

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪博, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婊娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九雄, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)	

废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险

付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊*

(环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 对废旧轮胎翻新过程(露天堆放、混炼、硫化、打磨过程)和工人宿舍楼的环境空气中 16 种 PAHs 的排放特征进行了分析, 并对工人的职业健康风险进行了评价。结果表明, 废旧轮胎翻新过程及宿舍楼空气中都检测出 PAHs。混炼过程 PAHs 浓度最高, 其次是露天堆放过程和硫化过程, 打磨过程的 PAHs 浓度最低, 而工人宿舍楼 PAHs 平均浓度为 $11.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。所有采样点的菲、荧蒽、蒽和芘对 PAHs 的总浓度的贡献较大, 且与总浓度的线性相关性较强。从环数分析发现各采样点的 PAHs 主要集中在三环和四环, 二环、五环和六环占比不超过 10%。通过 PAHs 的可能影响因数分析发现露天堆放和宿舍楼可能受燃烧源的影响, 而混炼、硫化及打磨过程可能受胶油类的影响。主成分分析和聚类分析结果显示, 废旧轮胎翻新过程各采样点和彼此间的空间位置会对多环芳烃的分布产生较大影响。健康风险评价结果表明: 职业工人终身致癌危险度几率较小, 职业工人的预期寿命损失影响也不大。

关键词: 废旧轮胎; 翻新过程; 环境空气; 多环芳烃; 健康风险

中图分类号: X171.5; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2963-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201710025

Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires

FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, LIU Sha-sha, YIN Wen-hua, HUANG Jing-qiong, ZHOU Chang-feng, ZHANG Su-kun, HE De-chun, HAN Jing-lei*

(South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: The emissions characteristics of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air during the waste tire retreading process (open-air storage, mixing, vulcanization, and grinding processes) and in workers' dormitory were analyzed. In addition, the occupational health risk of the workers was evaluated. Results showed that PAHs were detected in all retreading processes and in the workers' dormitory. The highest concentration site was the mixing process, followed by open-air storage and vulcanization process. The lowest concentration point was in the grinding process. The average concentration of PAHs in the workers' dormitory was $11.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. The PAHs at all sampling points were largely phenanthrene (Phe), fluoranthene (Flu), anthracene (Ant), and pyrene (Pry), which also had a stronger linear correlation with the total PAH concentration. An analysis of the benzene rings showed that three ring and four ring were the majority, while two ring, five ring, and six ring components accounted for less than 10%. Results of the possible influencing factors of the PAHs revealed that the open-air storage and dormitory might be affected by a combustion source, but the mixing, vulcanization, and grinding processes might be affected by rubber oil. The principal component analysis (PCA) and cluster analysis showed that the spatial location of all sites would significantly influence the distribution of PAHs during the tire retreading process. The health risk assessment showed that occupational workers had a lower risk of lifelong cancer, and there was little influence on life expectancy.

Key words: waste tire; retreading process; ambient air; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); health risk

近年, 随着汽车保有量增加, 废旧轮胎量不容忽视。目前, 我国废旧轮胎回收利用效率不大, 随意处置既造成资源浪费, 还可导致意外燃烧, 造成环境污染和影响人类健康, 因此必须对废旧轮胎加以综合利用。由此, 政府部门发布了《废旧轮胎综合利用指导意见》, 指导意见提出要重点发展轮胎翻新技术^[1]。但我国废旧轮胎翻新企业规模小、较分散、设备差、技术弱的现状十分突出, 环境污染也成为废旧轮胎在综合利用过程中的主要问题。为解决这一双重问题, 联合国制定了《旧轮胎环境无害管理订正技术准则》^[2], 而我国也出台了《轮胎

翻新行业准入条件》和《废轮胎综合利用行业准入条件》^[3]。这些政策为废旧轮胎资源综合利用提供了政策指导。

废旧轮胎因包含有 51% 碳氢化合物、26% 炭黑、13% 油类、2% ZnO、1% 硫以及 7% 的其他成分, 从而导致轮胎在利用过程中释放污染物^[4]。目

收稿日期: 2017-10-08; 修订日期: 2017-12-14

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项资金自由探索项目 (PM-zx703-201607-225)

作者简介: 付建平 (1983 ~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为环境中痕量持久性有机污染物监测及其环境行为, E-mail: fujianping@scies.org

* 通信作者, E-mail: hanjinglei@scies.org

前,已有研究报道指出,轮胎利用也能导致多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的产生,如交通工具轮胎的磨损^[5~8],而其他物理及化学处理过程也能导致 PAHs 的排放^[9~11].因 PAHs 种类繁多且具有毒性,国际癌症疾病研究中心公布的 94 种致癌物包含 15 种 PAHs,而美国环保局公布了 16 种 PAHs 为优先控制污染物.这些物质可通过呼吸、饮食及皮肤接触等途径进入人体,对人体产生较强的毒性和致癌作用^[12].

目前国内外已开展对各类环境中 PAHs 的研究,包括对轮胎中 PAHs 的研究^[13, 14],但废旧轮胎翻新过程产生的 PAHs 还处于研究空白.基于此,选取南方某废旧轮胎翻新厂为对象,研究废旧轮胎加工过程环境空气中 PAHs 的排放特征,并对职业工人的健康风险进行评价.通过本研究,既填补我国废旧轮胎翻新行业 PAHs 的研究空白,并初步掌握废旧轮胎翻新过程释放的 PAHs 对职业工人的健康风险信息.

1 材料与方法

1.1 研究对象

本研究对象为南方某废旧轮胎翻新厂,该厂以回收和翻新加工废旧轮胎为主,并在翻新环节配备

一定的环保处理设施.该废旧轮胎翻新厂主要包括废旧轮胎的露天堆放过程、混炼过程、硫化过程以及打磨过程,最终制作成可再利用的翻新轮胎.由于工人宿舍区靠近废旧轮胎生产过程,因此也将其选作研究对象.

1.2 样品采集

于 2016 年 9 月对该废旧轮胎翻新厂的露天堆放过程、混炼过程、硫化过程、打磨过程以及工人宿舍楼的环境空气样品进行采集.采样期间记录各采样点位的气象参数,并对实际采样体积转换为标况采样体积(见表 1).采样方法:设定采样器流量在 300 L·min⁻¹;样品数量:每个点连续采集 3 个空气样品,每个样品连续采集 20 h 以上.采样方法:用石英纤维滤膜收集悬浮颗粒物;聚氨基甲酸酯和苯乙烯-二乙烯基苯树脂吸附气态样品,悬浮颗粒物和气态样品合并作为一个样品.样品采集完成后,低温密封运回实验室进行分析.采样用滤膜使用前需在 450℃烘烤 4 h,冷却后用干净锡纸包好后置于干燥器中待用;XAD-2 树脂需用超纯水清洗 3 遍,然后用丙酮脱水,再用二氯甲烷索氏提取 24 h 以上真空干燥后备用;聚氨基甲酸酯用开水烫洗 3 遍,并用甲醇脱水,再用二氯甲烷索氏提取 24 h 以上,真空干燥后备用.

表 1 各采样点气相参数及标况体积

Table 1 Meteorological parameters and standard volume at each sampling point

项目	露天堆放	混炼过程	硫化过程	宿舍楼	打磨过程
平均温度/℃	28	31	33	27	30
平均气压/kPa	100.8	101.0	101.0	100.5	100.3
标况体积/m ³	254	228	254	214	250

1.3 样品前处理

1.3.1 实验材料

正己烷为色谱级溶剂(美国 Heneywell 公司);二氯甲烷为色谱级溶剂(德国 Merck 公司);弗罗里硅土小柱(德国 CNW Technologies GmbH);16 种 PAHs 混标、六甲基和 *m*-三联苯 2 种进样内标(美国 Accustandard);5 种氘代多环芳烃回收率指示物(德国);聚氨基甲酸酯(美国 Sigma);乙烯-二乙烯基苯树脂(美国 Sigma);石英滤膜(英国 Whatman).

1.3.2 样品提取和净化

采集的样品用预抽提好的索氏抽提器抽提 24 h,并以正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)混合溶剂为提取溶剂,样品抽提前应加入 5 种氘代多环芳烃回收率指示物.样品抽提好后进行旋转蒸发浓缩至

约 1 mL,浓缩样品用弗罗里硅土净化小柱进行净化.净化方法为:首先依次用 4 mL 二氯甲烷、10 mL 正己烷预淋洗净化柱;其次将浓缩样转移至净化柱,用 3 mL 正己烷洗涤样品瓶后转移至净化柱;接着用 10 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)混合溶剂洗脱样品,收集洗脱液;最后洗脱液在柔和高纯氮气流下浓缩至约 250 μL,并加入进样标(六甲基和 *m*-三联苯)后进行仪器检测.

1.3.3 仪器分析

分析仪器采用气相色谱-三重四级杆串联质谱(Agilent 6890 N/Waters Quattro Micro Micromass).色谱分析条件:DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)色谱柱分离 16 种多环芳烃.升温程序:初温 70℃,保持 2 min,以 10℃·min⁻¹升温至 280℃,并保持 5 min.进样方式:不分流进样,进样量 1 μL.

质谱分析条件:EI 源;源温:230℃;离子化能量:70 eV;采用选择离子扫描(SIM);扫描范围(m/z):35~500;传输线温度:280℃.

1.4 质量控制与质量保证

本研究通过设置现场空白和实验室空白对整个实验过程的质量进行控制.实验结果表明,实验过程除检测出少量的萘和菲外,其余单体基本没有检出.在仪器分析过程,实际样品中目标物的信噪比(S/N)大于3的视为有效峰;实际样品以扣除空白样品为准.为保证样品结果的准确性,研究采用5种回收率指示物对样品的分析过程进行控制.空白和实际样品5种回收率指示物的范围分别为氘代萘($d8\text{-Nap}$):78.9%~88.9%;氘代二氢萘($d10\text{-Ace}$):91.3%~116%;氘代菲($d10\text{-Phe}$):97.4%~112%;氘代蒽($d12\text{-Chr}$):83.5%~106.1%;氘代芘($d12\text{-Per}$):76.6%~102.8%.回收率结果表明,分析方法满足样品中多环芳烃的分析要求.

2 结果与讨论

2.1 翻新过程各采样点 PAHs 排放浓度

由表2可知,该废旧轮胎翻新厂的翻新过程各采样点16种PAHs的平均浓度分布如下:混炼过程为 $81.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;露天堆放过程为 $34.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;硫化过程为 $32.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;宿舍楼为 $11.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;最低浓度位于打磨过程,为 $2.82\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.该结果表明,废旧轮胎翻新过程都不同程度地检出PAHs,且不同翻新过程PAHs的浓度不同.因目前未见废

旧轮胎翻新过程环境空气中PAHs的研究报道,故只与我国非轮胎加工环境空气中PAHs的分析结果相比,本研究结果处于中低水平^[15~19].这说明本研究废旧轮胎翻新加工过程释放的PAHs对其他环境影响不大.进一步分析可知,菲、蒽、荧蒽、芘是所有翻新过程的主要贡献单体,平均质量分数分别为:菲(25%~48%)、蒽(1%~10%)、荧蒽(22%~28%)、芘(14%~27%),其余单体总质量分数低于25%.这与李军等^[20]对广州大气环境气相中PAHs的研究结论较一致.这说明轮胎翻新过程环境空气与非轮胎翻新区域大气环境中PAHs具有相似的分布特征.

对废旧轮胎翻新过程进一步现场调查发现,露天堆放是在无任何遮挡物情况下对废旧轮胎进行存放.这可能造成部分含橡胶的废旧轮胎释放PAHs^[21].而混炼过程主要是将废旧轮胎制作成生胶颗粒,再与其他原料混合后于一定温度范围(120~180℃)进行混炼.硫化过程主要是将装好胎面的成型轮胎进行硫化,使胎面与胶体紧密结合在一起,轮胎硫化过程温度保持在100~150℃.有研究报道指出,温度在对PAHs的影响因数中占据了绝对优势^[20];而轮胎提取物主要包括胶油、增塑剂、炭黑及灰分等^[22];轮胎中PAHs主要来源是填充油、炭黑等^[21].这可能是导致废旧轮胎在较高温度下进行混炼及硫化操作过程时释放较高含量PAHs的原因.而轮胎打磨过程主要是对胎面进行抛光,并使用环保设施清除轮胎碎屑,从而导致该过程也

表2 各采样点 PAHs 平均含量分布 ($n=3$)/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Average concentration of PAHs at each sampling point ($n=3$)/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	露天堆放	混炼过程	硫化过程	打磨过程	宿舍楼
萘	0.091 4	1.00	0.295	0.084 9	0.086 2
苊烯	0.019 7	0.307	0.162	0.030 0	0.005 68
苊	0.102	1.37	0.314	0.042 4	0.050 80
芴	0.433	4.51	1.77	0.242	0.234
菲	8.66	32.4	15.7	1.10	2.93
蒽	1.68	7.94	2.56	0.021 1	0.242
荧蒽	9.57	21.6	7.14	0.662	2.98
芘	9.12	11.4	4.55	0.446	2.96
苯并[a]蒽	0.644	0.346	0.121	0.041 8	0.346
蒽	1.31	0.524	0.189	0.081 2	0.485
苯并[b]荧蒽	1.08	0.222	0.119	0.034 1	0.300
苯并[k]荧蒽	0.279	0.061 0	0.010 2	0.015 9	0.119
苯并[a]芘	0.140	0.053 2	0.011 4	0.002 03	0.043 1
茚并[1,2,3-cd]芘	0.469	0.094 0	0.021 3	0.011 1	0.171
二苯并[a,h]蒽	0.028 8	N. D. ¹⁾	N. D.	N. D.	N. D.
苯并[g,h,i]芘	0.444	0.064 6	0.004 70	N. D.	0.189
总和	34.1	81.9	32.9	2.82	11.1

1)表示未检出

释放 PAHs. 有研究报道指出, 车辆轮胎磨损也是造成 PAHs 人为排放源之一^[23, 24]. 而宿舍楼位于该废旧轮胎翻新厂厂区, 且未加任何隔离与防护设施, 从而也可能受翻新过程释放的 PAHs 的影响. 结合以上分析与现场调查可知, 该轮胎翻新过程各采样点都不同程度的排放 PAHs, 而各采样点排放的 PAHs 是否相互影响, 将在后面进一步讨论.

2.2 不同环数 PAHs 的分布特征

为进一步探讨废旧轮胎翻新各采样点 PAHs 的内在联系, 对其不同环数 PAHs 的分布进行了分析 (见图 1). 由图 1 可知, 露天堆放与宿舍楼的不同环数 PAHs 分布一致, 以四环为主, 其次是三环, 而二环、五环和六环占比之和不超过 10%; 而混炼、硫化及打磨过程不同环数 PAHs 分布也一致, 以三环为主, 其次是四环, 同样二环、五环和六环占比之和不超过 10%. 总体来看, 所有采样点的 PAHs 都主要集中在三环和四环, 而二环、五环和六环对总浓度贡献较小. 本研究与李志刚等^[16]的研究基本一致. 有研究报道指出, 二环和三环 PAHs 以石油污染等为主, 而四环以上 PAHs 则以化石燃料高温燃烧为主, 高环与低环 PAHs 比值可用作判断 PAHs 来源的重要技术手段^[25, 26]. 而 Mai 等的研究指出^[27], 低环 (二环和三环) 与高环 (四环以上) PAHs 比值小于 1 表现为燃烧源, 低环与高环比值大于 1 表现为油类污染. 运用上述研究方法可以判断本研究废旧轮胎翻新企业 PAHs 的可能来源. 结合各采样点低环与高环 PAHs 比值可知, 混炼、硫化以及打磨过程的低环与高环 PAHs 比值大于 1, 表现为油类污染; 而露天堆放、宿舍楼的低环与高环 PAHs 比值小于 1, 表现为燃烧源. 结合现场调研分析, 这可能是由于混炼过程、硫化过程和打磨过程处于车间内, 并且轮胎本身含有的胶油或填充油随着温度升高或者打磨而释放 PAHs, 从而表现出油类污染. 同样, 露天堆放和宿舍楼采样点表现为燃烧源可能是由于废旧轮胎在高温热解条件下所产生的热解油因燃烧而释放 PAHs, 并在区域大气环境的综合影响下, 对该废旧轮胎翻新厂车间外的两个点位的 PAHs 造成影响, 从而表现为燃烧源. 有研究报道指出, 废旧轮胎经热解反应所产生的热解油在燃烧条件下, 释放的低环 PAHs 较少, 随着环数增加, PAHs 浓度有所增加, 最高为四环 PAHs^[28]. 由此可以推断, 该废旧轮胎翻新厂周边还可能存在着燃烧废旧轮胎热解油的企业.

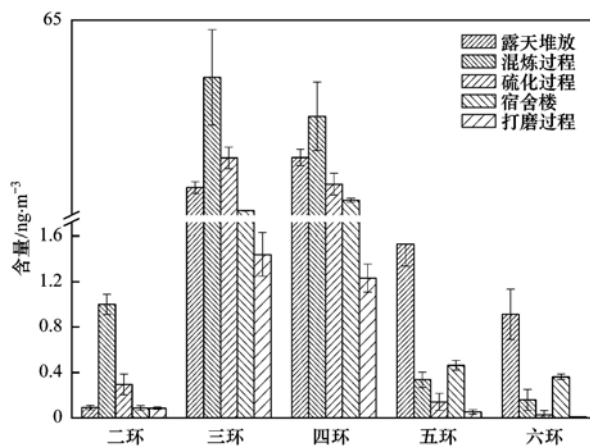


图 1 各采样点不同环数 PAHs 的分布

Fig. 1 Distribution of PAHs with different number of rings

2.3 主要单体浓度与总浓度的线性相关性

由表 2 的分析结果可知, 菲、蒽、荧蒽、芘是所有加工过程 PAHs 的主要贡献体. 为进一步解析 4 种主要单体与总浓度在各采样点的内在联系, 在此初步探讨了在置信度为 95% 时, 每种单体和与之对应的总浓度在 $P < 0.05$ 时的线性相关性. 分析结果为: 对菲来说, 各加工过程菲的浓度和与之对应的总浓度的相关系数 $r = 0.977$, $P < 0.01$; 对蒽来说, 各加工过程蒽的浓度和与之对应的总浓度的相关系数 $r = 0.983$, $P < 0.01$; 对荧蒽来说, 各加工过程荧蒽的浓度和与之对应的总浓度的相关系数 $r = 0.995$, $P < 0.01$; 对芘来说, 各加工过程芘的浓度和与之对应的总浓度的相关系数 $r = 0.908$, $P < 0.05$. 以上结果表明, 这 4 种单体的相关系数均高于 0.90, $P < 0.05$. 这说明 4 种单体与总浓度存在一定的线性关系. 总体来说, 这 4 种单体在各采样点与总浓度都具有较好的线性关系.

2.4 各采样点 PAHs 相关性分析

为进一步探讨加工环节各采样点 PAHs 在空间位置上的内在联系, 研究采用主成分分析法技术手段进行分析, 结果见图 2. 从中可知, 各采样点的 PAHs 排放特征可以用主成分 1 (92.5%) 和主成分 2 (6.3%) 解释 98.8% 的分布规律, 且露天堆放和宿舍楼 PAHs 的排放特征相似, 混炼过程、硫化过程和打磨过程的 PAHs 排放特征相似, 这与本研究前面的讨论结果一致. 以上分析结果说明, 处于该废旧轮胎翻新厂车间外的 PAHs 分布具有相似特征, 而处于车间内的轮胎加工各环节采样点的 PAHs 分布也具有相似性.

同样, 为探索该废旧轮胎加工环节各采样点排放的 PAHs 在空间距离上的分布特征, 采用聚类分

析法中组间联接的聚类方法进行研究,结果见图 3。从中可知,打磨过程和宿舍楼 PAHs 的分布特征相似;露天堆放与硫化过程 PAHs 的分布特征相似;混炼过程 PAHs 有其自身的分布特征。以上分析结果同样说明,该废旧轮胎翻新厂各加工环节的空间距离对 PAHs 的分布产生一定影响。

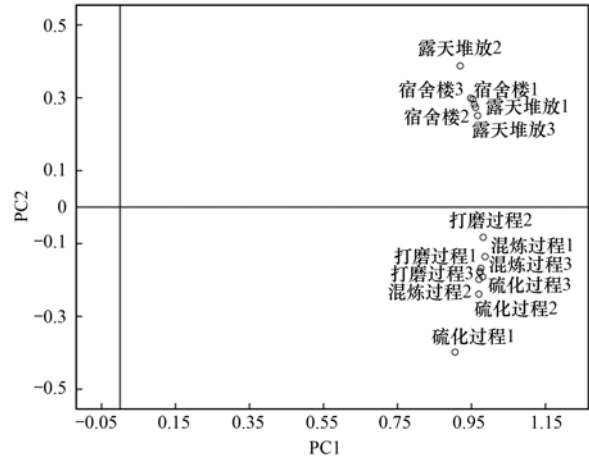


图 2 各生产环节 PAHs 主成分分析结果
Fig. 2 Principal component analysis of PAHs

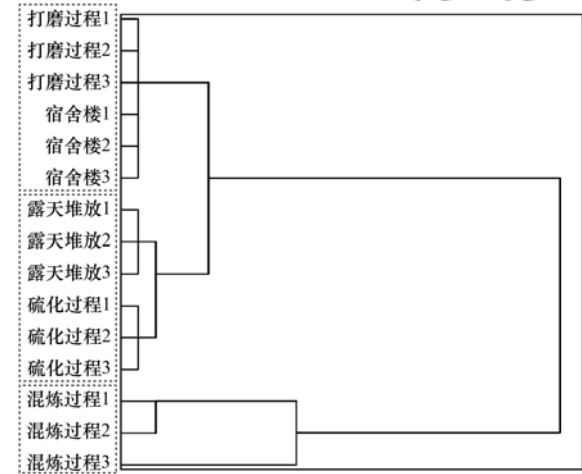


图 3 各采样点 PAHs 的聚类分析结果
Fig. 3 Cluster analysis of PAHs

从以上两种分析结果可以看出,主成分分析和聚类分析得出的结论不一致。其原因可能是:主成分分析法主要是通过各采样点的位置状态对 PAHs 的分布特征进行分析。结合现场调查发现,露天堆放只是作为废旧轮胎临时储存的场所,不存在对轮胎的加工处理,且位于加工车间外;同样宿舍楼处于混炼过程和打磨过程之间,且不存在加轮胎加工处理,同样位于加工车间外;而混炼过程、硫化过程和打磨过程均对废旧轮胎进行不同程度的加工,且都设置有相应的加工空间,属于加工车间内。而聚类分析法主要是通过各采样点的空间距离对

PAHs 的分布特征进行分析。同样结合现场调查发现,打磨过程和宿舍楼的距离比较接近,约 10 m;露天堆放与硫化过程的直线距离比较接近,约 25 m;而混炼过程虽然在空间距离上与硫化过程和宿舍楼的距离比较接近(分别为 5 m 和 10 m),但由于其加工过程温度较高,厂房较为密闭,且采用移动式降温除尘设备对机器进行保护。正是由于各采样的位置状态和空间距离差异,导致两种分析方法结果不同。

3 废旧轮胎翻新过程职业工人健康效应

近年,经济快速发展和城市化进程的加快对环境造成了巨大压力,包括 PAHs 在内的环境污染越来越突出,特别是一些职业环境中可能存在较高的 PAHs。PAHs 对人体健康危害也是从职业工人中发现的^[29~31],一些非职业暴露条件下,苯并芘超量暴露会导致肺癌发病风险显著增加^[32,33]。因此,为探究废旧轮胎翻新过程排放的 PAHs 对人体健康影响,本研究通过 BaP 致癌、致突变等效浓度、终身致癌超额危险度和预期寿命损失这 3 个指标对废旧轮胎翻新工人的健康风险进行评估。

3.1 总致癌等效浓度和总致突变等效浓度

多环芳烃致癌和致突变风险评价参照 Jung 等的研究^[34],根据 8 种单体浓度与对应的致癌等效因子(TEF)和致突变等效因子(MEF),计算致癌等效浓度(TEQ)和致突变等效浓度(MEQ),以进行 PAHs 污染致癌和致突变风险评价。8 种 PAHs 对应的 TEF 和 MEF 值见表 3。计算公式为:

$$TEQ = \sum c_i \times TEF_i \tag{1}$$

式中,TEQ 为 8 种 PAHs 总致癌等效浓度,ng·m⁻³;c_i 为第 i 种 PAHs 浓度,ng·m⁻³;TEF_i 为第 i 种 PAHs 的致癌等效因子。

$$MEQ = \sum c_i \times MEF_i \tag{2}$$

表 3 8 种 PAHs 的 TEF 和 MEF

Table 3 TEF and MEF of eight kinds of PAHs			
中文名称	英文缩写	TEF	MEF
苯并[a]蒽	BaA	0.10	0.082
蒽	Chr	0.01	0.017
苯并[b]荧蒽	BbF	0.10	0.25
苯并[k]荧蒽	BkF	0.10	0.11
苯并[a]芘	BaP	1.00	1.00
二苯并[a,h]蒽	DBaA	5.00	0.29
苯并[g,h,i]芘	BghiP	0.01	0.19
茚并[1,2,3-cd]芘	InP	0.10	0.31

式中, MEQ 为 8 种 PAHs 总致突变等效浓度, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; c_i 为第 i 种 PAHs 浓度, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; MEF_i 为第 i 种 PAHs 的致突变等效因子.

运用公式(1)和公式(2), 并结合表 3 计算出露天堆放、混炼过程、硫化过程、宿舍楼及打磨过程 PAHs 总致癌等效浓度分别为: 0.549、0.131、0.045、0.143 和 0.013 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 致突变等效浓度分别为 0.755、0.194、0.062 9、0.257 和 0.020 6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 所有采样点致突变等效浓度均大于致癌等效浓度, 且两者在各采样点的大小为露天堆放 > 宿舍楼 > 混炼过程 > 硫化过程 > 打磨过程. 该结果与表 2 中 16 种 PAHs 的质量浓度分布不一致, 这可能与这 8 种毒性较强的单体质量浓度有关.

3.2 呼吸暴露评价及终生致癌超额危险度

根据美国 EPA 综合风险信息数据库 (IRIS) 数据资料和世卫组织 (WHO) 评价化学物质致癌性编制的分类系统, BaP 为无阈致癌化合物, 其通过呼吸系统进入人体所引起的健康风险评价模型为无阈

化学污染物健康风险评价模型^[35], 公式为:

$$R = q \times \text{ADD} \tag{3}$$

式中, R 为人群终身致癌超额危险度, 无量纲; q 为动物资料推算出人体的致癌强度系数, 取值为 3.1 $(\text{kg}\cdot\text{d})\cdot\text{mg}^{-1}$; ADD 为日均暴露剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.

呼吸暴露途径的 BaP 日均暴露剂量计算公式为:

$$\text{ADD} = \text{CA} \times \text{IR} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}/(\text{BW} \times \text{AT}) \tag{4}$$

式中, CA 为空气中污染物的浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; IR 为呼吸速率, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; ET 为暴露时间, $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$; EF 为暴露频率, $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$; ED 为暴露持续时间, a ; BW 为体重, kg ; AT 为平均接触时间, d .

根据美国 EPA 暴露因子手册^[35]以及超级基金健康风险评价手册^[36, 37]的内容, 并结合实际调查情况, 确定废旧轮胎资源再生利用过程人群暴露评价参数, 具体如表 4.

表 4 暴露评价模型参数

Table 4 Parameters of exposure evaluation model						
项目	$\text{IR}/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{ET}/\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$	$\text{EF}/\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	ED/a	BW/kg	AT/d
参数	0.833	14	365	20	70	70×365

根据上述方法, 运用公式(4)计算出职业工人在露天堆放、混炼、硫化、打磨过程和宿舍楼的致癌呼吸暴露评价结果分别为: $0.025\ 8 \times 10^{-6}$ 、 $0.006\ 17 \times 10^{-6}$ 、 $0.001\ 90 \times 10^{-6}$ 、 $0.006\ 74 \times 10^{-6}$ 和 $0.000\ 617 \times 10^{-6}\ \text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$. 该结果表明该轮胎翻新厂职业人工的致癌呼吸暴露水平比较低, 其暴露程度为: 露天堆放 > 宿舍楼 > 混炼过程 > 硫化过程 > 打磨过程. 由公式(3)计算出职业工人在各采样点位的终身致癌危险度分别为: 0.008×10^{-5} 、 $0.001\ 91 \times 10^{-5}$ 、 $0.000\ 589 \times 10^{-5}$ 、 $0.002\ 09 \times 10^{-5}$ 和 $0.000\ 191 \times 10^{-5}$. 从该结果可知, 各生产环节终生致癌危险度都在百万分之几的级别. 也就是说, 如果该厂职业工人在当前的 BaP 浓度水平下持续暴露 20 a 后, 由此引起的致癌发病概率为百万分之几.

3.3 职业工人预期寿命损失

杨宇等^[38]根据天津地区的调查资料和癌症发病率, 计算出 10^{-5} 癌症超额发病率所对应的成年人的预期寿命损失 (lost of life expectancy) 为 62.16 min 据此, 大气 PAHs 因致癌导致的预期寿命损失计算公式为:

$$\text{LL} = 62.16 \times (R/10^{-5}) \tag{5}$$

式中, LL 为预期寿命损失, min; R 为终身致癌超额危险度, 无量纲.

采用公式(5)计算出该废旧轮胎厂各点位大气 PAHs 通过呼吸暴露对职业工人造成的预期寿命损失. 各点位职业工人预期寿命损失程度顺序为: 露天堆放 (0.497 min) > 宿舍二楼 (0.130 min) > 混炼机 (0.119 min) > 硫化罐 (0.036 6 min) > 打磨翻新 (0.019 9 min), 这说明该废旧轮胎加工厂排放的 PAHs 对职业工人的寿命影响不大.

4 结论

(1) 该废旧轮胎翻新厂各采样点排放的 PAHs 由强到弱为: 混炼过程 > 硫化过程 > 露天堆放 > 宿舍楼 > 打磨过程, 表明轮胎翻新过程不同程度的释放多环芳烃. 各采样点的主要贡献单体是菲、蒽、荧蒽以及芘, 4 种主要贡献单体与总浓度在各生产阶段呈现一定的线性关系.

(2) 从不同环数分析各点位 PAHs 的排放特征, 结果表明各采样点均以三环和四环 PAHs 为主, 五环、六环和二环占比之和不超过 10%, 所有采样点不同环数 PAHs 具有相似的分布特征. 可能的 PAHs

来源分析表明露天堆放与宿舍楼可能受外界燃烧源影响, 而混炼、硫化及打磨过程可能受轮胎含有的胶油或填充油的影响。

(3) 主成分分析法表明, 处于翻新厂房内的混炼工程、硫化过程和打磨过程的 PAHs 表现出相似的排放特征; 处于翻新厂房外的露天堆放、宿舍楼的 PAHs 也具有相似的排放特征。同样, 聚类分析表明空间距离较近的打磨过程和宿舍楼的 PAHs 特征相似, 露天堆放与硫化过程 PAHs 特征相似, 混炼过程表现出独自特征。

(4) 各采样点 16 种 PAHs 对职业工人的健康效应影响结果表明, 职业工人在各采样点的呼吸暴露情况为: 露天堆放 > 宿舍楼 > 混炼过程 > 硫化过程 > 打磨过程; 这几个采样点职业工人终身致癌危险几率较小, 处于百万分之几级别; 且对职业工人的预期寿命影响也不大。

参考文献:

- [1] 李如林. 废旧轮胎综合利用产业的机遇及发展[J]. 现代橡胶工程, 2011, (2): 1-7.
- [2] 许冠英, 彭晓春, 周少奇, 等. 废旧轮胎回收利用对策[J]. 广州环境科学, 2009, 24(4): 25-31.
- Xu G Y, Peng X C, Zhou S Q, *et al.* Recycling and control measures of scrap tires in Guangdong [J]. Guangzhou Environmental Sciences, 2009, 24(4): 25-31.
- [3] 曹庆鑫. 借助《准入条件》发布之机促进废轮胎综合利用行业整合重组[J]. 橡胶资源利用, 2012, (4): 9-11.
- [4] 李卓, 赵磊, 魏立超, 等. 美国废旧轮胎回收利用经验及对天津市的启示[J]. 资源节约与环保, 2012(1): 70-72.
- [5] 况敬静. 安徽省淮河流域底泥中 PAHs 污染性状研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2007. 2.
- Kuang J J. Study on pollution characteristics of PAHs in sediments from Huaihe river valley in Anhui [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2007. 2.
- [6] Boonyatumanond R, Murakami M, Wattayakorn G, *et al.* Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. [J]. Science of the Total Environment, 2007, 384(1-3): 420-432.
- [7] Atal A, Levendis Y A, Carlson J, *et al.* On the survivability and pyrosynthesis of PAH during combustion of pulverized coal and tire crumb[J]. Combustion and Flame, 1997, 110(4): 462-478.
- [8] Chen S J, Su H B, Chang J E, *et al.* Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(6): 1209-1220.
- [9] Conesa J A, Gálvez A, Mateos F, *et al.* Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2-3): 585-592.
- [10] Monarca S, Feretti D, Zanardini A, *et al.* Monitoring airborne genotoxicants in the rubber industry using genotoxicity tests and chemical analyses [J]. Mutation Research/genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2001, 490(2): 159-169.
- [11] Aylón E, Murillo R, Fernández-Colino A, *et al.* Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 79(1-2): 210-214.
- [12] Boffetta P, Jourenkova N, Gustavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Cancer Causes & Control, 1997, 8(3): 444-472.
- [13] 董彩玉, 苍飞飞. GC/MS 内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量[J]. 轮胎工业, 2013, 33(2): 119-123.
- Dong C Y, Cang F F. Determination of PAHs in truck and bus radial tire by GC/MS and internal standard method [J]. Tire Industry, 2013, 33(2): 119-123.
- [14] 贾敬香, 潘铁英, 杜一平, 等. 超声波萃取-GC/MS 法测定橡胶轮胎中的多环芳烃[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 54-56, 61.
- Jia J X, Pan T Y, Du Y P, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre using supersonic extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(3): 54-56, 61.
- [15] 周变红, 张承中, 王格慧. 西安城区大气中多环芳烃的季节变化特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2324-2331.
- Zhou B H, Zhang C Z, Wang G H. Seasonal variation and health risk assessment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban area of Xi'an [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(9): 2324-2331.
- [16] 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.
- [17] 赵淑莉, 戴天有, 段小丽, 等. 北京城市空气中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学研究, 2007, 20(3): 16-20.
- Zhao S L, Dai T Y, Duan X L, *et al.* Pollution characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing ambient air [J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(3): 16-20.
- [18] 彭华. 郑州市环境空气中多环芳烃污染状况及变化规律的研究[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 75-78.
- Peng H. Study on the contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air of Zhengzhou city [J]. Environmental Monitoring in China, 2008, 24(4): 75-78.
- [19] 金银龙, 李永红, 常君瑞, 等. 我国五城市大气多环芳烃污染水平及健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(9): 758-761.
- Jin Y L, Li Y H, Chang J R, *et al.* Atmospheric PAHs levels and health risk assessment in five cities of China [J]. Journal of Environment and Health, 2011, 28(9): 758-761.
- [20] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 7-13.
- Li J, Zhang G, Qi S H. Characteristics and seasonal variations and influence factors on polycyclic aromatic hydrocarbons in Guangzhou City [J]. Environmental Science, 2004, 25(3): 7-13.
- [21] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业, 2011, 58(6): 359-376.

- [22] 王震, 董佳英. 裂解气相色谱-质谱法和热失重法检验轮胎胎面胶成分[J]. 刑事技术, 2014, **39**(4): 14-17.
Wang Z, Dong J Y. Analysis of tire tread rubber by TGA and PGC-MS[J]. Forensic Science and Technology, 2014, **39**(4): 14-17.
- [23] 宋冠群, 林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(10): 1287-1296.
Song G Q, Lin J M. Sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, **25**(10): 1287-1296.
- [24] 吴水平, 兰天, 左谦, 等. 天津地区一些降尘中多环芳烃的含量与分布[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(6): 1066-1073.
Wu S P, Lan T, Zuo Q, *et al.* PAHs in the dust fall from tianjin area collected during winter and summer seasons[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, **24**(6): 1066-1073.
- [25] Xiao R, Du X M, He X Z, *et al.* Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hunpu wastewater-irrigated area in northeast China under different land use patterns[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, **142**(1-3): 23-34.
- [26] 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.
- [27] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. Environmental Pollution, 2002, **117**(3): 457-474.
- [28] 裴宜星. 废轮胎回转窑热解油的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. 43-44.
Pei Y X. Properties and application of pyrolytic oil from pyrolysis of used tires in rotary kiln[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006. 43-44.
- [29] Bosetti C, Boffetta P, La Vecchia C. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005[J]. Annals of Oncology: Official Journal of the European Society for Medical Oncology, 2006, **18**(3): 431-446.
- [30] Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, *et al.* Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis[J]. Environmental Health Perspectives, 2004, **112**(9): 970-978.
- [31] Mastrangelo G, Fadda E, Marzia V. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man[J]. Environmental Health Perspectives, 1996, **104**(11): 1166-1170.
- [32] Mumford J L, He X Z, Chapman R S, *et al.* Lung cancer and indoor air pollution in Xuan Wei, China[J]. Science, 1987, **235**(4785): 217-220.
- [33] Zhou B, Zhao B. Population inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and associated lung cancer risk in Beijing region: Contributions of indoor and outdoor sources and exposures[J]. Atmospheric Environment, 2012, **62**(15): 472-480.
- [34] Jung K H, Yan B Z, Chillrud S N, *et al.* Assessment of benzo(a) pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons exposing young children in New York City[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, **7**(5): 1889-1900.
- [35] US EPA. EPA/600/P-95/002, Exposure factors handbooks[S].
- [36] US EPA. EPA/540/1-89/002, Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A)[S].
- [37] US EPA. EPA/540/1-86/060, Super fund public health evaluation manual[S].
- [38] 杨宇, 胡建英, 陶澍. 天津地区致癌风险的预期寿命损失分析[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 168-172.
Yang Y, Hu J Y, Tao S. Loss of life expectancy analysis for cancer risk in Tianjin area[J]. Environmental Science, 2005, **26**(1): 168-172.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)