E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰，何亚磊，郭朝晖，肖细元，张严

Cd
Pb
Cd
Zn
Cu
Cd

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

中国期刊方阵
双奖期刊
中华人民共和国新闻出版总署

2022年1月
第43卷 第 1 期
Vol.43 No.1

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷　第1期
2022年1月15日

目　次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价……彭驰，何亚磊，郭朝晖，肖细元，张严（1）
植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述……陈亮，侯杰，胡晓蕾，张纪兆，王浩达（11）
基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展……曾辉平，翟龙雪，李冬，张杰（26）
不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析……阮芳芳，刘纪新，陈芷薇，曾贤刚（37）
北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析……赵德龙，王飞，刘丹彤，田平，盛久江，周嵬，肖伟，杜远谋，卢俐，黄梦宇，何晖，丁德平（46）
武汉冬季大气 $PM_{2.5}$小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析……蒋书凝，孔少飞，郑煌，曾昕，陈楠，祁士华（61）
运城市 $PM_{2.5}$时空分布特征和潜在源区季节分析……王妘涛，张强，温肖宇，窦乃超，赵文婷，罗淑贞，陈志，瞿程凯（74）
中国东部冷锋推进中的 $PM_{2.5}$三维结构变化特征……牟南南，朱彬，卢文（85）
粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估……李彦希，谢丹平，黎玉清，金梦，丁紫荣，闫雅楠，赵波（93）
西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估……李陵，张丹，胡伟，徐芹，吴虹，袁睿，蒲茜，郝宇杭，唐志欣，赖明敏（102）
拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析……余家燕，韩燕，陈木兰，张惠芳，陈阳，刘建国（113）
杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征……林旭，严仁嫦，金嘉佳，许凯儿，何曦，叶辉，何纪平（123）
上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用……金丹（132）
铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O_3 和 SOA 形成潜势分析……易宵霄，李姜豪，李光华，路珍珍，孙智钢，高健，邓顺熙（140）
电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子……谢丹平，黄忠辉，刘旺，聂鹏，黄钟坤，贺辉，陈晓燕（150）
不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系……伍永康，陈伟华，颜丰华，毛敬英，袁斌，王伟文，王雪梅（160）
淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析……王雨燕，杨文，王秀艳，王帅，白瑾丰，程颖（170）
昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险……庞晓晨，韩新宇，史建武，包宇斋，宁平，张朝能，向峰（180）
城市路面积尘微塑料污染特征……方芹，牛司平，陈予东，于江华（189）
塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源……宋洋，王圣杰，张明军，石玉东（199）
赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评价……吴天宇，李江，杨爱江，李彦澄，陈瑀，何强，马凯，胡霞，王斌，艾佳，钟雄（210）
无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素……李书鉴，韩晓，王文辉，李志（220）
白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评价……陈兴宏，李立青，张美一，张伟军，王东升，王洪杰（230）
九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系……刘倡君，罗专溪，闫钰，林惠荣，胡恭任，于瑞莲（239）
北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价……胡小红，左德鹏，刘波，黄振芳，徐宗学（247）
城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析……刘全忠，彭柯，苏振华，邸琰茗，郭逍宇（256）
苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析……李超男，何杰，朱学惠，李学艳（267）
苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征……叶蓉，盛铭军，姜永波，武宇圣，黄天寅（277）
信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放……徐金兰，许洋，李修民，国淼，刘成海（285）
三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响……田盼，李亚莉，李莹杰，李虹，王丽婧，宋林旭，纪道斌，赵星星（295）
李家河水库春季分层期 *nirS* 型反硝化菌群特征分析……梁伟光，黄廷林，张海涵，杨尚业，刘凯文，李程遥，温成成，李伟涛，蔡晓春（306）
岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征……张紫薇，陈召莹，张甜娜，周石磊，崔建升，罗晓（314）
宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评价……王晓东，田伟，张雪艳（329）
快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素：以珠江三角洲为例……吕晓立，刘景涛，韩占涛，周冰，李备（339）
长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估……张智博，段艳平，沈嘉豪，俞文韬，罗鹏程，涂耀仁，高峻（349）
洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估……黄智峰，郑丙辉，尹大强，崔婷婷，赵兴茹（363）
基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算……李冰清，胡敏鹏，王铭烽，张育福，吴昊，周佳，吴锴彬，戴之舟，陈丁江（369）
三峡库区万州段河流水-气界面 CO_2 通量支干流对比及影响机制初探……秦宇，欧阳常悦，王雨潇，方鹏（377）
功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb^{2+} 的吸附行为……廖晓峰，钟静萍，陈云嫩，邱廷省，任嗣利（387）
铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价……吴晨曦，许路，金鑫，石烜，金鹏康（398）
沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性……邓翠兰，郭露，汪晓军，陈振国（409）
温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析……吴珊，王淑雅，王芬，季民（416）
填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征……罗景文，杨津津，李绍康，赵昕宇，杨一飞，韩嘉琛，李翔（424）
基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析……夏子书，白一茹，王幼奇，高小龙，阮晓晗，钟艳霞（432）
浙中典型硫铁矿区农田土壤重金属含量特征及健康风险……成晓梦，孙彬彬，吴超，贺灵，曾道明，赵辰（442）
农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区……吴松泽，王冬艳，李文博，王兴佳，闫卓冉（454）
基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素……宋波，肖乃川，马丽钧，李龙，陈同斌（463）
调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应……李林峰，王艳红，李义纯，唐明灯，李奇，艾绍英（472）
设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评价……董俊文，高培培，孙洪欣，周昶，张香玉，薛培英，刘文菊（481）
电子垃圾拆解废渣-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估……张亚萍，吕占禄，王先良，张晗，郭凌川，丁秀丽，张金良（490）
雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评价……梁晓晖，解启来，郑芊，杨北辰，叶金明，唐成金（500）
重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响……郭大陆，张建，申思，余子洁，杨军顺，罗红燕（510）
长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响……吴春晓，高小峰，闫本帅，梁彩群，陈佳瑞，王国梁，刘国彬（521）
土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性……姜霓雯，梁辰飞，张勇，蒋仲龙，董佳琦，吴家森，傅伟军（530）
化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响……杨文娜，余泺，罗东海，熊子怡，王蓥燕，徐曼，王子芳，高明（540）
秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征……薛悦，康海斌，杨航，冰德叶，晁志，张凯，王得祥（550）
全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响……闵文豪，王春丽，王莉玮，易廷辉，卞京军，支梅，孙琪惠，宿锦锦，赵秀兰（560）
秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响……万小楠，赵珂悦，吴雄伟，白鹤，杨学云，顾江新（569）
《环境科学》征订启事(73)　《环境科学》征稿简则(209)　信息(229，266，338)

环 境 科 学
Environmental Science

第43卷第1期 2022年1月
Vol.43, No.1 Jan., 2022

粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估

李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波*

(生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 为探究粤港澳大湾区硝基多环芳烃(NPAHs)污染特征与来源,利用大气主动采样技术采集44个环境空气样品,并使用气相色谱-三重四级杆串联质谱测定NPAHs浓度.结果表明,同时使用滤膜、PUF和XAD-2树脂,可以更高效采集到气态和颗粒态的NPAHs,准确表征环境空气中NPAHs的污染状况.粤港澳大湾区环境空气中$\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$范围为162～2 094 pg·m^{-3},夏季和冬季的平均$\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$分别为(675 ± 430)pg·m^{-3}和(637 ± 349)pg·m^{-3}. NPAHs广泛存在于粤港澳大湾区环境空气中,以1-硝基萘(220 pg·m^{-3})、2-硝基萘(146 pg·m^{-3})、9-硝基蒽(105 pg·m^{-3})和2-硝基荧蒽(72 pg·m^{-3})为主,夏季和冬季的族谱特征相似. NPAHs的气/粒分配特征表现为: 2环和3环NPAHs倾向于赋存在气相, 4环NPAHs倾向于吸附在颗粒相; 颗粒相NPAHs在总NPAHs中的占比随分子量增大而增大; 冬季NPAHs倾向于吸附在颗粒相中,夏季NPAHs倾向于赋存在气相中.基于特征污染物比值判断,粤港澳大湾区大气中NPAHs在夏季和冬季的主要来源是二次生成,二次生成源以·OH反应生成的贡献为主.呼吸暴露致癌风险值计算结果显示,粤港澳大湾区人群的呼吸暴露致癌风险处于可控范围.

关键词: 硝基多环芳烃(NPAHs); 粤港澳大湾区(GBA); 大气污染特征; 气/粒分配; 来源分析; 致癌风险

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)01-0093-09 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.202104220

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area

LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, JIN Meng, DING Zi-rong, YAN Ya-nan, ZHAO Bo*

(South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China)

Abstract: To investigate the pollution characteristics and sources of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (GBA), 44 ambient air samples were collected using the active sampling method, which were then determined via gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. The main results showed that filters, polyurethane foam, and XAD-2 resin were the essential materials for sampling NPAHs in ambient air in order to characterize the pollution status accurately. The levels of $\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$ in ambient air at GBA ranged from 162 pg·m^{-3} to 2 094 pg·m^{-3}, and the average levels of $\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$ were (675 ±430) pg·m^{-3} in summer and (637 ±349) pg·m^{-3} in winter. NPAHs were widely found in the ambient air of GBA and were dominated by 1-nitronaphthalene (220 pg·m^{-3}), 2-nitronaphthalene (146 pg·m^{-3}), 9-nitroanthracene (105 pg·m^{-3}), and 2-nitrofluoranthene (72 pg·m^{-3}). The congener profile characteristics of NPAHs in summer and winter were similar. The gas/particle partitioning characteristics of NPAHs revealed that dicyclic and tricyclic NPAHs tend to occur in the gas phase, and tetracyclic NPAHs tend to be adsorbed in the particle phase. The fraction of NPAHs concentrations in the particulate fraction of their total atmospheric concentrations increased with the increase in their molecular weight. In winter, NPAHs tend to be adsorbed in the particle phase, whereas in summer, NPAHs tend to exist in the gas phase. Based on the ratios of characteristic pollutants, in both the summer and winter season, photochemical reactions were the main source of NPAHs in the atmosphere of GBA and were primarily generated by the reaction of the hydroxyl radical in the daytime. The carcinogenic risk value calculation showed that the current carcinogenic risk of NPAHs in the ambient air of GBA was controllable.

Key words: nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs); Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area (GBA); atmospheric pollution characteristics; gas/particle partitioning; source appointment; carcinogenic risk

硝基多环芳烃(nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs)是一类重要的多环芳烃(polycyclic aromatic hdrocarbons, PAHs)衍生物,已被公认为有毒空气污染物[1～5]. NPAHs在大气中的浓度一般比母体PAHs低1～2数量级[6～8],但部分NPAHs的致突变性和致癌性比PAHs更强[9,10],因而引起了持续地关注. NPAHs在环境中污染广泛,在所有环境介质和食物中均有检出,并且可以在生物体内积累[11～14].此外还发现NPAHs具有持久性,在远离排放源的南极大气颗粒物中也有检出[15～17].大气中NPAHs的来源主要为一次排放和二次生成,一次排放的NPAHs来自生物质和化石燃料的不完全燃烧,二次生成的NPAHs主要由PAHs与大气中

收稿日期: 2021-04-21; **修订日期:** 2021-07-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801602); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-202002-064)

作者简介: 李彦希(1992～),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为新污染物监测技术,E-mail:liyanxi@scies.org

* 通信作者,E-mail:zhaobo@scies.org

的$\cdot$OH、$\cdot NO_3$和O_3等氧化剂发生光化学反应生成[18~21].

粤港澳大湾区(Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, GBA)是中国经济活力最强和人口最多的区域之一,在国家发展大局中具有重要战略地位,但过去的快速发展导致了较严重的大气污染问题[22~24].粤港澳大湾区监测数据表明,近年来O_3浓度呈现增高趋势并成为首要大气污染物,导致区域性大气光化学反应的发生[25,26].在粤港澳大湾区高温和高紫外线强度的气象条件下,有利于大气光化学反应发生,促成PAHs向NPAHs转化,对当地居民造成一定的潜在健康风险.

目前还缺乏对大气中NPAHs的区域性分析,且研究介质主要集中在大气颗粒物,对大气气相NPAHs的报道相对较少.本研究同时采集了粤港澳大湾区大气气相和颗粒相中的NPAHs,使用气相色谱-三重四极杆串联质谱检测NPAHs的浓度水平,分析NPAHs的气粒分布特征,识别NPAHs的主要来源,评估呼吸致癌风险,以期为政府部门管控粤港澳大湾区大气污染提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

大流量采样器为MEGA X1(Hornet,美国),石英纤维滤膜为90 mm×90 mm(Whatman,英国),XAD-2树脂为20~60目(Sigma,美国),聚氨酯泡沫(polyurethane foam, PUF)为50 mm×90 mm(Tisch,美国),气相色谱-三重四极杆串联质谱为Trace 1310-TSQ 9000(Thermo,美国),旋转蒸发仪为R100(Buchi,瑞士),氮吹浓缩仪为MG-2200(Eyela,日本),索氏提取装置为500 mL(欣维尔,中国);色谱柱为Rxi-dioxin(60 m×0.25 mm×0.25 μm,Restek,美国).

正己烷为色谱纯(Honeywell,美国),二氯甲烷为色谱纯(Honeywell,美国). 18种NPAHs标准品均购自Accustandard(美国),9种氘代NPAHs标准品均购自Accustandard(美国)和Chiron(挪威).

1.2 点位布设和样品采集

本研究选取粤港澳大湾区覆盖的广州、深圳、珠海、东莞、佛山、中山、惠州、江门和肇庆等九市,参照文献[27]布设点位($n=22$),如图1所示.每个点位冬、夏季各采集一个样品,冬季采样时间为2019年12月2~7日,夏季采样时间为2020年8月12~28日.采用进口大流量采样器以250 L·min^{-1}的流量持续24 h采集样品,使用石英纤维滤膜采集悬浮态颗粒相中NPAHs,使用XAD-2树脂和PUF吸附气相中的NPAHs.

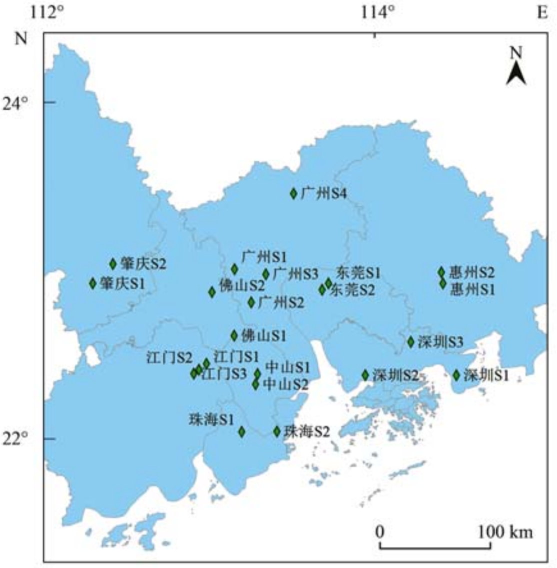


图1 采样点位示意

Fig. 1 Schematic of sampling site location

1.3 样品前处理

索氏抽提器和500 mL平底烧瓶用二氯甲烷索氏抽提4 h.抽提完成后,将抽提装置中二氯甲烷移除并自然晾干,待用.将滤膜单独放入索氏提取器,将玻璃采样筒中的PUF和树脂用镊子分离,分别单独放入另外两个索氏抽提器中. 3个索氏提取器均添加20 ng提取内标(9种氘代NPAHs),使用正己烷+二氯甲烷(1+1)连续抽提24 h,抽提结束后将抽提器中的溶剂完全转移至平底烧瓶,并旋转蒸发浓缩至约2 mL,转换溶剂为正己烷浓缩至约1 mL,备份样品.由于部分NPAHs容易在前处理过程中降解或者光解,因此不对样品进行净化,样品浓缩至约200 μL,添加20 ng进样内标(氘代芘),上机测试.

1.4 仪器分析

1.4.1 色谱条件

采用Rxi-dioxin(60 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱对NPAHs进行分离.色谱柱升温程序:初温70℃,保持2 min,以25 ℃·min^{-1}升至200℃,保持1 min,再以2.5 ℃·min^{-1}升温至265℃后,保持10 min,以25 ℃·min^{-1}升至320℃,保持16 min.进样口温度280℃,采用不分流进样,进样量为1 μL.

1.4.2 质谱条件

传输线温度300℃,增强型离子源(AEI源)温度300℃,扫描方式为选择反应离子扫描(selected reaction monitoring, SRM)模式,每个单体的定量离子对与碰撞能量由仪器自动优化获得,相关参数见表1.

1.5 质量保证/质量控制(QA/QC)

每批样品至少准备一个运输空白和实验室空

表 1　NPAHs 的保留时间、定量离子对和碰撞能量

Table 1　Retention time, quantitative ion pairs, and collision energy for each NPAHs

化合物名称	CAS 号	保留时间/min	母离子质荷比	子离子质荷比	碰撞能量/V
1-硝基萘（1-nitronaphthalene, 1-NNap）	86-57-7	13.76	173.1	115.1	15
2-硝基萘（2-nitronaphthalene, 2-NNap）	581-89-5	14.61	173	127.1	15
3-硝基联苯（3-nitrobiphenyl, 3-NBip）	2113-58-8	18.01	199.1	153.1	10
5-硝基苊（5-nitroacenaphthene, 5-NAce）	602-87-9	23.27	199.1	152	20
2, 2′-二硝基联苯（2,2′-dinitrobiphenyl, 2,2′-NBip）	2436-96-6	24.22	198.1	115.1	15
2-硝基芴（2-nitrofluorene, 2-NFlu）	607-57-8	26.40	211.1	165.1	10
9-硝基蒽（9-nitroanthracene, 9-NAnt）	602-60-8	26.80	176.1	150.1	20
9-硝基菲（9-nitrophenanthrene, 9-NPhe）	954-46-1	29.30	177.1	176.1	5
3-硝基菲（3-nitrophenanthrene, 3-NPhe）	17024-19-0	30.91	223.1	177.1	15
2-硝基菲（2-nitrophenanthrene, 3-NPhe）	17024-18-9	21.89	223.1	177.1	15
2-硝基蒽（2-nitroanthracene, 2-NAnt）	3586-69-4	32.61	223.1	177.1	15
2-硝基荧蒽（2-nitrofluoranthene, 2-NFlt）	13177-29-2	40.92	247.1	201.1	20
3-硝基荧蒽（3-nitrofluoranthene, 3-NFlt）	892-21-7	41.07	201.1	201.1	20
1-硝基芘（1-nitropyrene, 1-NPyr）	5522-43-0	43.66	247.1	201.1	25
2-硝基芘（2-nitropyrene, 2-NPyr）	789-07-1	44.86	247.1	201.1	20
7-硝基苯并[a]蒽（7-nitrobenz(a)anthracene, 7-NBaA）	20268-51-3	48.12	273.1	215.2	25
6-硝基䓛（6-nitrochrysene, 6-NChr）	7496-02-8	49.95	273.1	215.2	25
6-硝基苯并[a]芘（6-nitrobenz(a)pyrene, 6-NBaP）	63041-90-7	57.47	297	239	30
1-硝基萘-d7（1-nitronaphthalene-d7, 1-NNap-d7）	80789-77-1	13.70	134.1	82.1	15
5-硝基苊-d9（5-nitroacenaphthene-d9, 5-NAce-d9）	—	23.06	208.1	178.1	10
2-硝基芴-d9（2-nitrofluorene-d9, 2-NFlu-d9）	128008-87-7	26.18	220.1	174.1	10
9-硝基蒽-d9（9-nitroanthracene-d9, 9-NAnt-d9）	220381-38-4	26.65	232.1	202.1	10
9-硝基菲-d9（9-nitrophenanthrene-d9, 9-NPhe-d9）	—	29.13	232.1	174.1	20
3-硝基荧蒽-d9（3-nitrofluoranthene-d9, 3-NFlt-d9）	350820-11-0	40.82	256.1	198.1	25
1-硝基芘-d9（1-nitropyrene-d9, 1-NPyr-d9）	93487-20-8	43.42	226.1	198.1	20
6-硝基䓛-d11（6-nitrochrysene-d11, 6-NChr-d11）	203805-92-9	49.83	284.1	226.1	20
6-硝基苯并[a]芘-d11［6-nitrobenz(a)pyrene-d11, 6-NBaP-d11］	352431-12-0	57.27	278.1	250.1	25

白,以判断采样运输过程和实验室分析过程的污染状况. 每批样品至少准备一个空白加标,以判断实验室分析过程的准确度和精密度是否符合要求. 质控结果:所有 NPAHs 的运输空白和实验室空白均小于检出限,空白加标回收率范围为 103% ~ 129%. NPAHs 的检出限范围为 5 ~ 62 pg(以 10 倍信噪比为检出限).

2　结果与讨论

2.1　采样方法与检测方法

已有研究中广泛报道的大气中 NPAHs 采样方法是使用滤膜采集颗粒物中的 NPAHs,使用 PUF 吸附气态 NPAHs. 考虑到环境空气中 PAHs 的采集需要同时使用滤膜、PUF 和 XAD-2 树脂[28],本研究使用了类似方法采集大气中的 NPAHs. 结果表明:树脂中 $\sum_{18}$NPAHs 占大气中 $\sum_{18}$NPAHs 的比例较高,夏季占比 40.9%,冬季占比 37.0%;树脂中低分子量 NPAHs 的占比则更高,比如 1-NNap 占比为:树脂(64.9%) > PUF(34.4%) > 滤膜(0.8%). 这表明树脂是采集大气中 NPAHs 的必要采样介质之一,但尚未发现使用树脂采集大气 NPAHs 的报道. 本研究首次提出了同时使用滤膜、PUF 和 XAD-2 树脂采集大气中 NPAHs 的方法,以准确表征环境空气中 NPAHs 的污染状况.

文献[18, 29]中 NPAHs 的检测仪器通常是气相色谱-质谱联用仪配备负化学离子源,或高效液相色谱配备紫外或荧光检测器. 负化学离子源检测 NPAHs 时有很好地灵敏度(检出限 pg 级水平),但选择性不高,易造成假阳性干扰. 高效液相色谱检测 NPAHs 可避免部分 NPAHs 单体在高温下降解,但在分离某些同分异构体时存在困难. 如 2-NFlt 和 3-NFlt,二者在大气中的污染来源不同,若检测时无法区分,可能误导后续的数据分析工作.

本研究采用气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪作为检测仪器,其优点主要在于:SRM 模式下信噪比非常理想,检出限(5 ~ 62 pg)可满足大气样品超痕量 NPAHs 的检测需求;SRM 模式下的选择性非常好,可有效排除假阳性干扰. 实验表明,本研究中所有大气样品完成萃取和浓缩后,无需净化可直接上机检测,从而避免光敏 NPAHs 单体[30]的损失. 此外,由于 2-NFlt 和 3-NFlt 在气相色谱柱上难以分离,已有研究中通常用 2 + 3-NFlt 替代 2-NFlt[6,31~33],也有研究另用一根专用色谱柱分离 2-

NFlt 和 3-NFlt[7,34]. 本研究实现了一根气相色谱柱同时检测 18 种 NPAHs 并分离 2-NFlt 和 3-NFlt，如图 2 所示，在 SRM 模式下 2-NFlt 和 3-NFlt 的分离度较好.

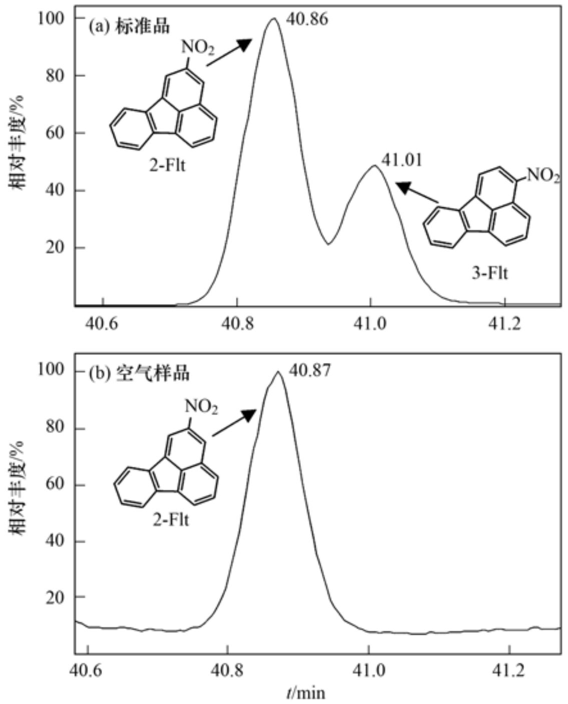


图 2　2-NFlt 和 3-NFlt 的色谱图

Fig. 2　Chromatogram of 2-NFlt and 3-NFlt

2.2　大气中 NPAHs 的浓度水平

本研究中的 18 中 NPAHs 单体，除了 3-NFlt、6-NChr 和 6-NBaP，其余 15 种 NPAHs 均有检出（见表 2 和表 3）. 在夏冬两季检出率均为 100% 的 NPAHs 有 9 种，检出率高于 70% 的 NPAHs 数量占据总数的 72%，说明 NPAHs 普遍存在于粤港澳大湾区的环境空气中.

22 个研究点位环境空气中 $\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$ 范围：162 ~ 2 094 pg·m^{-3}，检出浓度最高的单体依次为：1-NNap[(229 ± 148) pg·m^{-3}]、2-NNap[(152 ± 108) pg·m^{-3}]、9-NAnt[(109 ± 68) pg·m^{-3}] 和 2-NFlt[(74 ± 59) pg·m^{-3}]. 有 9 种 NPAHs 的平均浓度小于 10 pg·m^{-3}. 本研究中 1-NNap 和 2-NNap 的浓度占 $\sum_{18}$NPAHs 的 56.7%，说明粤港澳大湾区环境空气中的 NPAHs 以两种硝基萘为主.

夏季和冬季平均 $\rho\left(\sum_{18}\text{NPAHs}\right)$ 分别为 (675 ± 430) pg·m^{-3} 和 (637 ± 349) pg·m^{-3}，夏季略高于冬季. 15 种检出的 NPAHs 单体中，除了 3-NBip、2-NFlt、1-NPyr 和 7NBaA，其余 NPAHs 单体在夏季的平均浓度均高于冬季. 22 个研究点位夏季浓度最低点为深圳 S1，浓度最高点为广州 S3；冬季浓度最低点为广州 S4，浓度最高点为东莞 S1. NPAHs 在夏季和冬季的族谱特征见图 3，1-NNap 和 2-NNap 在夏季和冬季的总占比分别为 62% 和 53%，9-NAnt 在夏季和冬季的占比均为 16%，2-NFlt 在夏季和冬季占比分别为 9% 和 14%；1-NNap、2-NNap、9-

表 2　夏季大气中 NPAHs 的检出浓度1)/pg·m^{-3}

Table 2　Detection concentration of NPAHs in summer atmospheric samples/pg·m^{-3}

项目	采样点位																						检出率/%
	东莞 S1	东莞 S2	中山 S1	中山 S2	广州 S1	广州 S2	广州 S3	广州 S4	肇庆 S1	肇庆 S2	深圳 S1	深圳 S2	深圳 S3	江门 S1	江门 S2	江门 S3	珠海 S1	珠海 S2	惠州 S1	惠州 S2	佛山 S1	佛山 S2	
1-NNap	224	250	68.4	125	782	281	192	124	276	169	85.3	129	316	526	160	155	200	360	251	304	452	493	100
2-NNap	158	149	48.6	44.9	599	204	111	94.6	137	143	23.3	74.1	156	361	88.6	91.1	111	250	144	153	153	252	100
3-NBip	12.8	13.2	5.08	4.41	65.8	24.9	14.0	23.9	12.7	39.4	2.70	4.19	10.6	32.4	12.4	9.48	15.8	26.4	25.1	22.5	20.6	30.7	100
5-NAce	16.9	14.8	5.84	8.45	36.6	16.2	10.3	12.9	8.43	13.0	3.17	8.63	7.45	10.3	6.40	5.63	11.3	11.5	24.4	5.95	9.31	13.1	100
2,2′-NBip	1.52	15.1	0.63	0.88	4.02	1.51	2.38	1.56	1.38	1.13	3.55	2.03	2.40	1.00	2.30	2.69	0.75	1.28	5.28	1.39	5.29	1.14	100
2-NFlu	5.21	5.52	3.17	3.66	12.3	6.15	4.01	4.29	2.77	3.65	2.15	2.92	3.54	4.23	2.43	2.43	5.65	4.36	7.08	2.53	3.65	5.33	100
9-NAnt	180	148	68.8	73.7	282	191	94.5	35.6	166	182	41.7	60.7	102	247	29.8	33.4	146	82.3	135	23.5	68.5	84.1	100
9-NPhe	5.97	9.37	1.27	3.78	12.1	7.28	6.38	8.44	3.90	3.28	5.82	2.54	2.02	3.49	1.92	2.18	0.25	9.10	13.3	3.55	4.20	11.3	100
3-NPhe	20.1	15.0	8.00	3.66	50.9	26.5	8.51	21.8	19.6	29.2	1.52	4.95	12.4	28.3	12.0	15.5	11.8	17.3	25.0	12.5	10.0	15.6	100
3-NPhe	2.92	2.57	0.76	0.63	10.9	3.39	1.75	3.12	3.27	5.29	0.25	0.76	2.15	5.36	1.41	1.79	2.51	2.95	4.63	1.27	1.46	3.04	100
2-NAnt	0.89	0.51	0.13	0.13	1.63	0.50	0.25	0.39	0.38	0.76	ND	0.13	0.25	0.75	0.38	0.64	0.63	0.51	1.03	0.25	0.37	0.13	95
2-NFlt	42.7	32.3	18.2	4.79	171	56.7	12.0	102	50.9	101	6.46	17.1	55.7	159	30.7	31.2	48.3	80.7	165	30.0	21.5	79.6	100
3-NFlt	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
1-NPyr	2.67	2.05	1.52	1.39	19.7	3.64	1.75	2.47	4.15	2.77	0.76	1.52	4.67	6.48	1.02	2.56	4.52	3.59	3.60	0.76	2.01	2.28	100
2-NPyr	10.7	8.34	4.32	1.76	29.7	12.3	3.38	7.02	12.3	20.0	1.65	2.66	20.5	48.6	3.84	7.04	42.5	11.4	12.2	4.05	6.57	11.7	100
7-NBaA	6.22	6.42	1.52	ND	15.7	9.17	0.88	ND	4.02	5.54	ND	1.14	9.47	27.5	0.26	ND	7.53	0.90	2.70	ND	ND	ND	68
6-NChr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
6-NBaP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
$\sum_{18}$NPAHs	691	672	236	278	2 094	845	464	443	704	718	178	312	705	1 461	354	360	609	862	819	565	758	1 002	—

1) ND 表示未检出

NAnt 和 2-NFlt 4 种主要 NPAHs 单体在夏季和冬季的总占比分别为 87% 和 83%. NPAHs 在夏季和冬季的族谱特征大致相同,可能是因为 NPAHs 在夏季和冬季的来源贡献相似.

筛选近年来同时报道颗粒相和气相中 NPAHs 的研究进行比较发现(见表 4),同其他研究结果相比,本研究中检测的 1-NNap 和 2-NNap 处于较高的污染水平,而其余 NPAHs 单体处于较低的污染水平. 与已有报道的珠三角某地区空气中 NPAHs 浓度相比[7], 1-NNap、2-NNap、5-NAce 和 9-NPhe 基本处于同一水平. 而已有报道的西安市地区空气中极高的 NPAHs 污染水平[33], 反映了当地复杂的 NPAHs 污染来源,包括各种工业源、机动车排放和光化学反应源. 而本研究的采样点位远离工业区或交通繁忙区域,这也可能是本研究区域环境空气中多种 NPAHs 浓度较低的原因.

表 3　冬季大气中 NPAHs 的检出浓度1) /pg·m^{-3}

Table 3　Detection concentration of NPAHs in winter atmospheric samples/pg·m^{-3}

项目	采样点位																						检出率/%
	东莞 S1	东莞 S2	中山 S1	中山 S2	广州 S1	广州 S2	广州 S3	广州 S4	肇庆 S1	肇庆 S2	深圳 S1	深圳 S2	深圳 S3	江门 S1	江门 S2	江门 S3	珠海 S1	珠海 S2	惠州 S1	惠州 S2	佛山 S1	佛山 S2	
1-NNap	371	460	250	167	124	90.7	330	313	283	245	134	68.8	242	129	58.8	65.3	98.9	106	109	217	226	82.9	100
2-NNap	308	351	135	135	87.6	70.4	249	248	264	180	119	55.8	165	108	21.7	50.6	86.9	60.7	73.8	153	164	68.3	100
3-NBip	105	98.3	80.3	81.0	59.3	39.3	146	123	143	61.7	68.3	29.8	44.0	49.7	25.9	30.6	47.2	47.8	31.6	52.9	43.2	32.2	100
5-NAce	5.95	9.67	2.18	4.18	6.99	1.81	10.2	6.87	ND	3.84	2.63	3.97	2.20	4.75	2.79	4.76	2.54	ND	ND	4.46	3.80	7.89	86
2,2′-NBip	1.03	3.91	0.99	0.40	0.40	0.20	1.02	1.01	0.86	0.40	0.40	0.20	0.40	0.20	ND	ND	0.39	ND	ND	0.20	0.40	ND	77
2-NFlu	2.26	3.09	17.7	1.00	5.79	3.61	0.82	2.83	6.00	1.01	ND	1.59	11.4	ND	7.58	2.78	ND	10.9	5.93	7.70	5.61	6.71	86
9-NAnt	184	201	54.3	99.9	40.7	31.1	150	160	74.6	46.7	52.4	89.2	256	75.1	17.8	65.1	113	54.7	80.9	167	201	93.1	100
9-NPhe	5.54	4.53	2.58	5.37	1.20	1.81	5.10	5.25	1.07	3.64	4.25	2.38	3.40	1.78	ND	1.59	0.20	1.39	0.99	1.82	6.01	1.58	95
3-NPhe	12.3	11.1	3.97	5.57	3.99	2.61	17.3	12.7	8.57	5.06	3.84	1.79	7.40	4.36	1.00	2.18	3.33	2.59	2.97	5.88	4.40	4.14	100
3-NPhe	2.87	2.88	0.79	1.39	0.80	0.40	4.08	3.03	2.36	1.42	0.81	0.60	3.00	0.79	0.40	0.79	0.98	1.19	0.79	1.62	1.40	1.18	100
2-NAnt	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	0.20	0.40	ND	ND	ND	ND	0.20	ND	0.40	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	32
2-NFlt	260	247	37.9	77.0	59.5	43.3	152	78.2	86.0	85.0	62.9	33.6	128	99.0	17.2	57.6	55.6	34.8	48.6	97.7	133	44.8	100
3-NFlt	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
1-NPyr	5.75	4.11	2.78	4.18	2.20	1.00	6.53	6.26	3.22	3.24	3.03	5.76	9.80	5.94	2.59	5.16	6.07	4.38	7.12	8.72	12.8	4.34	100
2-NPyr	16.0	14.6	4.56	7.36	4.99	4.01	19.4	12.5	10.3	8.50	6.27	6.56	14.0	6.34	3.59	5.95	4.89	3.98	6.53	6.28	7.81	7.10	100
7-NBaA	18.5	13.8	7.54	12.5	7.79	3.41	25.1	21.0	12.4	6.88	5.66	11.7	37.4	7.53	1.99	6.15	8.42	5.37	15.0	16.2	14.6	11.4	100
6-NChr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
6-NBaP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
$\sum_{18}$NPAHs	1 298	1 426	600	603	405	294	1 118	995	895	653	464	312	924	492	162	299	428	334	383	741	824	366	—

1) ND 表示未检出

表 4　粤港澳大湾区大气中 NPAHs 浓度的比较与国内外城市对比1) /pg·m^{-3}

Table 4　Concentration comparison of NPAHs in ambient air at GBA with available data for NPAHs domestically and overseas/pg·m^{-3}

研究区域	研究区域类型	采样时间	1-NNap	2-NNap	5-NAce	9-NAnt	9-NPhe	3-NPhe	2+3-NFlt	1-NPyr	2-NPyr	文献
粤港澳大湾区	城市	2019 年冬季	190	143	4.2	105	2.8	5.8	88.2	5.2	8.3	本研究
		2020 年夏季	264	158	11.7	110	5.4	16.5	59.8	3.5	12.6	
珠三角	乡村	2013 年	317	277	5.83	820	2.12	39	1 596	17	107	[7]
武威	城市	2010～2011 年	47	60	15	365	21	26	98	57	NA	[35]
银川			108	115	20	448	4.7	26	142	35	NA	
太原			283	292	31	720	13	41	383	4	NA	
北京			177	211	14	516	5.6	26	289	49	NA	
德州			187	200	33	846	6.3	37	430	35	NA	
烟台			107	113	11	256	6.6	11	123	35	NA	
大连			75	72	6	127	1.0	8.3	100	13	NA	
西安	城市	2012 年春季	4 010	NA	600	300	820	NA	2 640	1 110	NA	[33]
		2012 年秋季	2 030	NA	840	690	1 970	NA	1 350	340	NA	
智利	城市	2007 年春季	NA	15	NA	1.8	NA	NA	0.2	ND	ND	[36]
瑞典	城市	2008 年	NA	NA	NA	61	NA	NA	14	1.6	NA	[37]
西班牙	城市	2008～2009 年	81	NA	NA	NA	53	41	29	52	NA	[38,39]

1) ND 表示未检出,NA 表示未检测

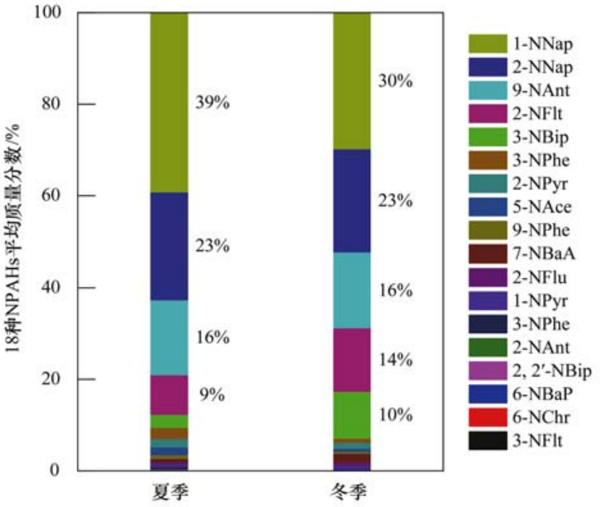


图 3 粤港澳大湾区大气中 NPAHs 的族谱特征

Fig. 3 Congener profile characteristics of NPAHs in the atmosphere of GBA

2.3 NPAHs 的气/粒分配

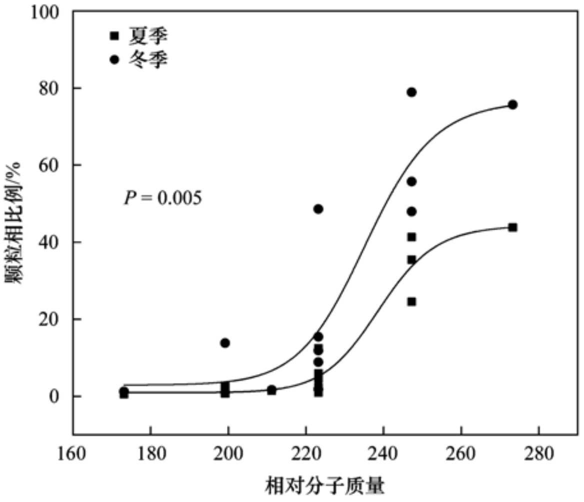
NPAHs 在不同采样材料中的平均浓度见表 5，可以发现：2 环和 3 环 NPAHs 倾向于赋存在气相，4 环 NPAHs 倾向于吸附在颗粒相. 其中 1-NNap 和 2-NNap 在树脂中的浓度最高，1-NPyr、2-NPyr 和 7-NBaA 在滤膜中的浓度最高，其余单体在 PUF 中的浓度最高.

表 5 NPAHs 在滤膜、PUF 和树脂中的浓度/pg·m^{-3}

Table 5 Concentration of NPAHs in filters, PUF, and resin/pg·m^{-3}

项目	夏季			冬季		
	滤膜	PUF	树脂	滤膜	PUF	树脂
1-NNap	1.13	80.5	182	1.99	72.6	115
2-NNap	1.04	74.2	82.7	1.63	67.8	74.1
3-NBip	0.15	15.5	3.55	0.64	45.3	19.5
5-NAce	0.37	10.8	0.57	1.07	2.49	0.59
2,2′-NBip	0.18	2.30	0.15	0.04	0.38	0.15
2-NFlu	0.11	4.12	0.07	0.14	0.79	3.82
9-NAnt	13.4	91.0	5.74	49.1	43.1	12.7
9-NPhe	0.21	5.03	0.18	1.06	1.18	0.56
3-NPhe	1.17	15.2	0.16	1.16	3.36	1.26
3-NPhe	0.31	2.31	0.16	0.52	0.70	0.30
2-NAnt	0.06	0.37	0.07	0.03	0.04	0.02
2-NFlt	21.6	38.1	0.02	63.9	17.5	6.86
1-NPyr	1.92	1.50	0.03	4.56	0.54	0.13
2-NPyr	6.73	5.48	0.36	6.72	0.99	0.54
7-NBaA	3.07	1.25	0.01	12.1	0.19	0.00
$\sum_{15}$NPAHs	51.5	348	276	145	257	236

颗粒相 NPAHs 占大气总 NPAHs（气相 + 颗粒相）的比例，随着 NPAHs 分子量的增大而增大（如图 4）. 对比冬季和夏季的 Logistic 拟合曲线发现，冬季和夏季的颗粒相 NPAHs 占比存在显著差异（$P = 0.005$），冬季 NPAHs 更倾向于吸附在颗粒相中，而夏季 NPAHs 则更倾向于赋存在气相中，显然是由于不同季节的气温变化导致的，以往研究中也报道了类似的现象[1,33]. 影响 NPAHs 在气相和颗粒相中分配的因素有很多，除了其本身的理化性质和气象条件外，固体颗粒物的粒径、有机碳的比例、含水率、NPAHs 的来源等，都会显著影响这种气/粒分配[1,8,40].



P 值为夏季和冬季 NPAHs 配对样本 T 检验的显著水平

图 4 颗粒相 NPAHs 占大气总 NPAHs 的比例

Fig. 4 Fraction of NPAHs concentrations in the particulate fraction of their total atmospheric concentrations

2.4 NPAHs 的来源分析

2-NFlt 是 NPAHs 二次生成的标志物，1-NPyr 是 NPAHs 一次排放的标志物，已有研究中通常使用 2-NFlt/1-NPyr 的浓度比值判断大气中 NPAHs 的来源类别. 若比值大于 5，则表明 NPAHs 的主要来源是光化学反应二次生成；若比值小于 5，则表明 NPAHs 的主要来源是燃烧源一次排放[41,42]. 图 5 展示了 22 个点位冬季和夏季的 2-NFlt/1-NPyr 比值，44 个样品中有 43 个样品的比值大于 5，说明二次生成是粤港澳大湾区夏季和冬季大气中 NPAHs 的主要来源. 2-NFlt/1-NPyr 在夏季和冬季的均值分别为 19.6 ± 12.7 和 19.4 ± 14.2，季节差异很小，而大部

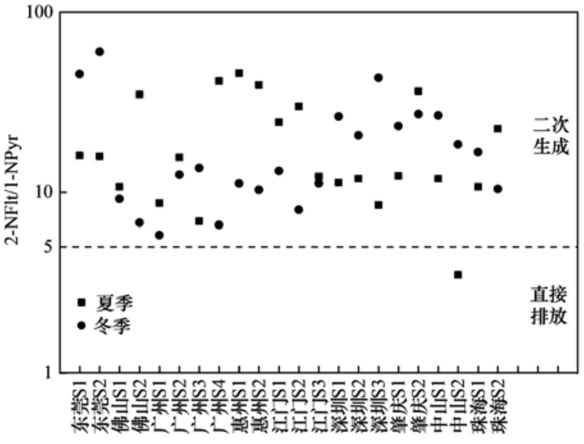


图 5 2-NFlt 与 1-NPyr 的浓度比值特征

Fig. 5 Ratio characteristics of concentrations of 2-NFlt and 1-NPyr

分研究中报道的比值通常夏季大于冬季. 分析可能的原因是：粤港澳大湾区没有冬季供暖需求，一次排放贡献的 NPAHs 不存在明显季节性差异.

2-NFlt 主要来自荧蒽与 ·OH（白天）和 ·NO_3（夜晚）反应所生成，而 2-NPyr 则只能来自芘与 ·OH在白天反应生成. 因此 2-NFlt/2-NPyr 的浓度比值可以用于识别大气中 NPAHs 的二次生成源，当该比值小于 10 时，二次生成源以 ·OH反应生成的贡献为主，而当该比值大于 100 时，二次生成源以 ·NO_3反应生成的贡献为主[41,42]. 图 6 展示了 22 个点位冬季和夏季的 2-NFlt/2-NPyr 比值，44 个样品中有 31 个样品的比值小于 10，说明研究区域大气中二次生成的 NPAHs 以 ·OH 反应生成的贡献为主.

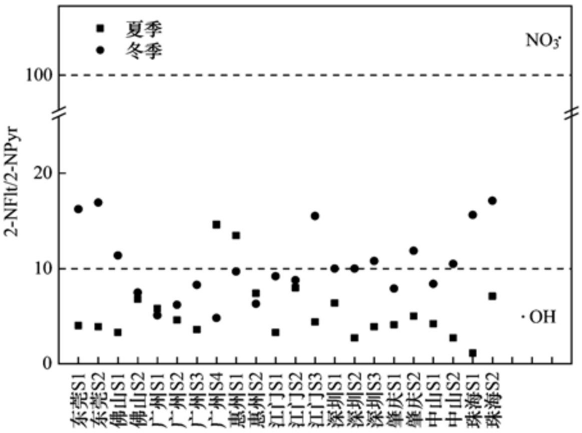


图 6　2-NFlt 与 2-NPyr 的浓度比值特征

Fig. 6　Ratio characteristics of concentrations of 2-NFlt and 2-NPyr

2.5　NPAHs 呼吸暴露风险评估

本研究采用美国环保局推荐的污染物致癌健康风险评估模型，对 NPAHs 的呼吸暴露风险进行评价. 污染物日均呼吸暴露剂量 ADD_{inh} 计算公式如下：

$$ADD_{inh} = c \times IR \times EF \times ED / (BW \times AT)$$

式中，c 为空气中污染物浓度，$mg \cdot m^{-3}$；IR 为呼吸速率，$m^3 \cdot d^{-1}$；EF 为暴露频率，$d \cdot a^{-1}$；ED 为暴露持续时间，a；BW 为体重，kg；AT 为平均暴露时间，a. 本研究的成人呼吸暴露参数选用文献[43]中的平均值，儿童暴露参数选用 6 岁儿童的暴露参数[44]，见表 6.

表 6　成人与儿童的呼吸暴露参数

Table 6　Inhalation exposure parameters of adults and children

人群	IR /$m^3 \cdot d^{-1}$	EF /$d \cdot a^{-1}$	ED/a	BW/kg	AT/a
成人	18.0	350	30	65.0	72.4
儿童	5.71	350	6	20.8	6

污染物呼吸暴露致癌风险评估模型公式如下：

$$R_{inh} = ADD_{inh} \times SF_{inh}$$

式中，R_{inh}为呼吸暴露致癌风险，无量纲；SF_{inh}为呼吸致癌斜率因子，$kg \cdot d \cdot mg^{-1}$；ADD_{inh}为污染物日均呼吸暴露剂量，$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$. 依据美国环保署的致癌风险参考限值：当 $R_{inh} < 10^{-6}$时，风险可忽略；当 R_{inh}介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$时，风险可接受；当 $R_{inh} > 10^{-4}$时，具备致癌风险.

本研究涉及的 18 种目标 NPAHs 的呼吸致癌斜率因子 SF_{inh}数据，通过查阅加州环境健康危害评估办公室（California Office of Environmental Health Hazard Assessment，OEHHA）的数据库[45]获得，具体见表 7.

表 7　NPAHs 呼吸致癌斜率因子

Table 7　Cancer slope factors of NPAHs through inhalation

参数	5-NAce	2-NFlu	1-NPyr	6-NChr
$SF_{inh}/kg \cdot d \cdot mg^{-1}$	0.13	0.039	0.39	39

图 7 为粤港澳大湾区成人和儿童的 NPAHs 呼吸暴露致癌风险值. 夏季平均风险值（成人 $2.85 \times 10^{-7} \pm 2.41 \times 10^{-7}$，儿童 $5.02 \times 10^{-7} \pm 3.87 \times 10^{-7}$）高于冬季（成人 $2.25 \times 10^{-7} \pm 1.04 \times 10^{-7}$，儿童 $2.66 \times 10^{-7} \pm 1.10 \times 10^{-7}$），22 点位儿童的 NPAHs 呼吸暴露致癌风险值均高于成人. 在夏季，惠州 S1 儿童、广州 S1 成人和儿童的 NPAHs 呼吸致癌风险 R_{inh}介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$，风险可接受；其余所有点位的 $R_{inh} < 10^{-6}$，风险可忽略. 在冬季，所有点位的 $R_{inh} < 10^{-6}$，风险均可忽略. 说明粤港澳大湾区人群的呼吸暴露致癌风险可控. 但由于本研究并未覆盖所有的 NPAHs，如二硝基多环芳烃，大气中的 NPAHs 致癌风险可能被低估.

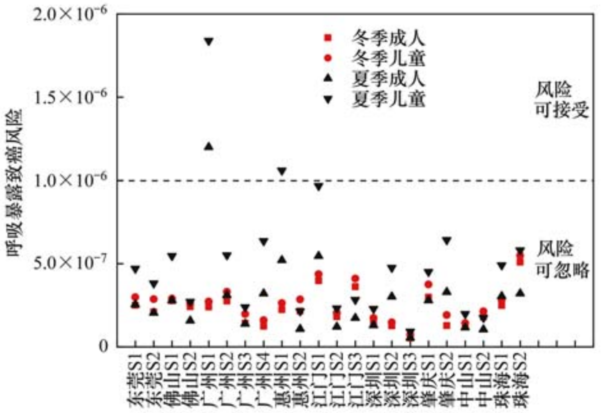


图 7　成人和儿童的 NPAHs 呼吸暴露致癌风险值

Fig. 7　Carcinogenic risk values for NPAHs of adults and children

3　结论

（1）同时使用滤膜、PUF 和 XAD-2 树脂，可以更高效采集到气态和颗粒态的 NPAHs，准确表征环

境空气中 NPAHs 的污染状况.

(2) NPAHs 普遍存在于粤港澳大湾区的环境空气中，以 1-NNap、2-NNap、9-NAnt 和 2-NFlt 为主，夏季和冬季的族谱特征相似.

(3) 颗粒相 NPAHs 占大气总 NPAHs 的比例，随分子量的增大而增大；冬季 NPAHs 倾向于吸附在颗粒相中，而夏季 NPAHs 更倾向于赋存在气相中.

(4) 粤港澳大湾区大气中 NPAHs 在夏季和冬季的主要来源是二次生成，二次生成源以 ·OH反应生成的贡献为主.

(5) 粤港澳大湾区大气 NPAHs 在夏季的呼吸致癌平均风险值高于冬季，粤港澳大湾区人群的呼吸暴露致癌风险可控.

参考文献：

[1] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, *et al*. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 43-54.

[2] Benbrahim-Tallaa L, Baan R A, Grosse Y, *et al*. Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes[J]. The Lancet Oncology, 2012, **13**(7): 663-664.

[3] Kawanaka Y, Matsumoto E, Wang N, *et al*. Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(32): 7423-7428.

[4] 刘攀亮, 剧媛丽, 毛潇萱, 等. 宁东能源化工基地大气 PM$_{2.5}$ 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2556-2564.

Liu P L, Ju Y L, Mao X X, *et al*. Pollution characteristics and risk assessment of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in PM$_{2.5}$ of Nanjing, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2556-2564.

[5] 傅银银, 文浩哲, 王向华, 等. 南京市大气细颗粒物(PM$_{2.5}$)中硝基多环芳烃污染特征与风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 2626-2633.

Fu Y Y, Wen H Z, Wang X H, *et al*. Pollution characteristics and risk assessment of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in PM$_{2.5}$ of Nanjing, China[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2626-2633.

[6] Wei S L, Huang B, Liu M, *et al*. Characterization of PM$_{2.5}$-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China[J]. Atmospheric Research, 2012, **109-110**: 76-83.

[7] Huang B, Liu M, Bi X H, *et al*. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(2): 210-218.

[8] Tomaz S, Shahpoury P, Jaffrezo J L, *et al*. One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation[J]. Science of the Total Environment, 2016, **565**: 1071-1083.

[9] Durant J L, Busby W F Jr, Lafleur A L, *et al*. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1996, **371**(3-4): 123-157.

[10] Misaki K, Takamura-Enya T, Ogawa H, *et al*. Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives[J]. Mutagenesis, 2016, **31**(2): 205-213.

[11] Hung C H, Ho H P, Lin M T, *et al*. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2012, **1265**: 1-6.

[12] Chen Y C, Shen G F, Su S, *et al*. Contamination and distribution of parent, nitrated, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(19): 11521-11530.

[13] Deng K L, Wong T Y, Wang Y N, *et al*. Combination of precolumn nitro-reduction and ultraperformance liquid chromatography with fluorescence detection for the sensitive quantification of 1-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, and 1-nitropyrene in meat products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, **63**(12): 3161-3167.

[14] Uno S, Tanaka H, Miki S, *et al*. Bioaccumulation of nitroarenes in bivalves at Osaka Bay, Japan[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, **63**(5-12): 477-481.

[15] Hayakawa K. Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2016, **64**(2): 83-94.

[16] Lafontaine S, Schrlau J, Butler J, *et al*. Relative influence of trans-Pacific and regional atmospheric transport of PAHs in the Pacific Northwest, US [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(23): 13807-13816.

[17] Tang N, Sato K, Tokuda T, *et al*. Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan[J]. Chemosphere, 2014, **107**: 324-330.

[18] Bandowe B A M, Meusel H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment - a review[J]. Science of the Total Environment, 2017, **581-582**: 237-257.

[19] Dimashki M, Harrad S, Harrison R M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(15): 2459-2469.

[20] Titaley I A, Walden D M, Dorn S E, *et al*. Evaluating computational and structural approaches to predict transformation products of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(3): 1595-1607.

[21] Yan J P, Wang X P, Gong P, *et al*. Nitrated polycyclic aromatic compounds in the atmospheric environment: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, **51**(11): 1159-1185.

[22] 周军芳, 范绍佳, 李浩文, 等. 珠江三角洲快速城市化对环境气象要素的影响[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(7): 1153-1158.

Zhou J F, Fan S J, Li H W, *et al*. Impact of urbanization on meteorological factors in Pearl River Delta [J]. China Environmental Science, 2012, **32**(7): 1153-1158.

[23] 王耀庭, 梁加成, 郑祚芳, 等. 基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(5): 2075-2086.

Wang Y T, Liang J C, Zheng Z F, *et al*. Characteristics of spatial and temporal evolution and investigation of air pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area based on ground-space observation data[J]. Environmental Science, 2020, **41**(5): 2075-2086.

[24] 刘建, 吴兑, 范绍佳. 珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 3989-3998.
Liu J, Wu D, Fan S J. Distribution of regional pollution and the characteristics of vertical wind field in the Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 3989-3998.

[25] Wang Y H, Gao W K, Wang S, *et al*. Contrasting trends of $PM_{2.5}$ and surface-ozone concentrations in China from 2013 to 2017[J]. National Science Review, 2020, **7**(8): 1331-1339.

[26] 赵伟, 高博, 卢清, 等. 2006 ~ 2019 年珠三角地区臭氧污染趋势[J]. 环境科学, 2021, **42**(1): 97-105.
Zhao W, Gao B, Lu Q, *et al*. Ozone pollution trend in the Pearl River Delta region during 2006- 2019[J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 97-105.

[27] 环境保护部.《国家环境空气监测网(地级以上城市)设置方案》[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201204/t20120401_250935.htm, 2012-04-01.

[28] HJ 646-2013, 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S].

[29] Zhang Y H, Li R J, Fang J, *et al*. Simultaneous determination of eighteen nitro-polyaromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2018, **198**: 303-310.

[30] Schlemitz S, Pfannhauser W. Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea-correlation with the PAH concentration[J]. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und - Forschung A, 1997, **205**(4): 305-310.

[31] Ringuet J, Albinet A, Leoz-Garziandia E, *et al*. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France)[J]. Science of the Total Environment, 2012, **437**: 297-305.

[32] 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.

[33] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, *et al*. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China[J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 814-822.

[34] Liu D, Lin T, Syed J H, *et al*. Concentration, source identification, and exposure risk assessment of $PM_{2.5}$-bound parent PAHs and nitro-PAHs in atmosphere from typical Chinese cities[J]. Scientific Reports, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-10623-4.

[35] Li W, Wang C, Shen H Z, *et al*. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China[J]. Environmental Pollution, 2015, **197**: 156-164.

[36] Scipioni C, Villanueva F, Pozo K, *et al*. Preliminary characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in atmospheric PM_{10} of an urban and a remote area of Chile[J]. Environmental Technology, 2012, **33**(7): 809-820.

[37] Brorström-Lundén E, Remberger M, Kaj L, *et al*. Results from the Swedish national screening programme 2008: screening of unintentionally produced organic contaminants [EB/OL]. https://www.ivl.se/webdav/files/Publikationer/B1944.pdf, 2010-10-07.

[38] Barrado A I, García S, Castrillejo Y, *et al*. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM_{10}-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors[J]. Atmospheric Environment, 2013, **67**: 385-393.

[39] Barrado A I, García S, Sevillano M L, *et al*. Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: correlations with their atmospheric aerosol concentrations[J]. Chemosphere, 2013, **93**(9): 1678-1684.

[40] Li W, Shen G F, Yuan C Y, *et al*. The gas/particle partitioning of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of northern China[J]. Atmospheric Research, 2016, **172-173**: 66-73.

[41] Wang W T, Jariyasopit N, Schrlau J, *et al*. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of $PM_{2.5}$ during the Beijing Olympic Games[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(16): 6887-6895.

[42] Keyte I J, Harrison R M, Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review[J]. Chemical Society Reviews, 2013, **42**(24): 9333-9391.

[43] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (adults) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013.

[44] 刘军, 赵金平, 杨立辉, 等. 南方典型生活垃圾焚烧设施环境呼吸暴露风险评估[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(3): 440-446.
Liu J, Zhao J P, Yang L H, *et al*. Inhalation exposure risk assessment of a typical municipal solid waste incinerator, south China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25**(3): 440-446.

[45] OEHHA. Appendix a: hot spots unit risk and cancer potency values [EB/OL]. https://oehha.ca.gov/media/downloads/crnr/appendixa.pdf, 2020-10-16.

HUANJING KEXUE Vol. 43 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2022

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China …… PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, *et al.* (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review …… CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, *et al.* (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge …… ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, *et al.* (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China …… RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, *et al.* (37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China …… ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, *et al.* (46)
Real-time Source Apportionment of $PM_{2.5}$ and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan …… JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, *et al.* (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of $PM_{2.5}$ in Yuncheng City …… WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, *et al.* (74)
Three-dimensional Structure Variation of $PM_{2.5}$ During Cold Front Advance in Eastern China …… MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen (85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area …… LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, *et al.* (93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China …… LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, *et al.* (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa …… YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, *et al.* (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period …… LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, *et al.* (123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb …… JIN Dan (132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O_3 and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China …… YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, *et al.* (140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes …… XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, *et al.* (150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels …… WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, *et al.* (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo …… WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, *et al.* (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City …… PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, *et al.* (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust …… FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, *et al.* (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources …… SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, *et al.* (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China …… WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, *et al.* (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin …… LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, *et al.* (220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake …… CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, *et al.* (230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals …… LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, *et al.* (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing …… HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, *et al.* (247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water …… LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, *et al.* (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course …… LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, *et al.* (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City …… YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, *et al.* (277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules …… XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, *et al.* (285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries …… TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, *et al.* (295)
Characteristic Analysis of *nirS* Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification …… LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, *et al.* (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir …… ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, *et al.* (314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China …… WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan (329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta …… LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, *et al.* (339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area …… ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, *et al.* (349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers …… HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, *et al.* (363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration …… LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, *et al.* (369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO_2 Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area …… QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, *et al.* (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red …… LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, *et al.* (387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter …… WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, *et al.* (398)
Nitritation Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment …… DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, *et al.* (409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors: Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community …… WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, *et al.* (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics …… LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, *et al.* (424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model …… XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, *et al.* (432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China …… CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, *et al.* (442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products …… WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, *et al.* (454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique …… SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, *et al.* (463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice …… LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, *et al.* (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse …… DONG Jun-wen, GAO Pei-pei, SUN Hong-xin, *et al.* (481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable …… ZHANG Ya-ping, LÜ Zhan-lu, WANG Xian-liang, *et al.* (490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula …… LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, *et al.* (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil …… GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, *et al.* (510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau …… WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, *et al.* (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of *Torreya grandis* cv. Merrillii Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion …… JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, *et al.* (530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community …… YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, *et al.* (540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China …… XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, *et al.* (550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation …… MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, *et al.* (560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain …… WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, *et al.* (569)