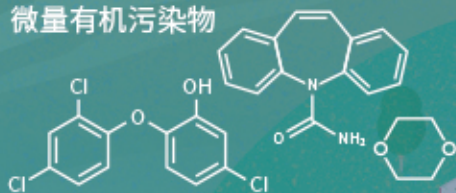


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

南京市大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估

傅银银^{1,2}, 文浩哲¹, 王向华², 于南洋^{1*}, 李冰², 韦斯¹

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2. 江苏环保产业技术研究院, 南京 210019)

摘要: 硝基多环芳烃是大气细颗粒物中具有致癌效应的一类重要污染物, 为探明硝基多环芳烃污染特征与来源, 采集南京市 14 个大气细颗粒样品, 利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定硝基多环芳烃浓度, 进行分布特征分析, 来源识别和健康风险评估。结果表明, 南京市大气细颗粒物中 2,8-二硝基二苯并噻吩 ($743 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)、2,7-二硝基芴 ($331 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)、9-硝基蒽 ($326 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)、3-硝基荧蒽 ($217 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 1,8-二硝基芘 ($193 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) 为主要的硝基多环芳烃; 硝基多环芳烃检出浓度具有明显的季节变化, 冬季最高 ($3082 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 秋季其次 ($1553 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 春季最低 ($1218 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$)。南京市大气细颗粒物中硝基多环芳烃主要来自多环芳烃大气光氧化反应与生物质燃烧, 二次生成是硝基多环芳烃的重要来源。当前南京 $PM_{2.5}$ 中硝基多环芳烃的致癌风险可控, 二硝基多环芳烃是致癌风险的主要来源。

关键词: 1,8-二硝基芘 (1,8N-Pyr); 9-硝基蒽 (9N-Ant); 3-硝基荧蒽 (3N-Flt); 二次颗粒物; 生物质燃烧; 致癌风险

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2626-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009238

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in $PM_{2.5}$ of Nanjing, China

FU Yin-yin^{1,2}, WEN Hao-zhe¹, WANG Xiang-hua², YU Nan-yang^{1*}, LI Bing², WEI Si¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology, Nanjing 210019, China)

Abstract: Nitro polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are important pollutants with carcinogenic effects present in $PM_{2.5}$. To analyze the pollution characteristics and sources of NPAHs, 14 samples of $PM_{2.5}$ were collected in Nanjing from November 2017 to March 2018. The results showed that, 2,8-dinitrodibenzothiophene ($743 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 2,7-dinitrofluorene ($331 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 9-nitroanthracene ($326 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 3-nitrofluoranthene ($217 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), and 1,8-dinitropyrene ($193 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) were dominant, and the detection concentrations notably varied between seasons; the highest concentrations occurred in winter ($3082 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) followed by autumn ($1553 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) and spring ($1218 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$). The ratio of nitrofluoranthene and 1-nitropyrene concentrations, and 9-nitroanthracene and 1-nitropyrene concentrations, indicated that the main sources of NPAHs in the $PM_{2.5}$ of Nanjing were photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons and biomass burning. NPAHs were more typically associated with smaller particles, which further indicated that secondary formation is an important source. The current carcinogenic risk of NPAHs in $PM_{2.5}$ in Nanjing is controllable, and dinitro-polycyclic aromatic hydrocarbons represent the highest level of risk. The data presented in this study provide important baseline information that can inform the management of risks associated with NPAHs in $PM_{2.5}$ in Nanjing.

Key words: 1,8-dinitropyrene (1,8N-Pyr); 9-nitroanthracene (9N-Ant); 3-nitrofluoranthene (3N-Flt); secondary particles; biomass burning; carcinogenic risk

随着社会经济的发展, $PM_{2.5}$ 的污染问题日趋严重。有研究表明 $PM_{2.5}$ 组分可以产生脱氧核糖核酸加合物, 导致基因突变和染色体变化^[1~3], 暗示 $PM_{2.5}$ 潜在的致癌效应。国际癌症研究机构 (International Agency of Research on Cancer, IARC) 也将颗粒物列为致癌物^[4]。 $PM_{2.5}$ 中具有基因诱变效应的多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 得到了长期关注与广泛研究。然而硝基多环芳烃 (nitro polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs) 作为多环芳烃一类重要的衍生物, 并未深入研究^[5]。通过大气中羟基和氮氧自由基与 PAHs 所引发的大气光氧化反应, 可以产生多种 NPAHs 并赋存与二次细颗粒物^[6,7]。

除了大气光氧化过程, 汽油与柴油燃烧产生的机动车尾气也是 NPAHs 重要来源^[8]。一方面, NPAHs 生物效应往往比相应母体化合物 PAHs 更强, 比如突变效应^[9,10] 与发育毒性^[11]; 另一方面, NPAHs 也是大气气溶胶中影响全球气候的棕碳组分中重要物质^[12,13], 使得 $PM_{2.5}$ 中 NPAHs 分布特征解析成为研究焦点。NPAHs 已经在世界范围内大气颗粒物中检出, 检出浓度在 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ~

收稿日期: 2020-09-24; 修订日期: 2020-11-27

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1804001); 国家自然科学基金项目 (21707065); 江苏省自然科学基金项目 (BK20160652)

作者简介: 傅银银 (1987 ~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境科学与管理, E-mail: fuyinyin1987@163.com

* 通信作者, E-mail: yunyu@nju.edu.cn

ng·m⁻³^[14~17]. 尽管相对于 PAHs, PM_{2.5} 中 NPAHs 的浓度要低 1~2 个数量级^[14,15], 但 PM_{2.5} 中 NPAHs 粒径分布调查发现 NPAHs 主要分布在小于 0.49 μm 和 0.49~0.95 μm 的颗粒物上, 平均粒径为 0.06~0.12 μm^[16], 说明了 NPAHs 更易通过呼吸进入暴露人群.

目前有研究发现 NPAHs 在我国污水处理厂和土壤都有检出^[18,19], 也有少量研究报道了 PM_{2.5} 中 NPAHs 分布特征^[20,21], 但这些研究主要关注单硝基取代多环芳烃, 未解析致癌效应更强的二硝基取代多环芳烃的赋存水平. 本研究通过解析 PM_{2.5} 中 NPAHs 污染水平, 探究 NPAHs 的主要来源, 评估潜在的致癌风险, 以期对 PM_{2.5} 的风险管理提供数据支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2017 年 11 月至 2018 年 3 月在南京大学环境学院楼顶采集 PM_{2.5} 样品. 在 100 L·min⁻¹ 的采样流速下使用中流量采样器在玻璃纤维滤膜上持续 48 h 采集样品, 共采集 14 个 PM_{2.5} 样品, 其中 3 个采样时间段同时采集 PM₁₀ 样品(表 1). 按照采样地季节划分, 11 月为秋季, 共采集 4 个 PM_{2.5} 样品和 1 个 PM₁₀ 样品; 12 月至次年 2 月为冬季, 共采集 6 个 PM_{2.5} 样品和 1 个 PM₁₀ 样品; 3 月为春季, 共采集 4 个 PM_{2.5} 样品和 1 个 PM₁₀ 样品. 根据国家环境空气质量标准, 14 个样品对应的空气质量共有 5 个良、7 个轻度污染和 2 个中度污染(表 1).

表 1 大气细颗粒物样品信息及采样期间空气质量参数¹⁾
Table 1 Particulate sample information and air quality parameters during sampling

采样日期(年-月-日)	样品编号		标准体积 /m ³	采样期间空气质量参数/μg·m ⁻³						
	PM _{2.5}	PM ₁₀		PM _{2.5}	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO ₂	O ₃	空气质量
2017-11-04 ~ 2017-11-06	2.5-1	—	269	22	57	6	500	35	73	良
2017-11-06 ~ 2017-11-08	2.5-2	—	260	61	125	4	500	26	49	轻度污染
2017-11-08 ~ 2017-11-10	2.5-3	—	258	48	118	7	700	41	73	轻度污染
2017-11-23 ~ 2017-11-25	2.5-4	10-4	267	39	113	12	1 100	75	89	轻度污染
2017-12-05 ~ 2017-12-07	2.5-5	—	274	75	127	21	1 300	76	27	轻度污染
2017-12-07 ~ 2017-12-09	2.5-6	—	275	63	109	20	1 300	65	31	轻度污染
2017-12-09 ~ 2017-12-11	2.5-7	—	269	55	107	22	1 100	63	32	轻度污染
2018-01-29 ~ 2018-01-31	2.5-8	—	281	160	187	15	1 200	71	79	中度污染
2018-01-31 ~ 2018-02-02	2.5-9	10-9	273	125	168	16 000	1 200	88	63	中度污染
2018-02-27 ~ 2018-03-01	2.5-10	—	265	49	74	8	700	37	75	良
2018-03-02 ~ 2018-03-04	2.5-11	10-11	264	40	58	7	600	32	60	良
2018-03-05 ~ 2018-03-07	2.5-12	—	273	19	38	7	400	29	68	良
2018-03-09 ~ 2018-03-11	2.5-13	—	266	73	111	14	800	58	97	轻度污染
2018-03-12 ~ 2018-03-14	2.5-14	—	257	47	90	17	800	63	100	良

1) 采样流量 100 L·min⁻¹, 采样时间 48 h

1.2 仪器与试剂

GC-MS(GC: Trace GC; MS: DSQ-II, Thermo, 美国); 氮吹仪(N-EVAP112, Organomation Associates, 美国); 温控超声仪(X025-12T, 南京先欧, 中国); 高速冷冻离心机(Biofuge Primo R, Thermo, 美国); 旋转蒸发仪(R-215, BUCHI, 瑞士); 旋涡混匀器(MX-S, IKA, 德国); 色谱柱为 DB-5HT(30 m, 0.25 mm, 0.1 μm, J&K, 美国); 固相萃取装置(WAT200609, Waters, 美国); 硅胶固相萃取柱(Mega BE-SI, 2 g, 12 mL, Agilent, 美国).

二氯甲烷(色谱纯, ROE Science, 美国); 正己烷(色谱纯, MERCK, 德国); 硝基多环芳烃标准品均购自美国 AccuStandard 公司(表 2).

1.3 样品前处理

PM_{2.5} 滤膜剪成 1 cm 见方的碎片, 加入 15 mL 二氯甲烷, 同时加入 10 ng 9-硝基蒽的全氘代内标, 在室温下超声 20 min. 超声后在 3 000 r·min⁻¹ 的转速下离心 10 min, 上清液转移到梨形瓶. 重复超声提

取 3 次, 合并上清液. 将提取液浓缩至 0.5 mL, 加入 4 mL 正己烷再次浓缩至 0.5 mL. 将梨形瓶中浓缩液转移加入硅胶固相萃取柱进行净化, 加入 6 mL 二氯甲烷进行洗脱, 洗脱液收集在氮吹管. 对洗脱液进行氮吹浓缩, 浓缩至近干, 定容至 100 μL, 转移至进样小瓶中待测.

1.4 仪器条件

1.4.1 气相色谱

色谱柱为 DB-5HT(30 m, 0.25 mm, 0.1 μm) 毛细色谱柱, 进样口温度 280℃, 不分流进样, 进样量 1 μL, 载气流速 1.5 mL·min⁻¹, 恒流模式, 气相色谱与质谱直接传输线温度维持 280℃. 升温程序为: 初始温度 60℃, 维持 1 min, 以 45℃·min⁻¹ 升温, 升至 150℃ 后, 维持 7 min, 再以 5℃·min⁻¹ 升温, 升温至 280℃, 再以 20℃·min⁻¹ 升温, 升至 300℃, 维持 5 min.

1.4.2 质谱条件

采用负化学电离源, 源温度为 180℃, 反应气为甲烷气, 流速 2 mL·min⁻¹, 监测模式为选择离子扫

表 2 27 种硝基多环芳烃色谱行为与定量离子和定性离子

硝基多环芳烃	CAS 号	保留时间/min	定量离子	定性离子
2-硝基萘(2-nitronaphthalen, 2N-Nap)	581-89-5	7. 16	173	174
2-硝基联苯(2-nitrodiphenyl, 2N-Bip)	86-00-0	8. 06	199	200
3-硝基联苯(3-nitrobiphenyl, 3N-Bip)	2113-58-8	11. 28	199	200
4-硝基联苯(4-nitrobiphenyl, 4N-Bip)	92-93-3	12. 00	199	200
5-硝基萘(5-nitroacenaphthene, 5N-Ace)	602-87-9	15. 64	199	200
2-硝基茚(2-nitrofluorene, 2N-Flu)	607-57-8	17. 72	211	212
1,5-二硝基萘(1,5-dinitronaphthalen, 1,5N-Nap)	605-71-0	14. 97	218	219
1,3-二硝基萘(1,3-dinitronaphthalen, 1,3N-Nap)	606-37-1	14. 27	218	219
1,8-二硝基萘(1,8-dinitronaphthalene, 1,8N-Nap)	602-38-0	18. 76	218	219
9-硝基蒽(9-nitroanthracene, 9N-Ant)	602-60-8	18. 33	223	224
9-硝基菲(9-nitrophenanthrene, 9N-Phe)	954-46-1	19. 74	223	224
3-硝基菲(3-nitrophenanthrene, 3N-Phe)	17024-19-0	20. 54	223	224
2-硝基蒽(2-nitroanthracene, 2N-Ant)	3586-69-4	21. 35	223	224
2-硝基二苯并噻吩(2-nitrodibenzothiophene, 2N-Dbt)	6639-36-7	20. 20	229	230
2,2'-二硝基联苯(2,2'-dinitrobiphenyl, 2,2'-N-Bip)	2436-96-6	16. 96	244	245
3-硝基荧蒽(3-nitrofluoranthene, 3N-Flt)	892-21-7	25. 38	247	248
4-硝基芘(4-nitropyrene, 4N-Pyr)	57835-92-4	26. 20	247	248
1-硝基芘(1-nitropyrene, 1N-Pyr)	5522-43-0	25. 61	247	248
2,7-二硝基茚(2,7-dinitrofluorene, 2,7N-Flu)	5405-53-8	27. 22	256	257
9,10-二硝基蒽(9,10-dinitroanthracene, 9,10N-Ant)	33685-60-8	22. 18	268	269
7-硝基苯并[a]蒽(7-nitrobenz(a)anthracene, 7N-BaA)	20268-51-3	29. 17	273	274
6-硝基蒽(6-nitrochrysene, 6N-Chr)	7496-02-8	30. 37	273	274
2,8-二硝基二苯并噻吩(2,8-dinitrodibenzothiophene, 2,8N-Dbt)	109041-38-5	28. 62	274	275
1,3-二硝基芘(1,3-dinitropyrene, 1,3N-Pyr)	75321-20-9	31. 45	292	293
1,6-二硝基芘(1,6-dinitropyrene, 1,6N-Pyr)	42397-64-8	32. 19	292	293
1,8-二硝基芘(1,8-dinitropyrene, 1,8N-Pyr)	42397-65-9	32. 88	292	293
6-硝基苯并[a]芘(6-nitrobenz(a)pyrene, 6N-BaP)	63041-90-7	34. 82	297	298

描,目标物的定量和定性离子如表 2 所示.

1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

所有硝基多环芳烃的检出限介于 0.07 ~ 3.5 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,所有物质的标准曲线回归系数 R 均大于 0.99,相对偏差在 $\pm 30\%$ 之间.在程序空白中,2-硝基萘、2-硝基联苯、3-硝基联苯和 9-硝基蒽均有检出,检出浓度介于 0.02 ~ 0.21 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$.程序回收率测定,硝基多环芳烃回收率介于 70% ~ 117%.相关质控数据见表 3.

2 结果与讨论

2.1 大气细颗粒物中硝基多环芳烃的赋存水平

在 14 个 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中,除了 5-硝基萘外,其他 26 种 NPAHs 均有检出.其中 15 种 NPAHs 的检出率为 100%,检出频率高于 70% 的 NPAHs 数量占据总数的 74%,说明 NPAHs 普遍存在于 $\text{PM}_{2.5}$ 中.仅有 4 种 NPAHs 的检出率低于 50%(表 4).

在 27 种 NPAHs 中,样品中浓度最高的依次为:2,8-二硝基二苯并噻吩(平均 743 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 210 ~ 1 471 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 13% ~ 64%)、2,7-二硝基茚(平均 331 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0 ~ 3 037 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0% ~ 51%)、9-硝基蒽(平均 326 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 45 ~ 917 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 7% ~ 28%)、3-硝基荧蒽(平均 217 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 43 ~ 415 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 3% ~ 24%) 和 1,8-二硝基芘(平均 193

表 3 27 种硝基多环芳烃气相色谱质谱分析
检出限、空白与回收率¹⁾

Table 3 Limit of detection, blank, and recovery values of 27 kinds of NPAHs by GC-MS				
硝基多环芳烃	检出限 / $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	程序空白 ($n=3$)	回收率($n=3$)	
			均值/%	相对偏差
2N-Nap	0.35	0.11	70	0.034
2N-Bip	0.07	0.02	92	0.031
3N-Bip	0.35	0.14	87	0.058
4N-Bip	0.35	ND	72	0.013
5N-Ace	0.69	ND	95	0.087
2N-Flu	0.69	ND	104	0.048
1,5N-Nap	0.17	ND	83	0.017
1,3N-Nap	0.35	ND	95	0.021
1,8N-Nap	0.07	ND	96	0.075
9N-Ant	0.69	0.21	105	0.081
9N-Phe	0.35	ND	112	0.018
3N-Phe	0.35	ND	90	0.071
2N-Ant	1.7	ND	112	0.037
2N-Dbt	0.69	ND	115	0.053
2,2'-N-Bip	0.17	ND	84	0.029
3N-Flt	0.35	ND	75	0.017
4N-Pyr	0.35	ND	117	0.021
1N-Pyr	0.35	ND	97	0.071
2,7N-Flu	3.5	ND	83	0.056
9,10N-Ant	0.17	ND	73	0.015
7N-BaA	0.35	ND	110	0.051
6N-Chr	0.35	ND	75	0.078
2,8N-Dbt	1.7	ND	86	0.089
1,3N-Pyr	1.7	ND	90	0.083
1,6N-Pyr	1.7	ND	94	0.067
1,8N-Pyr	1.7	ND	96	0.087
6N-BaP	1.7	ND	114	0.088

1)ND 表示未检出

表 4 大气细颗粒物中硝基多环芳烃检出浓度¹⁾/pg·m⁻³
Table 4 Detection concentrations of NPAHs in PM_{2.5}/pg·m⁻³

样品编号	致癌等级	样品编号(2.5-)														检出频率/%	平均浓度			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		秋季	冬季	春季	所有样品
2N-Nap	3	0.85	6.0	1.7	3.1	3.5	2.0	4.1	4.2	3.7	1.6	0.41	0.46	2.0	6.0	100	2.9	3.2	2.2	2.8
2N-Bip	—	ND	0.11	ND	0.17	0.09	ND	0.20	0.13	0.09	ND	ND	ND	ND	ND	43	0.07	0.09	ND	0.06
3N-Bip	—	0.46	4.1	1.9	4.2	13	5.4	12	26	21	3.3	0.93	1.5	3.8	6.1	100	2.6	14	3.1	7.4
4N-Bip	3	ND	0.72	ND	0.66	ND	0.91	3.3	2.4	1.3	0.19	ND	ND	ND	ND	50	0.35	1.4	ND	0.68
5N-Ace	2B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	ND
2N-Flu	2B	1.4	8.0	7.0	26	39	16	48	48	54	8.0	1.4	6.1	5.5	11	100	11	35	5.9	20
1,5N-Nap	—	1.2	1.4	1.1	1.6	8.1	1.5	0.82	1.4	0.24	4.0	0.22	9.1	1.5	1.2	100	1.3	2.7	3.0	2.4
1,3N-Nap	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.55	ND	ND	ND	ND	ND	7	ND	0.09	ND	0.04
1,8N-Nap	—	3.3	4.6	4.9	49	18	3.0	71	9.6	4.4	5.4	0.14	10	1.4	1.1	100	15	19	3.3	13
9N-Ant	3	72	254	132	400	735	355	917	446	505	168	45	146	127	263	100	215	521	145	326
9N-Phe	—	0.69	2.3	0.83	2.3	3.1	3.4	11	11	10	1.1	0.53	1.5	0.83	2.9	100	1.5	6.5	1.4	3.6
3N-Phe	—	7.2	23	6.5	11	17	10	15	9.0	11	11	2.9	3.7	0.76	7.7	100	12	12	3.8	9.6
2N-Ant	—	4.2	2.3	ND	ND	12	ND	3.1	7.1	2.9	ND	ND	ND	ND	ND	43	1.6	4.1	ND	2.2
2N-Dbt	—	ND	2.3	0.39	ND	ND	ND	ND	1.9	3.3	ND	ND	ND	ND	ND	29	0.68	0.87	ND	0.57
2,2'N-Bip	—	0.74	2.5	0.75	0.21	0.65	0.27	0.40	2.0	2.3	0.69	0.58	ND	ND	ND	79	1.1	1.1	0.15	0.79
3N-Flt	3	192	415	287	229	320	236	312	172	202	105	43	63	166	293	100	281	224	141	217
4N-Pyr	2B	2.1	11	3.5	9.8	13	9.2	21	22	14	4.8	ND	2.9	2.0	3.3	93	6.6	14	2.1	8.4
1N-Pyr	2A	4.1	26	4.9	24	19	13	14	39	23	4.2	1.2	2.6	4.4	5.3	100	15	19	3.4	13
2,7N-Flu	—	7.4	ND	ND	197	248	189	354	278	3 037	83	30	61	45	105	86	51	697	60	331
9,10N-Ant	—	0.09	ND	0.35	0.73	1.0	0.65	3.0	3.5	2.1	0.29	ND	0.44	ND	0.26	79	0.29	1.8	0.18	0.89
7N-BaA	3	30	59	37	53	100	41	108	43	57	48	20	27	25	39	100	45	66	28	49
6N-Chr	2A	ND	4.9	0.86	4.9	7.8	8.1	18	9.9	7.7	2.1	0.19	8.0	ND	5.5	86	2.7	8.9	3.4	5.5
2,8N-Dbt	—	401	1 281	552	210	1 126	371	593	1 371	1 396	534	397	302	403	1471	100	611	899	643	743
1,3N-Pyr	2B	3.7	47	8.1	38	34	35	58	41	51	23	4.8	11	18	14	100	24	40	12	28
1,6N-Pyr	2B	7.8	47	9.6	45	57	42	93	77	85	34	2.9	ND	16	25	93	27	65	11	39
1,8N-Pyr	2B	41	281	89	234	242	201	391	315	324	174	54	138	92	126	100	161	275	102	193
6N-BaP	3	13	124	41	81	165	103	246	183	143	73	12	55	38	67	100	65	152	43	96
∑ 27NPAHs	—	794	2 607	1 190	1 623	3 181	1 648	3 296	3 116	5 963	1 289	618	850	952	2453	—	1 553	3 082	1 218	2 113

1)ND 表示未检出

pg·m⁻³, 41 ~ 391 pg·m⁻³, 5% ~ 16%)。有 7 种 NPAHs 的平均浓度为 10 ~ 100 pg·m⁻³, 15 种 NPAHs 的平均浓度小于 10 pg·m⁻³。二硝基取代多环芳烃在样品中占比范围为 47% ~ 82%, 除 2,8-二硝基二苯并噻吩外, 其余二硝基取代多环芳烃在样品中占比范围仍高达 8% ~ 59%, 很多研究中未检测二硝基多环芳烃在 PM_{2.5} 中的浓度, 本研究检测的结果说明了 PM_{2.5} 存在大量二硝基多环芳烃, 其占比也不容忽视。

南京市 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度范围为 618 ~ 5 963 pg·m⁻³, 平均浓度 2 113 pg·m⁻³。27 种 NPAHs 的总浓度在秋、冬和春这 3 季的平均值分别为 1 553、3 082 和 1 218 pg·m⁻³, 冬季最高, 秋季其次, 春季最低。各种 NPAHs 单体的季节分布也符合这一规律, 共有 23 种 NPAHs 在冬季平均浓度最高, 推测可能的原因是冬季取暖造成 NPAHs 的直接排放增多, 此外冬季取暖导致更多氮氧化物排放也会增加 NPAHs 的二次生成过程。进一步分析 NO₂ 浓度与

PM_{2.5} 样品中 NPAHs 总浓度的关系, 发现两者具有显著的正相关关系 ($P < 0.01$)。说明 NPAHs 浓度与 NO₂ 的排放以及二次生成的光氧化过程具有密切联系。笔者发现对于 NPAHs 单体, 共有 12 种 NPAHs 单体与 NO₂ 浓度具有显著正相关 ($P < 0.05$), 并发现随着 NO₂ 污染的加剧, 9-硝基蒽与 2,7-二硝基芴占 NPAHs 总浓度的比重明显上升 (图 1)。

本研究关注的 NPAHs 中, 有 14 种具有一定致癌可能性^[22], 其中有 2A 类化合物 2 种、2B 类化合物 6 种和 3 类化合物 6 种, 具体致癌危害等级见表 4。在 8 种致癌危害等级 2 类的化合物中, 除 5-硝基蒽以外, 7 种化合物均在 PM_{2.5} 样品中检出, 且检出频率均高于 80%, 有 4 种化合物 (1-硝基芘、2-硝基芘、1,3-二硝基芘和 1,8-二硝基芘) 的检出率为 100%, 其中 1,8-二硝基芘在空气颗粒物中的浓度最高 (平均 193 pg·m⁻³)。此外还有 2 种在空气颗粒物中浓度较高的 NPAHs 致癌危害等级为 3 类, 分别是 9-硝基蒽 (平均浓度 326 pg·m⁻³) 和 3-硝基

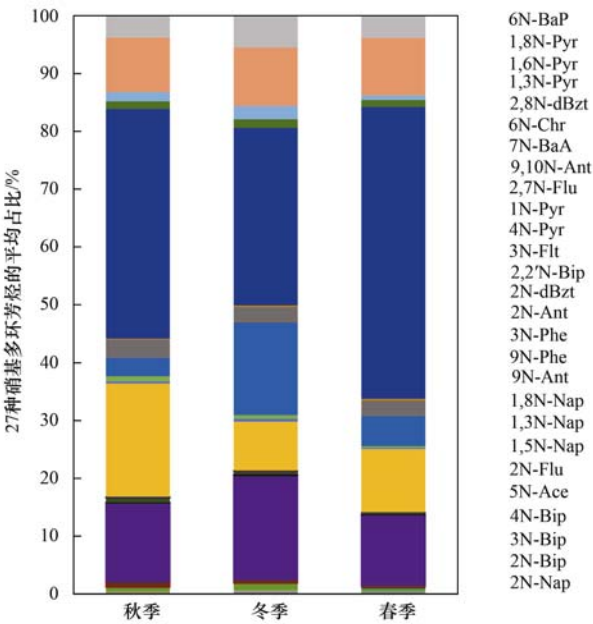


图 1 南京 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃季节分布
Fig. 1 Ratio distributions of detection concentrations
of 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene

蒽(平均浓度 217 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)。结果表明空气颗粒物中普遍存在具有致癌效应的硝基多环芳烃,特别是 2 种 2A 类和 5 种 2B 类的硝基多环芳烃需要被重点关注。

通过比较已有研究中 NPAHs 报道的数据(如表 5),发现南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度的最大值,高于中国主要城市 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度的最大值,与北京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度的最大值接近,低于宁东能源化工基地 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度一个数量级。与国外数据比较,发现南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度,高于非洲卢旺达 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度,略低于捷克城市地区 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度。从历史数据上看,本研究中南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度高于 2013 ~ 2014 年已报道的南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度。但由于本研究共检测了 17 种单硝基多环芳烃和 10 种二硝基多环芳烃,相对这些研究,NPAHs 检测数量更多,这可能是南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 总浓度普遍高于国内外历史数据的原因之一。

表 5 南京大气细颗粒物中硝基多环芳烃检出浓度与国内外城市对比

Table 5 Comparison of total concentrations of NPAHs in PM _{2.5} in Nanjing with national and international levels				
城市或地区	采样时间	$\sum$ NPAHs 类型	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	文献
卢旺达	2017 年旱季	$\sum_7$ NPAHs	0.43 ~ 1.1	[14]
	2017 年雨季		0.13 ~ 0.66	
捷克	2016 年冬季	$\sum_{18}$ NPAHs	0.004 ~ 8.1	[5]
北京	2016 年冬季	$\sum_9$ NPAHs	0.13 ~ 6.4	[15]
济南	2016 年	$\sum_{16}$ NPAHs	1.2 ~ 2.8	[21]
宁东能源化工基地	2016 年冬季	$\sum_{12}$ NPAHs	4.8 ~ 37	[20]
	2016 年夏季		2.0 ~ 8.2	
农村(山西)	2015 年冬季	$\sum_{12}$ NPAHs	0.47 ~ 0.99	[23]
北京	2013 ~ 2014 年	$\sum_{12}$ NPAHs	0.60 ~ 6.5	[24]
上海			0.55 ~ 1.1	
成都			0.57 ~ 1.2	
广州			0.78 ~ 2.9	
兰州			0.64 ~ 2.3	
南京			0.57 ~ 1.1	
太原			0.70 ~ 4.3	
武汉			0.37 ~ 1.6	
新乡			0.60 ~ 2.8	
南京	2017 年	$\sum_{27}$ NPAHs	0.62 ~ 6.0	本研究

2.2 粒径分布规律

基于同一时间采集的 PM_{2.5} 样品与 PM₁₀ 样品中 NPAHs 的浓度比值(如图 2),发现两者比值大多数都在 50% 以上,大部分分布于 50% ~ 125% 之间,仅有 2-硝基蒽和 9,10-二硝基蒽在 3 个采样时间比值均小于 50%。此外在 3 个采样时间,27 种 NPAHs 的总浓度在 PM_{2.5} 样品和 PM₁₀ 样品中的比值分别为

92%、122% 和 113%。这表明空气颗粒物中的 NPAHs 主要分布于 PM_{2.5} 颗粒物,即更倾向于分布在细颗粒物上,这也为本研究关注 PM_{2.5} 中的 NPAHs 提供了依据。

2.3 硝基多环芳烃来源分析

图 1 中显示了 NPAHs 分布的季节变化。从中可以看出作为二次生成的指示因子硝基蒽的占比较

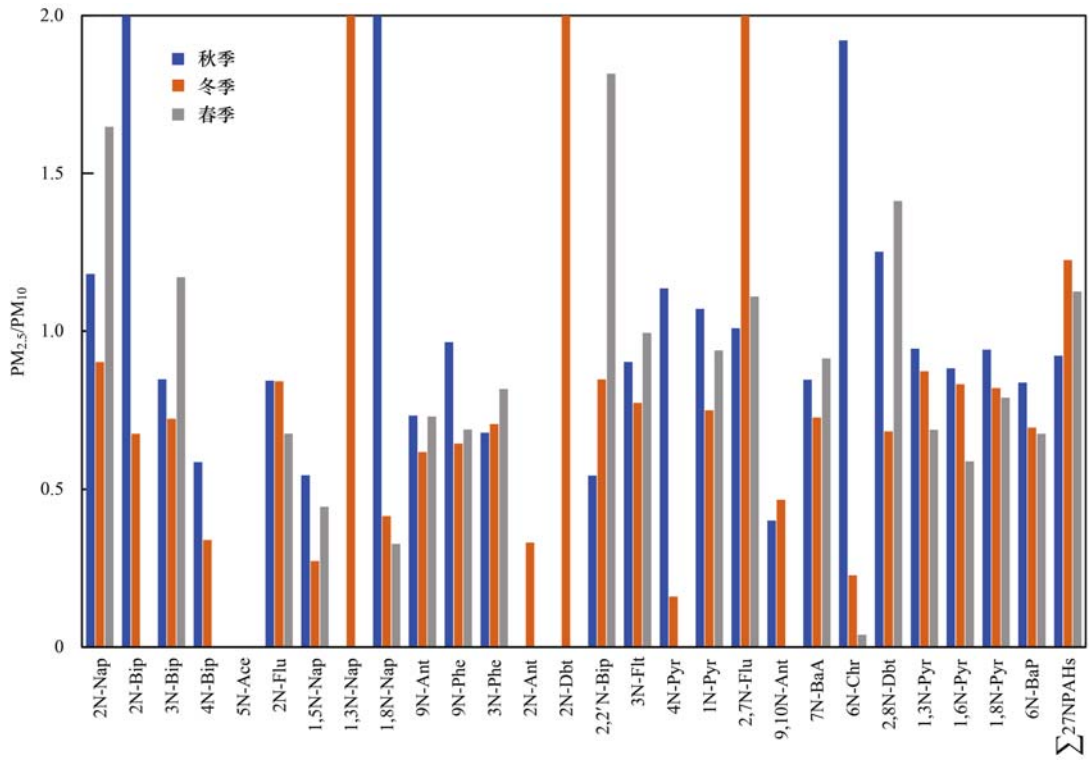


图2 硝基多环芳烃检出浓度在 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中的比值分布

Fig. 2 Ratio distributions of detected concentrations of NPAHs in PM_{2.5} and PM₁₀

高,秋季为 20%,冬季为 8%,春季为 11%,而作为一次排放的指示因子 1-硝基苊和 2-硝基茚占比较低,秋季依次为 0.8% 和 0.7%,冬季依次为 0.6% 和 1%,春季依次为 0.3% 和 0.5%,尽管从占比上可以看出二次生成是 NPAHs 的主要来源,但从占比的季节变化可以发现冬季二次生成贡献减弱,一次排放贡献增强.文献[25]指出,硝基荧蒹与 1-硝基苊的浓度比值可以反映空气中 NPAHs 的来源类别,当该比值小于 5 时表明空气中的 NPAHs 主要来源于污染源的直接排放,而当该比值大于 5 时表明空气中二次形成是 NPAHs 的主要来源.图 3 展示了各个 PM_{2.5} 样品中 3-硝基荧蒹与 1-硝基苊的浓度比值,14 个样品中有 13 个样品比值大于 5,通过硝基荧蒹与 1-硝基苊比值分析进一步说明二次生成是南京 PM_{2.5} 中 NPAHs 的主要来源.

此外,生物质燃烧来源的指示因子 9-硝基蒽在图 1 中占比也较高,秋季为 14%,冬季为 18%,春季为 12%,季节变化上也反映出生物质燃烧来源贡献在冬季增强.通过计算 9-硝基蒽与 1-硝基苊的浓度比值可以反映生物质燃烧来源在空气中 NPAHs 来源所占比重,当该比值大于 10 时表明生物质燃烧为空气中硝基多环芳烃的重要来源^[26].本研究中各个 PM_{2.5} 样品中 9-硝基蒽与 1-硝基苊的浓度比值如图 4 所示,14 个样品中有 13 个样品比值大于 10. 通过 9-硝基蒽与 1-硝基苊比值分

析说明生物质燃烧也是南京 PM_{2.5} 中的 NPAHs 重要来源.

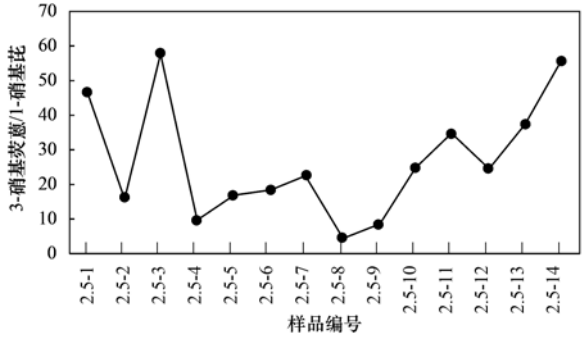


图3 3-硝基荧蒹与 1-硝基苊检出浓度比值分布

Fig. 3 Ratio distributions of detection concentrations of 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene

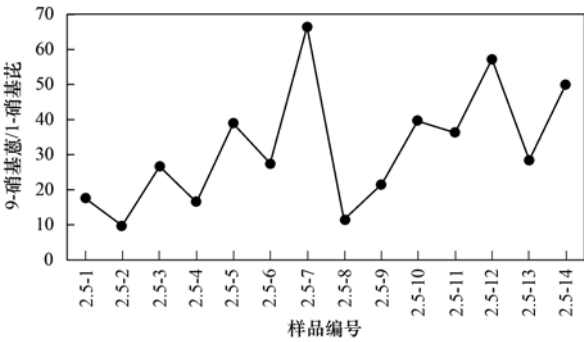


图4 9-硝基蒽与 1-硝基苊检出浓度比值分布

Fig. 4 Ratio distributions of detection concentrations of 9-nitroanthracene and 1-nitropyrene

2.4 硝基多环芳烃的健康风险评估

本文关注的 NPAHs 中,有 6 种已经推导了苯并[a]芘的等效毒性因子^[9],利用苯并[a]芘的等效毒性因子,可以将 NPAHs 浓度转换成苯并[a]芘的毒性当量,进行 NPAHs 的呼吸暴露致癌风险评估. 6 种 NPAHs 分别是 2-硝基芴[等效毒性因子(TEF) = 0.01]、1-硝基芘(TEF = 0.1)、4-硝基芘(TEF = 0.1)、1,8-二硝基芘(TEF = 1)、1,6-二硝基芘(TEF = 10)和 6-硝基蒽(TEF = 10). 苯并[a]芘等效毒性当量计算公式如下:

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = C_{\text{NPAHs}} \times \text{TEF}_{\text{NPAHs}} \quad (1)$$

式中, BaP_{eq} 为苯并[a]芘等效毒性当量, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, C_{NPAHs} 为 NPAHs 的浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{TEF}_{\text{NPAHs}}$ 为相应 NPAHs 的等效毒性因子.

NPAHs 的呼吸暴露致癌风险值的计算公式如下:

$$\text{风险值} = \text{BaP}_{\text{eq}} \times \text{风险系数} \quad (2)$$

式中,风险系数为 $1.1 \times 10^{-6} (\text{ng} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$, 美国加州环保署控制的风险限值是 1×10^{-5} , 通过与该风险限值的比较,确定 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 是否引起健康危害.

通过计算,南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的最大致癌风险值,冬季最高为 1.6×10^{-6} , 秋季其次为 8.9×10^{-7} , 春季最低为 4.7×10^{-7} , 均低于风险限值(图 5), 说明南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的致癌风险可控. 但由于本研究并未覆盖所有 NPAHs 和相应 PAHs 母体化合物,相应的致癌风险值被低估.

通过分析 6 种 NPAHs 对致癌风险值的贡献,发现二种二硝基多环芳烃(1,6-二硝基芘和 1,8-二硝基芘)对致癌风险值的贡献高达 63% ~ 100%, 说明二硝基多环芳烃是南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的主要风险物质,进一步说明了二硝基多环芳烃在 NPAHs 的研究中不容忽视.

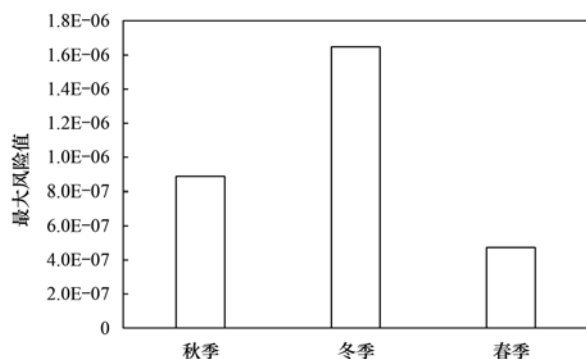


图 5 南京不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝基多环芳烃的最大致癌风险值

Fig. 5 Maximum carcinogenic risk of NPAHs in $\text{PM}_{2.5}$ for different seasons in Nanjing

3 结论

(1) 南京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 2,8-二硝基二苯并噻吩、2,7-二硝基芴、9-硝基蒽、3-硝基芘蒽和 1,8-二硝基芘为主要的 NPAHs.

(2) 南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的浓度呈现冬季最高, 秋季其次, 春季最低的季节变化规律, 并且 NPAHs 更倾向于分布在细颗粒物上.

(3) 相对于化石燃料燃烧, 二次形成与生物质燃烧是南京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的主要来源.

(4) 风险评估结果显示, 当前南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的致癌风险可控, 二硝基多环芳烃是主要的致癌风险物质.

参考文献:

- [1] Oh S M, Kim H R, Park Y J, *et al.* Organic extracts of urban air pollution particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$)-induced genotoxicity and oxidative stress in human lung bronchial epithelial cells (BEAS-2B cells) [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2011, **723**(2): 142-151.
- [2] André V, Billet S, Pottier D, *et al.* Mutagenicity and genotoxicity of $\text{PM}_{2.5}$ issued from an urban - industrialized area of Dunkerque (France) [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, **31**(2): 131-138.
- [3] Gilli G, Pignata C, Schilirò T, *et al.* The mutagenic hazards of environmental $\text{PM}_{2.5}$ in Turin [J]. *Environmental Research*, 2007, **103**(2): 168-175.
- [4] WHO. IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, international agency of research on cancer [EB/OL]. https://www.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/pr221_E.pdf, 2020-08-29.
- [5] Lammel G, Kitanovski Z, Kukučka P, *et al.* Oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air—levels, phase partitioning, mass size distributions, and inhalation bioaccessibility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(5): 2615-2625.
- [6] Achten C, Andersson J T. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC) [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, **35**(2-4): 177-186.
- [7] Titaley I A, Walden D M, Dorn S E, *et al.* Evaluating computational and structural approaches to predict transformation products of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(3): 1595-1607.
- [8] Abbas I, Badran G, Verdin A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, **16**(2): 439-475.
- [9] Collins J F, Brown J P, Alexeeff G V, *et al.* Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1998, **28**(1): 45-54.
- [10] Misaki K, Takamura-Enya T, Ogawa H, *et al.* Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives [J]. *Mutagenesis*, 2016, **31**(2): 205-213.
- [11] Geier M C, Chlebowski A C, Truong L, *et al.* Comparative developmental toxicity of a comprehensive suite of polycyclic

- aromatic hydrocarbons [J]. Archives of Toxicology, 2018, **92** (2): 571-586.
- [12] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- Yan C Q, Zheng M, Zhang Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4404-4414.
- [13] Zhang Q, Shen Z X, Zhang L M, *et al.* Investigation of primary and secondary particulate brown carbon in two Chinese cities of Xi'an and Hong Kong in wintertime [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(7): 3803-3813.
- [14] Kalisa E, Nagato E G, Bizuru E, *et al.* Characterization and risk assessment of atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ particulate-bound PAHs and NPAHs in Rwanda, Central-East Africa [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(21): 12179-12187.
- [15] Elzein A, Dunmore R E, Ward M W, *et al.* Variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxidative derivatives in wintertime Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(13): 8741-8758.
- [16] Kitanovski Z, Shahpoury P, Samara C, *et al.* Composition and mass size distribution of nitrated and oxygenated aromatic compounds in ambient particulate matter from southern and central Europe-implications for the origin [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(4): 2471-2487.
- [17] Pereira G M, Teinilä K, Custódio D, *et al.* Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(19): 11943-11969.
- [18] Zhao J, Tian W J, Liu S H, *et al.* Existence, removal and transformation of parent and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in two biological wastewater treatment processes [J]. Chemosphere, 2019, **224**: 527-537.
- [19] Sun Z, Zhu Y, Zhuo S J, *et al.* Occurrence of nitro-and oxy-PAHs in agricultural soils in eastern China and excess lifetime cancer risks from human exposure through soil ingestion [J]. Environment International, 2017, **108**: 261-270.
- [20] 刘攀亮, 尉媛丽, 毛潇萱, 等. 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险 [J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2556-2564.
- Liu P G, Ju Y L, Mao X X, *et al.* Atmospheric pollution characteristics and inhalation exposure risk of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} at the Ningdong energy and chemical industry base, northwest China [J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2556-2564.
- [21] Li J H, Yang L X, Gao Y, *et al.* Seasonal variations of NPAHs and OPAHs in PM_{2.5} at heavily polluted urban and suburban sites in North China: Concentrations, molecular compositions, cancer risk assessments and sources [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **178**: 58-65.
- [22] WHO. IARC: Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, international agency of research on cancer [EB/OL]. <https://publications.iarc.fr/129>, 2020-08-29.
- [23] Du W, Chen Y C, Shen G F, *et al.* Winter air pollution by and inhalation exposure to nitrated and oxygenated PAHs in rural Shanxi, North China [J]. Atmospheric Environment, 2018, **187**: 210-217.
- [24] Liu D, Lin T, Syed J H, *et al.* Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM_{2.5}-bound parent PAHs and nitro-PAHs in atmosphere from typical Chinese cities [J]. Scientific Reports, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-10623-4.
- [25] Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Miranda J, *et al.* Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources [J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(8): 1453-1465.
- [26] Chuesaard T, Chetianukornkul T, Kameda T, *et al.* Influence of biomass burning on the levels of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in Chiang Mai, Thailand [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(4): 1247-1257.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDs-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)