江三角洲	4 种 nitro-PAHs	土壤	0.4 ~ 4.6 ng·g ⁻¹	[62]	
	美国	5 种 nitro-PAHs	沉积物	2.9 ~ 18.6 ng·g ⁻¹ (干重)	[63]	
	日本 Hiroshima 海湾	2-硝基芴	沉积物	30 ng·g ⁻¹	[64]	
	美国密歇根湖	以 1-硝基芴和 6-硝基芴为主的 5 种 nitro-PAHs	沉积物	2.9 ~ 18.6 ng·g ⁻¹	[65]	
	美国	20 种 Cl-PAHs	沉积物	8.8 ng·g ⁻¹ (干重)	[66]	
	深圳	9-氯菲、2-氯萘和 9,10-二氯萘	沉积物	3.0 ~ 301 ng·g ⁻¹	[67]	
生物体	黄海	1-氯萘、3-氯芴	沉积物	290.2 ~ 1130 pg·g ⁻¹	[60]	
	冰岛附近海域鱼类	1-羟基芴为主的 3 种 OH-PAHs	生物体	< LOD ~ 645 ng·g ⁻¹	[68]	
	渤海湾的鱼	9-羟基菲	生物体	283 ng·g ⁻¹	[69]	

1) < LOD 表示低于检出限

国内外学者对大气中 Cl-PAHs 的研究主要集中在东亚地区. Ma 等^[73]检测了上海郊区吸附在大气颗粒物 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中的 Cl-PAHs 的含量, 研究发现 Cl-PAHs 普遍存在于大气可吸入颗粒物中. Jin 等^[74]发现煤燃烧的增加使得供暖期间北京大气中 Cl/Br-PAHs 的浓度平均值比非供暖期间高 3 ~ 9 倍, 这与 Kakimoto 等^[51]研究的结果一致. Ohura^[75]检测了日本城市名古屋一年四季中大气颗粒吸附态 Cl-PAHs 的浓度, ρ(总 Cl-PAHs) 年均值为 43.3 ~ 92.6 pg·m⁻³; 在检测到的 Cl-PAHs 中, 1-ClPyr、7-ClBaA 和 6-ClBaP 浓度比较高, 它们占 Cl-PAHs 总体的 61% ~ 76%. 进一步, 还发现日本 12 个地区大气中的 Cl-PAHs 呈现出气相浓度在夏季较高, 而颗粒相浓度在冬季较高的季节变化规律^[75]. 由此, 推

测不同季节 Cl-PAHs 的来源可能存在差异, 其夏季来源可能是废弃物焚烧, 而冬季来源可能是车辆尾气排放和燃煤. 此外, Kakimoto 等^[51]认为不同季节的光化学降解也会导致 Cl/Br-PAHs 浓度的季节性差异. 另外, Helm 等^[76]在北极地区大气中检测出一定含量的多氯萘, 证实了 Cl/Br-PAHs 具有较强的大气远距离迁移传输能力.

2.2 水体和沉积物中 SPAHs

地表水体中 PAHs 的主要来源有工业及城市废水的排放、地表径流、土壤淋溶、大气颗粒物的干湿沉降和水气交换等^[77]. 而 SPAHs 和 PAHs 存在类似的来源, 所以 SPAHs 会以相同方式进入水体, 最终以溶解于水、吸附在颗粒物或呈乳化状态存在于水体中. 水体中 OH-PAHs 来源广泛且成分复杂, 其

浓度水平和分布特征研究较少. Wang 等^[78]检测了珠江口表层海水和底层海水中的 1-萘酚、2-萘酚、2-羟基萘、3-羟基萘、9-羟基萘、2-羟基菲和 3-羟基菲等 12 种 OH-PAHs, 发现大部分 OH-PAHs 均能被检出, 总浓度范围为 $0.0387 \sim 1.0741 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 目前 OH-PAHs 在水体中的监测研究仍处于起步阶段, 相关数据信息十分缺乏.

对于 nitro-PAHs, 早在 20 世纪 90 年代, 马明生等^[79]首次在我国城市饮用水和河水中检出了痕量的 nitro-PAHs, 浓度范围为 $0.027 \sim 4.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中包括 2-硝基萘在内的 8 种 nitro-PAHs. 虽然在水体中检出了 nitro-PAHs, 但这并没有得到重视. 直到 2001 年, Murahashi 等^[80]在日本金泽市 Asano river 和海水中均检出了 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的 1-硝基萘, 才引起广泛关注. 最近, Tiwari 等^[58]通过对我国太湖流域湖水、工业废水和市政污水中 nitro-PAHs 赋存水平的研究, 发现湖水中 nitro-PAHs 的浓度范围 ($< \text{LOD} \sim 0.133 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 远低于工业废水 ($< \text{LOD} \sim 1.004 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和市政污水 ($< \text{LOD} \sim 0.930 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 中的 nitro-PAHs, 表明工业废水和市政污水可能是太湖湖水中 nitro-PAHs 的来源之一.

对于 Cl-PAHs, 其分布主要取决于污染源种类及迁移转化过程 (生物降解、光降解和吸附解析等), 某些 Cl-PAHs 同系物如 6-ClBaP 和 1-ClPyr 可作为其人为活动源的指示物^[81]. Shiraiishi 等^[82]在日本筑波地区自来水样本中检测出萘、菲、芴和荧蒽的一氯/二氯衍生物, 但在地表水中未检测出, 推测自来水中的 Cl-PAHs 主要来源于氯化消毒及管道传输过程. 然而, Wang 等^[60]在平湖中检测到大多数 Cl-PAHs, Cl-PAH 浓度范围在 6.9 (9-ClPhe) $\sim 25.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (1-ClPyr) 之间, 并且高于自来水中的相应 Cl-PAHs 浓度含量.

水体中沉积物是 SPAHs 类化合物的重要归趋. 余刚等^[83]研究表明, nitro-PAHs 分子结构仍然保留共轭体系, 其 $\lg K_{ow}$ 较母体 PAHs ($\lg K_{ow}$ 值为 $3.37 \sim 6.75$) 有一定的降低, 但仍具有较强的疏水性, 如 1-硝基萘、9-硝基蒽和 1-硝基芴的 $\lg K_{ow}$ 分别为 2.98 、 4.21 和 3.99 . 因此, 沉积物是 nitro-PAHs 在水体中的重要分布相. Witter 等^[84]对美国宾西法尼亚州中南部城市河流沉积物中 nitro-PAHs 进行了检测, 在 35 份样品中, nitro-PAHs 检出率为 100%, 含量为 $2.1 \sim 10.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Sankoda 等^[85]在日本 Ariake Bay 潮滩沉积物中检测到 Cl-PAHs, 其含量在 $7 \times 10^2 \sim 6.1 \times 10^3 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 其中 2-ClAnt ($0.4 \sim 1.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 9,10-Cl₂Ant ($0.27 \sim 1.33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的含量最丰富.

2.3 土壤中 SPAHs

相对于 OH-PAHs, 国内外对于土壤中 nitro-PAHs 和 Cl-PAHs 的研究较多. 对于 nitro-PAHs, 有研究在西班牙城市土壤中监测到了 4 种 nitro-PAHs^[61], 含量范围为 $1.9 \sim 33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 De Guidi 等^[86]在意大利的土壤中检测到了小于 $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 水平的 nitro-PAHs. 在国内, Li 等^[87]研究发现, 西安表层土壤 11 种 nitro-PAHs 的含量为 $(118 \pm 52) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 主要成分为 6-硝基苯[a]芘、2,7-二硝基芴和 5-硝基荧蒽, 其含量依次降低. Cai 等^[62]在长江三角洲地区 11 个城市的表层土壤中检测到了 4 种 nitro-PAHs, 含量范围为 $0.4 \sim 4.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 对于 Cl-PAHs, 前人主要关注了其在污染源周边土壤中的存在状况. Tue 等^[88]发现电子废物露天焚烧可造成土壤的 Cl/Br-PAHs 污染, 且 Cl-PAHs 浓度比相应 Br-PAHs 高 $2.4 \sim 64$ 倍. 而化学工业园区 (包括燃煤型热电厂、焦化厂、PVC 制造厂和氯碱厂, $88 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和废弃电子垃圾回收厂土壤 ($26.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 中的 Cl-PAHs 总含量平均值分别是农田表层土壤 ($0.15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 590 倍和 180 倍^[50].

2.4 生物体中 SPAHs

生物体中 OH-PAHs 主要作为 PAHs 的暴露生物标记物, 进行研究. Kammann 等^[68]分析了冰岛、法国、北海、德国湾和 Baltic 西部的不同种类鱼的胆汁中的 1-羟基萘、1-羟基菲和 3-羟基苯并芘, 其浓度范围为 $< \text{LOD} \sim 654 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 钟林仁^[69]采用 GC-MS 法分析了渤海湾大沽口和北塘口等地的海洋生物样品中的 9-羟基菲. 结果表明, 9-羟基菲在所有生物样品中均能检出, 且在生物体内各个器官中分布不均, 内脏中 9-羟基菲浓度远高于别的器官, 北塘口梭鱼肠中的含量最高, 达 $283 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 最低的为北塘口梭鱼头, 只有 $0.04 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 肌肉与头部 OH-PAHs 的浓度水平较低, 表明 PAHs 经代谢, 不容易在肌肉与头中富集.

Uno 等^[89]首次研究了海洋生物体内的 nitro-PAHs, 测得在日本大阪湾贻贝体内的浓度 ω (nitro-PAHs) 范围为 $2.38 \sim 24.688 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Huang 等^[65]测定了密歇根湖中鲑鱼体内的 nitro-PAHs, 共检出 9 种 nitro-PAHs, 总浓度范围为 $0.2 \sim 31 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$. 与水相中相类似, 1-硝基萘和 6-硝基蒽也是主要的污染物, 说明 nitro-PAHs 能在水相-生物体间进行传输^[65].

Hattori 等^[17]分析了 New Bedford 港的蓝贝脂肪中的 Cl-PAHs, 含量范围在 $14 \sim 28 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 并且在 Cl-PAHs 单体中, 1-ClPyr 含量最多. 有研究结果还发现, 海底底泥中 Cl-PAHs 的浓度远高于贻贝

类生物中的浓度,生物体内主要检测到相对分子质量低的 Cl-PAHs,而相对分子质量高的 Cl-PAHs 主要分布在底泥中,生物利用性较差^[17]. Tan 等^[90]在辽宁省的 22 个淡水鱼样品中检测出 3 种相对分子质量低的 Cl-PAHs (9-ClPhe、1-ClPyr 和 5-ClAce),其中工业区附近的鱼样中 Cl-PAHs 的浓度较高,所有的鱼样体内均以低分子量化合物为主,这可能与生物选择性有关.在已有研究中^[90],并未观察到 Cl-PAHs 与母体 PAHs 的相关性.

根据以上研究,SPAHS 广泛存在于世界多个国家和地区的大气、水体和土壤等环境多介质中.对于 SPAHS 总的分布情况,Yan 等^[14]提出了总含量为:交通站点 > 城区 > 郊区 > 农村地区 > 偏远地区,这也表明了 SPAHS 的主要排放源来自交通站点和城区.

3 SPAHS 的光化学转化行为

3.1 SPAHS 光降解动力学与反应路径

有研究表明,光化学降解是 PAHs 及其衍生物 SPAHS 在环境中的重要消减方式^[91].揭示 PAHs 和 SPAHS 的环境光化学行为,对于该类污染物的环境归趋和生态风险评价具有重要意义.PAHs 的光化学转化路径有羟基取代、光致氧化、光致氯化和硝基取代等,生成毒性更强的产物,表现为光致毒性效应^[5].而 SPAHS 具有 PAHs 的母体结构,其光化学行为也表现出多路径和高风险的特点^[7,92].

3.1.1 光降解反应动力学

从分子结构上分析(图 1),助色团—OH、—Cl 和生色团—NO₂ 的引入,使其与 PAHs 母体相比,紫外-可见吸收光谱发生红移,且相同波长下的摩尔吸光系数增加,所以 SPAHS 对日光的吸收程度更强^[5].OH-PAHs 与 nitro-PAHs 等典型 SPAHS 的 UV-Vis 吸收光谱如图 4 所示,其在 290 nm 以上均有明显的光吸收.对于 OH-PAHs,2-羟基芴(2-OHFL)、

9-羟基芴(9-OHFL)、1-羟基芘和 9-羟基菲在模拟太阳光照射($\lambda > 290$ nm)下,均可以吸收光子,发生直接光解,遵循一级反应动力学^[5].相应的方程式如下:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (1)$$

式中, c 为污染物在 t 时刻的浓度; c_0 为初始($t=0$)浓度; k 为光解反应速率常数.继而,采用对硝基苯甲醚/吡啶(PNA/Py)或 2-硝基苯甲醛作为化学露光计(a),可以测定底物 s (如 OH-PAHs) 的量子产率(Φ_s),计算公式如下:

$$\Phi_s = \frac{k_s}{k_a} \frac{\sum L_\lambda \epsilon_{\lambda,a}}{\sum L_\lambda \epsilon_{\lambda,s}} \Phi_a \quad (2)$$

式中, L_λ 为光源在波长 λ 处的光强; ϵ_λ 为化合物或露光计在波长 λ 处的摩尔吸光系数; Φ_a 为露光计的量子产率.表 2 总结了 SPAHS 光化学反应的动力学参数和量子产率(Φ_s).对比这 3 类 SPAHS 可以看出,Cl-PAHs 的 Φ_s (数量级为 10^{-6}) 明显小于 OH-PAHs 的 Φ_s ($10^{-3} \sim 10^{-1}$) 和 nitro-PAHs 的 Φ_s (10^{-2}).针对 OH-PAHs,Ge 等^[5]研究了冰中 4 种模型化合物的光化学降解,发现 9-羟基菲和 1-羟基芘的光降解量子产率(Φ)比冰雪中相应 PAHs 的 Φ 大一个数量级.并且,将数据外推,借助室外验证实验,得到南北极夏天中午冰雪表面 4 种 OH-PAHs 的光降解 $t_{1/2}$ 为 0.08 ~ 54 h.继而,通过对比相同光照条件下冰中与水中 OH-PAHs 的光降解动力学,发现冰中 2-OHFL 和 9-OHFL 的光降解分别比同等溶液水相中快 3.0 和 7.5 倍,这归因于水溶液冷冻成冰过程中溶质(OHFLs)的冷冻浓缩效应.

对于 nitro-PAHs,Xue 等^[93]考察了 1-硝基芘和 1,8-二硝基芘的光解动力学,发现汞灯照射下模拟降雪中,这两种模型化合物均可发生快速消减,反应遵循一级反应动力学, $t_{1/2}$ 为 1.55 ~ 1.90 h.此外,对非水介质中或表面 nitro-PAHs 的光降解也有研究(表 2),例如有研究者分析了 1-硝基芘在玻璃片上

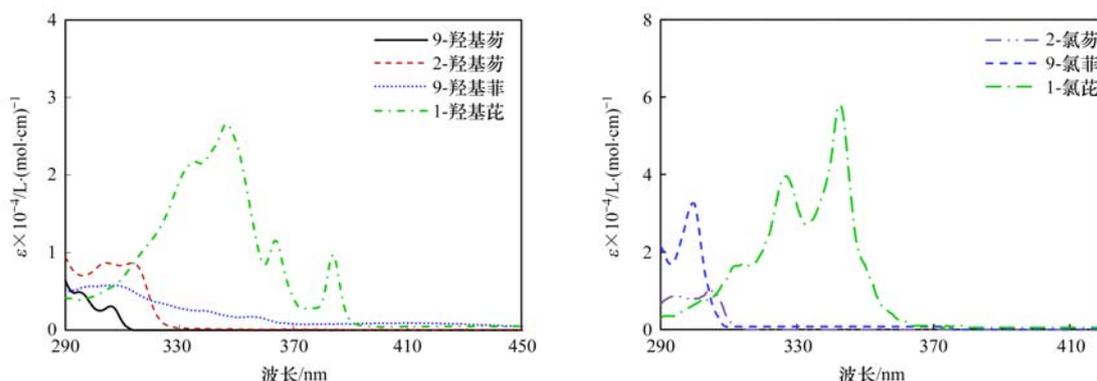


图 4 典型 OH-PAHs 与 Cl-PAHs 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of typical OH-PAHs and Cl-PAHs

的光解,证实其光解符合二级动力学方程,光解产物是羟基茈、二羟基茈和茈二酮等^[94].

对于 Cl-PAHs,其在有机溶剂^[95]和固体表面^[96]的光化学行为有一些报道.为了模拟气溶胶表面 Cl-PAHs 的归趋,Ohura 等^[95]研究发现环己烷中 11 种 Cl-PAHs 光解速率常数(k)变化较大,

其中氯菲和 6-氯茈的 k 比相应 PAHs 大. Niu 等^[96]运用 QSPR 模型预测了大气颗粒物上 17 种 Cl-PAHs 光降解半减期($t_{1/2}$, 0.56 ~ 20 h),并指出第二最高占据轨道能等 4 个结构参数是影响 $t_{1/2}$ 的最主要因素.以上研究较好地阐明了非水环境中 Cl-PAHs 的光化学行为.

表 2 不同条件下 SPAHs 的光化学反应速率常数(k)、半减期($t_{1/2}$)和量子产率(Φ_s)

Table 2 Photochemical reaction rate constants (k), half-lives ($t_{1/2}$), and quantum yields (Φ_s) of SPAHs under different conditions

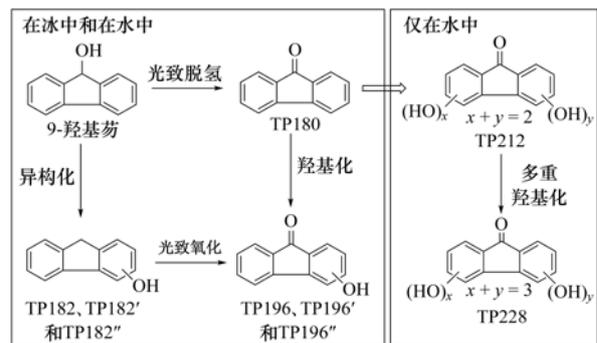
SPAHs	反应条件	k/min^{-1}	Φ_s	$t_{1/2}/\text{min}$	文献
9-羟基茈	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	9.20×10^{-3}	2.22×10^{-2}	75.3	[97]
	纯水,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	1.23×10^{-3}	6.48×10^{-2}	565.0	[5,97]
2-羟基茈	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	8.70×10^{-2}	4.16×10^{-2}	8.0	[97]
	纯水,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	2.90×10^{-2}	5.03×10^{-2}	23.9	[5,97]
9-羟基菲	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	3.46×10^{-2}	1.97×10^{-2}	20.0	[97]
	纯水,氙灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	1.71×10^{-1}	5.01×10^{-1}	75.3	[5]
1-羟基茈	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	3.71×10^{-2}	7.48×10^{-3}	18.8	[97]
2-氯茈	纯水,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	1.46×10^{-2}	7.25×10^{-6}	47.6	[98]
	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	1.25×10^{-2}	8.76×10^{-6}	55.5	
9-氯菲	纯水,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	2.15×10^{-3}	0.40×10^{-6}	322.2	[98]
	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	3.60×10^{-3}	1.05×10^{-6}	192.6	
1-氯茈	纯水,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	1.55×10^{-3}	0.12×10^{-6}	447.6	[98]
	纯水冰,汞灯($\lambda > 290 \text{ nm}$)	9.45×10^{-3}	1.28×10^{-6}	73.4	
1-硝基茈	人造雪,高压汞灯	6.28×10^{-3}	— ¹⁾	110.4	[93]
1,8-二硝基茈	人造雪,高压汞灯	6.98×10^{-3}	—	99.6	[93]
2-硝基萘	汞灯($\lambda = 400 \text{ nm}$)	—	4×10^{-2}	—	[99]
9-硝基萘	汞灯($\lambda = 400 \text{ nm}$)	—	7×10^{-2}	—	[99]

1) “—”表示没有相关数据

3.1.2 光转化路径与风险

对于 OH-PAHs,其在冰相或水相中光降解产物与路径的研究较为透彻. Ge 等^[5]鉴定了冰中 4 种 OH-PAHs 的转化产物,并参考 PAHs 的光解机制^[100,101],判断冰中 OH-PAHs 的光反应类型包含直接解离或被活性氧物种(ROS)氧化,所涉及的转化路径为脱氢氧化、异构化和苯环羟基化.水相中 OH-PAHs 的光降解研究进一步发现,OH-PAHs 比 PAHs 可能更容易被 ROS 氧化^[5,102],例如 9-OHFL 可发生 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化光解,对表观光解反应的贡献是 14.5%. Ge 等^[97]进一步采用衍生化技术和 GC-MS/MS 分析,比较研究了冰中和水中 9-OHFL 的光降解产物和转化路径,发现水中易于发生多羟基化(multi-hydroxylation)反应,生成二羟基或三羟基代的产物,而在冰中只是检测到单羟基化的产物(图 5).

相对于 OH-PAHs, nitro-PAHs 和 Cl-PAHs 的光降解产物与路径研究仅有少数报道.例如, Xue 等^[93]使用 UPLC-TOF 和 GC-MS 检测雪中 1-硝基茈和 1,8-二硝基茈的光解产物,但并未检测到转化产物,推测这可能是由于中间产物在离子源中不易被离子化,或者被气化. Kang 等^[103]发现水中 1-氯萘和



改自文献[13,97]; 转化产物标记为“TPn”, n 表示相对分子质量

图 5 冰相和水相中 9-羟基茈光降解产物和路径

Fig. 5 Photodegradation products and pathways of 9-OHFL in glacial and aqueous phases

2,3-二氯萘发生了脱氯、羟基化等光化学反应.除了表观光解,在腐殖酸、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 等光化学活性物质存在时,PAHs 和 SPAHs 还可能发生间接光解^[93],但 SPAHs 的间接光解产物和路径未见报道.

污染物光化学转化过程中,可通过光修饰或光敏化作用而产生光致毒性,即光转化为毒性更大的产物,或光敏化生成 ROS,从而对生物体造成损伤.有研究发现,SPAHs 具有光致毒性.例如,水中和冰

中 OH-PAHs 光转化生成了对发光菌 (*Vibrio fischeri*) 毒性更大的产物, 表现为光修饰毒性^[5,9]; 冰中 2-和 4-氯酚对 *Vibrio fischeri* 也表现为光修饰毒性^[104]. 水中 nitro-PAHs 受光照时生成 ROS, 对日本虎斑猛水蚤 (*Tigriopus japonicus*) 生物体造成损伤, 表现为光敏化毒性^[7]; 蒽醌类化合物对大型溞 (*Daphnia magna*) 也具有光敏化毒性^[105]. 以上研究表明, SPAHs 类化合物的光致毒性效应值得关注, 有待深入研究.

3.2 SPAHs 光降解的影响因素及作用机制

3.2.1 不同溶剂对 SPAHs 光降解的影响

大气中的 SPAHs 往往由母体 PAHs 与 $\cdot\text{OH}$ 、氮

氧化物和氯离子反应形成, 随后分配到颗粒相以气溶胶的形式存在, 再以干湿沉降和大气扩散等方式进入水体和土壤等介质中. 推测介质通过多种作用方式影响 SPAHs 的光解, 有研究者选取有机溶剂来反映介质的内在性质, 考察其对 SPAHs 光解的影响机制. 有研究通过比较 1-硝基芘在多种有机溶剂中光降解和产物形成的量子产率^[106], 发现其量子产率与溶剂类型有显著的依赖性 (表 3). 1-硝基芘在苯和异丙醇的产率较高, 另外并有产物是由苯氧通过自由基重排形成. 另外, 在模拟气溶胶介质中, 酚类物质可加速 1-硝基芘的光消减, 并且能够得到较大的产物生成量子产率^[106].

表 3 不同溶剂中 1-硝基芘光降解和产物形成的量子产率

Table 3 Quantum yields of photodegradation and product formation of 1-nitropyrene in different solvents

溶剂	$\Phi_{1\text{-硝基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1\text{-羟基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1\text{-亚硝基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1,6\text{-花二酮}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1,8\text{-花二酮}} \times 10^{-3}$
苯	1.6 ± 0.3	— ¹⁾	0.07 ± 0.1	—	—
异丙醇	1.4 ± 0.2	0.57 ± 0.04	0.062 ± 0.001	—	—
氯烷	0.8 ± 0.1	—	—	0.12 ± 0.04	0.14 ± 0.06
乙腈	0.7 ± 0.1	0.03 ± 0.01	—	—	—
正己烷	0.13 ± 0.06	0.033 ± 0.02	—	—	—

溶剂	$\Phi_{1\text{-羟基-2-硝基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1\text{-羟基-6-硝基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1\text{-羟基-8-硝基芘}} \times 10^{-3}$	$\Phi_{1\text{-羟基-3-硝基芘}} \times 10^{-3}$
苯	1.2 ± 0.3	—	—	—
异丙醇	0.12 ± 0.02	0.14 ± 0.03	0.14 ± 0.03	0.21 ± 0.04
氯烷	0.2 ± 0.1	—	—	—
乙腈	0.4 ± 0.2	0.023 ± 0.007	0.1 ± 0.1	0.03 ± 0.03
正己烷	0.07 ± 0.01	—	—	—

1) “—”表示没有相关数据

3.2.2 水环境因子对 SPAHs 的光化学行为的影响

水体性质和溶解性物质会影响污染物的化学光降解, 包括 pH、溶解性有机质 (DOM, 包括腐殖酸 HA 等)、 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 和 Fe(III) 等. 其中, HA 是天然水体中影响光降解的重要因素, 其光化学过程及其引发的有机污染物 (P) 的转化如图 6 所示. 在不同的光源照射下, HA 可对污染物的光降解表现为促

进与抑制两种作用^[107].

对于 SPAHs, 冰雪环境因子对其光降解影响的相关报道非常少, 仅检索到单一溶解性物质对光解动力学的影响. H_2O_2 和 NO_3^- 的存在加快了雪中硝基芘的光降解^[93]; 硝酸盐和铁离子加快了 1-氯萘和 2,3-二氯萘的光化学转化反应^[103]. Cl^- 、 NO_3^- 、Fe(III) 和低浓度腐殖酸均可促进 9-OHFl 的光降解, 这可以初步解释海水冰、淡水冰中光降解较纯水冰中快. Ge 等^[5]研究了水环境中主要溶解性物质对 OH-PAHs 光降解动力学的复合效应, 发现自然水体中 9-OHFl 的光解速率比纯水中慢. 这表明不同冰和不同水中 9-OHFl 光解动力学的规律正好相反, 推测其归因于冰和水中主要溶解性物质光化学活性的差异. 进一步, 通过比较研究冰中和水中主要溶解性物质对 OH-PAHs 2-羟基芘 (2-OHFl) 和 9-羟基芘 (9-OHFl) 光化学转化动力学的影响, 发现不同相中某一溶解性物质对光解动力学的影响作用并不完全一样, 冰相和水相 Cl^- 表现为相反的效应; 两相中腐殖酸钠盐 (HASS) 抑

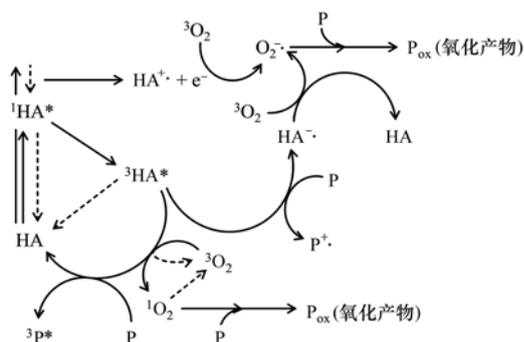


图 6 腐殖酸 (HA) 的光化学过程及其引发的有机污染物 (P) 的转化

Fig. 6 Major photochemical processes of humic acids (HA) that lead to the transformation of organic pollutants (P)

制光降解, NO_3^- 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 对光降解的作用存在一些差异(图 7)^[97]. 以上结果表明, 相同光照条件下, 这些溶解性物质的水环境光化学和冰雪环境光化学存在差别^[97].

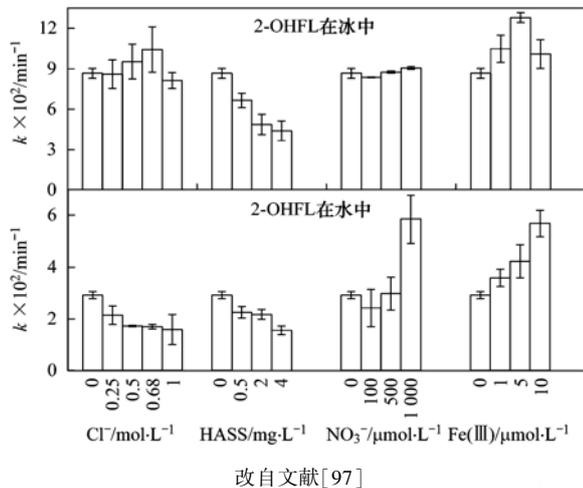


图 7 模拟日光照射下, 冰/水中溶解性物质对 2-羟基芴 (2-OHFL) 光降解速率常数 (k) 的影响

Fig. 7 Effects of aqueous constituents on photodegradation rate constants (k) of 2-hydroxyfluorene (2-OHFL) under simulated sunlight irradiation

4 展望

(1) 多介质环境中 SPAHs 的分布特征和分配规律需要深入研究. 目前, SPAHs 在单一介质中的存在状况多有报道, 但在复杂环境基质中的赋存状况、时空变化规律需要深入研究; 并且, 大气-水体-沉积物-生物等多介质间的 SPAHs 分配规律还鲜有报道, 需要探索. 以上研究工作, 可为新污染物治理行动中“筛”和“评”提供必要的基础数据.

(2) 大气和水/冰中 SPAHs 的光化学行为机制值得探索. 环境多介质中 SPAHs 分布广泛, 水或冰雪中 SPAHs 的模拟光化学行为有一些报道. 然而, 以 SPAHs 为模型化合物, 关键的光化学转化机制, 如环境因子复合效应、自由基反应机制、同位素分馏, 还未见报道. 深入探索 SPAHs 的转化过程和机制, 也是今后控制和消滅该类新污染物面临的迫切问题.

(3) 环境中 SPAHs 的风险和危害需要准确评估. 环境中 SPAHs 存在着很大的“储存库”, 某些 SPAHs 毒性高于母体, 或表现为光致毒性. 该类新污染物具有来源广泛性、危害严重性、风险隐蔽性、环境持久性的多重特点, 其风险值得重点关注. 因此, 有必要采用标准受试生物暴露实验或计算毒理学筛查技术, 获取更多 SPAHs 系列物的毒性参数, 为其健康风险评估提供支持, 并为该类新污染物的源头治理提供科学依据.

5 结论

多环芳烃衍生物 (SPAHs) 是一类来源广泛且具有较大环境风险的新型有机污染物. 本文通过总结 OH-PAHs、nitro-PAHs 和 Cl-PAHs 的环境存在状况与光化学行为的最新进展, 讨论了这 3 类 SPAHs 的环境来源、形成机制和分布特征, 并重点评述了水和冰等介质中 SPAHs 光化学转化动力学、反应路径和影响因素. 相对于传统污染物 PAHs, 新污染物 SPAHs 的研究深度和广度还远远不够, 许多科学问题需要探索或研究.

参考文献:

- [1] Bandowe B A M, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment—a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **581-582**: 237-257.
- [2] 高占敬, 杨雪, 彭英. 新型有机污染物氯代多环芳烃分析方法及其污染现状研究进展 [J]. *环境化学*, 2016, **35**(2): 287-296.
- [3] Gao Z Q, Yang X, Peng Y. Analytical methods and pollution status of a new class of organic contaminants—chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(2): 287-296.
- [4] 薛洪海, 陈伟伦, 李广, 等. 硝基多环芳烃光解作用研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2018, **18**(25): 128-134.
- [5] Xue H H, Chen W L, Li G, *et al.* Review on the photochemistry of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, **18**(25): 128-134.
- [6] Hayakawa K, Tang N, Akutsu K, *et al.* Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(35): 5535-5541.
- [7] Ge L K, Na G S, Chen C E, *et al.* Aqueous photochemical degradation of hydroxylated PAHs: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **547**: 166-172.
- [8] Huang C, Xu X, Wang D H, *et al.* The aryl hydrocarbon receptor (AhR) activity and DNA-damaging effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (Cl-PAHs) [J]. *Chemosphere*, 2018, **211**: 640-647.
- [9] Onduka T, Ojima D, Ito K, *et al.* Photo-induced toxicity and oxidative stress responses in *Tigriopus japonicus* exposed to nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and artificial light [J]. *Chemosphere*, 2017, **169**: 596-603.
- [10] Li Z, Romanoff L C, Trinidad D A, *et al.* Measurement of urinary monohydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons using automated liquid-liquid extraction and gas chromatography/isotope dilution high-resolution mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(16): 5744-5751.
- [11] 葛林科, 任红蕾, 霍城, 等. 冰中 9-羟基芴的光化学降解 [J]. *中国科学(化学)*, 2015, **45**(6): 655-661.
- [12] Ge L K, Ren H L, Huo C, *et al.* Photochemical degradation of 9-hydroxyfluorene in ices [J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2015, **45**(6): 655-661.
- [13] García-Berríos Z, Arce R, Burgos-Martínez M, *et al.* Phototransformations of environmental contaminants in models of the aerosol: 2 and 4-Nitropyrene [J]. *Journal of Photochemistry*

- and Photobiology A: Chemistry, 2017, **332**: 131-140.
- [11] Warner S D, Farant J P, Butler I S. Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles [J]. Chemosphere, 2004, **54**(8): 1207-1215.
- [12] Muck A, Kubát P, Oliveira A, *et al.* Photodegradation of 1-nitropyrene in solution and in the adsorbed state [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **95**(1-2): 175-184.
- [13] Ge L K, Li J, Na G S, *et al.* Photochemical degradation of hydroxy PAHs in ice: implications for the polar areas [J]. Chemosphere, 2016, **155**: 375-379.
- [14] Yan J P, Wang X P, Gong P, *et al.* Nitrated polycyclic aromatic compounds in the atmospheric environment: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, **51**(11): 1159-1185.
- [15] Jin R, Yang L L, Zheng M H, *et al.* Source identification and quantification of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons from cement kilns co-processing solid wastes [J]. Environmental Pollution, 2018, **242**: 1346-1352.
- [16] Xu Y, Yang L L, Zheng M H, *et al.* Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons from metallurgical plants [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(13): 7334-7342.
- [17] Hattori T, Tang N, Tamura K, *et al.* Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives in three cities in Liaoning province, China [J]. Environmental Forensics, 2007, **8**(1-2): 165-172.
- [18] Johnson-Restrepo B, Olivero-Verbel J, Lu S J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia [J]. Environmental Pollution, 2008, **151**(3): 452-459.
- [19] Šepić E, Bricelj M, Leskovšek H. Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms [J]. Chemosphere, 2003, **52**(7): 1125-1133.
- [20] 岳强, 王德超, 于志强, 等. 人尿液中 10 种羟基多环芳烃同时检测 [J]. 中国公共卫生, 2009, **25**(4): 443-444.
- [21] 郑金平, 陈卫红, 刘爱林, 等. 尿 1-羟基芘作为焦炉工人多环芳烃暴露生物标志物的研究 [J]. 山西医科大学学报, 2007, **38**(1): 21-27.
- Zheng J P, Chen W H, Liu A L, *et al.* Urinary 1-hydroxypyrene as a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon in coke oven workers [J]. Journal of Shanxi Medical University, 2007, **38**(1): 21-27.
- [22] Kuang D, Zhang W Z, Deng Q F, *et al.* Dose-Response relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons exposure and oxidative damage to DNA and lipid in Coke oven workers [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(13): 7446-7456.
- [23] Wada M, Kido H, Kishikawa N. Assessment of air pollution in Nagasaki city: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals [J]. Environmental Pollution, 2001, **115**(1): 139-147.
- [24] Miller-Schulze J P, Paulsen M, Kameda T, *et al.* Nitro-PAH exposures of occupationally-exposed traffic workers and associated urinary 1-nitropyrene metabolite concentrations [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **49**: 213-221.
- [25] Arce R, Pino E F, Valle C, *et al.* Photophysics and photochemistry of 1-Nitropyrene [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(41): 10294-10304.
- [26] 孙宪民. 沈阳市大气颗粒物污染现状及对儿童肺功能的影响研究 [D]. 沈阳: 中国医科大学, 2003.
- [27] Krzyszczyk A, Czech B. Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices [J]. Science of the Total Environment, 2021, **788**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147738.
- [28] Wang Q, Miyake Y, Tokumura M, *et al.* Effects of characteristics of waste incinerator on emission rate of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbon into environments [J]. Science of the Total Environment, 2018, **625**: 633-639.
- [29] 罗云, 张保琴, 任晓倩, 等. 氯代多环芳烃的污染现状及毒性研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2017, **12**(3): 120-134.
- Luo Y, Zhang B Q, Ren X Q, *et al.* Advances in the researches on the occurrence and toxicity of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, **12**(3): 120-134.
- [30] Eklund G, Pedersen J R, Strömberg B. Methane, hydrogen chloride and oxygen form a wide range of chlorinated organic species in the temperature range 400°C-950°C [J]. Chemosphere, 1988, **17**(3): 575-586.
- [31] Wang D, Piao M, Chu S, *et al.* Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons from polyvinylchloride combustion [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, **66**(3): 326-333.
- [32] Wang D L, Xu X B, Chu S G, *et al.* Analysis and structure prediction of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons released from combustion of polyvinylchloride [J]. Chemosphere, 2003, **53**(5): 495-503.
- [33] Yasuhara A, Katami T, Okuda T, *et al.* Formation of dioxins during the combustion of newspapers in the presence of sodium chloride and poly(vinyl chloride) [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(7): 1373-1378.
- [34] Nilsson U L, Colmsjö A L. Formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in different chlorination reactions [J]. Chemosphere, 1990, **21**(8): 939-951.
- [35] Kang Y J, Wang X C, Dai M H, *et al.* Black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of China's marginal seas [J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2009, **27**(2): 297-308.
- [36] Wang D, Zhang H J, Fan Y, *et al.* Electrophilic chlorination of naphthalene in combustion flue gas [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(10): 5741-5749.
- [37] Tang Y Y, Yamamoto S, Imasaka T. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter 2.5 by laser ionization mass spectrometry using an on-line chemical-reduction system [J]. Analyst, 2019, **144**(9): 2909-2913.
- [38] 沈国锋, 王格慧. 南京大气 PM_{2.5} 中羟基多环芳烃分子组成和季节变化特征 [J]. 地球环境学报, 2012, **3**(5): 1066-1069.
- Shen G F, Wang G H. Molecular composition and seasonal variation of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM_{2.5} of Nanjing, China [J]. Journal of Earth Environment, 2012, **3**(5): 1066-1069.
- [39] Barrado A I, García S, Barrado E, *et al.* PM_{2.5}-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: correlations with season and with physical and chemical factors [J]. Atmospheric Environment, 2012, **49**: 224-232.
- [40] Ma Y Q, Cheng Y B, Qiu X H, *et al.* A quantitative assessment of source contributions to fine particulate matter (PM_{2.5})-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated and hydroxylated derivatives in Hong Kong [J]. Environmental Pollution, 2016, **219**: 742-749.
- [41] Wang G H, Kawamura K, Zhao X, *et al.* Identification,

- abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 407-416.
- [42] Simoneit B R T, Bi X H, Oros D R, *et al.* Phenols and hydroxy-PAHs (arylphenols) as tracers for coal smoke particulate matter: source tests and ambient aerosol assessments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(21): 7294-7302.
- [43] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 77-87.
- [44] 王帮进, 李怀建, 占洁, 等. 大气气溶胶中硝基多环芳烃分析方法的建立及应用[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(8): 1745-1749.
- Wang B J, Li H J, Zhan J, *et al.* Development and application of an analytical method for determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosols [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(8): 1745-1749.
- [45] Lan S H, Lan H X, Yang D, *et al.* Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in Dongguan [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, **21**(12): 7390-7399.
- [46] Cao Z G, Wang M M, Chen Q Y, *et al.* Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **653**: 423-430.
- [47] Ohura T, Kamiya Y, Ikemori F. Local and seasonal variations in concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in a Japanese megacity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **312**: 254-261.
- [48] Ohura T, Suhara T, Kamiya Y, *et al.* Distributions and multiple sources of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the air over Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 364-371.
- [49] Ohura T, Fujima S, Amagai T, *et al.* Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(9): 3296-3302.
- [50] Ma J, Horii Y, Cheng J P, *et al.* Chlorinated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples from an electronic waste recycling facility and a chemical industrial complex in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(3): 643-649.
- [51] Kakimoto K, Nagayoshi H, Konishi Y, *et al.* Atmospheric chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in east Asia [J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 40-46.
- [52] Pojana G, Marcomini A. Determination of monohydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAHs) from wastewater-treatment plants [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2007, **87**(9): 627-636.
- [53] 刘丹, 赫春香, 那广水, 等. C₁₈膜萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定海水中硝基多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2018, **37**(8): 884-888.
- Liu D, He C X, Na G S, *et al.* Determination of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by ultra performance liquid chromatography and mass spectrometry-C₁₈ membrane disk extraction [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, **37**(8): 884-888.
- [54] Itoh N, Tao H, Ibusuki T. In-tube silylation in combination with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry for the determination of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **555**(2): 201-209.
- [55] Hung C H, Ho H P, Lin M T, *et al.* Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1265**: 1-6.
- [56] Chondo Y, Li Y, Makino F, *et al.* Determination of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2013, **61**(12): 1269-1274.
- [57] Ho H P, Lee R J, Lee M R. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1213**(2): 245-248.
- [58] Tiwari V, Anderson M, Yang F, *et al.* Peripherally acting μ -opioid receptor agonists attenuate ongoing pain-associated behavior and spontaneous neuronal activity after nerve injury in rats [J]. *Anesthesiology*, 2018, **128**(6): 1220-1236.
- [59] Qiao M, Cao W, Liu B C, *et al.* Simultaneous detection of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons with polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, **409**(13): 3465-3473.
- [60] Wang X L, Kang H Y, Wu J F. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, **39**(9): 1742-1748.
- [61] García-Alonso S, Barrado-Olmedo A I, Pérez-Pastor R M. An analytical method to determine selected nitro-PAHs in soil samples by HPLC with fluorescence detection [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2012, **32**(5): 669-682.
- [62] Cai C Y, Li J Y, Wu D, *et al.* Spatial distribution, emission source and health risk of parent PAHs and derivatives in surface soils from the Yangtze River Delta, eastern China [J]. *Chemosphere*, 2017, **178**: 301-308.
- [63] Huang L, Chernyak S M, Batterman S A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **487**: 173-186.
- [64] Ozaki N, Takemoto N, Kindaichi T. Nitro-PAHs and PAHs in atmospheric particulate matters and sea sediments in Hiroshima Bay area, Japan [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, **207**(1-4): 263-271.
- [65] Huang L, Chernyak S M, Batterman S A. PAHs, nitro-PAHs, hopanes, and steranes in lake trout from Lake Michigan [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, **33**(8): 1792-1801.
- [66] Horii Y, Ohura T, Yamashita N, *et al.* Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from industrial areas in Japan and the United States [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **57**(4): 651-660.
- [67] Sun J L, Ni H G, Zeng H. Occurrence of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Shenzhen, South China and its relationship to urbanization [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(10): 2775-2781.
- [68] Kammann U, Akcha F, Budzinski H, *et al.* PAH metabolites in fish bile: from the seine estuary to Iceland [J]. *Marine*

- Environmental Research, 2017, **124**: 41-45.
- [69] 钟林仁. 渤海湾环境中多环芳烃及其代谢产物污染水平研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2012.
Zhong L R. The study of poly cyclic aromatic hydrocarbons and their metabolites pollution level in eco-environment of Bohai Bay [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2012.
- [70] Huang B, Liu M, Bi X H, *et al.* Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(2): 210-218.
- [71] Murahashi T, Kizu R, Kakimoto H, *et al.* 2-nitrofluoranthene, 1-, 2- and 4-nitropyrenes and 6-nitrochrysene in diesel-Engine exhaust and airborne particulates[J]. Journal of Health Science, 1999, **45**(5): 244-250.
- [72] Marino F, Cecinato A, Siskos P A. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens [J]. Chemosphere, 2000, **40**(5): 533-537.
- [73] Ma J, Chen Z Y, Wu M H, *et al.* Airborne PM_{2.5}/PM₁₀-associated chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in a suburban area in Shanghai, China[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(14): 7615-7623.
- [74] Jin R, Liu G R, Jiang X X, *et al.* Profiles, sources and potential exposures of parent, chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze associated atmosphere [J]. Science of the Total Environment, 2017, **593-594**: 390-398.
- [75] Ohura T. Environmental behavior, sources, and effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. The Scientific World Journal, 2007, **7**, doi: 10.1100/tsw.2007.75.
- [76] Helm P A, Bidleman T F, Li H H, *et al.* Seasonal and spatial variation of polychlorinated naphthalenes and non-/mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic Air [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(21): 5514-5521.
- [77] 郑志周, 李海燕. 水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2017, **29**(5): 1-6.
Zheng Z Z, Li H Y. Pollution status and research progress of polycyclic aromatic hydrocarbons in water environment[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, **29**(5): 1-6.
- [78] Wang X W, Li Y, Cai F S, *et al.* Fully automatic single-drop microextraction with one-setp extraction and derivatization and its application for rapid analysis of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in seawaters[J]. Talanta, 2017, **164**: 727-734.
- [79] 马明生, 徐晓白, 康致泉, 等. 城市水样中首次检出痕量硝基多环芳烃(NO₂-PAH)[J]. 环境化学, 1994, **13**(6): 543-549.
Ma M S, Xu X B, Kang Z Q, *et al.* Detection of trace level nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface water for the first time[J]. Environmental Chemistry, 1994, **13**(6): 543-549.
- [80] Murahashi T, Ito M, Kizu R, *et al.* Determination of nitroarenes in precipitation collected in Kanazawa, Japan [J]. Water Research, 2001, **35**(14): 3367-3372.
- [81] Nilsson U L, Oestman C E. Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons: method of analysis and their occurrence in urban air[J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(9): 1826-1831.
- [82] Shiraishi H, Pilkington N H, Otsuki A, *et al.* Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water[J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19**(7): 585-590.
- [83] 余刚, 徐晓白, 张雨元, 等. 硝基多环芳烃在鱼水系统中的归趋和生物浓缩因子的研究[J]. 环境科学学报, 1994, **14**(1): 32-38.
Yu G, Xu X B, Zhang Y Y, *et al.* Fate and bioconcentration factor of nitro- polycyclic aromatic hydrocarbons in laboratory fish-water system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1994, **14**(1): 32-38.
- [84] Witter A E, Nguyen M H. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments[J]. Environmental Pollution, 2016, **209**: 186-196.
- [85] Sankoda K, Kuribayashi T, Nomiyama K, *et al.* Occurrence and source of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (Cl-PAHs) in tidal flats of the Ariake Bay, Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(13): 7037-7044.
- [86] De Guidi G, Falciglia P P, Catalfo A, *et al.* Soil contaminated with PAHs and nitro-PAHs: contamination levels in an urban area of Catania (Sicily, southern Italy) and experimental results from simulated decontamination treatment [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2017, **19**(4): 1121-1132.
- [87] Li W, Shen G F, Yuan C Y, *et al.* The gas/particle partitioning of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of northern China[J]. Atmospheric Research, 2016, **172-173**: 66-73.
- [88] Tue N M, Goto A, Takahashi S, *et al.* Soil contamination by halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra, Ghana) [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017, **19**(4): 1324-1332.
- [89] Uno S, Tanaka H, Miki S, *et al.* Bioaccumulation of nitroarenes in bivalves at Osaka Bay, Japan[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, **63**(5-12): 477-481.
- [90] Tan J, Lu X B, Fu L, *et al.* Quantification of Cl-PAHs and their parent compounds in fish by improved ASE method and stable isotope dilution GC-MS [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **186**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109775.
- [91] Ge L K, Halsall C, Chen C E, *et al.* Exploring the aquatic photodegradation of two ionisable fluoroquinolone antibiotics-Gatifloxacin and balofloxacin: Degradation kinetics, photoproducts and risk to the aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **633**: 1192-1197.
- [92] Sun H F, Wang M, Nan Y L, *et al.* The kinetics and mechanisms for photodegradation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on lettuce leaf surfaces; an in vivo study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, **67**(31): 8452-8458.
- [93] Xue H H, Zheng N, Kang C L, *et al.* Photochemical degradation of nitrated PAHs in snow[J]. Atmospheric Environment, 2019, **199**: 260-264.
- [94] Benson J M, Brooks A L, Cheng Y S, *et al.* Environmental transformation of 1-nitropyrene on glass surfaces [J]. Atmospheric Environment, 1985, **19**(7): 1169-1174.
- [95] Ohura T, Amagai T, Makino M. Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane[J]. Chemosphere, 2008, **70**(11): 2110-2117.
- [96] Niu J F, Wang L L, Yang Z F. QSPRs on photodegradation half-lives of atmospheric chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulates[J]. Ecotoxicology and Environmental

- Safety, 2007, **66**(2): 272-277.
- [97] Ge L K, Cao S K, Halsall C, *et al.* Photodegradation of hydroxyfluorenes in ice and water; a comparison of kinetics, effects of water constituents, and phototransformation by-products [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **124**: 139-145.
- [98] 白东晓, 葛林科, 张蓬, 等. 冰雪中有机污染物的环境光化学行为[J]. *中国科学: 化学*, 2022, **52**(1): 1-14.
Bai D X, Ge L K, Zhang P, *et al.* Progress in ice/snow environmental photochemical behavior of organic pollutants [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2022, **52**(1): 1-14.
- [99] Stewart G, Jiao Y G, Valente E J, *et al.* Photochemical reaction of 9-nitro-substituted anthracene-like molecules 9-methyl-10-nitroanthracene and 12-methyl-7-nitrobenz [*a*] anthracene [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **201**(1): 39-44.
- [100] Kahan T F, Donaldson D J. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on water and ice surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**(7): 1277-1285.
- [101] Sanches S, Leitao C, Penetra A, *et al.* Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(3): 1458-1465.
- [102] Bastos P M, Eriksson J, Vidarson J, *et al.* Oxidative transformation of polybrominated diphenyl ether congeners (PBDEs) and of hydroxylated PBDEs (OH-PBDEs) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2008, **15**(7): 606-613.
- [103] Kang C L, Bao S Q, Wang Y H, *et al.* Comparison of the photoconversion of 1-chloronaphthalene and 2, 3-dichloronaphthalene in water [J]. *Water Science and Technology*, 2018, **78**(9): 1946-1955.
- [104] Bláha L, Klánová J, Klán P, *et al.* Toxicity increases in ice containing monochlorophenols upon photolysis: environmental consequences [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(10): 2873-2878.
- [105] Wang Y, Chen J W, Lin J, *et al.* Combined experimental and theoretical study on photoinduced toxicity of an anthraquinone dye intermediate to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(4): 846-852.
- [106] García-Berrios Z I, Arce R. Photodegradation mechanisms of 1-nitropyrene, an environmental pollutant: the effect of organic solvents, water, oxygen, phenols, and polycyclic aromatics on the destruction and product yields [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**(14): 3652-3664.
- [107] Ge L K, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3101-3107.



CONTENTS

Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region	YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)
Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China	XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)
Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance	ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)
Revealing Driving Factors of Urban O ₃ Based on Explainable Machine Learning	DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)
Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology	ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)
Analysis of O ₃ Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model	WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)
Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM	ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)
Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province	LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)
Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China	DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)
Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020	YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)
Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM _{2.5} Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021	XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)
Estimation of PM _{2.5} Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model	WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)
Transmission and Growth Characteristics of Severe PM _{2.5} Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei	JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers	ZHU Shu-hui (3760)
Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles	YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)
Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer	GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)
Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area	YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)
Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an	WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)
Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei	XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)
Spatio-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area	WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)
Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City	LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)
Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang	ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin	YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River	YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)
Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River	ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)
Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction	WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)
Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas	WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)
Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region	YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)
Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches	ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)
Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region	YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)
Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River	LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)
Sediment Pollution and Dredging Effect of Waiqinhuai River	ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)
Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)
Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite	SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H ₂ O ₂ and Oxidize Organic Micropollutants in Water	LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)
Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid)	ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)
Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics	XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)
Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China	WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)
Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing	JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)
Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province	FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi	FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)
Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)
Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review	ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059)
Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review	LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)
Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis	ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)
Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)
Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation	WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)
Application of Desulfurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta	ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)
Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA	HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)
Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)
Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province	ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)
Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i>	LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)
Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk	ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-yue, <i>et al.</i> (4170)
Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period	QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong	LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)
Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning	YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)