

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估 ..... 张玉欣,安俊琳,林旭,王俊秀,师远哲,刘静达( 1 )

南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布 ..... 蒋磊,汤莉莉,潘良宝,刘丹彤,花艳,张运江,周宏仓,崔玉航( 13 )

基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化的影响 ..... 贺祥,林振山( 22 )

模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散 ..... 李双德,徐俊波,莫胜鹏,李文辉,高佳佳,曹亚裙,陈运法( 33 )

基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量 ..... 张维,唐翔宇,鲜青松( 41 )

闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 浓度日动态 ..... 谭立山,杨平,何雨露,黄佳芳,胡智强,全川( 52 )

河南鸡冠洞 CO<sub>2</sub> 季节和昼夜变化特征及影响因子比较 ..... 张萍,杨琰,孙喆,梁沙,张娜,田宁,李建仓,凌新有,张志钦( 60 )

蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(FDOM)荧光光谱特征 ..... 陈俊伊,王书航,姜霞,黄晓峰,赵丽( 70 )

滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析 ..... 韩秀秀,黄晓虎,余丽燕,杨浩,黄昌春,黄涛,余艳红,罗玉( 78 )

紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化 ..... 张维,唐翔宇,鲜青松( 87 )

太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应 ..... 祁闯,王国祥,吴馨婷,许晓光,韩睿明,吴松峻( 95 )

基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性:以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例 ..... 杨朝辉,苏群,陈志辉,白俊武,钱新强,张志敏( 104 )

基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水质的响应特征 ..... 陈小华,李小平,钱晓雍,胡双庆( 113 )

深水型水库藻类生态功能组(MBFG)的季节演替特征 ..... 杨毓,卢金锁,张颖( 121 )

三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素 ..... 范志伟,郝庆菊,黄哲,柴雪思,江长胜( 129 )

三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征 ..... 华玲玲,李文超,翟丽梅,崔超,刘宏斌,任天志,张富林,雷秋良( 138 )

黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析:以羊圈沟为例 ..... 贾璐杰,高扬,陈维梁,郝卓,汪亚峰,陈利顶( 147 )

5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较 ..... 金树权,周金波,包薇红,陈君,李丹丹,李洋( 156 )

骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估 ..... 张芹,张圣虎,汪贞,郭敏,刘济宁,石利利,古文( 162 )

大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价 ..... 张家泉,胡天鹏,邢新丽,郑煌,张丽,占长林,刘红霞,肖文胜,祁士华( 170 )

pH 和络合剂对五价砷在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响 ..... 王华伟,李晓月,李卫华,孙英杰( 180 )

紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制 ..... 王文东,王昌鑫,刘荟,韩雨( 188 )

水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响 ..... 艾扬,孔东东,于畅,沈扬,李剑( 195 )

污水中常见违禁药物分析方法优化及验证 ..... 高婷婷,杜鹏,徐泽琼,杨军,张华方,李喜青( 201 )

阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯 ..... 赵纯,张帅,周宇,李琨,周炜,黎鹏宇,杨广,孙志华,郑怀礼( 212 )

碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究 ..... 王利颖,石洁,王凯伦,关羽琪,郭瑾( 220 )

曝气生物滤池(Fe<sup>2+</sup>)-臭氧组合工艺强化处理石化二级出水 ..... 徐敏,吴昌永,周岳溪,郭明昆,王翼( 229 )

4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整烷烃的特异性 ..... 王晗,方芳,李凯,邢晖,郭劲松,陈猷鹏,曾前松( 238 )

疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析 ..... 张超,陶华强,宋圆圆,逯彩彩,郭延凯,廉静,郭建博( 247 )

CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征 ..... 刘竹寒,岳秀,于广平,金腊华,唐嘉丽,吉世明( 253 )

高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制 ..... 季民,刘灵婕,翟洪艳,刘京,苏晓( 260 )

有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响 ..... 王书永,钱飞跃,王建芳,沈耀良( 269 )

一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程 ..... 郑莹,潘杨,周晓华,廖旭弘,孟璇,夏健伟( 276 )

应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制:基于增强回归树分析 ..... 吴雁雯,张金池,郭晓平,刘鑫( 283 )

镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响 ..... 史广宇,程媛媛,施维林( 294 )

华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响 ..... 石小霞,赵诣,张琳,吴文良,孟凡乔( 301 )

缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸(PLFAs)及酶活性的季节变化特征 ..... 李南洁,曾清苹,何丙辉,周飞( 309 )

中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性 ..... 刘晋仙,李磊,景炬辉,贾彤,刘兴港,王小云,柴宝峰( 318 )

安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析 ..... 李法松,倪卉,黄涵宇,徐志兵,张倩,李长霞,黄文秀,金陶胜( 327 )

不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响 ..... 赵世翔,于小玲,李忠徽,杨艳,刘丹,王旭东,张阿凤( 333 )

水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响 ..... 田桃,曾敏,周航,徐璐,杨文骏,辜娇峰,邹佳玲,张平,彭佩钦,廖柏寒( 343 )

苾、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制 ..... 陈欣瑶,杨惠子,李敏,牛晓丛,苏雨轩,张园( 352 )

生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响 ..... 高瑞丽,唐茂,付庆灵,郭光光,李响,胡红青( 361 )

某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测 ..... 李培中,吕晓健,王海见,杨苏才,魏文侠,宋云( 368 )

多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力 ..... 黄辉,宁西翠,郭瞻宇,郭堤,张增强,李荣华,王力,Ali Amjad( 374 )

卤系阻燃剂在东江水体中的生物富集 ..... 何明靖,杨婷,李琦,王登祥,赵佳渊( 382 )

广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价 ..... 陈志良,黄玲,周存宇,钟松雄,王欣,戴玉,蒋晓璐( 389 )

蔬菜镉(Cd)富集因子变化特征及其影响因素 ..... 杨阳,李艳玲,陈卫平,王美娥,彭驰( 399 )

施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响 ..... 余亚伟,杨雨洽,张成,易建婷,安思危,王定勇( 405 )

大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局 ..... 赵辉,郑有飞,曹嘉晨,徐静馨,黄积庆,袁月( 412 )

《环境科学》征稿简则(12) 《环境科学》征订启事(194) 信息(21, 51)

# 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估

张玉欣<sup>1</sup>, 安俊琳<sup>1\*</sup>, 林旭<sup>2</sup>, 王俊秀<sup>1</sup>, 师远哲<sup>1</sup>, 刘静达<sup>1</sup>

(1. 南京信息工程大学, 气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

**摘要:** 采用 2015 年 12 月 GC5000 在线气相色谱仪对南京北郊大气中的挥发性有机物 (VOCs) 进行观测, 结合 PMF 受体模型对 VOCs 进行来源解析分析其主要组成与变化特征. 并利用美国环保署 (EPA) 人体暴露分析评价方法对 VOCs 中的苯系物进行健康风险评估. 结果表明, 南京冬季大气 VOCs 存在 6 种来源, 天然气泄漏为 32.05%, 汽车尾气为 18.99%, 溶剂使用为 13.67%, 工厂排放 2 为 13.20%, 汽油挥发 11.72%, 工厂排放 1 (化工型) 为 10.36%. 通过风向概率分析, 发现排放源贡献高值区与观测点周边污染源分布较为一致. 南京北郊 B/T 为 0.74 处于较高水平. 非致癌风险危害商值 (HQ) 在 06:00 达到最高值. HQ 风险值均在 EPA 认定的安全范围内. 各来源 HQ 最高是汽车尾气排放为  $20.67 \times 10^{-2}$ , 其次是溶剂使用为  $6.97 \times 10^{-2}$  和天然气泄漏为  $6.34 \times 10^{-2}$ . 在 6 种来源中对于苯的致癌风险 (R) 中汽车尾气排放为  $4.11 \times 10^{-6}$ , 天然气泄漏为  $1.09 \times 10^{-6}$ , 均高于 EPA 规定的安全阈值.

**关键词:** 挥发性有机物; 来源解析; PMF; 非致癌风险危害商值; 致癌风险

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0001-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201605170

## Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter

ZHANG Yu-xin<sup>1</sup>, AN Jun-lin<sup>1\*</sup>, LIN Xu<sup>2</sup>, WANG Jun-xiu<sup>1</sup>, SHI Yuan-zhe<sup>1</sup>, LIU Jing-da<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Hangzhou Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310007, China)

**Abstract:** Volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of the north suburb of Nanjing in December 2015 were determined by GC5000 online gas chromatography, and the main composition and characteristics of VOCs were analyzed by using the PMF receptor model sources of VOCs parsing. The United States Environmental Protection Agency (EPA) human exposure analysis and evaluation method in the United States were used to evaluate Human health risk of benzene series. The results showed that there were 6 sources in the PMF mode. Natural gas leakage accounted for 32.05%, automobile exhaust accounted for 18.99%, solvent use 13.67%, industrial emissions 2 13.20%, gasoline volatile 11.72%, and industrial emissions 1 (chemical type) 10.36%. The high value areas of the emission source were in accordance with the location of pollution sources surrounding the observation point. The B/T ratio was 0.74, which was at a relatively high level. The noncarcinogenic risk hazard quotient value HQ at 06:00 reached the highest value. HQ risk values were within the safe range specified by EPA. HQ of each source was as follows: automobile exhaust emissions  $20.67 \times 10^{-2}$ , solvent use  $6.97 \times 10^{-2}$ , natural gas leakage  $6.34 \times 10^{-2}$ . In the carcinogenic risk of benzene, automobile exhaust emissions was  $4.11 \times 10^{-6}$ , and natural gas leakage was  $1.09 \times 10^{-6}$ , both were higher than the EPA specified safety threshold.

**Key words:** volatile organic compounds; source apportionment; PMF; noncarcinogenic risk hazard quotient; carcinogenic risk

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是大气中普遍存在的一类化合物, 是形成光化学烟雾的前体物, 具有相对分子质量小、沸点较低、饱和蒸气压高、亨利常数较大等特征<sup>[1]</sup>. 来自人为排放和自然排放的 VOCs 与氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是光化学污染的前体物质<sup>[2]</sup>. 李用宇等<sup>[3]</sup>对南京北郊大气 VOCs 与 NO<sub>x</sub> 形成 O<sub>3</sub> 的研究中认为南京北郊处于 VOCs 控制区, 对南京北郊的 VOCs 浓度进行控制可以明显减少臭氧 (O<sub>3</sub>) 的生成, 从而有效控制光化学污染问题. 杨笑笑等<sup>[4]</sup>对南京夏季市区 VOCs

对 O<sub>3</sub> 的生成得到相似结论, 其中臭氧生产潜势 (OFP) 最大是芳香烃. VOCs 是二次有机气溶胶 (SOA) 重要前体物质, 其中芳香烃生成的 SOA 贡献量最大<sup>[5]</sup>. 二次有机气溶胶平均占 PM<sub>2.5</sub> 有机组分

收稿日期: 2016-05-24; 修订日期: 2016-08-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41305135, 91544229); 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB05020206); 江苏省高校“青蓝工程”项目; 江苏省高校优势学科建设工程项目 (PAPD)

作者简介: 张玉欣 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: nuistzyx@126.com

\* 通信作者, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

的 20% ~ 80%<sup>[6]</sup>。研究 VOCs 对探讨大气复合型污染有重要作用。

PMF (positive matrix factorization, 正矩阵因子分析) 受体模式在 20 世纪 90 年代中期开发, 随着模式不断的发展, 该模式已广泛解决大气环境悬浮颗粒物及挥发性有机物的源解析方面<sup>[7-11]</sup>。Qiu 等<sup>[7]</sup>发现在中国的 43 个城市中, 1980 ~ 2010 年工厂排放的非甲烷类 VOCs 浓度增加了 11.6 倍, 平均每年增加 8.5%, 利用 PMF 受体模式分析主要排放源有: 炼油厂、建筑装饰、机械设备和印刷类工厂, 所排放的非甲烷类 VOCs 占总量的 48.3%。2013 年 McCarthy 等<sup>[8]</sup>利用 PMF 对 2003 ~ 2009 年美国埃德蒙顿的两个站点分析了超过 77 种 VOCs, 鉴定出 4 个来源: 运输燃烧、工业来源、混合移动和工业源, 生物源与天然气相关的来源。Shao 等<sup>[9]</sup>使用 PMF 方法对 2013 年 5 ~ 8 月南京北郊 VOCs 来源研究中, 鉴定出工业相关来源, 包括工业排放和工业用溶剂的用量。这些研究大多集中在对臭氧的形成作用等化学过程, 考虑来源所排放的污染物质对健康造成的影响相对较少。

VOCs 对人体也有潜在性的危害<sup>[12-17]</sup>, 尤其是苯系物。苯系物主要是刺激呼吸道, 损伤中枢神经系统<sup>[13]</sup>。健康风险评价 (health risk assessment) 是定量描述污染对人体健康产生危害的风险。美国国家科学院于 1983 年发布了联邦政府的危险评价管理体系<sup>[14]</sup>, 并提出了健康风险评价的四步法, 该方法已成为国际公认的健康风险评价方法。目前国内就苯系物对人体健康的风险评估仍处于研究阶段, 还未形成完整评估方法。徐慧等<sup>[15]</sup>对厦门不同功能区 BTEX 健康风险进行评价, 结果表明各个功能区苯系物浓度虽然有差异, 但是 BTEX 的非致癌风险均表现为甲苯 < 乙苯 < 邻二甲苯 < 间, 对二甲苯 < 苯, 均在安全阈值范围内, 苯的致癌风险超出安全阈值, 存在较大终身致癌风险。李雷等<sup>[17]</sup>对广州市城区中心 BTEX 对人体的非致癌风险 (HQ) 在  $3.95 \times 10^{-3}$  ~  $2.45 \times 10^{-1}$  之间, 对暴露人群非致癌风险较低; 1,3-丁二烯、苯的致癌风险值都超过安全阈值, 存在潜在的致癌风险。对于南京北郊在苯系物健康方面研究较匮乏, 而从不同来源对人体健康的影响更鲜有研究, 南京北郊周边石化, 化工, 钢铁等行业集中区和交通枢纽, 工业活动和人为交通活动必然会对周边大气环境带来影响, 因此对南京北郊大气 VOCs 来源解析及其对人体健康风险评估开展工作十分重要。

本研究利用 PMF 5.0 对南京北郊 12 月大气中的 VOCs 进行来源分析, 对模式确定的排放来源因子与实际观测物质进行对比, 了解南京北郊大气实际的 VOCs 组成和特点, 以及各来源对 VOCs 构成、浓度的贡献。同时本文利用美国环保署 (EPA) 2009 年提出的针对特定场所吸入途径污染物的健康风险评价新方法 (EPA-540-R-070-002)<sup>[18]</sup> 研究苯系物对健康的影响, 对 PMF 所分析出的各种来源中苯系物做出健康评估。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样时间与地点

本研究观测时间为 2015 年 12 月 15 日 ~ 12 月 31 日。观测地址位于南京市浦口区南京信息工程大学气象楼楼顶 (32°12'N, 118°42'E) 海拔高度为 62 m。观测站点东边约 500 m 处为主干道宁六路, 以北 3 ~ 6 km 处有包括石油化工, 钢铁厂, 化工厂等工业区。观测站点位置符合中国气象局发布的《大气成分站选址要求》<sup>[19]</sup>, 观测站点能够反映典型城市工业区大气污染特点。

### 1.2 仪器及分析方法

VOCs 观测采用由德国 AMA 公司提供的集自动采样、分析、富集于一体的 GC5000 在线气相色谱仪。该系统主要包括 GC5000VOC (单级富集) 和 GC5000BTX (两级富集) 两台分析色谱仪, 可分别测量 C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> 的低沸点物种和 C<sub>4</sub> ~ C<sub>12</sub> 的高沸点物种, 检测器均为氢火焰离子化检测器 (FID)。其测量原理: 环境空气样品通过采样经干燥后直接进入分析系统, 有机物在富集管的特殊材料中吸附解析后, 进入毛细管柱进行分离, 而后由 FID 检测有机物含量。仪器可检测 C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> 共计 56 种挥发性有机物, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和乙炔。系统时间分辨率为 1 h。仪器详细技术参数参见文献<sup>[20]</sup>。

常规气象数据来源于中国气象局综合观测培训实习基地, 距离观测点 1.5 km。观测期间平均温度为 5.8℃, 最高温度为 15.9℃, 最低温度为 -4.0℃。平均相对湿度为 76%, 平均风速为 1.7 m·s<sup>-1</sup>, 无明显降水。观测期间的风玫瑰图与观测站点如图 1。

#### 1.2.1 PMF 受体模式方法

PMF 由芬兰赫尔辛基大学的 Paatero 在 20 世纪 90 年代中期开发, 随着模式不断的发展, 该模式已广泛解决大气环境悬浮颗粒物及挥发性有机物的源解析方面<sup>[21]</sup>。

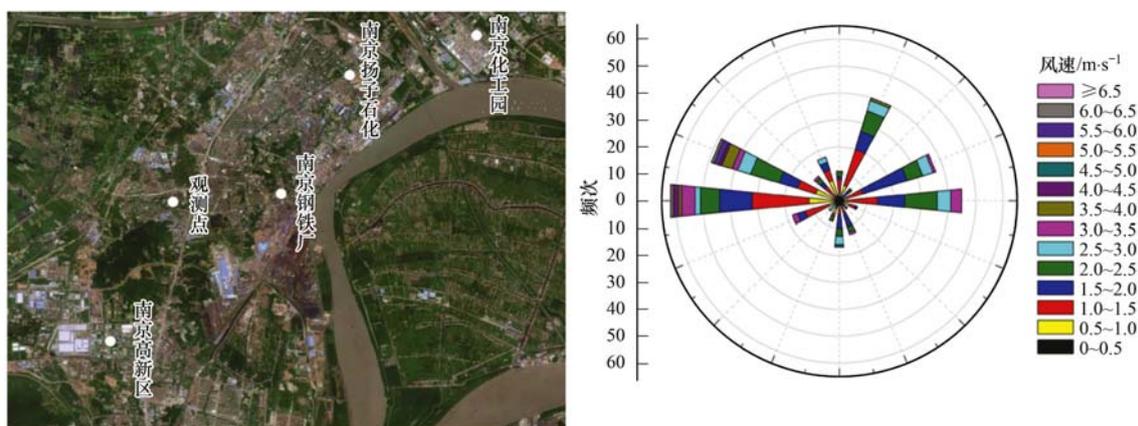


图 1 观测点与观测期间风向玫瑰图

Fig. 1 Observation point and observation period direction rose diagram in northern suburb of Nanjing

假设  $X$  为  $n \times m$  矩阵,  $n$  为样品数,  $m$  为化学成分的数目, 那么  $X$  可以分解为  $X = GF + E$ , 其中  $G$  为  $n \times p$  的矩阵,  $F$  为  $p \times m$  的矩阵,  $p$  为主要污染源的数目,  $E$  为残数矩阵. 定义:

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

$$(i = 1, 2, \dots, n; j = 1, \dots, m; k = 1, \dots, p)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

式中,  $X_{ij}$  为第  $i$  个样本中第  $j$  种物质的浓度;  $g_{ik}$  为第  $k$  个因子对第  $i$  个样本的贡献;  $f_{kj}$  为第  $j$  种物质在第  $k$  个因子中的百分数;  $e_{ij}$  为第  $i$  个样本中第  $j$  种物质的残余;  $s_{ij}$  为第  $i$  个样本中第  $j$  种物质的不确定值估计.

PMF 模式解析过程即要求  $Q$  值趋于最小, 在  $f_{kj} \geq 0, g_{ik} \geq 0$  约束条件下, 通过迭代最小化算法对  $Q$  求解, 确定  $G$  (污染源贡献) 和  $F$  (源成分谱). PMF 模型运行前需要为其提供两种数据, 一种是浓度数据, 一种是不确定值数据. 对于不确定值数据采用如公式(3)和(4)计算:

$$\text{UNC}_{ij} = 0.05 \times X_{ij} + \text{MLD}_{ij} \quad (3)$$

$$\text{MLD}_{ij} = \frac{3 \times N \times c}{H} \quad (4)$$

式中,  $N$  为噪声,  $c$  为样本中该物种浓度,  $\text{MLD}_{ij}$  为各个物质的检测,  $H$  为色谱图峰高是其中检测限在通过分析方法全部测定过程后, 被分析物产生的信号能以 99% 的置信度区别于空白样品而被测定出来的最低浓度.

在观测期间为南京冬季, 此期间气象条件较为稳定, 假定在采样期间 VOCs 浓度只明显受到当地

排放源新排放出的物质的影响. 解析结果的物质残差大部分在  $-3.0 \sim 3.0$  之间. 将信噪比在  $2.0 \sim 3.0$  之间的物质定义为弱 (week), 不确定度 (UNC) 扩大 3 倍, 降低计算权重. 信噪比小于 2.0 的物质定为差 (bad), 模式计算不采用. 大于 3.0 的定为强 (strong), 模式直接使用. 在 PMF 分析模型的不确定性分析中, 使用二十个基准 (Base run) 运行, 并选择最小的  $Q$  值所得的运行结果为基准运行的最终结果. 应用自助法运行 (bootstrap runs) 随机取 100 个样本及相关的  $R$  值为 0.6 来检测基准运行的不确定性和稳定性, 所有引导程序因子 (bootstrapped factors) 都与所判定因子达到 80% 符合. 同时应用 Fpeak 运行 ( $-0.5, 0.5, 1.0, -1.0$ ) 所得结果中  $dQ$  均小于 5%, 验证基准运行结果中  $Q$  (robust) 值可以接受.

### 1.2.2 健康风险评价方法

本研究中健康风险评价方法利用 EPA2009 年提出的针对特定场所吸入途径污染物的健康风险评价新方法 (EPA-540-R-070-002). 计算公式如下:

$$\text{EC} = (\text{CA} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}) / \text{AT} \quad (5)$$

$$R = \text{EC} \times \text{IU} \quad (6)$$

$$\text{HQ} = \frac{\text{EC}}{\text{RFC} \times 1000} \quad (7)$$

$$\text{HI} = \sum \text{HQ} \quad (8)$$

式中,  $\text{EC}$  (exposure concentration) 为慢性和亚慢性暴露时的暴露浓度 (单位为  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $R$  (risk) 为终生致癌风险值、 $\text{HQ}$  (hazard quotient) 为非致癌风险危害商值、 $\text{HI}$  (hazard index) 为多种污染物危害商值之和即危害指数, 上述健康风险评价方法中的相关参数说明见文献 [15].

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMF 受体模型源解析

观测期间,共得到 56 种 VOC 物种,包含 29 种烷烃,10 种烯烃,16 种芳香烃以及乙炔.对严重偏离平均值的样本,进行质量控制,删除浓度非常低以及零值较多的物种,最终挑选出 366 个样本 26 种物质进行解析.26 种物质包括 8 种烷烃,9 种烯烃,8 种芳香烃及乙炔.

从图 2 各个排放源对 VOCs 的贡献占比可以看出,因子 1 中顺-2-丁烯,丙烷等低碳类烯烃,比重较大,同时也有部分  $C_6 \sim C_8$  的烷烃和苯系物存在.因子 1 对顺-2-丁烯的排放量达到总顺-2-丁烯的 90.6%,顺-2-丁烯主要用作溶剂和交联剂,也用于聚合物汽油、丁二烯以及  $C_4$  和  $C_5$  衍生物的合成,化工生产产品的原料<sup>[22,23]</sup>.所以将因子 1 定义为工厂排放 1(化工型).因子 2 排放贡献的环戊烷与正戊烷分别占环戊烷、正戊烷总量的 87% 与 85.3%,其中 McCarthy 等<sup>[8]</sup>指出丙烷和戊烷是液化石油气(LPG)和天然气的主要成分,所以将因子 2 定义为

汽油类挥发排放来源.因子 3 中丙烯占总丙烯的 69.2%,同时对芳香烃类物质也有少量贡献,丙烯主要是作为石油精炼和乙烯的副产物,主要由石油相关的化工生产过程产生<sup>[22,24]</sup>,将因子 3 定义为工业排放 2.因子 4 中乙苯、苯乙烯等苯系物比重较大,乙苯、苯乙烯是涂料等油漆类物质的主要成分<sup>[25]</sup>,因子 4 定义为溶剂挥发.因子 5 定义为天然气泄漏,天然气主要由甲烷(85%)和少量乙烷(9%)、丙烷(3%)、氮(2%)和丁烷(1%)组成<sup>[26]</sup>.乙烷可以作为其示踪物<sup>[26]</sup>.因子 6 中存在少量的低碳类烷烃与烯烃,同时其苯与甲苯含量较高,其中苯与甲苯的比值为 0.42,因子 6 认为是汽车尾气排放.表 1 中给出了对 VOC 来源分析的 6 种来源的主要示踪物.

对比林旭等<sup>[27]</sup>研究中对南京北郊 VOCs 来源分析其中存在植物排放,示踪物为异戊二烯.本研究处于南京地区冬季,在观测期间植物排放的 VOCs 含量比较总量极低,所以认为在研究期间植物排放这一来源贡献较低,可以忽略.所以在研究期间认为异戊二烯主要由工业排放和汽车尾气排放所得是合理的.

表 1 PMF 源解析中分析因子及主要示踪物

Table 1 Identified source categories by PMF and their corresponding markers

| 因子 | 来源分类        | 示踪物                    | 文献      |
|----|-------------|------------------------|---------|
| 1  | 工业排放 1(化工型) | 顺-2-丁烯,苯系物             | [22,23] |
| 2  | 汽油类挥发       | 丙烷,戊烷,异戊二烯             | [22,24] |
| 3  | 工业排放 2      | 丙烯,芳香烃                 | [22,25] |
| 4  | 溶剂使用        | 苯, $C_8 \sim C_9$ 芳香烃  | [26,29] |
| 5  | 天然气泄漏       | 低碳类的烷烃,乙炔              | [26,28] |
| 6  | 汽车尾气排放      | 苯系物, $C_6 \sim C_8$ 烷烃 | [29,30] |

如图 3 在烷烃中贡献最大是因子 5 天然气泄漏,约为 38.16%,其次是因子 5 汽油挥发,约为 20.22%.烯烃中贡献最大的是因子 5 天然气泄漏,约为 36.45%,其次是占比为 23.41% 的因子 3 工厂排放 2.在芳香烃类物质中贡献最大的是因子 5 汽车尾气排放 50.97%,其次是因子 4 溶剂使用,约占 32.85%.在本次分析的 29 种 VOCs 中天然气泄漏占 32.05%,汽车尾气占 18.99%,溶剂使用为 13.67%,工厂排放 2 为 13.20%,与汽油挥发 11.72%,工厂排放 1(化工型)为 10.36%.

### 2.2 VOCs 来源分布特征

图 4 给出的是各排放来源排放贡献到达监测点时的风速玫瑰图.从总体来看 6 个来源贡献除天然气泄漏其他都从东北向风速  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右贡献量最大,天然气泄漏在西南向风速  $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右贡献量较大.工业排放 2、溶剂使用与汽车尾气排放对观

测点周边大气贡献量明显较大.

如图 4(a)工业排放 1 在风速  $1 \sim 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  风向东北风、东南、西北有排放贡献高值区,由于在风速较小时排放源贡献较大,工业排放 1 应该在观测点较近距离处,与观测点东北与北向的工厂分布相对应.图 4(b)汽油类挥发西、南向贡献明显偏低;在东南风风速在大于  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  时贡献量存在范围较宽的高值区;在东北风风速在  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右汽油类挥发也有相对较高的排放贡献.说明汽油类挥发在东北向有近距离的排放来源,与观测点东边约 500 m 处为东北走向的主干道宁六路相对应.图 4(c)工业排放 2 总体在东北向  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  处有一峰值中心,贡献值较高,对观测点周边大气影响明显.如图 4(d)西北偏北处  $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右溶剂使用贡献较为明显,同时观测点周边也有几个较小峰值区.图 4(f)在东南向有一东北近线型的大于  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  时

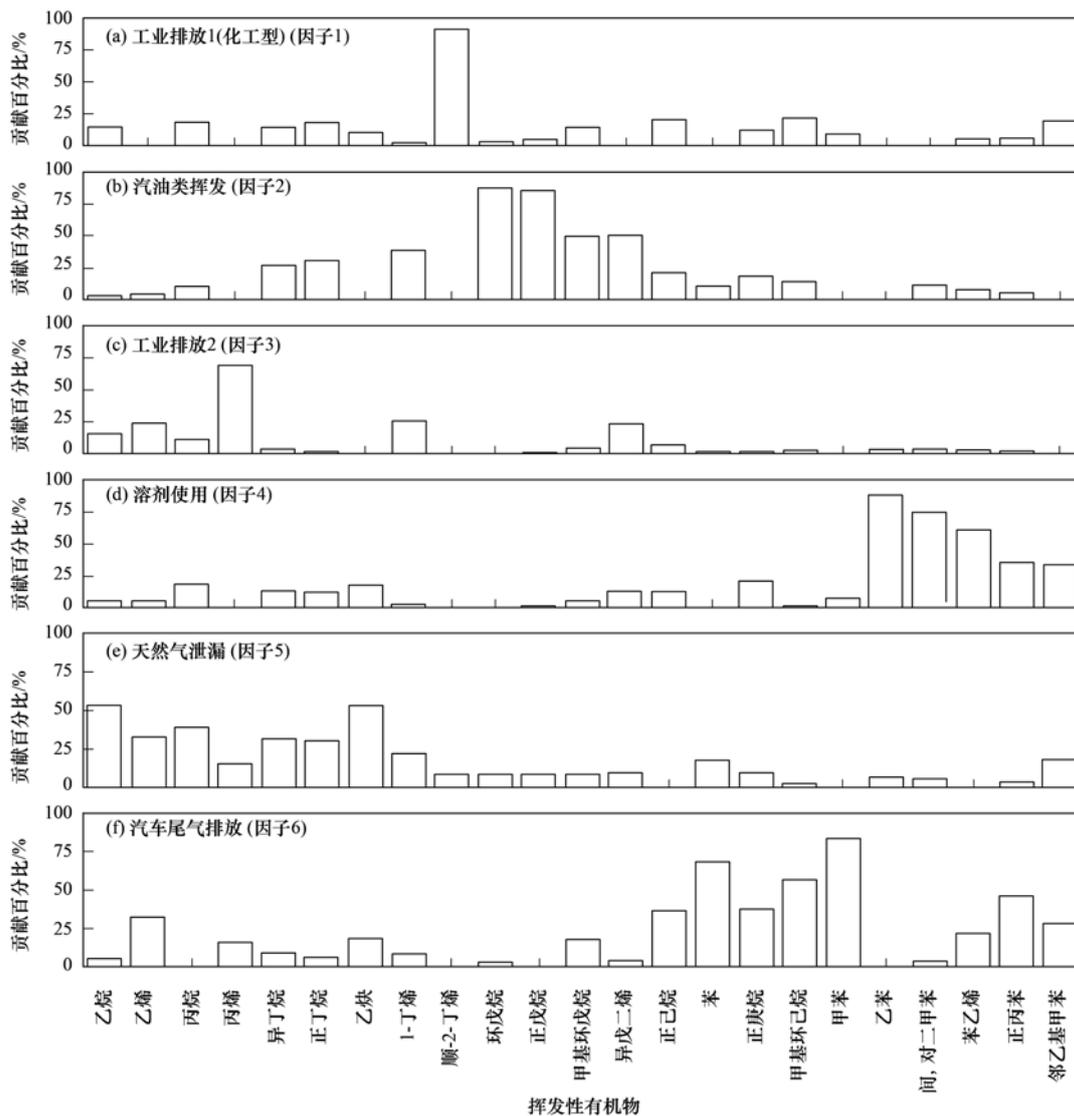


图 2 各排放源对 VOC 的贡献百分比

Fig. 2 Percentage contribution of VOC emission sources

汽车尾气排放贡献量高值区,汽油类挥发也在此风向有明显贡献。与观测点东边约 500 m 处为东北走向的主干道宁六路相对应。在西北偏北风风速在  $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右汽车尾气排放也有相对较高的排放贡献,说明西北偏北有近距离的排放来源,与观测点西边约 2 km 处为西北走向的沪陕高速相对应。

为进一步分析在观测期间各来源、气象因子对 VOCs 的贡献以及特点,如图 5,给出了 6 个因子在分析时段内日平均贡献,其给出的是 PMF 方法分析的 26 种 VOCs 物质浓度逐日变化。

在 12 月 15 ~ 17 日, 6 个来源对观测点 VOCs 贡献都相对较小,观测点 VOCs 总浓度也处于低值区,对比图 1,可以看出在此期间风速较大,主风向为西风,在 12 月 16 ~ 17 日全天风速大于  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

大于  $6 \text{ h}$ ,相对观测期间其他天出现  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  频率更高。在风速较大时大气有较强的清洁作用,对观测点污染物浓度有较强稀释作用。其中 12 月 15 日存在部分大风速的西风偏南,这使得 12 月 15 日天然气泄漏贡献量上升。

因子 2 汽油挥发排放与因子 6 汽车尾气排放都是与交通相关的来源。在图 5 中可以看出,因子 2 汽油类挥发排放与因子 6 汽车尾气排放贡献在日平均变化中 12 月 18 ~ 23 日贡献较高。对比图 6,在 12 月 18 ~ 23 日乙烯、乙烷,丙烷含量都高于其他时段,说明这两天存在这两个因子排放异常高的情况。对比图 1 风速风向随时间变化,在 12 月 18 ~ 23 日主风向由 18 日以前的西北转为东风,且风速较小平均在  $1.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  在观测站点东 500 m 处为南北走向

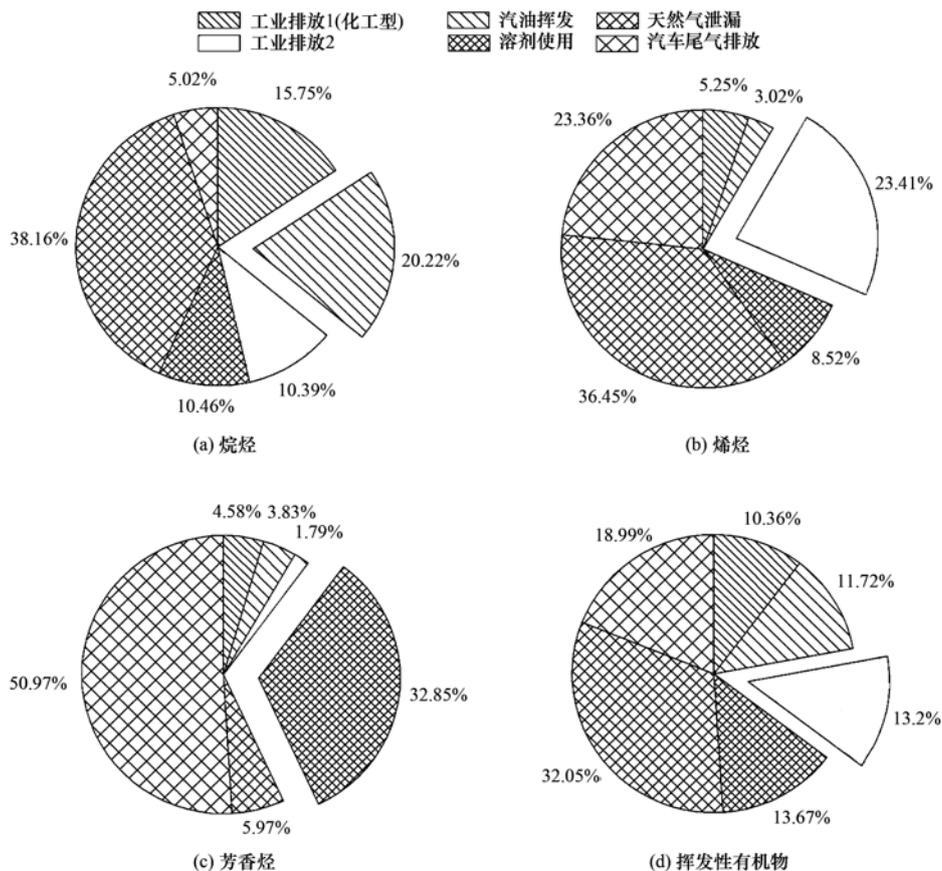


图3 各来源对烷烃、烯烃、芳香烃物质贡献率

Fig. 3 Source contribution rates of alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons

的宁六公路,观测站点 VOCs 主要受与交通相关来源的影响。

从图5与图6对比中可以看出在12月22日溶剂使用、汽车尾气排放、汽油类挥发、工业排放1(化工型)贡献量均较高,观测站点的芳香烃类物质浓度明显较高,部分低碳类VOCs如乙烯、丙烷、环戊烷等浓度也较高。通过12月22日B/T(苯比甲苯)比值来看,比值平均在2.26远高于0.6,说明12月22日非交通排放来源占主要部分,从PMF所分析出的来源贡献来看非交通排放与交通排放贡献均较高,工业排放为主要贡献来源,但交通相关排放来源排放贡献也不容忽视。可以看出B/T比值可以大致描述来源贡献,但是对于交通相关来源与非交通来源贡献均较高时并不能做出很好的判断。

12月25日与26日,如图6这两日VOCs总体浓度较低,对比图4因子1工业排放1(化工型)与因子5排放贡献较为明显而其他几类排放源排放贡献并不明显。对比图1在12月25日主风向为西风,12月26日主风向为北风,这使得VOCs总量在

这两天并不高,但是在大于 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的风速存在较多的北风风向,这可能使得较远距离的观测站点北方的工厂排放贡献较为明显。12月29~31日西风为主风向,与此同时天然气泄漏贡献量明显较高。

12月27日与28日因子1工业排放1(化工型)与因子2工厂排放2贡献量较明显在观测期间达到最高,全天风向为北风,风速在 $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右,分析原因对比图4,工业排放1(化工型)与工厂排放2北风明显相关,观测点与北3~6 km处有包括石油化工,钢铁厂,化工厂等工业区相对应。

总体来看,气象条件与源排放特点决定了观测点VOCs物质构成与浓度。排放源所排放的物质从PMF模式解析结果可知其基本稳定,而风速风向的变化明显影响排放源对观测点的贡献值。排放源在观测点的上风向一定风速时观测点物质组成与排放源相关,浓度相应升高。而观测点上风向处于较清洁区时观测点VOCs浓度相应较低。

图7给出的是南京北郊苯系物(BTEX)浓度比值与其他城市的比较。对比城市中B/T(苯比甲苯)在0.08~0.84之间,E/B(乙苯比苯)在0.44~0.9

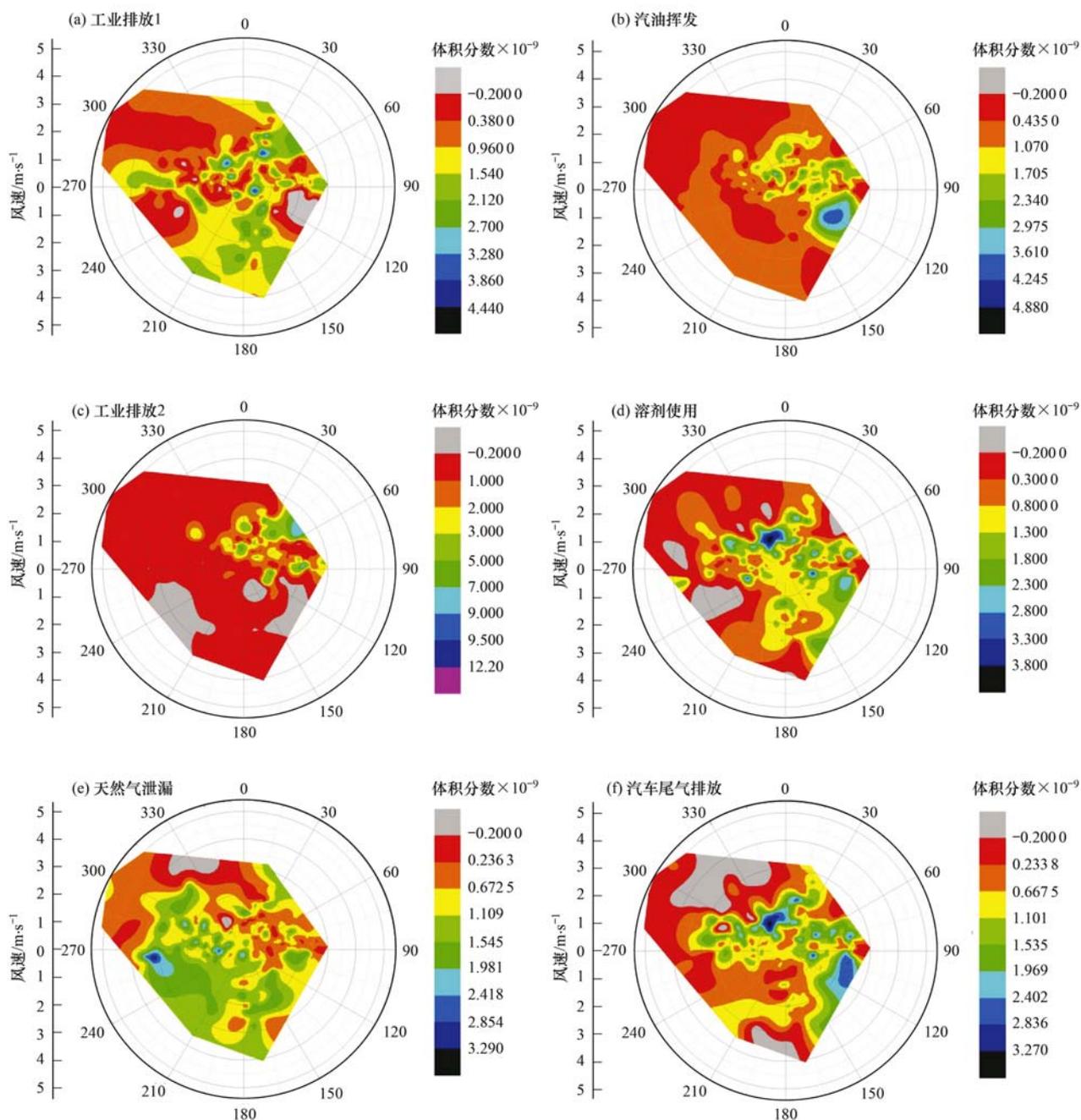


图4 各排放来源排放贡献到达监测点的风速玫瑰图

Fig. 4 Emission contribution of each emission source to the rose diagram of the wind speed at the time of reaching the monitoring point

之间, X/E(二甲苯比苯)在0.4~4.3之间, 南京北郊苯系物比值与其他地区的浓度各有不同。

本研究中南京北郊 B/T 为 0.74, 在几个城市 B/T 值中处于较高水平, 对比城市中广州<sup>[31]</sup>、佛山<sup>[32]</sup>、香港<sup>[33]</sup>、北京<sup>1</sup><sup>[34]</sup>均为受到工厂与交通共同影响, B/T 处于 0.4 左右。对于南京北郊排放源中对苯的浓度有贡献的不仅有汽车尾气, 还有汽油类挥发、天然气挥发也有较多贡献, 这使得 B/T 比值不同于受到工厂与交通共同影响的地区。其与北

京<sup>2</sup><sup>[35]</sup> B/T 为 0.87 较为相近, 观测站点为清华大学, 时间在 2006 年 8 月, 工厂排放较少而使得甲苯浓度较低, 交通源排放主导造成 B/T 比值偏高。

乙苯比苯 (E/B) 可以比较其光化学寿命, 其中乙苯光化学寿命为 1.6 d, 苯光化学寿命为 9.4 d<sup>[2]</sup>。间, 对二甲苯比乙苯 (X/E)、间, 对二甲苯光化学寿命平均在 15.6 h, 乙苯光化学寿命为 1.6 d<sup>[2]</sup>。对比城市中 E/B 均值为 0.53, X/E 均值为 1.79。对于这两个比值由于各个地区对其排放源的不同而造

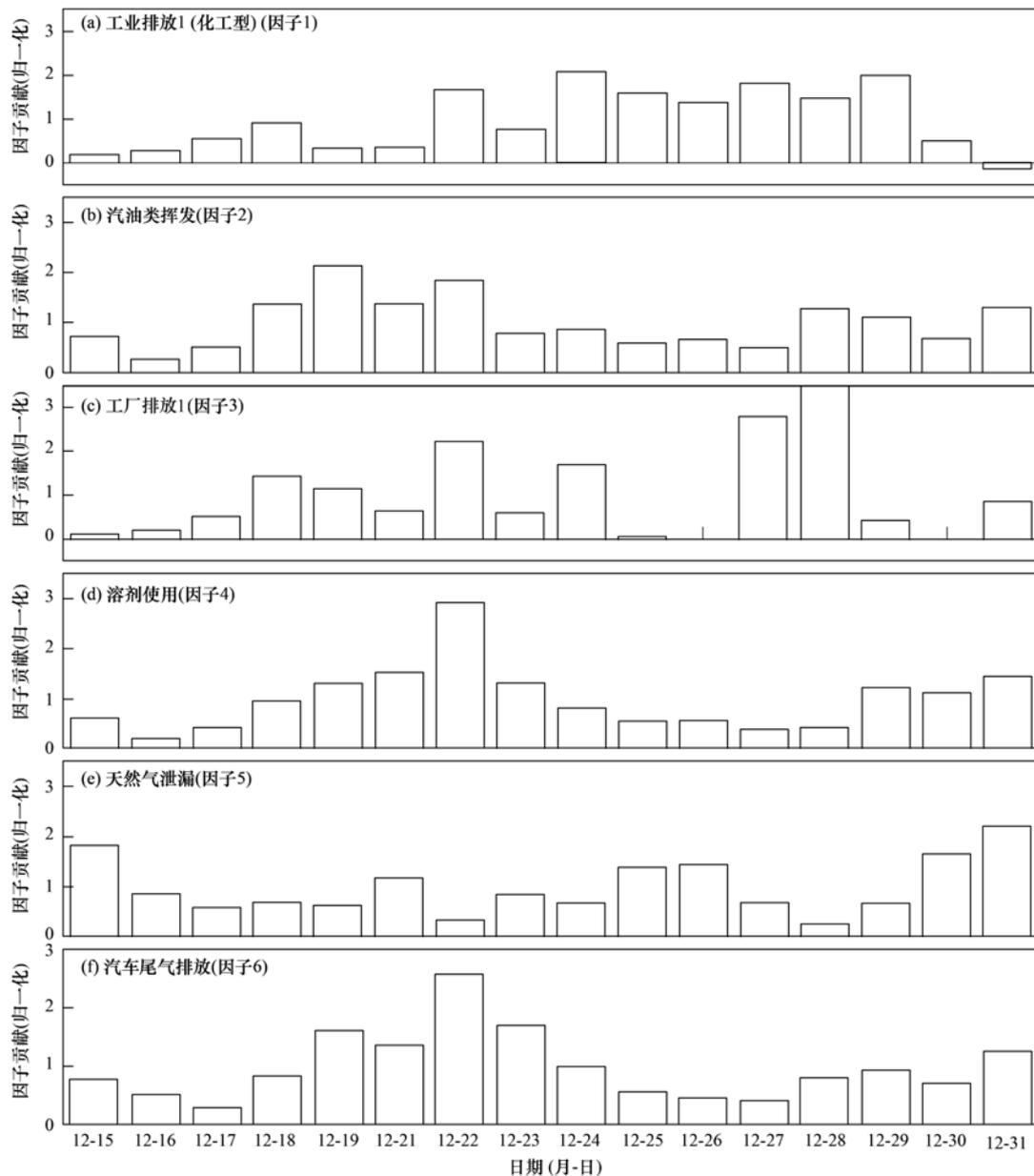


图 5 6 个因子在分析时段内日平均贡献

Fig. 5 Daily average contribution of 6 factors in the analysis period

成比值差异巨大,同时由于污染物来源不同,两者比值无法有效做出对光化学寿命的正确比较.

### 2.3 苯系物健康风险评价

苯、甲苯、乙苯、间,对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯是重要的苯系物,在整个研究期间 6 种物质总量占总芳香烃的 91.64%,其中甲苯含量最高,为总芳香烃的 53.4%,其次是苯,占总芳香烃的 17.07%.

图 8 给出的是南京北郊苯系物在暴露 1 h 的平均非致癌风险和终身致癌风险. 结果表明研究期间 00:00、06:00、08:00 以及 21:00 非致癌风险危害商值 HQ 存在峰值,分别为 0.45、0.48、0.48、

0.40. 在白天的 15:00 ~ 21:00 HQ 较低,在所有分析时段内风险值都在美国环保署(EPA)认定的安全范围( $HQ < 1$ )<sup>[18]</sup>. 研究物质 HQ 值最高的依次为苯、间对二甲苯、苯乙烯、乙苯、甲苯、邻二甲苯,其中苯的 HQ 占到总 HQ 的 78.3%. 6 种苯系物风险值都在 EPA 认定的安全范围.

图 8 给出了苯的致癌风险值( $R$ ),从中可以看出  $R$  与 HQ 的变化趋势基本一致,00:00、06:00、08:00 以及 21:00 时  $R$  存在峰值,分别为  $8.74 \times 10^{-6}$ 、 $9.72 \times 10^{-6}$ 、 $9.76 \times 10^{-6}$ 、 $7.31 \times 10^{-6}$ 、对于  $R$  所有分析时间都高于 EPA 规定的安全阈值(1.00

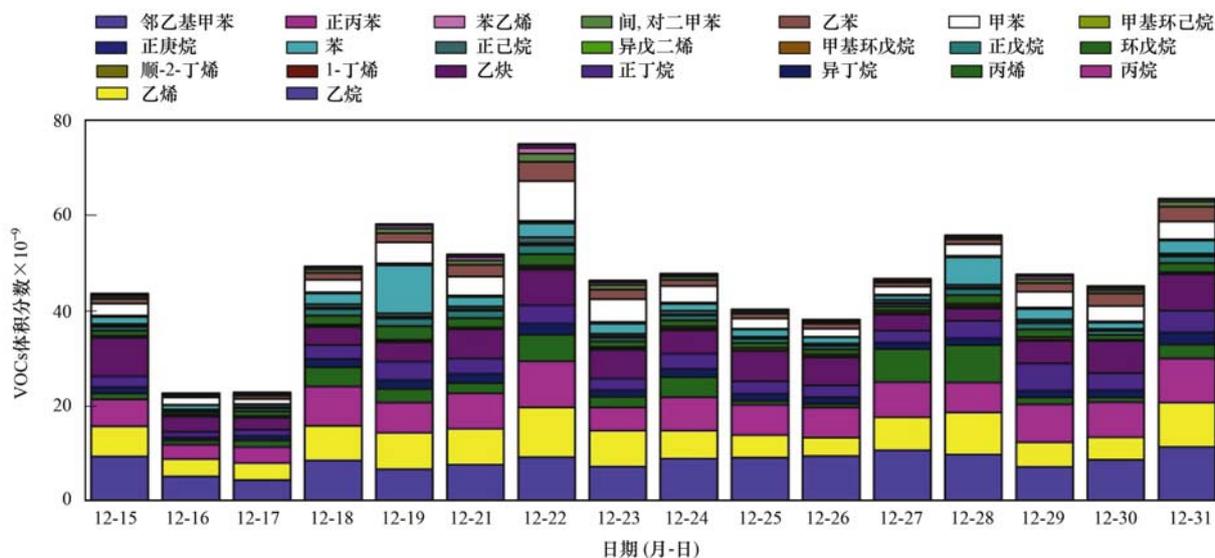


图6 分析时段 VOCs 物质浓度逐日变化

Fig. 6 Daily variation of VOCs contents in the analysis period

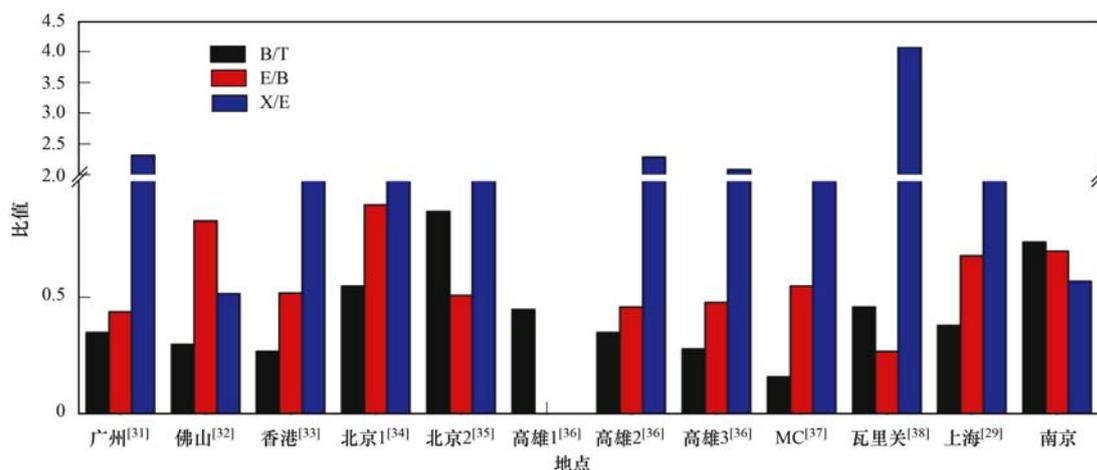


图7 南京北郊苯系物 (BTEX) 浓度与其他城市的比较

Fig. 7 Comparison of benzene series compounds (BTEX) concentration in northern suburb of Nanjing with other cities

$\times 10^{-6}$ )<sup>[18]</sup>, 说明在分析时间都存在致癌风险。对比徐慧等<sup>[15]</sup>对厦门不同功能区 VOCs 健康评价, 各功能区苯的致癌风险值在  $1.23 \times 10^{-5} \sim 3.08 \times 10^{-5}$ , 南京北郊的  $R$  均较小。

如图9给出了PMF所分析出的6种来源中苯系物的非致癌风险危害商值。非致癌风险值HQ最高的依次是汽车尾气排放, 溶剂使用, 天然气泄漏, 汽油类挥发、工业排放1(化工型), 工业排放2, 分别为  $20.67 \times 10^{-2}$ 、 $6.97 \times 10^{-2}$ 、 $6.34 \times 10^{-2}$ 、 $3.23 \times 10^{-2}$ 、 $1.88 \times 10^{-2}$ 、 $0.67 \times 10^{-2}$ 。6种来源中汽车尾气排放HQ值相对其他值高, 由于汽车尾气排放的苯占苯总量的68.81%, 对比图8可以看出苯的非致癌风险危害商值是所研究苯系物中数值最高

的, 所以汽车尾气排放的HQ最高为  $17.20 \times 10^{-2}$ 。溶剂使用中排放的苯占苯总量的18.28%, HQ为  $4.57 \times 10^{-2}$ 。对于甲苯的HQ, 汽车尾气排放贡献最高为  $0.46 \times 10^{-2}$ 。对于间、对甲苯与邻二甲苯, 溶剂使用HQ指数最高分别为  $2.05 \times 10^{-2}$  和  $2.97 \times 10^{-2}$ 。6种来源的HQ值并没有超过安全范围。

6个来源中汽车尾气排放、天然气泄漏、汽油类挥发和工业排放2都对苯的含量有所贡献, 分别占苯总量的68.81%、18.28%、10.97%和1.94%, 由此可见汽车尾气排放所排放的 $R$ 最高, 为  $4.11 \times 10^{-6}$ , 天然气泄漏排放 $R$ 为  $1.09 \times 10^{-6}$ 均高于安全阈值, 汽油类挥发和工业排放2排放 $R$ 为  $0.65 \times 10^{-6}$ 和  $0.12 \times 10^{-6}$ 。其他几类来源苯的致癌风险较低。

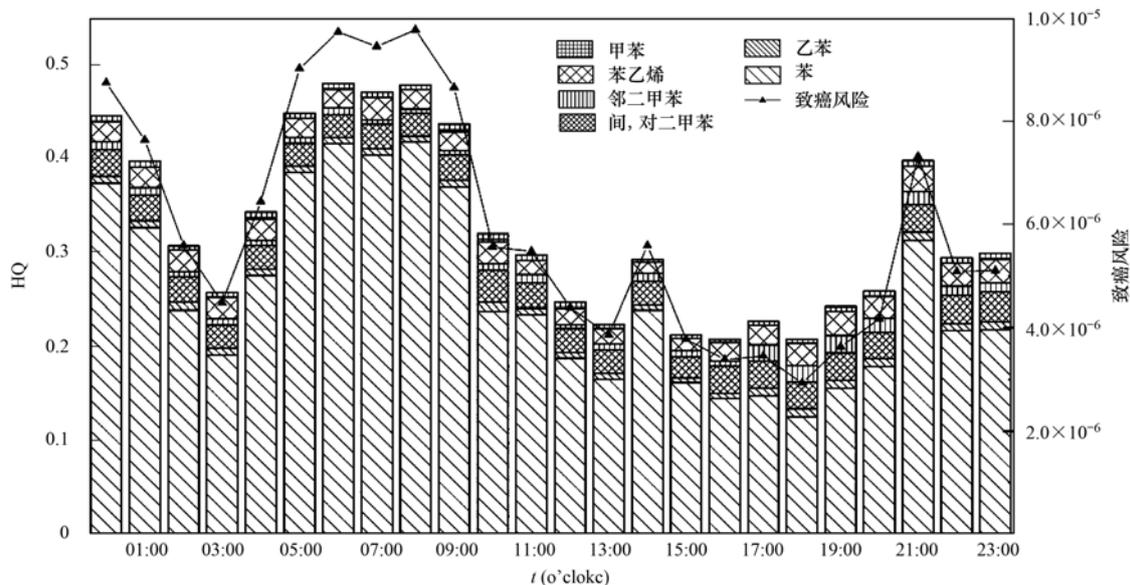


图 8 苯系物的非致癌风险平均日变化特征

Fig. 8 Daily variation characteristics of non carcinogenic risk of benzene series

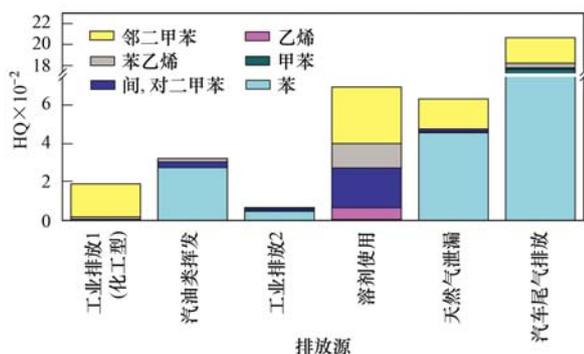


图 9 6 种 VOCs 来源的非致癌风险危害商值

Fig. 9 Non carcinogenic risk of hazard quotient of the 6 kinds of VOCs sources

### 3 结论

(1) PMF 所分析的 29 种 VOCs 存在 6 个来源. 天然气泄漏占 32.05%, 汽车尾气占 18.99%, 溶剂使用占 13.67%, 工厂排放 2 占 13.2%, 汽油挥发 11.72%, 工厂排放 1(化工型)为 10.36%. 在烷烃中贡献最大是天然气泄漏, 约为 38.16%; 烯烃中贡献最大的是天然气泄漏, 约为 36.45%; 在芳香烃类物质中贡献最大的是汽车尾气排放 50.97%.

(2) 排放源贡献高值区与观测点周边环境相对应. 气象条件与源排放特点决定了观测点 VOCs 物质构成与浓度. 南京北郊 B/T 为 0.74 处于较高水平, 排放源中对苯的浓度有贡献的有汽车尾气, 汽油类挥发、天然气挥发, 这使得 B/T 比值不同于受到工厂与交通共同影响的地区.

(3) 06:00 非致癌风险危害商值(HQ)存在最高值为 0.48. 在白天的 15:00 ~ 21:00 HQ 较低, 在所有时段风险值都在 EPA 认定的安全范围. HQ 最高的依次是汽车尾气排放, 溶剂使用, 天然气泄漏, 汽油类挥发、工业排放 1(化工型), 工业排放 2, 均没有超过在 EPA 认定的安全范围. 苯的致癌风险(R)中汽车尾气排放, 天然气泄漏均高于 EPA 规定的安全阈值, 汽油类挥发, 工业排放 2 排放 R 较低.

#### 参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气化境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 75-721.
- [2] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [3] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 2933-2942. Li Y Y, Zhu B, An J L, et al. Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. Environmental Science, 2013, 34(8): 2933-2942.
- [4] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O<sub>3</sub> 生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 443-451. Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, et al. Correlation Analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 443-451.
- [5] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in Eastern China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013, 13(3): 6631-6679.
- [6] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmospheric

- Environment, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [ 7 ] Qiu K Q, Yang L X, Lin J M, *et al.* Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010[J]. Atmospheric Environment, 2014, **86**: 102-112.
- [ 8 ] McCarthy M C, Aklilu Y A, Brown S G, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds measured in Edmonton, Alberta[J]. Atmospheric Environment, 2013, **81**: 504-516.
- [ 9 ] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Research, 2016, **176-177**: 64-74.
- [ 10 ] Liao H T, Chou C C K, Chow J C, *et al.* Source and risk apportionment of selected VOCs and PM<sub>2.5</sub> species using partially constrained receptor models with multiple time resolution data [J]. Environmental Pollution, 2015, **205**: 121-130.
- [ 11 ] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4519-4528.  
Yang H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in Summer[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- [ 12 ] Li L, Li H, Zhang X M, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(1): 214-223.
- [ 13 ] Majumdar (néé Som) D, Dutta C, Mukherjee A K, *et al.* Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk [J]. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 2008, **13**(8): 524-530.
- [ 14 ] Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health, National Research Council (US). Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process [R]. Washington, DC: National Academy Press, 1983.
- [ 15 ] 徐慧, 邓君俊, 邢振雨, 等. 厦门不同功能区 VOCs 的污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2701-2709.  
Xu H, Deng J J, Xing Z Y, *et al.* 2015. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Xiamen[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(9): 2701-2709.
- [ 16 ] Zhang Y, Mu Y, Liu J, *et al.* Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(1): 124-130.
- [ 17 ] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评估[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4558-4564.  
Li L, Li L, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4558-4564.
- [ 18 ] US EPA. 2009. Office of superfund remediation and technology innovation [R]. EPA-540-R-070-002. Washington, DC: US Environmental Protection Agency.
- [ 19 ] QX/T 174-2012, 大气成分站选址要求[S].
- [ 20 ] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, **97**: 206-214.
- [ 21 ] Paatero P, Tapper, U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994, **5**(5): 111-126.
- [ 22 ] 马世昌. 化学物质辞典[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999.
- [ 23 ] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(27): 4551-4560.
- [ 24 ] 王翔朴. 卫生学大辞典[M]. 北京: 华夏出版社, 1999.
- [ 25 ] Tan J H, Duan J C, Chai F H, *et al.* Source apportionment of size segregated fine/ultrafine particle by PMF in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2014, **139**(6): 90-100.
- [ 26 ] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(1): 301-310.
- [ 27 ] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 976-986.  
Lin X, Zhu B, An L J, *et al.* Potential contribution of secondary organic aerosols and ozone of VOCs in the northern suburb of Nanjing[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(4): 976-986.
- [ 28 ] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(1): 174-183.
- [ 29 ] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [ 30 ] Yuan Z B, Zhong L J, Lau A K H, *et al.* Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies [J]. Atmospheric Environment, 2013, **76**: 162-172.
- [ 31 ] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(1): 54-62.  
Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* 2009. The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(1): 54-62.
- [ 32 ] Tan J H, Guo S J, Ma Y L, *et al.* Non-methane hydrocarbons and their ozone formation potentials in Foshan, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, **12**(3): 387-398.
- [ 33 ] Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. Chemosphere, 2002, **48**(3): 375-382.
- [ 34 ] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3560-3565.  
Zhou Y M, Hao Z P, Wan H L. Pollution and source of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt area in Beijing[J]. Environmental Science, 2011, **32**(12):

- 3560-3565.
- [35] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **88**(1): 25-35.
- [36] Chang C C, Wang J L, Liu S C, *et al.* Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(33): 6349-6361.
- [37] Apel E C, Emmons L K, Karl T, *et al.* Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2353-2375.
- [38] Xue L K, Wang T, Guo H, *et al.* Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt. Waliguan Observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8551-8567.

## 《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站([www.hjks.ac.cn](http://www.hjks.ac.cn))进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

**期刊:**作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

**图书:**作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

**会议文集:**作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

**学位论文:**作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

**报告:**作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

**专利:**专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:[hjks@reces.ac.cn](mailto:hjks@reces.ac.cn);网址:[www.hjks.ac.cn](http://www.hjks.ac.cn)

## CONTENTS

|  |  |
|--|--|
| Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter .....   | ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> ( 1 )              |
| Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event .....  | JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> ( 13 )         |
| Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM <sub>2.5</sub> Concentration Based on GAM Model .....  | HE Xiang, LIN Zhen-shan ( 22 )                                     |
| Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume .....  | LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> ( 33 )       |
| Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer .....   | ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> ( 41 )              |
| Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary ..... | TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> ( 52 )             |
| Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO <sub>2</sub> and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China .....  | ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> ( 60 )                |
| Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake .....   | CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> ( 70 )        |
| Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake .....   | HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> ( 78 )        |
| Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil .....  | ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song ( 87 )                    |
| Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake .....   | QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> ( 95 )       |
| Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou .....   | YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> ( 104 )         |
| Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression .....   | CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> ( 113 ) |
| Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir .....  | YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying ( 121 )                            |
| Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir .....   | FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> ( 129 )         |
| Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area .....   | HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> ( 138 )     |
| Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed .....  | JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> ( 147 )       |
| Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes .....  | JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> ( 156 )     |
| Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake .....   | ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> ( 162 )        |
| Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake .....  | ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> ( 170 )   |
| Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface .....   | WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> ( 180 )       |
| Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms .....   | WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> ( 188 )      |
| Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment .....  | AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> ( 195 )           |
| Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater .....  | GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> ( 201 )         |
| Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique .....   | ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> ( 212 )             |
| Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent .....   | WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> ( 220 )         |
| Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe <sup>2+</sup> )-Ozonation Process .....  | XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> ( 229 )          |
| Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors .....   | WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> ( 238 )                 |
| Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration .....  | ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> ( 247 )   |
| Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis .....   | LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> ( 253 )         |
| Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification .....  | JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> ( 260 )         |
| Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules .....  | WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> ( 269 ) |
| Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization .....  | ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> ( 276 )         |
| Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis .....  | WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> ( 283 )    |
| Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....  | SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin ( 294 )                 |
| Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain .....   | SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> ( 301 )            |
| Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing .....  | LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> ( 309 )     |
| Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibabe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi .....  | LIU Jin-xian, LI Cui, JING Ju-hui, <i>et al.</i> ( 318 )           |
| Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China .....   | LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> ( 327 )            |
| Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon .....  | ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> ( 333 )  |
| Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice .....   | TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> ( 343 )               |
| Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress .....  | CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> ( 352 )           |
| Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition .....  | GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> ( 361 )          |
| Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring .....   | LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> ( 368 )   |
| Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation .....   | HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> ( 374 )         |
| Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River .....   | HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> ( 382 )              |
| Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou .....   | CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> ( 389 )     |
| Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors .....  | YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> ( 399 )       |
| Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants .....   | YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> ( 405 )         |
| Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution .....   | ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> ( 412 )       |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

## 环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2017年1月15日 第38卷 第1期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

|         |  |                  |    |   |
|---------|--|------------------|----|---|
| 主 管     | 中国科学院  | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences   |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心  | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences   |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院  | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>School of Environment, Tsinghua University  |
| 主 编     | 赵进才  | Editor-in -Chief |    | ZHAO Jin-cai  |
| 编 辑     | 《环境科学》编辑委员会<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE)<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717  | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>Beijing 100717, China  |
| 印 刷 装 订 | 北京宝昌彩色印刷有限公司   | Printed          | by | Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.   |
| 发 行     | 科 学 出 版 社<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com   | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com   |
| 订 购 处   | 全国各地邮电局  | Domestic         |    | All Local Post Offices in China   |
| 国外总发行   | 中国国际图书贸易集团有限公司<br>(北京399信箱)  | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China  |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行

ISSN 0250-3301



9 770250 330172