ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第8期
2017年8月15日

目 次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估 …… 李晓晓,张强,邓建国,蒋靖坤,郝吉明(3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征 …… 张进生,吴建会,马咸,冯银厂(3102)
常州市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 污染特征及来源解析 …… 顾爱军,刘佳澍,罗世鹏,毕承路,苏亚兰,叶招莲,盖鑫磊(3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源 …… 剧媛丽,刘攀亮,于周锁,高宏,毛潇萱,马建民,黄韬(3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析 …… 王世豪,张凯,柴发合,钟学才,周广柱,杨晴,柯馨姝(3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征 …… 徐敏,何万清,聂磊,韩力慧,潘涛,石爱军(3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征 …… 史纯珍,郝雪薇,申现宝,曹鑫悦,张伟,吴辉,姚志良(3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM_{10} 浓度时序数据预测 …… 王平,张红,秦作栋,姚清晨,耿红(3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算 …… 黄学良,张洲,杨威强,李晟,朱明,方华,何俊杰,陈俊文,万承浩,张艳利,刘国光,黄祖照,王宇骏,王新明(3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响 …… 李鸿涛,祁建华,董立杰,高冬梅(3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价 …… 芦会杰(3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征 …… 张明,唐访良,俞雅雲,徐建芬,陈金汉,余波,周姗,张伟(3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征 …… 聂明华,晏彩霞,杨毅,周俊良,刘敏(3192)
漓江地表水体有机碳来源 …… 赵海娟,肖琼,吴夏,刘凡,苗迎,蒋勇军(3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响 …… 吴飞红,蒲俊兵,李建鸿,张陶,李丽,黄思宇(3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较:以宁波为例 …… 徐美娟,童桂华,孙丹,李建新,虞效益(3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比:以柳江盆地为例 …… 张小文,何江涛,彭聪,张昌延,倪泽华(3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析 …… 李如忠,叶舟,高苏蒂,郑侠(3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义 …… 刘军,臧家业,冉祥滨,赵晨英,刘季花,王小静(3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型"土壤-水体"氮磷含量特征及其相互关系 …… 陈成龙,高明,木志坚,倪九派,祁乐(3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估:以羊圈沟坝系流域为例 …… 鄂馨卉,汪亚峰,高扬,陈利顶,陈世博,陈维梁(3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制 …… 李欢,李正魁,李爱民,周庆,王莹,潘旸(3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响 …… 张大为,徐慧,王希,门彬,王东升,段晋明(3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析 …… 向蓉,李巧玉,喻燚,张洪波,董聪聪,施军琼,吴忠兴(3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析 …… 宋云龙,张金松,郭小雅,朱佳,王丽,陶益,张丽(3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性 …… 王林,李冰,余家辉,朱加宾,朱健(3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征 …… 张雅洁,李珂,朱浩然,张洪勋(3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析 …… 张海耿,宋红桥,顾川川,单建军,张宇雷,倪琦(3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析 …… 孟婷,杨宏(3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理 …… 韩松芳,金文标,涂仁杰,陈洪一(3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果 …… 王愿珠,程鹏飞,刘德富,刘天中(3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水 …… 刘春,周洪政,张静,陈晓轩,张磊,郭延凯(3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响 …… 于德爽,周同,李津,王晓霞,吴国栋,王骁静(3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性 …… 周正,林兴,王凡,顾澄伟,沈婧,袁砚,金润(3377)
模拟废水中钯的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性 …… 康乃馨,朱能武,郭雯颖,何志心(3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程 …… 王利君,李志华,韩冬,张天宇,杨成建(3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动 …… 张婷,吴鹏,沈耀良,闾刚,徐乐中,Samwine Thomas(3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径 …… 完颜德卿,黄勇,毕贞,刘忻,姚鹏程,张文静(3406)
不同 TOC/NH_4^+-N对厌氧氨氧化脱氮效能的影响 …… 王凡,刘凯,林兴,周正,李祥,黄勇(3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响 …… 谭潇,黄靓,杨平,涂弈州(3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略 …… 孙延芳,韩晓宇,张树军,李星,曹相生(3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛烷磺酸(PFOS)的影响 …… 刘鑫彤,尹华,彭辉,李浩榕,杨萍萍,曹雅娟(3435)
不同施肥方式下紫色土 N_2O 与 NO_x 的排放特征 …… 胡磊,刘韵,朱波(3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响 …… 张凯莉,郝庆菊,冯迪,石将来,石孝均,江长胜(3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响 …… 张翠景,沈菊培,孙翼飞,王军涛,杨中领,韩红艳,张丽梅,万师强,贺纪正(3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征 …… 徐白璐,钟文辉,黄欠如,秦红益,邓欢,韩成(3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响 …… 郭安宁,段桂兰,赵中秋,唐仲,王杨扬,王伯勋(3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应 …… 魏亮,汤珍珠,祝贞科,蔡观,葛体达,王久荣,吴金水(3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素 …… 张彦军(3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义 …… 王新,夏敦胜,王博,陈红,刘浩(3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物质碳及其吸附 Cd^{2+} 活性 …… 张如玉,刘海波,邹雪华,庆承松,李梦雪,陈冬,陈天虎(3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响 …… 汪婷,丁锐,黄丹妮,祝子逸,章军,叶怀庄,徐迎春,金永堂(3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响 …… 杨萍萍,尹华,彭辉,唐少宇,卢妙,刘皓(3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价 …… 刘巍,田金平,陈吕军(3544)
《环境科学》征稿简则(3280) 《环境科学》征订启事(3301) 信息(3353,3472,3535)

常州市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 污染特征及来源解析

顾爱军[1],刘佳澍[1],罗世鹏[1],毕承路[1],苏亚兰[1],叶招莲[1,2*],盖鑫磊[2*]
(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213001; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室,南京 210044)

摘要: 2016 年 1 ~ 8 月期间,在常州市采集到 55 个大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 样品,采用气相色谱-质谱联用仪测定其中 17 种 PAHs 的含量. 结果表明,冬、春、夏季 PAHs 的季均浓度分别为 140.24、41.42 和 2.96 $ng \cdot m^{-3}$,冬季污染较严重,且以 4 ~ 6 环中高分子量化合物为主. BaP 日均浓度平均值 3.64 $ng \cdot m^{-3}$,超标日占总采样天数的 41%. PAHs 浓度与气温(相关系数 -0.643)和能见度(相关系数 -0.466)显著负相关,与大气压呈显著正相关(相关系数 0.544),而与风速、相对湿度相关性较差. 受昼夜温差、大气层结和污染源变化等因素影响,夜间 PAHs 浓度高于白天. 气团后向轨迹模型分析表明,常州 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 主要受当地排放源和短距离传输的影响,长距离传输影响小(仅占 11%). 特征比值法分析发现,PAHs 主要来源于燃煤、机动车尾气和生物质燃烧. 利用超额终生致癌风险(ILCR)模型评估 PAHs 通过呼吸暴露途径对人体健康的影响,结果表明:成人的 ILCR 值高于儿童,冬季和春季人群的 ILCR 值略高于风险阈值,夏季则不明显.

关键词:常州; $PM_{2.5}$; PAHs; 源解析; 致癌风险
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)08-3110-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201701065

Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou City

GU Ai-jun[1], LIU Jia-shu[1], LUO Shi-peng[1], BI Cheng-lu[1], SU Ya-lan[1], YE Zhao-lian[1,2*], GAI Xin-lei[2*]
(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: A total of 55 ambient fine particle ($PM_{2.5}$) samples were collected in Changzhou City from January to August 2016. The concentrations of 17 $PM_{2.5}$-bound PAHs in the samples were analyzed by GC-MS. Results showed that seasonal average mass concentrations of PAHs in winter, spring, and summer were 140.24, 41.42, and 2.96 $ng \cdot m^{-3}$, respectively, which indicating that the pollution of PAHs in winter appeared more serious than in the other two seasons, and 4-6-ring high molecular weight PAHs were predominant in all three seasons. The average daily level of BaP was 3.64 $ng \cdot m^{-3}$ and the days it exceeded the permitted standard accounted for 41% of total days. PAH concentration had significant negative correlations with temperature (correlation coefficient: -0.643) and visibility (correlation coefficient: -0.466), whereas it had good positive correlations with atmospheric pressure (correlation coefficient: 0.544) and poor correlations with wind speed and relative humidity. PAH concentrations were higher at nighttime than at daytime, because of the influences of temperature difference, atmospheric stratification, as well as pollution sources. The results from the air backward trajectory model indicated that $PM_{2.5}$-bound PAHs in Changzhou were mainly affected by local emission sources and short-distance transportation, whereas the contribution of long-distance transmission was small (only 11%). Based on analysis of characteristic ratios, PAHs were mainly sourced from coal burning, vehicle emissions, and biomass burning. An incremental lifetime cancer risk (ILCR) model was used to evaluate the health impact of PAHs via breathing exposure pathways. Results revealed that the ILCR of adults was higher than that of children. The ILCRs of the group for winter and spring were slightly higher than the risk threshold, but a difference was not obvious for summer.

Key words: Changzhou; $PM_{2.5}$; PAHs; source apportionment; cancer risk

霾(haze)是大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中,使能见度小于 10 km 的空气普遍混浊现象,大气细颗粒物($PM_{2.5}$)是形成霾的直接原因. $PM_{2.5}$ 包括燃烧、汽车排放产生的一次颗粒物,气体分子通过光化学反应或液相反应生成的二次颗粒物,以及这些微粒相互碰撞凝结成的新颗粒[1]. 大气颗粒物的直径越小,越容易通过呼吸进入肺泡、血液和神经系统,对人体的危害越大[2,3]. 近年来,中国平均年霾日数总体呈增加趋势. 2013 年,全国平均霾

收稿日期: 2017-01-09; **修订日期**: 2017-03-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(91544220); 江苏省政策引导类计划项目(产学研前瞻性联合研究)(BY2016030-15); 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室开放基金项目(KHK1409); 江苏省重点研发计划项目(社会发展)(BE2016657); 江苏理工学院自然科学基金项目(KYY13014)
作者简介: 顾爱军(1979 ~),男,硕士,讲师,主要研究方向为环境化学与污染控制,E-mail: guaijun001@163.com
* 通信作者,E-mail: bess_ye@jsut.edu.cn; caxinra@163.com

日数为 30 d，较常年同期偏多 10 d，达到 50 年来的峰值[4].

多环芳烃(PAHs)是由两个以上不包含杂环或取代基的芳香环组成的化合物，是燃料不完全燃烧的产物[5,6]. 当环数增加时，PAHs 分子量上升，蒸气压下降，在空气中较难单独存在，易与其他细粒子碰撞积聚[7]. 目前，对 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的研究主要集中在 PAHs 的浓度水平、时空分布、毒性评估和来源解析. 已发现：PAHs 的浓度与 $PM_{2.5}$ 浓度密切相关，霾日的含量高[8,9]，冬季的浓度高于其他季节[10]，且地域差异显著，北方城市远高于南方城市[11]；苯并[a]芘(BaP)等多种 PAHs 具有致畸、致癌、致突变作用，对人类健康形成极大威胁[8,12]；PAHs 来源复杂，煤炭、石油等化石燃料燃烧，秸秆、木材等生物质燃烧，垃圾焚烧，工业烟尘，石化产品泄漏等人为活动均可能释放出 PAHs[13].

我国霾多发地区主要集中在华北平原、长三角和珠三角等区域. 常州市地处长三角中心地带，工业经济较发达，资源与能源消耗量和机动车保有量逐年快速增长，大气环境质量不容乐观. 然而，常州地区开展大气质量和组分、来源等方面的研究较少. 蒋少杰等[14]对常州秋季大气 $PM_{2.5}$ 中 16 种 PAHs 进行了定量分析，并通过比值法和因子分析法判断其来源. 另外，还有研究者报道了常州市大气 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 质量浓度分布[15]，水溶性离子的时空分布特征[16]和重金属元素及常规污染物的污染特征[17,18]. 本课题组通过采集常州大气中的 $PM_{2.5}$ 样品，分析其负载的 PAHs 的化学组分和浓度，研究 PAHs 的季节和昼夜变化特征，并结合同期气象资料分析其成因，利用后向轨迹模型和特征比值法对 PAHs 的来源进行解析，通过超额终生致癌风险模型评估 PAHs 对人体健康的影响. 本研究对于长三角地区控制大气颗粒物污染、评价大气环境质量和人体健康风险具有重要的参考价值.

1　材料与方法

1.1　样品采集

2016 年 1 ~ 8 月期间，在江苏理工学院 29 号楼楼顶(距地面约 30 m)，采集大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 样品. 采样点位于常州市区西南角，周围主要是居民区及少量未开发土地，附近的交通干道有城市高架、312 国道和京杭大运河，能较好地代表常州市大气平均污染水平. 冬季(1 月)和春季(3、4 月)使用天虹 TH-150D 型采样器，采样流量设为 100 $L\cdot min^{-1}$，每次采集 21 h，冬、春季各收集到 9、13 个有效样品；夏季(7、8 月)使用金仕达 KB-1000 型采样器，采样流量 1.05 $m^3\cdot min^{-1}$，白天和夜间分开采集(各采集 11 h)，共收集到 16 个白天和 17 个夜间 $PM_{2.5}$ 有效样品. 采样滤膜为石英滤膜，采样前放入马弗炉中，450℃下烘烤 5 h，用铝箔封装放在恒温恒湿干燥箱中保存. 采样前后均对所用滤膜称重，计算质量浓度，采集完样品的滤膜置于冰柜内 −20℃下保存待测. 经多次对比平行实验，两个采样器对 $PM_{2.5}$ 的平行采样误差范围为 5% ~10%. 采样期间，同步记录气温、风速、相对湿度、能见度和大气压等气象参数. 采样期内的气态污染物 (SO_2、NO_2、CO、O_3) 浓度数据来自采样点附近国家空气质量监测站点的在线监测数据.

1.2　PAHs 测定

样品预处理参照国家环境保护部标准 HJ 646-2013 方法进行. 具体为：将滤膜放入索氏提取器中，加入 250 mL 的乙醚/正己烷(1∶5，体积比)混合提取 18 h，提取液 45℃ 下旋转蒸发浓缩至约 2 mL，然后转移到预处理好的硅胶层析柱(3 cm Al_2O_3 + 10 g 硅胶 + 2 cm 失活的 Na_2SO_4)内进行净化，用 25 mL 正己烷洗脱并弃去，再用 30 mL 二氯甲烷/正己烷(1∶1，体积比)混合液进一步洗脱得到 PAHs，洗脱液旋转蒸发至约 2 mL 后，氮吹仪吹至 1mL 以内，用正己烷准确定容至 1 mL，在 Agilent 公司的 7890A/7000B 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)上分析测定. 测试参数为：色谱柱为 Agilent DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；升温程序：起始柱温 40℃ 保持 2 min，以 10 $℃\cdot min^{-1}$ 升到 100℃，保持 1 min，再以 20 $℃\cdot min^{-1}$ 的速度升温到 250℃，保持 3 min；质谱条件：MRM 模式，电子能量 70 eV，离子源温度 230℃，四级杆温度 150℃.

17 种检出的 PAHs 包括：萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、苯并[e]芘(BeP)、茚并(1,2,3-cd)芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]苝(BghiP).

1.3　质量保证与质量控制

本实验中所用的乙醚、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为色谱纯(HPLC 级，Fisher 公司，美国). 用标准物质混合样(单体 PAHs 的浓度均为 1 000 $mg\cdot L^{-1}$，o2si 公司，美国)对 PAHs 进行定性，外标法

进行定量. 样品在索氏提取前加入萘-d_8(代表 2 ~ 3 环 PAHs)和苝-d_{12}(代表 4 环以上 PAHs)作为回收率指标物,测试结果表明,萘-d_8 回收率 41% ~ 54%,苝-d_{12}回收率 83% ~ 102%. 配置浓度范围为 1 ~ 100 $ng \cdot mL^{-1}$的 PAHs 标准溶液用来确定标准曲线,每种 PAHs 标准曲线线性良好,相关系数 R^2 均在 0.99 以上. 空白膜用相同的方式处理,且所有样品的浓度用空白和回收率进行矫正,方法检测限为 2 ~ 5 $ng \cdot mL^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 大气 $PM_{2.5}$和 PAHs 的浓度水平

从图 1 可知,冬季 $PM_{2.5}$日均浓度范围 83.81 ~ 183.20 $\mu g \cdot m^{-3}$,平均值 143.46 $\mu g \cdot m^{-3}$; 春季 $PM_{2.5}$日均浓度范围 61.24 ~ 133.97 $\mu g \cdot m^{-3}$,平均值 104.80 $\mu g \cdot m^{-3}$; 夏季 $PM_{2.5}$日均浓度范围 37.64 ~ 101.58 $\mu g \cdot m^{-3}$,平均值 69.75 $\mu g \cdot m^{-3}$. 冬季 $PM_{2.5}$的季均值分别比春季和夏季高出 36.9% 和 105.7%. 冬、春和夏季 $PM_{2.5}$日均值超过国家二级标准(75 $\mu g \cdot m^{-3}$)[19]的天数分别占 100%、84.6% 和 42.8%,可见冬季和春季 $PM_{2.5}$污染较严重. 夏季太阳辐射强,O_3 浓度高(见 2.3 节),光化学反应强,风速大,大气上下对流强,降雨多,有利于大气颗粒物扩散和沉降; 冬季地面接收到的太阳辐射弱,大气趋于稳定,上下对流弱,空气阴冷干燥,各种供暖燃烧源产生的颗粒物不易从大气中除去,造成冬季 $PM_{2.5}$污染严重.

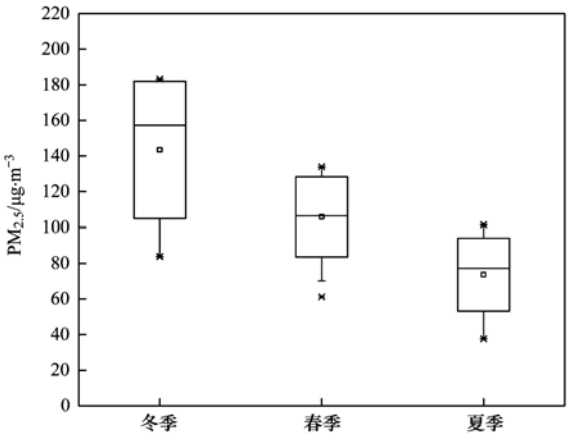

图 1 采样期间 $PM_{2.5}$日均浓度箱图

Fig. 1 Box chart for 24-h average concentration of $PM_{2.5}$ during the sampling period

3 个季节大气 $PM_{2.5}$负载的 17 种 PAHs 的测定结果见表 1. 冬季和春季所有 $PM_{2.5}$样品中,17 种 PAHs 都能检出,Acy、Ace 和 Ant 相对于其他 PAHs 单体的浓度低很多. 冬季 17 种 PAHs 日均总质量浓度($\sum$PAHs)范围 13.98 ~ 365.64 $ng \cdot m^{-3}$,平均值 140.24 $ng \cdot m^{-3}$; 春季 $\sum$PAHs 范围 8.86 ~ 91.30 $ng \cdot m^{-3}$,平均值 41.42 $ng \cdot m^{-3}$; 夏季 Acy 未被检出, Ace、Fl、Ant 和 DahA 的浓度较低, $\sum$PAHs 范围 1.47 ~ 7.76 $ng \cdot m^{-3}$,平均值 2.96 $ng \cdot m^{-3}$. 可以看出冬季 $\sum$PAHs 浓度远远高于春季和夏季,分别是春季和夏季的 3.4 倍和 47.4 倍,季节变化特征和 $PM_{2.5}$浓度的变化相似. 这与冬季近地层大气层结稳定,污染物不易扩散有关. 图 2 为采样期内 $\sum$PAHs 与 $PM_{2.5}$浓度的变化关系. 从中可知, $\sum$PAHs 浓度随 $PM_{2.5}$浓度的上升而上升,相关系数为 0.708,说明 $\sum$PAHs 与 $PM_{2.5}$浓度之间有一定的正相关性,但相关性不显著. 冬季 $PM_{2.5}$污染严重时,其上负载的 PAHs 相应增加,PAHs 浓度也相应比春夏季高. 相关性不显著的原因可能是 PAHs 与 $PM_{2.5}$来源不完全一致,并且 PAHs 是半挥发性物质,对环境温度敏感,大气温度变化时,其含量也会随之改变.

与国内其他城市相比,常州 $PM_{2.5}$中 PAHs 冬季平均值高于同季节南京(50.57 $ng \cdot m^{-3}$)[20]、深圳(45.3 $ng \cdot m^{-3}$)[21]等南方城市,低于京津冀地区(216.0 $ng \cdot m^{-3}$)[22]、太原(143.61 $ng \cdot m^{-3}$)[23]等北方城市,处于中等污染水平.

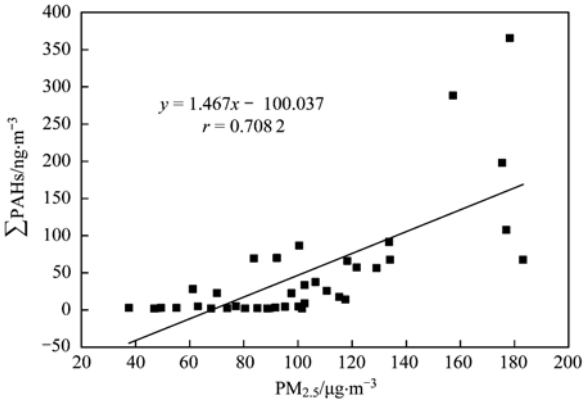

图 2 $\sum$PAHs 与 $PM_{2.5}$浓度相关关系

Fig. 2 Correlation between total concentration of $\sum$PAHs and $PM_{2.5}$

2.2 PAHs 的组分构成

从表 1 可知,采样期间 17 种 PAHs 单体的季平均浓度范围从 0.08 $ng \cdot m^{-3}$(Acy)到 20.74 $ng \cdot m^{-3}$(InP),各单体之间浓度相差很大. 冬季和春季, Chr、InP、BghiP 等单体相对含量较高; 夏季 Nap、

表 1　常州大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的平均质量浓度[1)]

Table 1　Average mass concentration of PAHs in atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou/ng·m^{-3}

PAHs	环数	冬季/ng·m^{-3}	占比/%	春季/ng·m^{-3}	占比/%	夏季/ng·m^{-3}	占比/%
Nap	2	10.12 ±9.45	7.22	2.60 ±4.37	6.28	0.32 ±0.08	10.81
Acy	3	0.16 ±0.07	0.11	0.08 ±0.08	0.19	n. d.	n. d.
Ace	3	0.15 ±0.13	0.11	0.34 ±0.58	0.82	0.01 ±0.01	0.34
Fl	3	1.19 ±0.99	0.85	1.70 ±2.75	4.11	0.04 ±0.01	1.35
Phe	3	3.54 ±1.42	2.52	3.24 ±4.72	7.82	0.32 ±0.11	10.81
Ant	3	0.46 ±0.19	0.33	0.54 ±1.17	1.30	0.03 ±0.01	1.01
Flu	4	8.05 ±5.07	5.74	2.57 ±1.74	6.21	0.20 ±0.06	6.76
Pyr	4	8.93 ±5.98	6.37	2.43 ±1.47	5.87	0.18 ±0.06	6.08
BaA	4	11.60 ±11.98	8.27	1.88 ±1.08	4.54	0.10 ±0.05	3.38
Chr	4	15.41 ±13.75	10.99	4.32 ±2.30	10.43	0.23 ±0.10	7.77
BbF	5	12.19 ±11.07	8.69	3.89 ±2.22	9.39	0.26 ±0.18	8.78
BkF	5	5.58 ±5.18	3.98	1.87 ±1.10	4.51	0.14 ±0.10	4.73
BaP	5	10.33 ±9.75	7.37	3.43 ±1.93	8.28	0.26 ±0.19	8.78
BeP	5	12.08 ±12.71	8.61	2.42 ±1.59	5.84	0.21 ±0.16	7.10
DahA	5	2.53 ±2.50	1.80	0.42 ±0.35	1.01	0.05 ±0.06	1.69
InP	6	20.74 ±21.32	14.79	5.23 ±3.66	12.63	0.28 ±0.24	9.46
BghiP	6	17.18 ±17.21	12.25	4.46 ±2.75	10.77	0.33 ±0.34	11.15
$\sum$PAHs		140.24 ±111.44	100.00	41.42 ±23.68	100.00	2.96 ±1.49	100.00
$PM_{2.5}$/μg·m^{-3}		143.46 ±36.28		104.80 ±21.49		69.75 ±19.81	

1)浓度值为平均值 ± 标准偏差；n. d. 表示未检出

Phe、BghiP 等单体占有主导地位. 图 3 显示了 PAHs 的环数分布特征，各环 PAHs 占 $\sum$PAHs 的比例分别为：2 ~ 3 环 11% ~ 24%，4 环 24% ~ 31%，5 环 29% ~ 31%，6 环 21% ~ 27%. 2 ~ 3 环 PAHs 在夏季占比最高，其原因可能是夏季高环的 PAHs 容易从粒相分配到气相，导致高环 PAHs 在粒相中浓度降低较多，低环占比相应增大；同时，夏季太阳辐射强，羟基等自由基浓度高，光化学反应强，高环 PAHs 易被光解为低环 PAHs 或硝基芳香烃化合物；另外，4 环以上 PAHs 主要来源于化石燃料的燃烧，冬季由于煤炭燃烧源贡献增加，造成冬季高环 PAHs 占比上升，低环 PAHs 相应下降. 4 环和 6 环 PAHs 所占比例均为：冬季 > 春季 > 夏季，但差距不显著，5 环 PAHs 占比都在 30% 左右. 4 环 PAHs 与燃煤排放密切相关[24]，而 5 ~ 6 环 PAHs 更多地来自汽油和柴油燃烧，以机动车尾气排放为主[25~27]. 冬季煤炭消耗量增加，汽车发动机温度低，升温时间长，在低温状态下燃料难以充分燃烧，这些因素造成 4 环以上 PAHs 的排放量上升，引起 $PM_{2.5}$ 中 4 ~ 6 环 PAHs 比例的提高. 常州冬季没有集中供暖，居民自采暖以电、天然气为主，煤炭消耗量的季节变化没有北方城市明显，所以，4 环以上 PAHs 占比没有显著的季节变化特征.

在所有 PAHs 单体中，BaP 是公认的最强致癌性物质，在人体健康风险评估中具有指示意义. 环境空气质量标准规定 BaP 日均浓度限值 2.5 ng·m^{-3}. 冬季、春季和夏季 $PM_{2.5}$ 中 BaP 日均浓度范围分别为 1.11 ~ 31.93、0.84 ~ 8.38 和 0.12 ~ 0.51 ng·m^{-3}，所有采样日平均值 3.64 ng·m^{-3}，超标日占总采样天数 41%. 7 种有明确致癌性的 PAHs (BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DahA)[28] 合计占 $\sum$PAHs 高达 50.4%，说明常州大气中致癌性 PAHs 浓度较高，毒性大，对人体健康危害较严重.

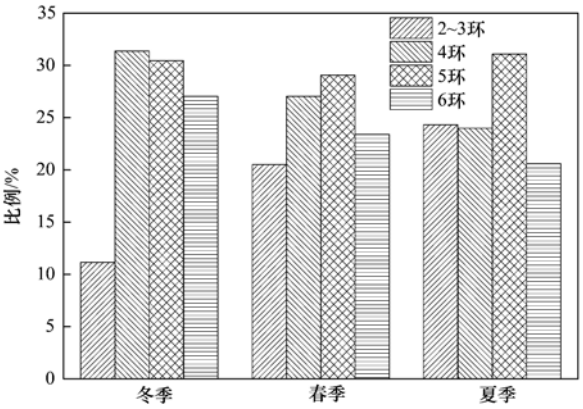

图 3　各季节 PAHs 环数分布比例

Fig. 3　Distribution of different ring numbers of PAHs in three seasons

2.3　PAHs 浓度与气象参数、大气污染物的关系

气象条件是影响半挥发性有机化合物如

PAHs 存在形态的重要因素. 高温和强辐射有利于 PAHs 从颗粒物中挥发到气相,雨水冲刷可将大气颗粒物沉降到地面,有效降低大气中颗粒物上 PAHs 的浓度,大气稳定度、气流和气团则会影响污染物的空间分布. PAHs 浓度与气象参数和大气污染物关系的相关性分析见表 2 和图 4. 由表 2 可知,常州 PAHs 浓度与气温显著负相关(99% 置信水平),相关系数 -0.643. 气温高时,PAHs 易从颗粒物中挥发到大气中,颗粒物中 PAHs 浓度降低. PAHs 浓度与大气压呈显著正相关(99% 置信水平),相关系数 0.544,这是因为地面气压低时,水平面上高压气团流向中心,促使中心气流上升,有利于气态污染物扩散稀释,PAHs 浓度下降; 地面气压高时,气团流向四周,中心气流下沉,污染物无法得到扩散稀释,PAHs 浓度上升[29]. PAHs 浓度与大气能见度呈显著负相关(99% 置信水平),相关系数 -0.466,这与大气能见度与颗粒物浓度相关性强有关. 能见度低时,颗粒物浓度高,PAHs 浓度随之增加; 能见度高时,颗粒物浓度低,PAHs 浓度随之降低. 风速、相对湿度与 PAHs 浓度的相关性较弱,说明它们对大气中 PAHs 浓度影响较小.

由图 4 可知,夏季 O_3 浓度高,光化学反应强,导致 SO_2、NO_2 发生光化学反应生成 SO_4^{2-} 和 NO_3^-,与 NH_4^+ 结合成硫酸铵和硝酸铵,通过气/粒分配转移到粒相,导致夏季气相中 SO_2 和 NO_2 的浓度(平均浓度 15.8 μg·m^{-3}和 32.2 μg·m^{-3})低于冬季(43.9 μg·m^{-3}和 58.1 μg·m^{-3})和春季(25.8 μg·m^{-3}和 58.5 μg·m^{-3}). 同时,夏季温度高,风速大,汽车等排放的 CO 易扩散而浓度明显低于冬季.

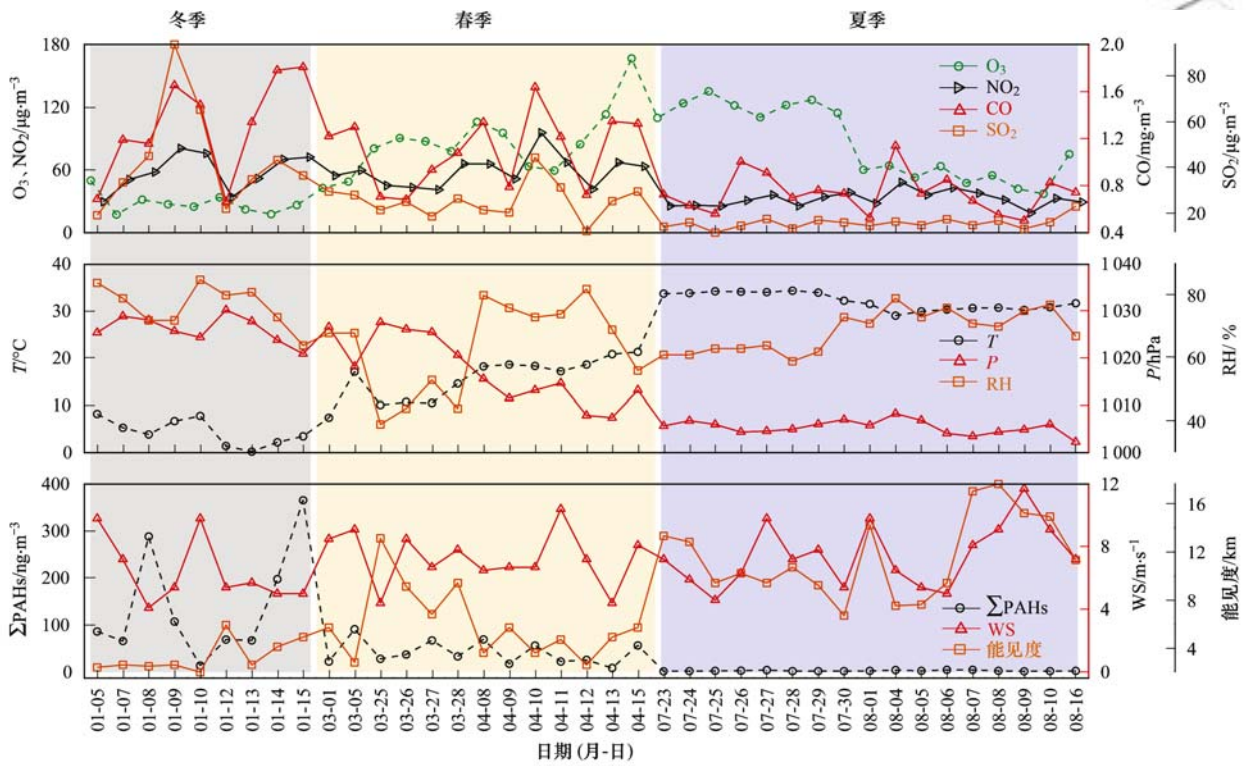

图 4 日均总 PAHs 浓度与气象参数随时间序列的变化

Fig. 4 Variation of daily average total PAHs and meteorological parameters with time

表 2 气象参数与 PAHs 相关系数[1)]

Table 2 Correlations between meteorological parameters and PAHs

	气温	风速	相对湿度	能见度	大气压	∑PAHs
气温	1.000					
风速	0.163	1.000				
相对湿度	-0.115	0.128	1.000			
能见度	0.672 **	0.292	-0.345 *	1.000		
大气压	-0.949 **	-0.143	-0.034	-0.588 **	1.000	
∑PAHs	-0.643 **	-0.316	0.043	-0.466 **	0.544 **	1.000

1) * * 表示在置信度为 0.01 时,相关性是显著的; * 表示在置信度为 0.05 时,相关性是显著的

夏季白天和夜间 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度对比如图 5 所示. 显然,90% 以上采样日的白天 PAHs 浓度都低于夜间,这与南京[30]、太原[23]等地区观测到的变化规律一致. 可能的原因:① PAHs 是半挥发性有机化合物,其在气/固相中的分配受饱和蒸气压的影响. 白天温度高,PAHs 饱和蒸气压高,有利于 PAHs 从颗粒物相挥发到气相; 夜间温度低,PAHs 则会凝结在颗粒物上,导致 PAHs 粒相夜间浓度高于白天浓度; ② 受大气稳定度和边界层高度的影响. 夜间大气边界层高度下降,污染物稀释扩散能力弱,导致夜间 PAHs 更易聚集在近地层而使浓度升高[31]; ③ 白天和夜间污染物来源也不完全一致,由于采样点紧邻交通干道中吴大道和 312 国道,白天机动车以汽油车为主,夜间柴油车增多; ④ 白天和夜间光化学反应强弱不一样. 白天 O_3 平均浓度为 117.4 $\mu g \cdot m^{-3}$,夜间为 51.5 $\mu g \cdot m^{-3}$,白天强光照射下颗粒物中一些 PAHs 分子容易发生光化学反应降解,导致粒相 PAHs 浓度降低[32].

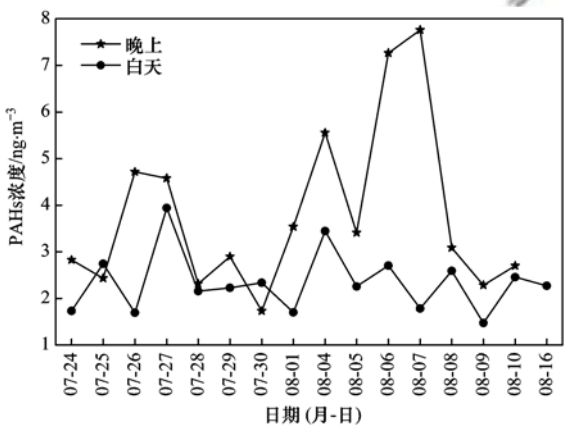

图 5　夏季昼夜 PAHs 浓度对比

Fig. 5　Comparison of PAHs between daytime and nighttime in summer

2.4　后向轨迹分析

结合美国国家海洋和大气管理局发布的全球数据管理系统(Global Data Assimilation System, GDAS)数据,采用混合单粒子拉格朗日综合轨迹软件(HYSPLIT4.9),对常州采样期间的气团进行后向轨迹模拟,推测 $PM_{2.5}$ 负载的 PAHs 可能的传输路径和来源. 图 6 为采样期间 100 m 处 72 h 气团后向轨迹图(冬季和春季采用当地时间中午 12:00 的数据,夏季白天采用中午 12:00 的数据,夏季晚上采用凌晨 00:00 的数据). 总共分为 4 个聚类(代表 4 个气团方向). 聚类 1(占 11%)来自北偏西方向,起源于内蒙古,途径北京、天津,最后经过山东省到达常州,经过的距离比较长,代表长距离输送; 聚类 2(占 34%)来自西北方向,从河南郑州出发,穿过南京到达常州,经过的距离比较短,代表短距离输送; 聚类 3(占 31%)也属于短距离传输,从正南方向过来,经过福建和浙江省后到达采样点; 聚类 4(占 24%)代表海洋来源,起源于东海,经过上海到达常州. 聚类 1 中 67% 来自 1 月冬季气团,34% 来自春季 3 月气团,导致聚类 1 的总 PAHs 浓度偏高; 聚类 2 中 26% 来自冬季,48% 来自春季气团,26% 来自夏季气团,尽管受夏季的影响,但总 PAHs 最高(72.24 $ng \cdot m^{-3}$),可能是因为聚类 2 受当地排放源影响,而聚类 1 来自远距离传输; 聚类 3 和聚类 4 全部来自夏天的气团,其 $\sum$PAHs 浓度分别为 7.89 $ng \cdot m^{-3}$ 和 4.93 $ng \cdot m^{-3}$,远低于聚类 1 和聚类 2; 聚类 4 代表海洋气团,其 PAHs 平均浓度低于陆地短距离传输的聚类 3. 同时,从 PAHs 单体的质量分布来看,聚类 3 和聚类 4 中 5 ~ 6 环(高分子量)PAHs 占比(分别为 55.7% 和 64.3%)明显高于聚类 1(46.3%),可能的原因是夏季受汽车排放影响大,冬季受取暖带来的煤燃烧影响大. 对比还发现,聚类 2 ~ 4 中 BaP 和 BeP 占比高于聚类 1,说明受当地烹饪排放的影响. 总之,后向轨迹分析表明,采样点 PAHs 主要受当地排放源和短距离传输的影响,来自北偏西方向的长距离传输贡献较小(占 11%).

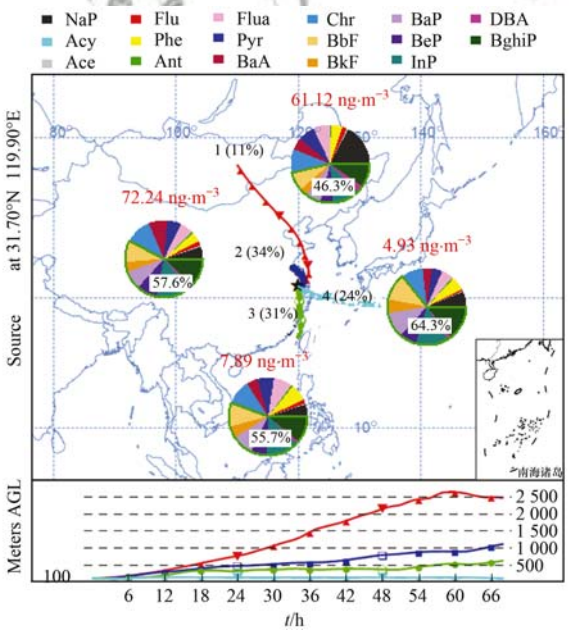

图 6　72 h 后向轨迹图及相应的 PAHs 浓度及单体质量百分比分布

Fig. 6　The 72-h backward trajectories of an air mass arriving in Changzhou and the mass concentration and percentage of PAHs associated with four air mass trajectory clusters

2.5 比值特征法解析 PAHs 的来源

由于 PAHs 主要是含碳物质不完全燃烧的产物,且每种燃烧源排放出的 PAHs 之间的比例相对固定,所以研究者们通常利用比值特征法来追溯大气中 PAHs 的来源. 本研究选定 4 种特征比值 BaA/(BaA + Chr)、Flu/(Flu + Pyr)、InP/(InP + BghiP)、BaP/BghiP 对 PAHs 的来源进行解析.

表 3 列出了 3 个季节 PAHs 的特征比值和文献中报道的可能污染源,图 7 表示的是各季 PAHs 特征比值分布. 从中可知,BaA/(BaA + Chr)在 0.2 ~ 0.5 之间,冬季均值 0.43,与秸秆、木材等生物质燃烧源的特征比值一致,也符合李英红等[33]对传统参考比值的统计分析结果; 春季和夏季的比值在 0.25 ~0.35 之间,意味着汽油燃烧来源,即汽油车尾气排放在春夏季占据优势. Flu/(Flu + Pyr)在 0.4 ~ 0.6 之间,冬季均值 0.47,具备机动车尾气污染的特点; 春季比值范围 0.43 ~0.57,分布均匀,表现出燃煤、燃油、木材等混合污染的特征; 夏季比值都大于 0.5,说明燃煤和生物质燃烧均有贡献. InP/(InP + BghiP)在 0.4 ~ 0.6 之间,冬季和春季比值都在 0.5 ~0.6 之间,接近燃煤的特征比(0.56),说明燃煤对冬季和春季的 PAHs 有稳定的贡献,夏季比值大部分处于 0.4 ~0.5,反映了周围柴油燃烧源的影响. BaP/BghiP 在 0.5 ~ 1.5 之间,大部分比值小于 0.9,说明柴油车尾气和燃煤对 PAHs 均有贡献,尤其是冬季比值基本在 0.5 ~0.9 之间,更显示出柴油车排放污染的特征. 监测点南侧紧临京杭大运河主航道和 312 国道,西边 2 km 有高架道路和若干大型物流中心,柴油燃烧产物对本地区大气 PAHs 贡献较大.

总之,通过特征比值法分析发现,采样点大气中的 PAHs 来源以燃煤为主,其次为机动车尾气和生物质燃烧源. 冬季燃煤、秸秆木材等生物质燃烧源的贡献比夏季高,夏季机动车尾气的贡献高于冬季. 移动源贡献表现为:冬季柴油车贡献较大,而夏季汽油车贡献较大.

表 3 各季 PAHs 的特征比值

Table 3 Diagnostic ratios of PAHs in winter, spring, and summer

污染源		BaA/(BaA + Chr)	Flu/(Flu + Pyr)	InP/(InP + BghiP)	BaP/BghiP
石油泄漏		<0.2[34]	<0.4[35]	<0.2[35]	
燃煤		0.5 ~0.55[36]	>0.5[35]	0.56[13]	0.9 ~6.6[24]
汽油燃烧		0.22 ~0.55[36]	0.4 ~0.5[35, 37]	0.18[38]	0.5 ~0.6[24]
柴油燃烧		0.38 ~0.64[36]	0.4 ~0.5[35, 37]	0.35 ~0.7[13, 38]	0.3 ~0.4[24]
生物质燃烧		0.43[36]	>0.5[35]	0.62[13]	
本研究(平均值)	冬	0.43	0.47	0.55	0.61
	春	0.30	0.51	0.54	0.76
	夏	0.30	0.53	0.46	0.79

2.6 健康风险评估

目前,一般采用毒性当量因子(toxic equivalent factors, TEF)来评估 PAHs 对人类健康的影响. 以 BaP 为基准毒性物质(BaP 的 TEF 值设为 1),计算每个 PAHs 单体的毒性当量浓度(BEQ_i)和总的毒性当量浓度(TEQ),计算公式如式(1):

$$TEQ = \sum BEQ_i = \sum (c_i \times TEF_i) \quad (1)$$

式中,c_i 为各 PAHs 单体的浓度($ng \cdot m^{-3}$), TEF_i 为 PAHs 单体相对于 BaP 毒性当量因子的比值. 参考 Nisbet 的研究成果[39],将各 PAHs 单体的 TEF 值设置如下:Nap、Acy、Ace、Fl、Phe、Flu 和 Pyr 均为 0.001,Ant、Chr 和 BghiP 均为 0.01,BaA、BbF、BkF 和 InP 均为 0.1,BaP 和 DahA 均为 1.

$PM_{2.5}$ 中的 PAHs 可通过呼吸和皮肤接触等暴露途径进入人体体内,人体可能会因此而致癌. 这种健康风险可以利用超额终生致癌风险(incremental lifetime cancer risk, ILCR)模型进行估算. 通过呼吸暴露途径导致的 ILCR(无量纲)计算公式为:

$$ILCR = C \times IR \times EF \times ED \times CSF/(BW \times AT) \quad (2)$$

式中,C 为有毒污染物的质量浓度($mg \cdot m^{-3}$,这里用 TEQ 代替),IR 为呼吸速率($m^3 \cdot d^{-1}$),EF 为暴露频率($d \cdot a^{-1}$),ED 为暴露时长(a),CSF 为吸入 BaP 的致癌强度系数(3.14 $kg \cdot d \cdot mg^{-1}$),BW 为体重(kg),AT 为平均寿命(d). 儿童和成人呼吸暴露参数的取值如表 4 所示,各季节 TEQ 和 ILCR 估算结果如表 5 所示. 从中可知,冬、春、夏季大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的 TEQ 分别约为 18.23、5.24、0.39 $ng \cdot m^{-3}$; 通过呼吸暴露途径对儿童和成人造成的超额终生致癌风险,冬季分别为 3.63×10^{-6} 和 7.51×10^{-6},春季分别为 1.04×10^{-6} 和 2.16×10^{-6},夏季分别为 7.75 ×

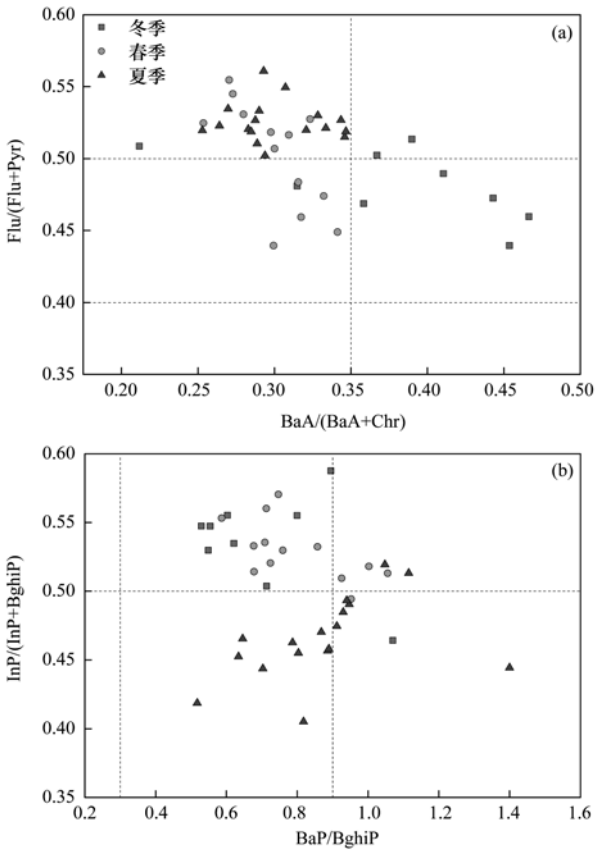

图 7　PAHs 特征比值分布

Fig. 7　Graphic illustration of diagnostic ratios of PAHs

表 4　人体呼吸暴露参数

Table 4　Human respiratory exposure parameters

人群	$IR/m^3 \cdot d^{-1}$	$EF/d \cdot a^{-1}$	ED/a	BW/kg	AT/d
儿童	7.6	365	10	16	75×365
成人	20	365	30	61	75×365

表 5　通过呼吸暴露途径估算的 ILCR 值

Table 5　ILCR calculated via respiratory exposure

项目	冬季	春季	夏季
$TEQ/ng \cdot m^{-3}$	18.23	5.24	0.39
$ILCR_{儿童}$	3.63×10^{-6}	1.04×10^{-6}	7.75×10^{-8}
$ILCR_{成人}$	7.51×10^{-6}	2.16×10^{-6}	1.61×10^{-7}

10^{-8} 和 1.61×10^{-7}. 成人面临的超额终生致癌风险比儿童高 1 倍左右,主要是因为成人的暴露时间较长. 由于冬季 PAHs 的总毒性当量浓度 TEQ 比夏季高得多,所以冬季人群潜在的致癌风险也远远高于夏季. 美国环境保护署规定:$ILCR < 10^{-6}$ 时,说明风险不明显; $10^{-6} < ILCR < 10^{-4}$ 时,表示具有潜在致癌风险; $ILCR > 10^{-4}$ 时,表明风险很高. 评估结果表明,常州冬季和春季,儿童和成年人的 ILCR 略高于风险阈值(10^{-6}),存在一定的致癌风险,居民应注意减少与污染物的接触,政府应采取有力措施,控制大气中 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 浓度,降低人群的致癌风险; 夏季人群的 ILCR 均小于 10^{-6},致癌风险不大.

3　结论

(1)常州冬季、春季和夏季 $PM_{2.5}$ 季均浓度分别为 143.46、104.80 和 69.75 $\mu g \cdot m^{-3}$,对应负载的季均 $\sum$PAHs 为 140.24、41.42 和 2.96 $ng \cdot m^{-3}$,季节变化显著.

(2)各环 PAHs 占 $\sum$PAHs 的比例分别为:2 ~ 3 环 11% ~ 24%,4 环 24% ~ 31%,5 环 29% ~ 31%,6 环 21% ~ 27%. 冬季 4 ~ 6 环 PAHs 占据优势,而夏季 2 ~ 3 环 PAHs 的比例上升明显. BaP 平均日均浓度 3.64 $ng \cdot m^{-3}$,超标日占总采样天数的 41%.

(3)PAHs 浓度与气温和大气能见度显著负相关,与大气压呈显著正相关,与风速、相对湿度相关性较弱. 受昼夜温差、大气层结和污染源变化等因素影响,夜间 PAHs 浓度高于白天.

(4)气团后向轨迹模型分析表明,常州 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 主要受当地排放源和短距离传输的影响,长距离传输影响小(仅占 11%). 通过特征比值法分析发现,常州大气中 PAHs 主要来源于燃煤、机动车尾气和生物质燃烧; 冬季燃煤、秸秆木材等生物质燃烧源的贡献比夏季高,夏季机动车尾气的贡献高于冬季.

(5)超额终生致癌风险模型评估结果表明:成人的 ILCR 值高于儿童,冬季和春季人群的 ILCR 值略高于风险阈值,夏季则不明显.

参考文献:

[1] Whitby K T. The physical characteristics of sulfur aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1978, **12**(1-3): 135-159.

[2] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1619-1628.
Wang X, Nie Y, Chen H, *et al*. Pollution characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Lanzhou City [J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1619-1628.

[3] Anderson J O, Thundiyil J G, Stolbach A. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health[J]. Journal of Medical Toxicology, 2012, **8**(2): 166-175.

[4] 王伟光, 郑国光. 气候变化绿皮书: 应对气候变化报告(2013): 聚焦低碳城镇化[M]. 北京: 社会科学文献出版社, 2013.

[5] Chang K F, Fang G C, Chen J C, *et al*. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: a review from 1999 to 2004[J]. Environmental Pollution, 2006, **142**(3): 388-396.

[6] 王丽, 王利军, 史兴民, 等. 西安市地表灰尘中多环芳烃分

布特征与来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1279-1286.
Wang L, Wang L J, Shi X M, *et al*. Distribution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface dust of Xi'an City, China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1279-1286.

[7] Bidleman T F, Billings W N, Foreman W T. Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections[J]. Environmental Science & Technology, 1986, **20**(10): 1038-1043.

[8] Omar N Y M J, Mon T C, Rahman N A, *et al*. Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia[J]. Science of The Total Environment, 2006, **369**(1-3): 76-81.

[9] Tan J H, Guo S J, Ma Y L, *et al*. Characteristics of particulate PAHs during a typical haze episode in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Research, 2011, **102**(1-2): 91-98.

[10] Lai I C, Chang Y C, Lee C L, *et al*. Source identification and characterization of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons along the southwestern coastal area of Taiwan—with a GMDH approach[J]. Journal of Environmental Management, 2013, **115**: 60-68.

[11] 王蕊, 苏玉红, 卓少杰, 等. 我国10城市冬季大气颗粒物中多环芳烃污染及呼吸暴露风险评价[J]. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 96-104.
Wang R, Su Y H, Zhuo S J, *et al*. Pollution and inhalation exposure risk of PM_{10}-Bound polycyclic aromatic hydrocarbons during the winter time in ten cities, China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, **10**(4): 96-104.

[12] 张健, 樊曙先, 孙玉, 等. 厦门春季 PM_{10} 中 PAHs 成分谱特征及其与气象要素相关性分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1173-1181.
Zhang J, Fan S X, Sun Y, *et al*. Analysis of component spectral characteristics of PM_{10}-bound PAHs and the influence of weather conditions during spring in Xiamen[J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1173-1181.

[13] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(13): 2895-2921.

[14] 蒋少杰, 薛银刚, 滕加泉, 等. 常州市秋季大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染水平及来源[J]. 中国环境监测, 2015, **31**(5): 40-44.
Jiang S J, Xue Y G, Teng J Q, *et al*. Study on the pollution characteristics and source identification of PAHs on ambient $PM_{2.5}$ in fall of Changzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, **31**(5): 40-44.

[15] 李东升, 肖凯成, 纪振. 常州市典型区域大气 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 质量浓度分布[J]. 南昌大学学报(理科版), 2015, **39**(2): 196-198, 204.
Li D S, Xiao K C, Ji Z. The mass concentration distribution of atmospheric PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Changzhou typical districts[J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2015, **39**(2): 196-198, 204.

[16] 汤莉莉, 汤蕾, 花艳, 等. 苏南三市秋冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子和元素特征及源解析[J]. 大气科学学报, 2015, **38**(5): 686-693.
Tang L L, Tang L, Hua Y, *et al*. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in $PM_{2.5}$ in three cities of South Jiangsu in autumn and winter[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2015, **38**(5): 686-693.

[17] 王强, 戴玄吏, 巢文军, 等. 常州市春季大气 $PM_{2.5}$ 中金属元素的分析及污染特征[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 323-330.
Wang Q, Dai X L, Chao W J, *et al*. Analysis and pollution characteristics of metal elements in $PM_{2.5}$ in Changzhou during spring[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(1): 323-330.

[18] 王振, 余益军, 徐圃青, 等. 基于快速聚类方法分析常州市区 $PM_{2.5}$ 的统计特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3723-3729.
Wang Z, Yu Y J, Xu P Q, *et al*. Statistical characteristics of urban Changzhou $PM_{2.5}$ based on k-means analysis[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3723-3729.

[19] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
GB 3095-2012, Ambient air quality standard[S].

[20] Kong S F, Li X X, Li L, *et al*. Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at Nanjing: insights of source changes, air mass direction and firework particle injection[J]. Science of the Total Environment, 2015, **520**: 59-72.

[21] 李志刚, 周志华, 李少艾, 等. 深圳市大气中多环芳烃的污染特征与来源识别[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(9): 1409-1415.
Li Z G, Zhou Z H, Li S A, *et al*. Pollutant characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shenzhen atmosphere[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(9): 1409-1415.

[22] 王超, 张霖琳, 刀谓, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(1): 1-6.
Wang C, Zhang L L, Dao X, *et al*. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(1): 1-6.

[23] 张洪, 何建昇, 赵小珍, 等. 太原市城中村采暖期大气中 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 602-604.

[24] Kong S F, Ding X, Bai Z P, *et al*. A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5\text{-}10}$ in five typical cities of Liaoning Province, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **183**(1-3): 70-80.

[25] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(4): 533-542.

[26] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in birmingham, U. K[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(3): 825-832.

[27] Miguel A H, Pereira P A P. Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling[J]. Aerosol Science and Technology, 1989, **10**(2): 292-295.

[28] Dubey J, Kumari K M, Lakhani A. Chemical characteristics and mutagenic activity of $PM_{2.5}$ at a site in the Indo-Gangetic plain, India[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, **114**: 75-83.

[29] 毕丽玫, 郝吉明, 宁平, 等. 昆明城区大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(3): 659-667.
Bi L M, Hao J M, Ning P, *et al*. Characteristics and sources apportionment of $PM_{2.5}$-bound PAHs in Kunming[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(3): 659-667.

[30] 孟庆紫, 樊曙先, 何佳宝, 等. 南京北郊冬季大气粗细颗粒物中 PAHs 来源解析[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 417-424.
Meng Q Z, Fan S X, He J B, *et al*. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse particulate matter during winter in northern suburbs of Nanjing[J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(3): 417-424.

[31] Wu S P, Yang B Y, Wang X H, *et al*. Diurnal variation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} at a roadside site in Xiamen, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(10): 1767-1776.

[32] 丁潇, 白志鹏, 韩斌, 等. 鞍山市大气 PM_{10} 中多环芳烃(PAHs)的污染特征及其来源[J]. 环境科学研究, 2011, **24**(2): 162-171.
Ding X, Bai Z P, Han B, *et al*. Pollution characteristics and source analysis of PAHs in PM_{10} in Anshan City[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, **24**(2): 162-171.

[33] 李英红, 谭吉华, 段菁春, 等. 中国主要排放源颗粒相多环芳烃的成分谱特征[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(6): 58-69.
Li Y H, Tan J H, Duan J C, *et al*. Characteristic of particle-PAHs source profile in China[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(6): 58-69.

[34] Soclo H H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, **40**(5): 387-396.

[35] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al*. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, **33**(4): 489-515.

[36] Li X X, Kong S F, Yin Y, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric $PM_{2.5}$ around 2013 Asian Youth Games period in Nanjing[J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 85-96.

[37] Szabó J, Nagy A S, Erdös J. Ambient concentrations of PM_{10}, PM_{10}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in an urban site of Györ, Hungary[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2015, **8**(2): 229-241.

[38] Wang X F, Cheng H X, Xu X B, *et al*. A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5\text{-}10}$ in Beijing: assessment of energy structure conversion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **157**(1): 47-56.

[39] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, **16**(3): 290-300.

HUANJING KEXUE Vol. 38 No. 8
Environmental Science (monthly) Aug. 15, 2017

CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated $MgCl_2$ Solution ····· LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, *et al.* (3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry ····· ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, *et al.* (3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou City ····· GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, *et al.* (3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China ····· JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, *et al.* (3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China ····· WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, *et al.* (3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck ····· XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, *et al.* (3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System ····· SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, *et al.* (3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM ····· WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, *et al.* (3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port ····· HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, *et al.* (3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols ····· LI Hong-tao, Qi jian-hua, DONG Li-jie, *et al.* (3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities ····· LU Hui-jie (3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China ····· ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, *et al.* (3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River ····· NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, *et al.* (3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River ····· ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, *et al.* (3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer ····· WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, *et al.* (3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas: A Case Study of Ningbo ····· XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, *et al.* (3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater: A Case Study of Liujiang Basin ····· ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, *et al.* (3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario ····· LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, *et al.* (3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance ····· LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, *et al.* (3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area ····· CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, *et al.* (3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China: A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed ····· E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, *et al.* (3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination ····· LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, *et al.* (3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process ····· ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, *et al.* (3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River ····· XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, *et al.* (3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll a and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir ····· SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, *et al.* (3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms ····· WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, *et al.* (3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake ····· ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, *et al.* (3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology ····· ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, *et al.* (3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora ····· MENG Ting, YANG Hong (3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource ····· HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, *et al.* (3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with *Chlorella pyrenoidosa* by Immobilized Biofilm-Attached Culture ····· WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, *et al.* (3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater ····· LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, *et al.* (3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater ····· YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, *et al.* (3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX ····· ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, *et al.* (3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue ····· KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, *et al.* (3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space ····· WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, *et al.* (3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR ····· ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, *et al.* (3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System ····· WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, *et al.* (3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+-N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process ····· WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, *et al.* (3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge ····· TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, *et al.* (3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate ····· SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, *et al.* (3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge ····· LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, *et al.* (3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes ····· HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo (3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field ····· ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, *et al.* (3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia ····· ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-pei, SUN Yi-fei, *et al.* (3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils ····· XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, *et al.* (3473)
Effects of $CaCO_3$ Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil ····· GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, *et al.* (3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil ····· WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, *et al.* (3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors ····· ZHANG Yan-jun (3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications ····· WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, *et al.* (3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium ····· ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, *et al.* (3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation ····· WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, *et al.* (3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting ····· YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, *et al.* (3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China ····· LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun (3544)