

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

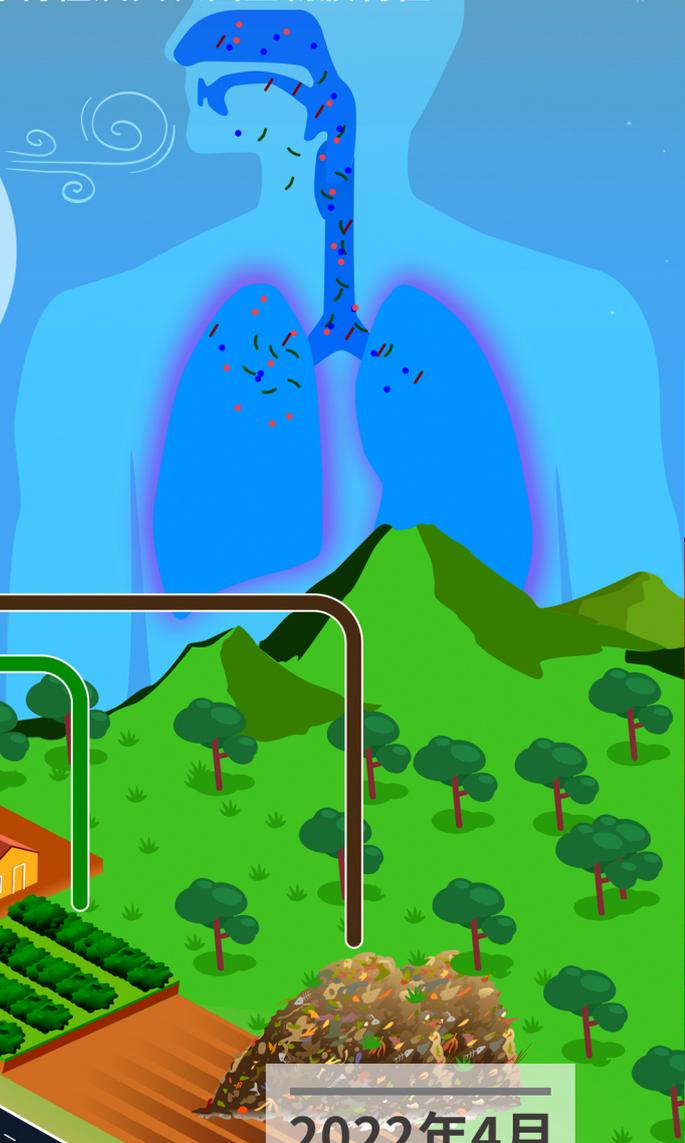
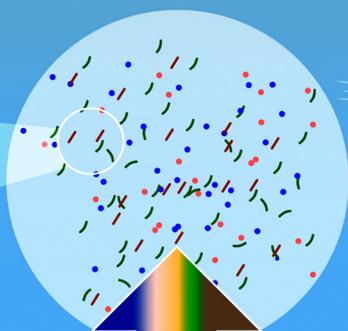
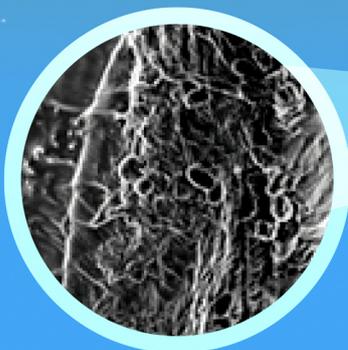
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2022年4月

第43卷 第4期

Vol.43 No.4



目次

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源

陈美娟¹, 钱姿合¹, 顾陈娟¹, 张书萌¹, 刘智艺², 王新锋², 盖鑫磊^{1*}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 山东大学环境研究院, 青岛 266237)

摘要: 硝基苯酚类化合物是大气中普遍存在的一类含氮有机物,也是大气吸光性有机物(即棕色碳)的重要组成部分,对气候变化、空气质量和人体健康都具有重要影响。自2019年3月至2020年1月于南京北郊地区采集了共265个大气细粒子(PM_{2.5})日样品,并利用超高效液相色谱质谱联用仪(UHPLC-MS)定量分析样品中的8种硝基苯酚类化合物。结果表明,南京北郊大气细粒子中年均 ρ (硝基苯酚)为18.77 ng·m⁻³,春夏秋冬四季平均值分别为16.82、8.59、17.28和44.79 ng·m⁻³;其浓度水平显著高于国外测量结果,但与国内部分城市如济南等较为接近。4-硝基苯酚是对总硝基苯酚类化合物贡献最大的物质,其次是4-硝基儿茶酚和2-甲氧基-5-硝基苯酚。相关性分析表明3-硝基水杨酸来源与其他7种物质显著不同。进一步正交矩阵因子分解模型对硝基苯酚的来源进行了定量解析,结果发现,该地区硝基苯酚的主要来源是交通源、燃煤生物质混合源和工业排放源,年均占比分别为32%、44%和24%;其中燃煤生物质混合源在秋冬季占据主导(占比>50%),是硝基苯酚的主要排放源;工业排放源中3-硝基水杨酸占比高于90%,与相关性分析一致。总体而言,对认识环境大气细粒子中硝基苯酚的浓度水平、组成特征及其具体来源有较重要价值。

关键词: 硝基苯酚;超高效液相色谱质谱联用仪(UHPLC-MS);PM_{2.5};正交矩阵因子分解模型(PMF);污染源

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)04-1738-09 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.202108106

Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing

CHEN Mei-juan¹, QIAN Zi-he¹, GU Chen-juan¹, ZHANG Shu-meng¹, LIU Zhi-yi², WANG Xin-feng², GE Xin-lei^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China)

Abstract: Nitrated phenols are a group of nitrogen-containing organics ubiquitously present in ambient air, which are also important components of atmospheric light-absorbing organic matter (brown carbon) that have significant impacts on climate change, air quality, and human health. In this study, we collected a total of 265 daily filter samples of fine particles (PM_{2.5}) in northern suburban Nanjing from March 2019 to January 2020. We used ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry (UHPLC-MS) to detect and quantify eight nitrated phenolic species. The results showed that the average annual concentration of total nitrated phenols in the sampling site was 18.77 ng·m⁻³, and the average concentrations in spring, summer, autumn, and winter were 16.82, 8.59, 17.28, and 44.79 ng·m⁻³, respectively. Such concentrations were obviously higher than those determined in other countries but were similar to those in domestic cities, such as Jinan. 4-Nitrophenol was the most abundant nitrated phenol, followed by 4-nitrocatechol and 2-methoxy-5-nitrophenol. Correlation analysis showed that 3-nitrosalicylic acid was from a specific source different from that of other species. Finally, we used a positive matrix factorization model to quantify the source contributions of nitrated phenols. The major sources were vehicle emissions (32%), mixed coal and biomass burning emissions (44%), and industrial emissions (24%). The mixed coal and biomass burning emissions were dominant in autumn and winter. The mass fraction of 3-nitrosalicylic acid in the factor of industrial emissions was >90%, consistent with the results of the correlation analysis. Overall, this study provides valuable insights into the understanding of concentrations, characteristics, and sources of atmospheric nitrated phenols in ambient air.

Key words: nitrophenols; ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry (UHPLC-MS); PM_{2.5}; positive matrix factorization (PMF); pollution sources

硝基苯酚类物质是大气中存在的一类痕量含氮有机物,其是在苯环上至少包含一个羟基(-OH)和一个硝基(-NO₂)官能团的芳香族类化合物^[1-4]。此类化合物包含硝基苯酚、甲基硝基苯酚、硝基儿茶酚、甲基硝基儿茶酚和硝基水杨酸等。此外,硝基苯酚类化合物还是大气中吸光性有机物(即棕色碳)的重要组成部分^[5-8],这些化合物能够在近紫外波长区域和可见光波长范围内吸收阳光,进而影响区域气候^[9,10]。硝基苯酚类化合物在大气中可以气态和颗粒态呈现^[11],在全球各地均能从空气^[12]、雾^[13]、云^[14]、雨水^[15]和地表水^[16]中检测到。有研究表明,硝基苯酚类化合物能够影响空气质量以及动植物生长^[17-19],还可能是导致森林衰退的

因素之一^[20]。与此同时,硝基苯酚会影响人体的血液循环,引起诸多不良症状^[21],可能对人体健康造成十分不利的影响。

近年来,国内外对于硝基苯酚类化合物的测定和分析主要采用的是高效液相色谱(HPLC)^[22]、飞行时间化学电离质谱(ToF-CIMS)^[23]、气相色谱质谱联用(GC-MS)^[24,25]和液相色谱质谱联用(LC-MS)^[26]等方法。Hoffmann等^[27]的研究通过建立一

收稿日期: 2021-08-11; 修订日期: 2021-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976093, 21777073)

作者简介: 陈美娟(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气细粒子有机氮化合物的检测和分析, E-mail: cmj1344685276@163.com

* 通信作者, E-mail: caxinra@163.com

套高效液相色谱/大气压化学电离质谱 (HPLC/APCI-MS) 方法来测定松木、云杉、野草、橡木等生物质燃烧过程中产生的 11 种硝基苯酚类化合物, 发现硝基苯酚类化合物可以作为生物质燃烧过程中产生的有机气溶胶的示踪物. 杨阳等^[28]的研究利用 GC-MS 对石家庄 PM_{2.5} 中芳香族化合物进行定性和定量分析, 实验结果发现, 左旋葡聚糖的浓度高于芳香族类化合物的总浓度平均值, 在芳香族化合物中硝基芳烃化合物的浓度最高. Chow 等^[29]的研究采用了 HPLC-MS 对在中国香港地区采集的 3 a 样品进行分析, 结果发现, 硝基苯酚类化合物具有明显的季节性变化, 在秋季和冬季浓度较高, 硝基苯酚类化合物和硝酸根之间的中度到良好相关性表明, 它们可能是涉及相同前体物的二次生成产物. Li 等^[30]的研究利用 UHPLC-MS 对济南市中采集的大气膜样品中的 8 种酚类化合物和 12 种硝基酚进行了定量分析, 得出苯酚和水杨酸是气态和颗粒样品中最丰富的酚类物种的结论, 利用正交矩阵因子分解法 (PMF) 进行源解析, 结果显示 4 个因子分别是二次生成源、生物质燃烧源、煤炭源和交通源. 因此, 深入了解区域内大气硝基苯酚类化合物浓度水平状况, 精准把握污染主要来源, 对制定针对性策略以缓解污染至关重要.

本研究使用了超高效液相色谱质谱联用仪 (UHPLC-MS) 对在 2019 年 3 月至 2020 年 1 月于南京北郊地区采集的大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 膜样品进行了测定与分析. 通过全年样品浓度对比分析, 了解硝基苯酚类化合物浓度水平变化以及主要的硝基苯酚类物质, 并进一步通过相关性分析和溯源分析, 深入探讨南京北郊地区细粒子硝基苯酚类化合物的污染来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

PM_{2.5} 样品采集于南京信息工程大学图书馆 7 楼楼顶, 位于南京市浦口区宁六路 219 号, 地处南京北郊 (32°12'20.82"N, 118°42'25.46"E). 观测点周围 5 km 范围内有工业区、商业区和居民住宅区. 采样器摆放高度距离地面约 30 m, 使用的采样器是流量为 1.05 m³·min⁻¹ 的大流量气溶胶采样器 (型号 KB-1000, 青岛金仕达电子科技有限公司); 每个样品采集持续时间为 22 h, 每天采集一张膜, 采样天均为晴天、多云和阴天, 雨天停止采样. 所用滤膜为 20.3 cm × 25.4 cm 的石英滤膜 (Whatman QMA). 采样前需将滤膜放置于马弗炉中, 在 400℃ 的高温条件下持续加热 10 h, 以去除吸附在滤膜上的有机物,

并将其用铝箔纸包裹好放在干燥器当中备用. 采样完成后利用十万分之一数字天平 (OHAUS 公司, Discovery 系列 DV215CD, 精度: 10⁻⁵ g) 进行称重, 后用铝箔纸包裹好, 放置于 -20℃ 的冰箱中保存直至分析. 本研究的空白样品为未采集样品的空白石英膜, 以此作为实验空白来检测石英膜上目标化合物的背景水平. 本实验中使用的样品为在 2019 年 3 月 ~ 2020 年 1 月期间共采集的 265 个日均膜样品.

1.2 样品预处理

所有的玻璃器皿 (10 mL 的试管, 20 mL 的小烧杯) 使用去离子水进行反复清洗后, 再用甲醇 (色谱纯级别) 浸泡 12 h, 然后放在 70℃ 的烘箱中恒温烘半小时左右使其壁面保持干燥状态, 以备使用. 每个膜样品, 截取 4 个直径为 25 mm 的圆片并放置于 20 mL 的小烧杯中, 用陶瓷剪刀将其剪碎. 向杯中加入 350 ng 4-硝基苯酚-2,3,5,6-d₄ (内标) 的溶液到膜上, 静置 0.5 h. 然后向小烧杯中加入 4 mL 甲醇, 冰水浴超声萃取 15 min (低温的状态下可尽量减少其挥发), 将提取液用 0.22 μm 的 PTFE 滤头过滤到试管中, 并用盖子或是封口膜将其封住, 以避免溶液中溶解的物质产生挥发. 重复以上步骤 3 次, 将装有过滤后提取液的试管依次放到氮气吹脱仪上, 用氮气将其轻轻吹干. 吹干后, 向试管中沿着壁沿缓慢加入 0.5 mL 甲醇将试管中的残留颗粒物完全溶解. 最后, 将溶解液倒入进样瓶中以待进样分析.

1.3 样品分析方法

本研究中使用超高效液相色谱仪 (Ultimate 3000, Thermo Scientific, 美国) 与配备有电喷雾电离源的质谱仪 (ISO EC, Thermo Scientific, 美国) 进行样品测定分析. 采用的是 Atlantis T3 C18 色谱柱 (2.1 mm × 150 mm, 3 μm 孔径, 美国) 对硝基苯酚类化合物进行成分分析. 使用的流动相为两相, C 相为含有 0.1% 乙酸的甲醇, D 相为含有 0.1% 乙酸的超纯水. 采用梯度洗脱来分离样品, 梯度洗脱设定如下: 0 ~ 2.7 min C 相保持 1%; 在 2.7 ~ 15.2 min 内, C 相逐渐增加到 54%, 后保持 1 min; 在 16.2 ~ 23.7 min 内, C 相逐渐增加至 90%, 后保持 0.2 min; 在 23.9 ~ 25.7 min 内, C 相从 90% 迅速下降到 1%, 后保持 17.3 min, 直至柱子达到平衡状态, 历时 43 min. 样品进样量为 10 μL, 仪器流速设置为 0.19 mL·min⁻¹, 柱温保持在 45℃. 采用选择性离子模式 (selected ion monitoring, SIM) 进行检测, 只检测特定质荷比 (*m/z*) 的离子, 从而提高检测分辨率. 在样品分析过程中, 根据所获得的质谱图和保留时间, 共测定了 9 种硝基苯酚类化合物, 分别为 4-硝基苯酚、

3-甲基-4-硝基苯酚、2-甲基-4-硝基苯酚、4-硝基儿茶酚、2,6-二甲基-4-硝基苯酚、2-甲氧基-5-硝基苯酚、4-硝基愈创木酚、3-硝基水杨酸和4-硝基苯酚-2,3,5,6-d₄ (内标). 通过设置液相和质谱条件, 形成一个完整的进样方法.

如表 1 所示, 样品中的所有目标化合物的浓度定量所用的校准曲线, 相关系数均在 0.998 2 ~ 0.999 8 之间, 表明 8 种物质的校准曲线线性关系良好. 为保证实验方法和实验数据的准确性, 在实验过

程中还测量了空白背景值和回收率. 最终发现在空白膜里含有 4-硝基苯酚、3-甲基-4-硝基苯酚和 2-甲氧基-5-硝基苯酚分别为 68.5、13.7 和 64.3 ng, 其他 5 种物质均未被检测到. 所有目标化合物的回收率均在 70% ~ 110% 之间. 将所测浓度通过空白背景值和回收率进行校准, 减少误差, 获得其真实值. 在本实验中, 检测限定义为能检测到的目标化合物的 3 倍信噪比的最低浓度值, 该方法检测限范围为 1 ~ 8 ng·mL⁻¹.

表 1 目标化合物分子式、相对分子质量、保留时间、校准曲线相关系数及其检出限

Table 1 Molecular formula, molecular weight, retention time, correlation coefficient, and method detection limit of targeted compounds

名称	分子式	相对分子质量	保留时间/min	相关系数(r^2)	检测限/ng·mL ⁻¹
4-硝基苯酚	C ₆ H ₅ NO ₃	139.11	20.53	0.999 8	5
3-甲基-4-硝基苯酚	C ₇ H ₇ NO ₃	153.14	22.9	0.999 0	2
2-甲基-4-硝基苯酚	C ₇ H ₇ NO ₃	153.14	23.9	0.999 2	6
4-硝基儿茶酚	C ₆ H ₅ NO ₄	155.11	18.4	0.999 0	3
2,6-二甲基-4-硝基苯酚	C ₈ H ₉ NO ₃	167.16	25.5	0.999 0	1
2-甲氧基-5-硝基苯酚	C ₇ H ₇ NO ₄	169.13	20.7	0.999 4	8
4-硝基愈创木酚	C ₇ H ₇ NO ₄	169.13	21.2	0.998 2	6
3-硝基水杨酸	C ₇ H ₅ NO ₅	183.21	21.7	0.999 8	3

1.4 正交矩阵分解模型(PMF)

美国 EPA PMF 5.0 模型^[31,32] 是基于源谱组成特征或指纹量化不同来源对样本贡献的数学方法. 在本研究中用来评估不同硝基苯酚类化合物对总目标化合物的贡献. PMF 模型将样品数据矩阵分解为两个矩阵, 分别为源贡献矩阵和源谱分布矩阵, 根据已知的源谱分布信息结合相关的参考文献值来判断并识别出每个因子的来源.

PMF 算法将 m 行 n 列的数据矩阵 X (m 为样本数, n 为种类数) 分解为两个矩阵 G ($m \times p$) 和 F ($p \times n$) 的乘积, 加上一个剩余矩阵 E .

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式中, i 为样本, j 为物种, X_{ij} 为样品物种浓度, p 为源的数量, g 为源的贡献, f 为物种与源的质量比, e 为残差.

PMF 分析需要两个输入文件: 被测样品物种浓度值; 样品物种测定相应的不确定度或计算不确定度的参数^[33,34]. 不确定度值的确定如式(2)和式(3)所示.

如果样品浓度小于或等于方法检测限:

$$\text{Unc} = (5/6) \times \text{MDL} \quad (2)$$

如果样品浓度大于方法检测限:

$$\text{Unc} = [(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2]^{1/2} \quad (3)$$

式中, Unc 为不确定度, Error Fraction 为误差率(本研究中误差率取值为 10%), concentration 为样品中

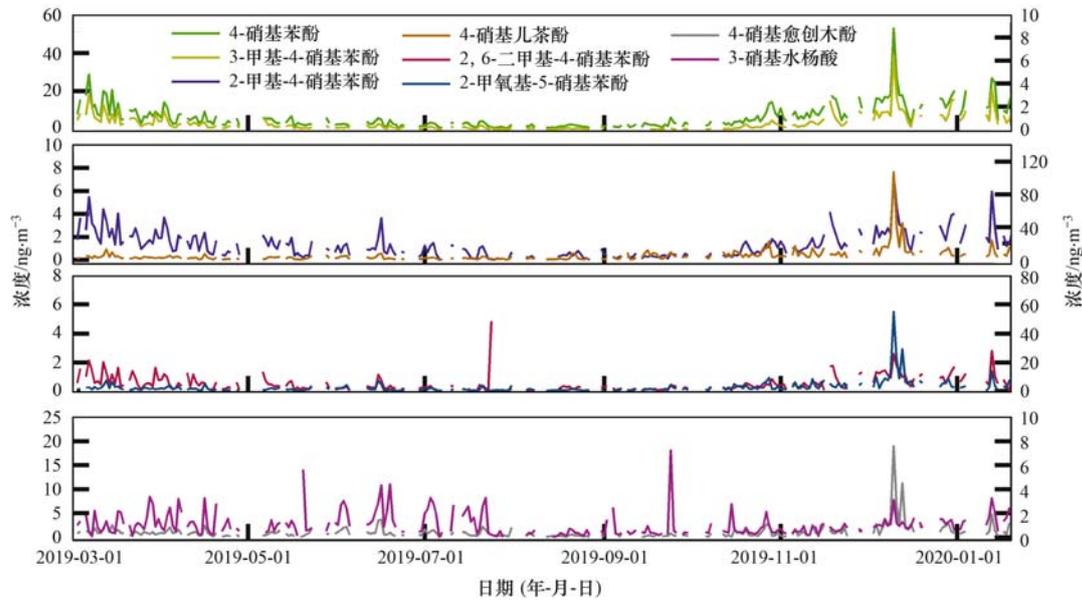
目标物质的浓度, MDL 为目标物质的方法检测限(如表 1).

2 结果与讨论

2.1 硝基苯酚物质浓度水平和季节变化特征

图 1 为测定的 8 种硝基苯酚类物质的浓度时间序列, 表 2 为 8 种硝基苯酚类物质的四季浓度平均值和总浓度. 结合图 1 和表 2 可知, 硝基苯酚类物质在不同季节总浓度平均值差异较大, 其季节总浓度平均值在冬季最高, 夏季最低, 春季和秋季的浓度水平较为接近, 分别为 44.79、8.59、16.82 和 17.28 ng·m⁻³; 除 3-硝基水杨酸外其他 7 种物质均符合这一特征, 而 3-硝基水杨酸四季的日平均值和季节平均值变化较为平缓. 8 种物质中, 4-硝基苯酚年均质量分数为 34.8%, 其对总硝基苯酚贡献率最大, 在春季最高, 为 43.5%; 4-硝基儿茶酚和 2-甲氧基-5-硝基苯酚次之, 年均质量分数分别为 27.6% 和 13.6%, 两种物质分别在秋季和冬季贡献率达到最高, 为 35.5% 和 16.3%; 此外, 3-硝基水杨酸夏季贡献率达到最高为 14.4%; 其他 4 种化合物贡献率相对较低, 且没有较为明显的季节差异.

图 2 进一步给出了 8 种硝基苯酚物质总浓度占 PM_{2.5} 的质量分数, 其质量分数均低于 2‰ (年均均为 0.24‰), 春夏秋冬 4 个季节质量分数平均值分别为 0.18‰、0.15‰、0.24‰ 和 0.45‰, 冬季占比相对较高, 夏季相对较低. 总体而言, 检测的 8 种硝基苯酚化合物占 PM_{2.5} 比重很低, 但由于硝基苯酚对于棕



4-硝基苯酚、2-甲基-4-硝基苯酚、2,6-二甲基-4-硝基苯酚和4-硝基愈创木酚对应左侧纵坐标, 3-甲基-4-硝基苯酚、4-硝基儿茶酚、2-甲氧基-5-硝基苯酚和3-硝基水杨酸对应右侧纵坐标; 断点表示由于下雨或其他因素未采样

图1 南京北郊大气细粒子中8种硝基苯酚类化合物的时间序列

Fig. 1 Time series of nitrated phenols in atmospheric fine particles in north suburban Nanjing

表2 8种硝基苯酚类化合物的季节浓度平均值和总浓度¹⁾/ng·m⁻³

Table 2 Seasonal average concentrations of eight nitrated phenols and their total concentrations/ng·m⁻³

项目	春季	夏季	秋季	冬季	年均
$\rho(4\text{-硝基苯酚})$	7.32 ± 5.50	2.29 ± 1.23	5.66 ± 4.31	14.89 ± 8.69	6.54 ± 6.38
$\rho(3\text{-甲基-4-硝基苯酚})$	0.63 ± 0.56	0.13 ± 0.10	0.37 ± 0.46	1.45 ± 1.09	0.54 ± 0.71
$\rho(2\text{-甲基-4-硝基苯酚})$	1.70 ± 1.06	0.66 ± 0.60	0.87 ± 0.75	2.51 ± 1.34	1.30 ± 1.13
$\rho(4\text{-硝基儿茶酚})$	2.83 ± 2.02	2.10 ± 1.73	6.14 ± 4.14	13.85 ± 18.05	5.19 ± 8.30
$\rho(2,6\text{-二甲基-4-硝基苯酚})$	0.61 ± 0.49	0.30 ± 0.65	0.36 ± 0.34	1.00 ± 0.57	0.52 ± 0.56
$\rho(2\text{-甲氧基-5-硝基苯酚})$	1.67 ± 1.28	1.11 ± 1.20	2.46 ± 2.01	7.28 ± 9.70	2.56 ± 4.43
$\rho(4\text{-硝基愈创木酚})$	0.90 ± 0.59	0.77 ± 0.73	0.73 ± 0.67	2.54 ± 3.38	1.06 ± 1.56
$\rho(3\text{-硝基水杨酸})$	1.15 ± 0.94	1.23 ± 1.21	0.69 ± 0.90	1.28 ± 0.64	1.06 ± 1.00
$\rho(\sum \text{NPs})$	16.82 ± 10.16	8.59 ± 5.97	17.28 ± 10.61	44.79 ± 41.19	18.77 ± 21.92

1) 数值表示平均值(± 1 个标准偏差)



断点表示由于下雨或其他因素未采样

图2 8种硝基苯酚类化合物总浓度占PM_{2.5}质量分数的时间序列

Fig. 2 Time series of the mass fractions of total nitrated phenols (eight compounds) to PM_{2.5}

色碳的贡献以及对人体健康的潜在严重影响, 定量其浓度水平和来源仍然十分重要, 值得深入研究。

硝基苯酚物质在冬季的总浓度平均值为夏季的5.2倍, 其原因可能是冬季生物质燃烧量、煤炭使用量和其他人类活动等一次源排放总量比夏季大得多, 也可能是冬季温度偏低和空气相对静稳等气象

因素不利于污染物扩散所致。图3考察了各物种浓度与对应日均温度之间的关系(使用曲线拟合)。从中可以看出, 除3-硝基水杨酸和4-硝基愈创木酚与温度呈极弱的相关关系($r^2 = 0.02$ 和 $r^2 = 0.09$)以外, 其他物质均和温度之间呈现出中等或是较强的相关性。其中, 4-硝基苯酚($r^2 = 0.62$)、3-甲基-4-硝基苯酚($r^2 = 0.62$)和2,6-二甲基-4-硝基苯酚($r^2 = 0.50$)与温度之间的相关性最为显著。硝基苯酚类化合物总体而言属于半挥发性有机物, 且较为容易发生光解反应^[35]。因此, 当温度较高时, 硝基苯酚类化合物可能发生从颗粒相到气相的转化, 也可能更容易发生光解反应或者与其他物质发生反应, 从而导致夏季硝基苯酚类化合物的浓度较低; 冬季温度较低时则相反。另外, 本研究还尝试将8种硝基苯酚浓度与空气相对湿度做了关联分析, 由于是日均湿度, 季节性变化不大, 因此8种硝基苯酚浓度与相对

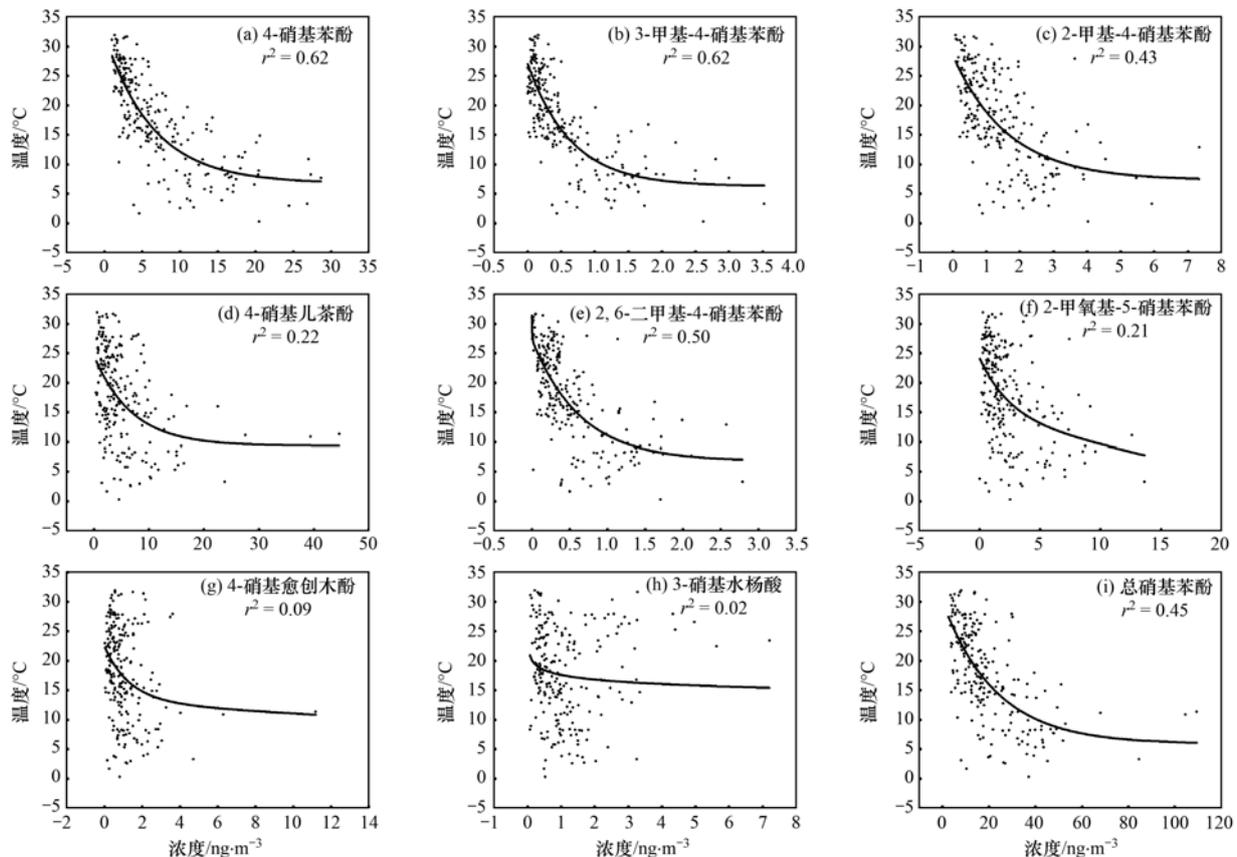


图3 每种硝基苯酚物质和温度之间的相关性

Fig. 3 Correlations between each nitrated phenol and temperatures

湿度均未呈现明显相关性.除了温度之外,冬季的大气层结较为稳定,混合边界层高度偏低,使得硝基苯酚类化合物更易在边界层中产生累积,这也是导致冬季该类物质浓度较高的因素之一.

为了更好地比较南京北郊地区硝基苯酚类化合物的总浓度平均值与其他地区测量值之间的差异,本文将相关研究的数据汇总到表3中.南京北郊地区硝基苯酚类化合物的总浓度平均值明显高于2014年冬季在德国农村地区(梅尔皮茨)^[41]和城市地区(莱比锡)^[41]所测得的 $12.07 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $16.28 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;这两个地区在采样期间出现浓度高值期均受气团影响较为严重,气团的长时间停滞导致气团中污染物浓度增加.而本研究中所测得的数值显著低于在2010~2011年冬季于卢布尔雅那^[26]城市地区所测得的 $150.59 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;由于生物质燃烧活动,冬季城市大气中形成大量的甲基硝基儿茶酚和4-硝基儿茶酚,使得卢布尔雅那地区的浓度较高.此外,南京北郊地区测得的硝基苯酚类化合物的总浓度平均值与在济南^[42]城市地区于2013年冬季测得的 $48.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和2014年夏季测得的 $9.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 较为接近;源解析结果表明济南地区硝基苯酚类物质在冬季的主要来源为煤炭燃烧、生物质燃烧和二次生成,夏季的主要来源为交通源和生物质燃烧源.

由此可见,硝基苯酚类物质浓度因采样的时间空间、采样点背景、测样方法和气象因子等诸多因素的不同而有着显著的区别.在南京北郊地区,交通源、煤炭源和生物质燃烧源对硝基苯酚类物质可能也有着十分重要的贡献,因此,本文需要对这些来源进行深入地研究.

2.2 硝基苯酚类化合物的相关性分析

表4是基于8种硝基苯酚类化合物浓度的相关性分析结果,可用于定性衡量8种硝基苯酚类化合物两两之间的相关性,从而更好地判别物质之间是否属于同一种来源或过程.从中可见,2-甲氧基-5-硝基苯酚与4-硝基儿茶酚之间存在着极强的相关性,相关性系数为0.976.此外,2-甲氧基-5-硝基苯酚与4-硝基愈创木酚的相关性系数为0.974,4-硝基苯酚与3-甲基-4-硝基苯酚的相关性系数为0.940.这些极高的相关性系数均表明这些物质之间极有可能属于相同的来源.与此同时也存在相关性较弱的化合物.例如,4-硝基儿茶酚与2,6-二甲基-4-硝基苯酚之间的相关性系数仅有0.377,说明这两者之间的来源极有可能是不同的.而值得令人注意的是,3-硝基水杨酸与其他7种硝基苯酚类化合物之间的相关性系数均很低(r 为0.057~0.289),这表明3-硝基水杨酸极有可能是属于一个单独的来源.

表3 不同采样地点测量的大气细粒子总硝基苯酚浓度平均值、种类、地点类型、采样时间和检测方法

Table 3 Average concentrations of total nitrated phenols measured in PM_{2.5} at different sampling sites, categories, types of sites, sampling periods, and analytical techniques

采样地点	地点类型	采样时间	测样方式	硝基苯酚种类	\sum NPs/ ng · m ⁻³	文献
Great Dull Fell, 英国	偏远地区	1993 年, 春季	GC-MS	4	21.52	[36]
米兰, 意大利	被污染的城市地区	1998 年, 夏季	RP-HPLC	1	300	[37]
斯特拉斯堡, 法国	城市地区	2002 ~ 2004 年	GC-MS	11	8.1	[38]
斯特拉斯堡, 法国	郊区地区	2002 ~ 2004 年	GC-MS	11	9.2	[38]
斯特拉斯堡, 法国	农村地区	2002 ~ 2004 年	GC-MS	11	5.58	[38]
罗马, 意大利	城市地区	2003 年, 春季	GC-MS	6	39.6	[39]
卢布尔雅那, 斯洛文尼亚	城市地区	2010 年, 夏季	LC-MS	12	1.16	[26]
卢布尔雅那, 斯洛文尼亚	城市地区	2010 ~ 2011 年, 冬季	LC-MS	12	150.59	[26]
德特灵, 英国	农村地区	2012 年, 冬季	MOVI-HRToF-CIMS	5	20	[40]
莱比锡, 德国	城市地区	2014 年, 冬季	CE-ESI-MS	6	16.28	[41]
梅尔皮茨, 德国	农村地区	2014 年, 冬季	CE-ESI-MS	7	12.07	[41]
瓦尔德斯坦, 德国	森林地区	2014 年, 夏季	CE-ESI-MS	2	0.4	[41]
梅尔皮茨, 德国	农村地区	2014 年, 夏季	CE-ESI-MS	5	0.39	[41]
香河, 中国	农村地区	2013 年, 夏季	CE-ESI-MS	8	3.59	[41]
济南, 中国	城市地区	2013 年, 冬季	UHPLC-MS	9	48.4	[42]
济南, 中国	城市地区	2014 年, 夏季	UHPLC-MS	9	9.8	[42]
望都, 中国	农村地区	2014 年, 夏季	CE-ESI-MS	8	8.44	[41]
禹城, 中国	农村地区	2014 年, 夏季	UHPLC-MS	9	5.7	[42]
望都, 中国	农村地区	2014 年, 夏季	UHPLC-MS	9	5.9	[42]
泰山, 中国	山地地区	2014 年, 夏季	UHPLC-MS	9	2.5	[42]
昌平, 中国	区域性站点	2016 年, 春季	LC-MS	5	6.63	[43]
济南, 中国	城市地区	2016 年, 冬季	UHPLC-MS	12	105.4	[30]
济南, 中国	城市地区	2016 年, 春季	UHPLC-MS	12	34	[30]
济南, 中国	城市地区	2016 年, 夏季	UHPLC-MS	12	13.5	[30]
南京, 中国	郊区地区	2019 年, 春季	UHPLC-MS	8	16.82	本研究
南京, 中国	郊区地区	2019 年, 夏季	UHPLC-MS	8	8.59	本研究
南京, 中国	郊区地区	2019 年, 秋季	UHPLC-MS	8	17.28	本研究
南京, 中国	郊区地区	2019 ~ 2020 年, 冬季	UHPLC-MS	8	44.79	本研究

表4 硝基苯酚类化合物相关性分析¹⁾Table 4 Correlation analyses among nitrated phenols (Pearson's *r*)

4-硝基苯酚	3-甲基-4-硝基苯酚	2-甲基-4-硝基苯酚	4-硝基儿茶酚	2,6-二甲基-4-硝基苯酚	2-甲氧基-5-硝基苯酚	4-硝基愈创木酚	3-硝基水杨酸
4-硝基苯酚	1						
3-甲基-4-硝基苯酚	0.940 **	1					
2-甲基-4-硝基苯酚	0.894 **	0.923 **	1				
4-硝基儿茶酚	0.682 **	0.672 **	0.517 **	1			
2,6-二甲基-4-硝基苯酚	0.705 **	0.752 **	0.742 **	0.377 **	1		
2-甲氧基-5-硝基苯酚	0.689 **	0.699 **	0.570 **	0.976 **	0.413 **	1	
4-硝基愈创木酚	0.653 **	0.673 **	0.589 **	0.931 **	0.400 **	0.974 **	1
3-硝基水杨酸	0.156 *	0.124	0.234 **	0.158 **	0.057	0.194 **	0.289 **

1) ** 表示在 0.01 级别(双尾), 相关性显著, * 表示在 0.05 级别(双尾), 相关性显著

2.3 硝基苯酚类化合物的来源解析

上述相关性分析对于不同硝基苯酚来源给出了定性的结果, 本节则选择使用正交矩阵因子分解模型(PMF)来定量南京北郊地区 2019 ~ 2020 年间大气细粒子硝基苯酚类化合物的来源贡献。最终所得源谱图如图 4 所示。此外, 本研究用软件模拟了不同因子数下源解析结果, 并加以分析以获取最佳的源谱分析图, 包括三因子、四因子和五因子的情形。本研究发现四因子和五因子解中的一些因子区分度不

高, 特征不明显且因子来源有重叠或分离的现象, 因此最终选择了三因子解并确定了其 3 个来源, 分别为: 交通源、燃煤生物质混合源和工业排放源。

由图 4 可以看出, 因子 1 的主要特征为 3-甲基-4-硝基苯酚、2,6-二甲基-4-硝基苯酚、2-甲基-4-硝基苯酚和 4-硝基苯酚均占比有很大, 且这四者之间的相关性系数(*r*)均在 0.7 以上, 说明这 4 种物质极有可能属于相同的来源或是经历了相似的形成途径。此前有研究指出, 4-硝基苯酚及其甲基衍

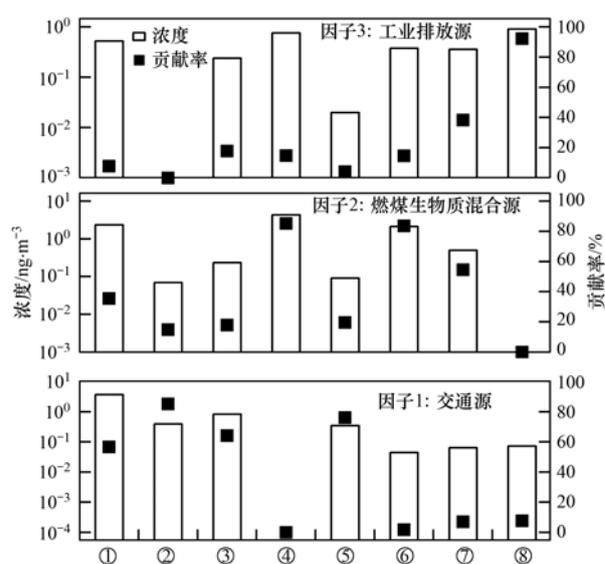
生物是机动车排放颗粒物中主要的硝基苯酚类物质,其贡献率为 38.4%~68.0%,与生物质燃烧煤炭燃烧排放的硝基苯酚类化合物贡献率有着明显的不同^[44].在济南市春季采集的样品中,车辆尾气是甲酚、4-硝基苯酚和 2,6-二甲基-4-硝基苯酚等物质的最大来源^[30].因此,本研究认为因子 1 为交通源.

因子 2 的主要特征为 4-硝基儿茶酚和 2-甲氧基-5-硝基苯酚均占比很大,4-硝基愈创木酚也占比较高,这三者的 r 在 0.931~0.976 范围内,表明很大可能属于相同的来源.此前有研究对 10 种煤炭中 $PM_{2.5}$ 进行了采集和分析,本实验结果表明,在大多数情况下,煤炭燃烧产生的细粒子硝基苯酚物质以硝基儿茶酚类和甲基取代基为主^[45],且甲基-硝基儿茶酚类是生物质燃烧二次气溶胶的示踪物^[46].此外,在日本名古屋市区收集的环境样品中测得的硝基儿茶酚主要是受秋季生物质燃烧排放和夏季人为挥发性有机物二次生成的影响^[47].由于本实验中未测定燃煤源和生物质燃烧源相应的示踪物导致这两种来源无法较好分离,因此本研究认为因子 2 为燃煤生物质混合源.

因子 3 的主要特征为 3-硝基水杨酸占比高达 90% 以上,其他 7 种化合物的占比均很低.这与上文相关性分析中 3-硝基水杨酸与其他 7 种化合物呈现出较弱的相关性结果一致.而此前也有研究数据结果显示,工业生产排放颗粒物中主要硝基苯酚类化合物为 4-硝基苯酚、3-硝基水杨酸和 5-硝基水杨酸.工业废气中高贡献率的硝基水杨酸主要归因于生产过程中使用酸性溶剂作为催化剂^[48].因此,本研究认为因子 3 为工业排放源,这一来源的存在可能与南京北郊临近化工园区有较大关系.

需要注意的是,大气硝基苯酚类化合物的主要来源除了人为源排放,包括解析出的生物质燃烧、煤炭燃烧和交通排放等一次排放外,二次反应生成可能也是其重要的来源^[6].如在望都收集的膜样品中对硝基苯酚物质的源解析结果表明^[42],其主要来源为老化的燃煤气团和城市排放物的传输,本研究中燃煤源对硝基苯酚物质也具有极大的贡献.在禹城采样期间^[42],二次生成对硝基苯酚物质的贡献最大,其贡献率高达 41%,而在本研究中并未识别出二次源,主要是因为参与源解析的物种仅有 8 种且未包含有典型的二次生成气溶胶的示踪物,这也是本研究的不足之处,未来可结合其他物种测定结果进行深入分析.

本研究进一步分析了 3 种来源的贡献率和季节变化特性,如表 5 所示.2019~2020 年,对南京



① 4-硝基苯酚, ② 3-甲基-4-硝基苯酚, ③ 2-甲基-4-硝基苯酚, ④ 4-硝基儿茶酚, ⑤ 2,6-二甲基-4-硝基苯酚, ⑥ 2-甲氧基-5-硝基苯酚, ⑦ 4-硝基愈创木酚, ⑧ 3-硝基水杨酸; 三处没有柱状图是由于浓度过低或浓度为 0

图 4 各种物质在每个因子中的贡献率

Fig. 4 Mass percentages of various substances in each resolved factor

北郊大气硝基苯酚类化合物贡献最大的来源是燃煤生物质混合源,贡献率为 44%,其次是交通源,贡献率为 32%,工业源贡献率相对较低,年均均为 24%.这是因为采样点附近有居民住宅区且分布有钢厂和电厂等,使得地区燃煤量和生物质燃烧量比较大.此外,在采样点附件还分布了几条交通干道,车辆的往来使得汽车尾气的排放量较大.由春夏秋冬四季的来源贡献率可以看出,燃煤生物质混合源在秋冬季节贡献率较大,分别为 68% 和 54%,这可能是由于天气原因附近住宅区的居民会自行供暖(采样点所在南京信息工程大学也实现了冬季供暖),使得煤炭和生物质燃烧活动增加,释放的硝基苯酚类化合物大幅增加,同时冬季扩散条件不利,因而发生累积.总体而言,燃煤生物质混合源和交通源是对南京北郊大气中硝基苯酚类化合物浓度贡献较大的两个重要一次来源.因此,需要对这两个来源加强监测并采取更多有针对性的防治措施.

表 5 全年及四季 3 种来源的平均贡献率/%

Table 5 Average mass percentages of three sources in 2019-2020 and in four seasons/%

项目	交通源	燃煤生物质混合源	工业排放源
春季	46	30	24
夏季	23	31	46
秋季	20	68	12
冬季	35	54	11
全年	32	44	24

3 结论

(1) 2019年3月~2020年1月, 南京北郊地区PM_{2.5}中 ρ (总硝基苯酚类化合物)范围为2.63~252.75 ng·m⁻³, 总平均浓度呈现出冬季最高、夏季最低的分布状况. 硝基苯酚类化合物的季节分布也因气候和来源贡献比重不同而产生变化, 但4-硝基苯酚在四季中均是最主要的硝基苯酚类化合物.

(2) 相关性分析结果表明, 3-硝基水杨酸来源和其他7种物质显著不同, 这一结果与源解析结果高度吻合. PMF解析结果表明, 采样期间南京北郊地区硝基苯酚的主要来源为交通源、燃煤生物质混合源和工业排放源, 对硝基苯酚的贡献率分别为32%、44%和24%. 其中燃煤生物质混合源在秋冬季节贡献率较大, 分别为68%和54%.

(3) 煤炭燃烧和生物质燃烧是南京北郊地区硝基苯酚类物质主要的一次来源, 政府部门需要加强针对性并进一步制定方案, 采取措施来降低南京北郊地区硝基苯酚类化合物的浓度, 以减少对于区域环境和人体健康等方面的危害.

参考文献:

- [1] Salvador C M G, Tang R Z, Priestley M, *et al.* Ambient nitroaromatic compounds - biomass burning versus secondary formation in rural China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(3): 1389-1406.
- [2] Liang Y H, Wang X F, Dong S W, *et al.* Size distributions of nitrated phenols in winter at a coastal site in north China and the impacts from primary sources and secondary formation [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126256.
- [3] Yuan B, Liggio J, Wentzell J, *et al.* Secondary formation of nitrated phenols: insights from observations during the Uintah Basin Winter Ozone Study (UBWOS) 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(4): 2139-2153.
- [4] Song K, Guo S, Wang H C, *et al.* Measurement report: online measurement of gas-phase nitrated phenols utilizing a CI-LToF-MS; primary sources and secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(10): 7917-7932.
- [5] 姜鸿兴, 李军, 唐娇, 等. 高分辨质谱技术在大气棕色碳研究中的应用 [J]. *分析化学*, 2018, **46**(10): 1528-1538. Jiang H X, Li J, Tang J, *et al.* Applications of high resolution mass spectrometry in studies of brown carbon [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, **46**(10): 1528-1538.
- [6] Yang Y, Li X R, Shen R R, *et al.* Seasonal variation and sources of derivatized phenols in atmospheric fine particulate matter in North China Plain [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **89**: 136-144.
- [7] 董书伟, 王新锋, 张君, 等. 泰山大气棕色碳的光吸收特性、吸光贡献及影响因素 [J]. *地球化学*, 2020, **49**(3): 262-272. Dong S W, Wang X F, Zhang J, *et al.* Light absorption properties, absorption contributions, and the influencing factors of atmospheric brown carbon on Mount Tai [J]. *Geochimica*, 2020, **49**(3): 262-272.
- [8] 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.
- [9] Yan J P, Wang X P, Gong P, *et al.* Review of brown carbon aerosols: recent progress and perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 1475-1485.
- [10] Xie M J, Chen X, Hays M D, *et al.* Light absorption of secondary organic aerosol: composition and contribution of nitroaromatic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(20): 11607-11616.
- [11] Arora P K, Srivastava A, Singh V P. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **266**: 42-59.
- [12] Herterich R, Herrmann R. Comparing the distribution of nitrated phenols in the atmosphere of two German hill sites [J]. *Environmental Technology*, 1990, **11**(10): 961-972.
- [13] Herterich R. Gas chromatographic determination of nitrophenols in atmospheric liquid water and airborne particulates [J]. *Journal of Chromatography A*, 1991, **549**: 313-324.
- [14] Hofmann D, Hartmann F, Herrmann H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, **391**(1): 161-169.
- [15] Leuenberger C, Czuczwa J, Tremp J, *et al.* Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants [J]. *Chemosphere*, 1988, **17**(3): 511-515.
- [16] Geißler A, Schöler H F. Gaschromatographische determination of phenol, methylphenols, chlorophenols, nitrophenols and nitroquinones in water at 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ [J]. *Water Research*, 1994, **28**(10): 2047-2053.
- [17] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(10): 3131-3148.
- [18] Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8607-8621.
- [19] 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*, 2021, **51**(11): 1159-1185.
- [20] Rippen G, Zietz E, Frank R, *et al.* Do airborne nitrophenols contribute to forest decline? [J]. *Environmental Technology Letters*, 1987, **8**(1-12): 475-482.
- [21] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol and 4-nitrophenol [M]. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Service, Public Health Service, 1992.
- [22] Allen S K, Allen C W. Phenol concentrations in air and rain water samples collected near a wood preserving facility [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, **59**(5): 702-707.
- [23] Priestley M, Breton M L, Bannan T J, *et al.* Observations of isocyanate, amide, nitrate, and nitro compounds from an anthropogenic biomass burning event using a ToF-CIMS [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(14): 7687-7704.
- [24] Tremp J, Mattrel P, Fingler S, *et al.* Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: emissions from automobile exhausts

- and phase transfer in the atmosphere[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1993, **68**(1-2): 113-123.
- [25] Borrás E, Tortajada-Genaro L A. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **47**: 154-163.
- [26] Kitanovski Z, Grgić I, Vermeylen R, *et al.* Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1268**: 35-43.
- [27] Hoffmann D, Iinuma Y, Herrmann H. Development of a method for fast analysis of phenolic molecular markers in biomass burning particles using high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1143**(1-2): 168-175.
- [28] 杨阳, 李杏茹, 刘水桥, 等. 石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 4841-4846.
- Yang Y, Li X R, Liu S Q, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of aromatic compounds in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 4841-4846.
- [29] Chow K S, Huang X H H, Yu J Z. Quantification of nitroaromatic compounds in atmospheric fine particulate matter in Hong Kong over 3 years: field measurement evidence for secondary formation derived from biomass burning emissions[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **13**(4): 665-673.
- [30] Li M, Wang X F, Lu C Y, *et al.* Nitrated phenols and the phenolic precursors in the atmosphere in urban Jinan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136760.
- [31] 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 等. 基于 GIS 和 PMF 模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5656-5667.
- Xia Z S, Wang Y Y, Zhong Y X, *et al.* Spatial distribution characteristics and source apportionment of soil PAHs in Shizuishan City based on GIS and PMF model [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5656-5667.
- [32] Wu J T, Margenot A J, Wei X, *et al.* Source apportionment of soil heavy metals in fluvial islands, Anhui section of the lower Yangtze River: comparison of APCS-MLR and PMF[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, **20**(9): 3380-3393.
- [33] Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A. Impact of the global economic crisis on metal levels in particulate matter (PM) at an urban area in the Cantabria Region (Northern Spain) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(5): 1129-1135.
- [34] Zhang J Z, Zhou X H, Wang Z, *et al.* Trace elements in PM_{2.5} in Shandong Province: source identification and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **621**: 558-577.
- [35] Li X R, Yang Y, Liu S Q, *et al.* Light absorption properties of brown carbon (BrC) in autumn and winter in Beijing: composition, formation and contribution of nitrated aromatic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117289.
- [36] Lüttke J, Scheer V, Levsen K, *et al.* Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(16): 2637-2648.
- [37] Belloli R, Barletta B, Bolzacchini E, *et al.* Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, **846**(1-2): 277-281.
- [38] Delhomme O, Morville S, Millet M. Seasonal and diurnal variations of atmospheric concentrations of phenols and nitrophenols measured in the Strasbourg area, France [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2010, **1**(1): 16-22.
- [39] Cecinato A, Di Palo V, Pomata D, *et al.* Measurement of phase-distributed nitrophenols in Rome ambient air[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(5): 679-683.
- [40] Mohr C, Lopez-Hilfiker F D, Zotter P, *et al.* Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in Detling, United Kingdom during winter time[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6316-6324.
- [41] Teich M, van Pinxteren D, Wang M, *et al.* Contributions of nitrated aromatic compounds to the light absorption of water-soluble and particulate brown carbon in different atmospheric environments in Germany and China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(3): 1653-1672.
- [42] Wang L W, Wang X F, Gu R R, *et al.* Observations of fine particulate nitrated phenols in four sites in northern China: concentrations, source apportionment, and secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(6): 4349-4359.
- [43] Wang Y J, Hu M, Wang Y C, *et al.* The formation of nitroaromatic compounds under high NO_x and anthropogenic VOC conditions in urban Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(11): 7649-7665.
- [44] Lu C Y, Wang X F, Dong S W, *et al.* Emissions of fine particulate nitrated phenols from various on-road vehicles in China[J]. *Environmental Research*, 2019, **179**, doi: 10.1016/j.envres.2019.108709.
- [45] Lu C Y, Wang X F, Li R, *et al.* Emissions of fine particulate nitrated phenols from residential coal combustion in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **203**: 10-17.
- [46] Iinuma Y, Böge O, Gräfe R, *et al.* Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(22): 8453-8459.
- [47] Ikemori F, Nakayama T, Hasegawa N. Characterization and possible sources of nitrated mono- and di-aromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **211**: 91-102.
- [48] Lu C Y, Wang X F, Zhang J, *et al.* Substantial emissions of nitrated aromatic compounds in the particle and gas phases in the waste gases from eight industries[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **283**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117132.

CONTENTS

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