

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



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期
Vol.43 No.1

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, 周崑, 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	王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (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, 严仁娣, 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估	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估	陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪志 (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, 郭道宇 (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, 国森, 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估	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, 吴铭彬, 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估	董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)
电子垃圾拆解固废-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, 张峰, 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估	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	姜宽雯, 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, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 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)

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¹, 张丹^{1,2*}, 胡伟¹, 徐芹¹, 吴虹³, 袁睿¹, 蒲茜¹, 郝宇杭^{1,3}, 唐志欣², 赖明敏³

(1. 重庆市生态环境科学研究院城市大气环境综合观测与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 401147; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 401331; 3. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067)

摘要: 为探究工业区大气 VOCs 污染特征, 促进工业区 VOCs 污染防治, 于 2020 年 12 月利用苏玛罐在西南地区某大型综合工业区及周边市区的 3 个观测站点采集 VOCs 样品, 研究了工业区和周边市区的 VOCs 污染特征、来源解析并开展健康风险评估。结果表明, 工业区 A 点、工业区 B 点和市区点 φ (TVOCs) 均值分别为 105.25×10^{-9} 、 222.92×10^{-9} 和 82.87×10^{-9} , 其中一氯甲烷、二氯甲烷、丙酮、乙醇和乙烷均是 3 个站点体积分数较高的物种。芳香烃和 OVOCs 对臭氧生成潜势 (OFP) 具有较大的贡献, 累积贡献率超过 50%, 主要的活性物种为甲基丙烯酸甲酯、甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯; 芳香烃的二次有机气溶胶生成潜势 (SOAP) 贡献率达到了 80% 以上, 主要的活性物种为甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯。PMF 来源解析结果表明, 主要有 6 种 VOCs 来源, 依次为石化行业 (21.83%)、工业垃圾焚烧 (18.6%)、医药制造 (16.99%)、化石燃料燃烧 (16.03%)、机动车尾气 (14.23%) 和化学品制造 (12.32%)。工业区 A 点、工业区 B 点和市区点的危害指数 (HI) 均值分别为 0.55、0.68 和 0.41, 终生癌症风险 (LCR) 均值分别为 6.71×10^{-6} 、 6.72×10^{-6} 和 6.58×10^{-6} , 工业区 HI 和 LCR 均大于市区。风险来源定量评估结果显示, 机动车尾气和化石燃料燃烧贡献了相对较高的致癌风险。

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 污染特征; 来源解析; 健康风险; 工业区

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0102-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105176

Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China

LI Ling¹, ZHANG Dan^{1,2*}, HU Wei¹, XU Qin¹, WU Hong³, YUAN Rui¹, PU Xi¹, HAO Yu-hang^{1,3}, TANG Zhi-xin², LAI Ming-min³

(1. Key Laboratory for Urban Atmospheric Environment Integrated Observation & Pollution Prevention and Control of Chongqing, Chongqing Research Academy of Eco-Environmental Sciences, Chongqing 401147, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China; 3. College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: To investigate the characteristics of atmospheric volatile organic compound (VOCs) pollution and promote VOCs pollution prevention and control in industrial areas, in December 2020, VOCs samples collected using Summa Canisters at three observation sites were used to study the characteristics of VOCs pollution and source apportionment and to conduct a health risk assessment in large integrated industrial areas and surrounding urban areas in southwest China. The results showed that the mean φ (TVOCs) at site A and site B in an industrial area and at a third urban site were 105.25×10^{-9} , 222.92×10^{-9} , and 82.87×10^{-9} , respectively. Monochloromethane, dichloromethane, acetone, ethanol, and ethane were the species with higher volume fractions at the three sites. Aromatic hydrocarbons and OVOCs had a large contribution to the ozone formation potential (OFP), with a cumulative contribution of more than 50%, and the main reactive species were methyl methacrylate, toluene, *p*-xylene, and *o*-xylene; the secondary organic aerosol formation potential (SOAP) of aromatic hydrocarbons contributed more than 80%, with the main active species being toluene, *p*-xylene, and *o*-xylene. The results of PMF source analysis showed six main sources of VOCs, in the descending order of the petrochemical industry (21.83%), industrial waste incineration (18.6%), pharmaceutical manufacturing (16.99%), fossil fuel combustion (16.03%), motor vehicle exhaust (14.23%), and chemical manufacturing (12.32%). The mean values of the hazard index (HI) of site A and site B in the industrial area and in the urban site were 0.55, 0.68, and 0.41, respectively, and the mean lifetime cancer risk (LCR) values were 6.71×10^{-6} , 6.72×10^{-6} , and 6.58×10^{-6} , respectively. Both HI and LCR in industrial areas were larger than those in urban areas. The quantitative assessment of risk sources showed that motor vehicle exhaust and fossil fuel combustion contributed relatively high carcinogenic risks.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); pollution characteristics; source apportionment; health risk; industrial area

随着我国经济的快速发展和城市工业化进程的加快, 大量污染物排放至大气中形成的复合污染对中国城市地区的生活环境和人体健康方面带来了严重的影响, 尤其是挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 作为大气污染物中非常重要的痕量组分, 是大气化学反应的重要参与者, 对于对流层臭氧 (O_3) 和二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的生成具有重要的贡献^[1~3]。流行病学研究表明, VOCs 可能会引发人体心血管疾病和

呼吸系统疾病, 甚至部分 VOCs 物种 (例如 1,3-丁二烯、二氯甲烷、四氯乙烯和苯等) 会导致癌症的发病^[4,5]。此外, VOCs 中部分有机硫化物、芳香族化合物和含氧化合物产生的恶臭是公众投诉的重点对

收稿日期: 2021-05-17; 修订日期: 2021-07-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0214405, 2019YFC0214401)

作者简介: 李陵 (1995 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: lilqbryant@163.com

* 通信作者, E-mail: zhang_dan_8888@126.com

象,有害的环境气味会通过多种生理机制触发症状,例如产生潜在病情加重和厌恶性条件反射等现象^[6-8]. 因此,VOCs 组分特征、来源及其健康风险方面的研究对于 VOCs 精准治理和保障人体生理健康具有重要的意义.

由 VOCs 引起的大气复合污染问题日益得到关注,尤其是 VOCs 作为前体物参与一系列化学反应生成的二次污染物(O_3 和 $PM_{2.5}$),目前仍然是我国大部分地区所面临的主要大气环境问题^[9-11]. Li 等^[12]的研究表明,工业排放的 VOCs 是中国最大的人为源,占人为源的 50% 以上. 2011~2018 年中国工业 VOCs 的排放量呈现逐年增长的趋势,从 2011 年的 8 777 kt 增加到 2018 年的 12 446 kt,年均增长率为 5.2%^[13]. An 等^[14]在南京某工业区通过 VOCs 的连续观测发现,该工业区 $\varphi(TVOCs)$ 为 43.5×10^{-9} ,VOCs 组分有着明显的季节性变化, $\varphi(TVOCs)$ 表现出夜间高白天低的特点. Shao 等^[15]针对化工园区开展了 VOCs 污染特征和来源的研究,结果表明 $\varphi(TVOCs)$ 为 34.4×10^{-9} ,其中工业过程源和溶剂使用源贡献的 VOCs 占比最高,约占 TVOCs 的 51.26%,其次为机动车尾气排放,约占 34.08%. 工业区 VOCs 排放被认为是影响人体健康的重要因素,目前已有部分研究对工业区大气 VOCs 潜在的健康影响开展了评估. Hu 等^[16]研究结果表明,居住在工业区附近(半径 5 km 之内)的居民有更高的呼吸系统患病风险,工业区环境 VOCs 人体危害指数(hazard index, HI; 1.06)明显高于城市地区(HI: 0.96). Zheng 等^[17]的研究评估了石化工业园区 VOCs 健康风险,发现丙烯醛和 1,3-丁二烯分别具有最高的危害风险比(hazard ratio, HR; 22.8)和致癌风险(lifetime cancer risk, LCR; 6.7×10^{-3}). Hsu 等^[18]对中国台湾中部大型综合工业区的研究发现,VOCs 暴露致癌风险主要归因于研究区的工业源,与其他有毒有害 VOCs 相比,主要来自化石燃料燃烧排放的苯导致了最高的癌症风险(LCR: $4.1 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-5}$).

工业区密集的工业和人为活动排放的 VOCs 引起了一系列的环境和社会问题. 为促进这些问题的有效减轻和改善,加强对工业区大气 VOCs 组分和来源的识别,对于制定 VOCs 的管控策略至关重要. 目前国内关于 VOCs 的研究主要集中在城市区域,城市地区 VOCs 污染特征及来源等方面的研究已具备一定的基础,然而工业 VOCs 的排放量占比极高,目前针对工业区大气 VOCs 的研究仍然较少. 为了解工业区及周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险状况,本研究利用在中国西南地区的一个大型综

合工业区及邻近城区采集的 VOCs 样品,分析了 VOCs 污染特征,利用 PMF 模型并结合观测站点周边源排放情况判断来源,识别 VOCs 二次转化的关键活性物种,以及评估 VOCs 健康风险效应,以期为工业区 VOCs 的污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点和时间

本研究以西南地区某大型综合工业区作为研究对象,该工业区占地面积为 73.6 km²,主要以综合化工(医药制造和天然气精细化工等)、石油化工、新材料/新能源、钢铁冶金和装备制造为主导产业. 目前工业区内共有企业 225 家,涉气企业 164 家,其中天然气化工行业 9 家,钢铁行业 7 家,精细化工行业 26 家,医药行业 12 家,水泥业 7 家,包装印刷业 4 家,机械制造业 65 家,工业涂装(汽车及零件业)25 家,电子制造业 4 家,食品加工业 2 家,能源发电业 3 家. 依据不同的功能定位,将工业区分为了 A~F 的标准分区,本研究工业区标准分区和观测点位示意图如图 1 所示.

本研究采样时间为 2020 年 12 月 17~23 日,共计 7 d. 在工业区内共布设有 2 个观测站点,其中一个站点位于工业区管委会(工业区 A 点),处于装备制造标准分区(F 区),邻近交通主干道,周边主要分布有金属、塑料制品企业和机械制造企业;另一个站点位于工业区的一所小学(工业区 B 点),位于生活居住区(A 区),尽管该点位位于生活居住区,但南侧 5 km 范围内分布有较多的医药制造和化工类企业. 此外,为了探究工业区大气污染排放对周边区域的影响,在距离工业区约 10 km 处的市区同样设置了 1 个观测站点,周边主要以居民区和商业区

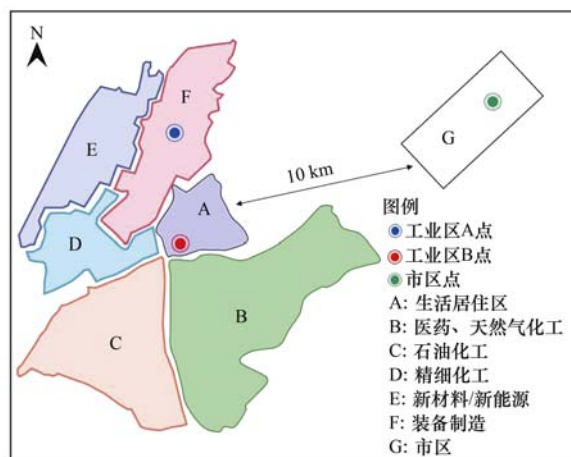


图1 采样点位和工业区标准分区示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling sites and standard zoning of the industrial area

为主。

1.2 观测方法与质量保证

1.2.1 样品采集与分析

本研究采用 3.2 L 内表面硅烷化处理的苏玛罐 (Entech, 美国) 采集环境空气样品。苏玛罐配套使用 CS1200 系列限流阀 (Entech, 美国) 匀速采样, 采样流速为 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 每次采样持续 12 h。3 个观测站点每天均采集 2 个样品, 昼间和夜间各采集 1 个样品, 具体的采样时间为 08:00 ~ 20:00 (昼间) 和 20:00 ~ 08:00 (夜间), 3 个观测站点同步进行采样。苏玛罐采集的 VOCs 样品分析参考 HJ 759-2015 (环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法)^[19] 和 US EPA 推荐的 TO-15 分析方法, 采用安捷伦 GC-MS/FID (色谱质谱联用) 分析系统对样品中的 VOCs 化合物进行定性定量分析, 分析了 109 种 VOCs, 其中包含了 29 种烷烃、11 种烯烃、1 种炔烃 (乙炔)、18 种芳香烃、36 种卤代烃、13 种 OVOCs 和 1 种硫化物 (二硫化碳)。样品首先由自动进样器进样, 经 ENTECH7200CTS-C2 预浓缩系统处理后进入分析系统, 通过 Dean-switch 中心切割技术, 使得不同的物种通过不同的检测器检测, 其中乙烷、乙烯和乙炔在 FID 检测器上检测, 其余目标化合物在 MS 检测器上检测。FID 色谱柱为 DB-1, $5 \text{ m} \times 0.05 \text{ mm} \times 0.05 \text{ } \mu\text{m}$, MS 色谱柱为 DB-624, $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \text{ } \mu\text{m}$ 。MS 用全扫描 (SCAN) 模式分析, 目标化合物由色谱保留时间和 MS 图进行定性, 通过内标法定量。

1.2.2 质量控制与质量保证

苏玛罐在使用前利用高纯度氮气清洗 3 次, 然后将其抽至真空状态。为了确保苏玛罐的清洁, 每清洗 10 个苏玛罐后, 至少将 1 个苏玛罐充满高纯氮气, 并在实验室中放置 24 h, 上机分析氮气罐, 以确保未检测到目标化合物或低于方法检测限 (MDL)。为确保 GC-MS/FID 定性和定量数据的准确性, 在分析样品前需对 GC-MS/FID 系统运行状态进行检查, 符合分析要求时才可以进行测样。对于每个 VOCs 物种, VOCs 定量的标准工作曲线采用 6 个浓度梯度混合标样建立, 配制目标物质摩尔分数分别为 1、2、5、10、15 和 $20 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 依次从低浓度到高浓度进行测定, 标准曲线强制通过坐标系 (0, 0), 所得标样的标准曲线的相关系数 (R^2) 均超过 0.99。使用保留时间定性, 峰面积定量, 方法检出限范围为 $0.03 \sim 2.46 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。分析过程中每间隔 10 个样品测定 1 个样品的平行样, 偏差均不大于 10%。此外, 每批样品测定 10% 的现场平行双样, 测定结果的相对偏差均不大于 25%。

1.3 O_3 和 SOA 生成潜势计算

OFP 代表 VOCs 物种在最佳反应条件下对 O_3 生成的最大贡献, 以及表征在 O_3 光化学形成中的重要 VOCs 物种^[20], 该参数通过等式 (1) 计算得出:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP 值, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $[\text{VOC}]_i$ 为物种 i 的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的最大增量反应活性, MIR_i 值取自 Carter^[21] 的研究。

SOAP 方法已被广泛用于估算不同 VOCs 种类对 SOA 形成的贡献^[22,23], 可以通过等式 (2) 计算得出:

$$\text{SOAP}_i = \text{FAC} \times [\text{VOC}]_i / (1 - F_{\text{voc}}) \quad (2)$$

式中, SOAP_i 为物种 i 的 SOA 生成潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; F_{voc} 为物种 i 参与反应的质量分数, %; FAC 为 SOA 的生产系数, $\mu\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-3}$ 。 F_{voc} 和 FAC 的值参考 Grosjean 等^[24] 通过烟雾箱实验获取的结果。

1.4 PMF 模型

PMF (正交矩阵因子) 模型是一种多元因子分析的受体模型, 近年来 PMF 模型被广泛应用于大气颗粒物和 VOCs 等污染物的来源解析^[25,26]。PMF 模型运算可将受体样本矩阵 ($i \times j$ 维) 分解为贡献矩阵 ($i \times k$) 和因子矩阵 ($k \times j$):

$$\mathbf{x}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{g}_{ik} \times \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (3)$$

式中, $\mathbf{x}_{ij}$ 是第 i 个样品中第 j 个物种的贡献; $\mathbf{g}_{ik}$ 是第 i 个样品中第 k 个来源的贡献; $\mathbf{f}_{kj}$ 是第 k 个来源中第 j 个物种的浓度; $\mathbf{e}_{ij}$ 是误差分数。PMF 模型通过使用最小二乘法最小化目标函数 Q 来得出因子分布图和贡献:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{e}_{ij}}{U_{ij}} \quad (4)$$

式中, U_{ij} 是每个样本中每个物种的不确定性。

PMF 模型中除了输入选取的 VOCs 物种体积分数, 还需提供对应 VOCs 物种的检出限 (MDL) 以及不确定度 (Unc), 不确定度通过等式 (5) 和等式 (6) 进行计算:

$$\text{Unc}_i = (5/6) \times \text{MDL}_i \quad (C_i \leq \text{MDL}_i) \quad (5)$$

$$\text{Unc}_i = \sqrt{(\text{EF}_i \times C_i)^2 + (0.5 \times \text{MDL}_i)^2} \quad (C_i > \text{MDL}_i) \quad (6)$$

式中, Unc_i 为 VOCs 物种 i 的不确定度; MDL_i 为 VOCs 物种 i 的检出限; EF_i 为 VOCs 物种 i 的误差分数, %; C_i 为 VOCs 物种 i 的体积分数。

PMF 模型运行时将 VOCs 物种体积分数和不确定度作为输入文件。依据所选 VOCs 物种的源示踪

作用显著并且组分浓度稳定的原则,最终共选取了 33 个 VOCs 物种参与运算. 根据 VOCs 的信噪比 (S/N) 或低于检出限 (BDL) 的样品将其分类为 strong (S/N > 2), week (0.2 < S/N < 2) 和 bad (S/N < 0.2). 依次输入 4~8 来测试因子数量,最终选择了 6 因子解决方案. 此外,观测和预测的多数 VOCs 物种浓度相关系数 (R^2) 大于 0.6,所选物种残差正态分布多数介于 -5~5 之间. 由于样本数量相对较少,模型解析结果存在一定程度的不确定性,因此本研究中将工业区和观测站点周边源排放情况与模型解析结果相结合进行论证,以确保解析结果的可靠性.

1.5 健康风险评估方法

人体暴露于污染物的 3 种途径分别为吸入、摄入和皮肤吸收^[27,28]. 吸入是大气 VOCs 暴露的主要途径,因此,在本研究中评估了与吸入暴露有关的健康风险. 利用危害指数 (hazard index, HI) 和终生癌症风险 (lifetime cancer risk, LCR) 来评估人体通过吸入 VOCs 的非致癌和致癌风险:

$$HI = \frac{c_i \times ET \times EF \times ED}{365 \times AT_{nea} \times 24} \times \frac{1}{RfC} \quad (7)$$

$$LCR = \frac{c_i \times ET \times EF \times ED}{365 \times AT_{ca} \times 24} \times IUR \quad (8)$$

式中, c_i 为 VOCs 的环境质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ET 为暴露时间, $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$, 取值为 8; EF 为暴露频率, $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$, 取值为 250; ED 为暴露持续时长, a, 取值为 20; AT_{nea} 和 AT_{ca} 分别为非致癌作用和致癌作用的时间, a, 取值分别为 25 和 70; RfC 为参考浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; IUR 为单位吸入风险, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. RfC 和 IUR 的取值使用美国 EPA 综合信息系统中的参考值^[29,30].

2 结果与讨论

2.1 VOCs 污染特征

2.1.1 VOCs 化学组分特征

观测期间工业区 A 点和工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$

均值分别为 105.25×10^{-9} 和 222.92×10^{-9} , 市区点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值为 82.87×10^{-9} . 工业区 A 点和市区点各 VOCs 组分体积分数排序均为: 卤代烃 > 烷烃 > OVOCs > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃, 工业区 B 点各 VOCs 组分体积分数排序为: 卤代烃 > OVOCs > 烷烃 > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃. 对比 3 个观测点位 VOCs 组分体积分数的 大小, 工业区 B 点 $\varphi(\text{卤代烃})$ 和 $\varphi(\text{OVOCs})$ 分别为 108.55×10^{-9} 和 69.38×10^{-9} , 远大于工业区 A 点 (38.23×10^{-9} 和 21.08×10^{-9}) 和市区点 (23.74×10^{-9} 和 21.68×10^{-9}), 而 3 个观测点位烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的体积分数相对接近. 工业区 B 点周边主要分布有医药制造和化工类企业, 医药制造和化工类企业排放的 VOCs 特征污染物主要为卤代烃和 OVOCs, 因此工业区 B 点大气 VOCs 体积分数可能受周边企业 VOCs 排放的影响较大.

工业区 A 点、工业区 B 点和市区点体积分数排名前 10 的 VOCs 物种总和占 TVOCs 分别为 43.69%、67.4% 和 45.53%, 3 个站点体积分数排名前 10 的 VOCs 物种中均含有一氯甲烷、二氯甲烷、丙酮、乙醇和乙烷 (表 1). 工业区 A 点体积分数较高的物种为一氯甲烷、二氯甲烷和丙酮, 占 TVOCs 分别为 10.14%、7.44% 和 4.8%. 工业区 B 点体积分数较高的物种为二氯甲烷、一氯甲烷和丙酮, 占 TVOCs 分别为 21.66%、12.05% 和 8.79%. 工业区 2 个站点体积分数排名前 3 的 VOCs 物种一致, 其中一氯甲烷和二氯甲烷主要来源于工业排放源, 化学品制造、医药制造、家具制造和包装印刷等行业均涉及一氯甲烷和二氯甲烷的排放, 大气中丙酮来源十分广泛, 工业排放、溶剂使用、机动车尾气和生活源均能产生丙酮. 市区点相比工业区站点略有区别, 体积分数较高的物种为乙醇、二氯甲烷和乙烷, 占 TVOCs 分别为 10.51%、7.5% 和 5.13%. 乙醇通常作为原料、清洗剂和溶剂等广泛应用于医药化工等行业, 是大气中乙醇的主要来源, 乙烷则主要来源于化石燃料燃烧和机动车尾气排放.

表 1 3 个观测站点 $\varphi(\text{VOCs})$ 排名前 10 VOCs 物种

Table 1 Top ten VOCs species of $\varphi(\text{VOCs})$ at three observation sites

排名	工业区 A 点		工业区 B 点		市区	
	物种	$\varphi(\text{VOCs}) \times 10^{-9}$	物种	$\varphi(\text{VOCs}) \times 10^{-9}$	物种	$\varphi(\text{VOCs}) \times 10^{-9}$
1	一氯甲烷	10.67	二氯甲烷	48.29	乙醇	8.71
2	二氯甲烷	7.83	一氯甲烷	26.87	二氯甲烷	6.22
3	丙酮	5.05	丙酮	19.59	乙烷	4.25
4	乙醇	4.65	乙醇	12.63	丙酮	4.15
5	乙烷	4.54	1,2-二氯乙烷	10.07	一氯甲烷	3.61
6	正丁烷	3.07	甲基叔丁醚	9.75	正丁烷	2.94
7	乙烯	2.72	四氢呋喃	9.07	乙烯	2.28
8	乙炔	2.55	乙酸乙酯	4.89	异戊烷	2.16
9	乙酸乙酯	2.53	乙烷	4.81	乙炔	1.80
10	2-甲基己烷	2.37	三氯甲烷	4.29	异丁烷	1.61

表 2 显示了本研究 3 个观测站点 VOCs 体积分数及其与其他工业区和市区的比较,在测得的物种数量相对较多的情况下,工业区 $\varphi(\text{TVOCs})$ 相比国内其他工业区较高,工业区 A 点和工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值达到 105.25×10^{-9} 和 222.92×10^{-9} ,远高于长三角地区一些相似类型的工业区.此外,本研究中市区 VOCs 污染相比国内其他城市

更为显著,市区点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值为 82.87×10^{-9} ,明显高于廊坊 (69.56×10^{-9}) 和鹤山 (54.6×10^{-9}) 等工业发达城市以及济南 (29.39×10^{-9})、成都 (31.85×10^{-9}) 和郑州 (29.11×10^{-9}) 等省会城市.本研究市区观测到的高 $\varphi(\text{TVOCs})$ 以及与工业区站点相似的特征污染物,表明了市区在一定程度上受到工业区 VOCs 排放远距离传输的影响.

表 2 本研究 3 个观测站点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 及其与其他工业区和市区的比较

Table 2 The $\varphi(\text{TVOCs})$ at three observation stations in this study and their comparison with other industrial areas and urban areas						
地点	功能分区	类别	观测时间(年-月)	物种数量	$\varphi(\text{TVOCs}) \times 10^{-9}$	文献
工业区 A 点	工业区	综合类	2020-12	109	105.25	本研究
工业区 B 点	工业区	综合类	2020-12	109	222.92	本研究
市区	市区	地级市	2020-12	109	82.87	本研究
连云港	工业区	石油化工	2018-08 ~ 2018-09	107	28.40	[31]
徐州	工业区	装备制造	2018-08	107	21.60	[32]
南京	工业区	石油化工	2018-09 ~ 2018-10	82	64.30	[33]
上海	工业区	汽车制造	2019-01 ~ 2019-12	79	26.50	[34]
廊坊	市区	地级市	2018-09 ~ 2018-10	99	69.56	[35]
鹤山	市区	地级市	2015-08 ~ 2015-09	103	54.60	[36]
济南	市区	省会	2019-06	106	29.39	[37]
成都	市区	省会	2017-08	97	31.85	[38]
郑州	市区	省会	2018-05	103	29.11	[39]

2.1.2 VOCs 昼夜变化特征

图 2 显示了 3 个观测站点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 的昼夜分布.对比 3 个站点昼夜 $\varphi(\text{TVOCs})$ 大小,工业区 B 点昼夜 $\varphi(\text{TVOCs})$ 明显高于工业区 A 点和市区点.此外,观测期间 3 个观测站点均表现出夜间 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值高于日间的特点.尤其是工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差别较大,日间和夜间 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值分别为 164.57×10^{-9} 和 274.21×10^{-9} ,差值高达 109.64×10^{-9} .相反,工业区 A 点和市区点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差值相对较小,工业区 A 点日间和夜间 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值分别为 97.69×10^{-9} 和 113.95×10^{-9} ,市区点日间和夜间 $\varphi(\text{TVOCs})$ 均值分别为 81.3×10^{-9} 和 85.75×10^{-9} .

由于 3 个站点中工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差远大于工业区 A 点和市区点,表明工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差主要是由于站点周边 VOCs 源排放强度变化所引起的,而气象因素和昼夜边界层高度改变等方面的影响相对较小.因此,工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 与周边企业昼夜 VOCs 排放量直接相关,同时周边交通运输排放的昼夜差异也具有一定影响.工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差值主要由二氯甲烷、一氯甲烷、丙酮、1,2-二氯乙烷和三氯甲烷等物质贡献,夜间相比昼间体积分数分别增加了 28.96×10^{-9} 、 28.54×10^{-9} 、 15.8×10^{-9} 、 11.15×10^{-9} 和 6.26×10^{-9} ,这些物种均是工业排放源的特征标志物,表明工业区 B 点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜差主要

受到周边企业排放的影响.工业区 A 点和市区点各物种体积分数昼夜变化较小,表明工业区 A 点和市区点受周边区域 VOCs 昼夜排放波动的影响相对较小.

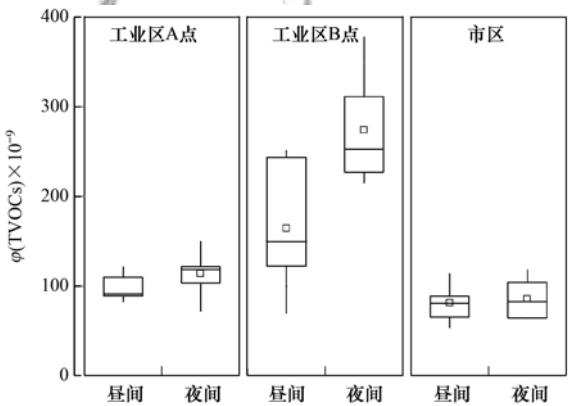


图 2 3 个观测站点 $\varphi(\text{TVOCs})$ 昼夜分布特征
Fig. 2 Diurnal distribution characteristics of $\varphi(\text{TVOCs})$ at three observation stations

2.2 VOCs 二次转化能力

大气中 VOCs 的二次转化是促使 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的重要因素,而各个 VOCs 物种的反应活性及其在 O_3 和 SOA 生成的作用中不尽相同.本研究期间,工业区 A 点、工业区 B 点和市区点 OFP 的值分别为 649.11 、 $1\,061.63$ 和 $532 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 3),SOAP 的值分别为 266.95 、 364.73 和 $180.46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,3 个站点 OFP 和 SOAP 远高于长三角地区一些相同类型的工业区^[33, 40],以及南京^[22]、武汉^[11]、北京^[41]

和成都^[42]等城市地区. 芳香烃和 OVOCs 是 3 个站点中 OFP 贡献最大的组分,芳香烃对工业区 A 点、工业区 B 点和市区点 OFP 贡献率分别为 30.84%、24% 和 21.19%,OVOCs 的贡献率分别为 22.52%、50.32% 和 34.84%. 芳香烃是 3 个站点中 SOAP 贡献最大的组分,对工业区 A 点、工业区 B 点和市区点 OFP 贡献率分别为 88%、91.53% 和 84.4%,其 SOAP 贡献率远大于其余 VOCs 组分,表明了大气中芳香烃类化合物具有较强的 SOA 生成能力,已有研究发现单环芳香烃在湿度较高的条件下通过非均相化学反应能够大大提高 SOA 的产率^[43]. 综上所述,尽管研究区域大气中芳香烃浓度占比较低,但芳香烃是二次污染转化能力较强的 VOCs 组分,其对于 OFP 和 SOAP 均具有较高的贡献,因此识别大气中芳香烃的来源并进行管控对于二次污染物的削减尤为重要.

从各个 VOCs 物种的二次转化能力来看,甲基丙烯酸甲酯均是 3 个站点 OFP 贡献最高的物种,占工业区 A 点、工业区 B 点和市区点总 OFP 分别为 9.41%、18.82% 和 6.97%. 甲基丙烯酸甲酯是一种重要的化工原料,通常用于有机玻璃、涂料、塑料和粘合剂等产品的制造. 在 2 个工业区点位中甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯同样具有较高的 OFP 贡献率,而在市区点乙醇、乙烯、正丁烯和丙烯醛等物种对 OFP 贡献率较高. 各组分计算出的 SOAP 相比 OFP 具有一定的差别,3 个站点 SOAP 贡献率较高的物种比较统一,贡献率前十的物种中均为 9 种芳香烃和 1 种烷烃(正壬烷). 芳香烃组分中甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯 SOAP 贡献率相对较高,3 个物种的 SOAP 之和占工业区 A 点、工业区 B 点和市区点总 SOAP 分别达到了 42.55%、55.65% 和 31.03%.

表 3 3 个观测站点各 VOCs 组分体积分数、OFP 和 SOAP 统计结果

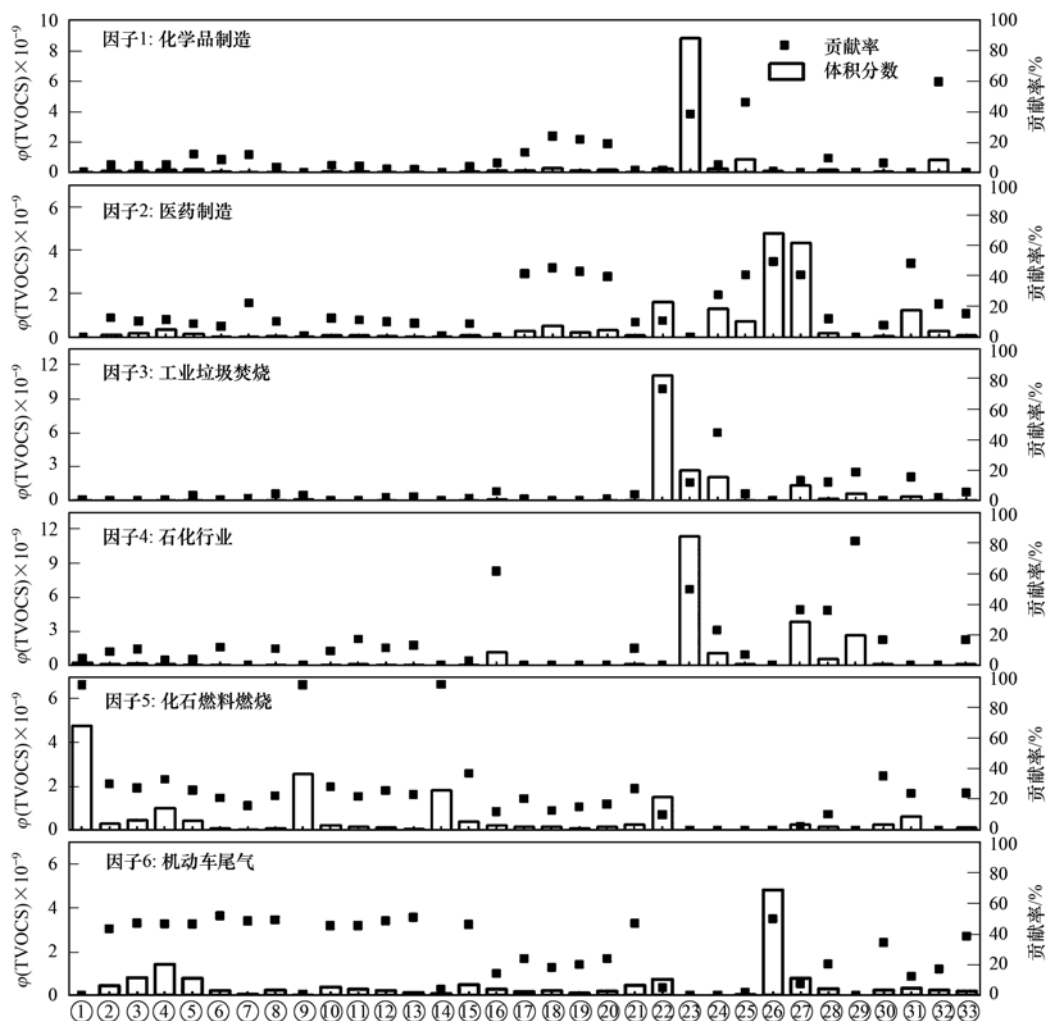
种类	$\varphi(\text{VOCs}) \times 10^{-9}$			OFP/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$			SOAP/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$		
	工业区 A 点	工业区 B 点	市区	工业区 A 点	工业区 B 点	市区	工业区 A 点	工业区 B 点	市区
烷烃	26.30	23.71	22.25	95.28	84.46	79.64	30.57	29.35	26.51
烯烃	6.67	6.07	5.87	132.95	126.02	122.89	1.46	1.54	1.64
炔烃(乙炔)	2.97	1.52	1.94	3.20	1.63	2.08	—	—	—
芳香烃	10.00	13.70	7.41	200.05	277.69	130.26	234.92	333.83	152.30
卤代烃	38.23	108.55	23.74	71.20	84.96	65.75	—	—	—
OVOCs	21.08	69.38	21.68	146.03	582.14	214.22	—	—	—
其他(二硫化碳)	0.49	0.64	0.45	0.41	0.53	0.37	—	—	—
总计	105.25	222.92	82.87	649.11	1 061.63	532.00	266.95	364.73	180.46

2.3 PMF 来源解析

根据 PMF 来源解析结果,确定了 6 种可能的排放源(图 3). 因子 1 中,贡献率最高的物质为甲基丙烯酸甲酯,其次是三氯甲烷和二氯甲烷,甲基丙烯酸甲酯可作为原材料用于塑料、涂料、有机玻璃和树脂等化学制品生产,三氯甲烷和二氯甲烷同样主要来源于化工生产过程排放的物质,本研究工业区内具有较多的化工类企业(35 家),集中分布在与工业区 B 点距离相近的 B 分区和 C 分区(图 1),此外工业区 B 点甲基丙烯酸甲酯、三氯甲烷和二氯甲烷体积分数远高于工业区 A 点和市区点,因此可以确定因子 1 为化学品制造. 因子 2 中,乙醇、丙酮、乙酸乙酯和部分苯系物贡献率较高,乙醇、丙酮和乙酸乙酯等物质是医药制造企业排放的典型特征污染物^[44],工业区 B 点西南侧 1 km 处为医药制造片区,片区内聚集有多家规模较大的医药制造企业,同样工业区 B 点乙醇、丙酮和乙酸乙酯明显高于其余 2 个观测站点,表明因子 2 为医药制造. 因子 3 中,一氯甲烷的贡献率较高,并且远高于其他物种,王琛^[45]通过监测工业源源成分谱发现工业垃圾焚烧

排放的主要物种为一氯甲烷,占比高达 71.98%,通过调研发现工业区内有多家企业涉及工业垃圾焚烧用于发电和供热,因此判断因子 3 为工业垃圾焚烧. 因子 4 中,甲基叔丁基醚和甲苯的贡献率最高,甲基叔丁基醚常被用作汽油添加剂,炼化和涂料制造企业在生产过程中同样会产生大量的甲基叔丁基醚和甲苯等物质释放到大气中^[46,47],本研究工业区石化行业企业主要集中在 B 分区,涉及了炼化、涂料制造和橡胶制造等行业,与 B 分区邻近的工业区 B 点甲基叔丁基醚体积分数为 9.75×10^{-9} ,远高于工业区 A 点(0.91×10^{-9})和市区点(1.13×10^{-9}),因此判断因子 4 为石化行业. 因子 5 中,乙烷、乙烯和乙炔贡献率最高,这 3 种物质是化石燃料燃烧源的重要标志物,说明因子 5 为化石燃料燃烧. 因子 6 中,C3~C5 的短链烷烃贡献率较大,丙烷、异丁烷和正丁烷等是 LPG/NG 汽车尾气排放的特征标志物,C4~C5 中异戊烷和 2-甲基戊烷是汽油车尾气的特征标志物,同时苯系物也具有一定的载荷表明了因子 6 为机动车尾气源.

源解析结果表明,观测期间工业区及周边区域



①乙烷, ②丙烷, ③异丁烷, ④正丁烷, ⑤异戊烷, ⑥正戊烷, ⑦2-甲基戊烷, ⑧3-甲基戊烷, ⑨乙烯, ⑩丙烯, ⑪正丁烯, ⑫丁二烯, ⑬异戊二烯, ⑭乙炔, ⑮苯, ⑯甲苯, ⑰乙苯, ⑱对-二甲苯, ⑲间-二甲苯, ⑳邻-二甲苯, ㉑苯乙烯, ㉒一氯甲烷, ㉓二氯甲烷, ㉔1,2-二氯甲烷, ㉕三氯甲烷, ㉖乙醇, ㉗丙酮, ㉘异丙醇, ㉙甲基叔丁醚, ㉚2-丁酮, ㉛乙酸乙酯, ㉜甲基丙烯酸甲酯, ㉝二硫化碳

图3 3个观测站点各因子VOCs体积分数及对各因子的贡献

Fig. 3 Volume fraction and contributions of VOCs species for each factor at three observation sites

大气VOCs主要有6种来源,分别为化学品制造、医药制造、工业垃圾焚烧、石化行业、化石燃料燃烧和机动车尾气。其中,石化行业对VOCs的贡献率最大,贡献率为21.83%,工业垃圾焚烧、医药制造、化石燃料燃烧和机动车尾气次之,贡献率分别为18.6%、16.99%、16.03%和14.23%,化学品制造最低,贡献率为12.32%。

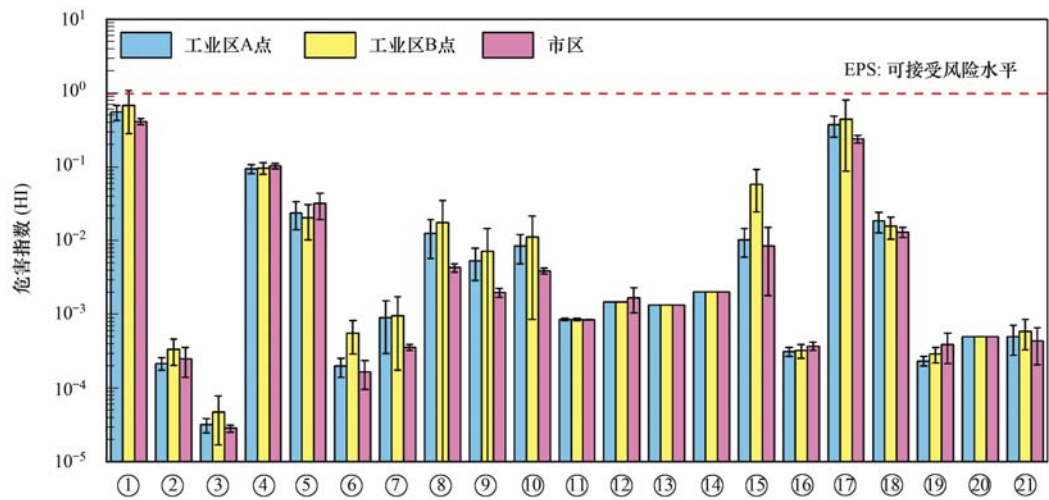
2.4 VOCs健康风险评估

2.4.1 VOCs物种危险指数和致癌风险

本研究所监测的VOCs物种中,正己烷、环己烷和甲苯等20个VOCs物种属于美国环保署(US EPA)公布的有毒有害空气污染物,其中1,3-丁二烯、苯和乙苯等7个物种又属于致癌类物质。在3个站点中,20个有毒有害VOCs物种的HI值大小为:工业区B点>工业区A点>市区点(图4),HI依次为0.68、0.55和0.41,相比北京^[48](0.38)、

郑州^[4](6.68×10^{-3})、哈尔滨^[49](6.78×10^{-2})和上海^[40](0.24)等城市,3个站点的HI均处于较高的水平。3个站点HI均小于EPA推出的可接受风险水平($HI < 1$),表明3个观测站点周边的居民不太可能通过吸入这些大气VOCs而引起非致癌的慢性健康风险。从单个VOCs物种来看,HI最高的物种为三氯乙烯,工业区A点、工业区B点和市区点三氯乙烯HI分别达到了0.37、0.45和0.24。此外,1,3-丁二烯、苯和四氯乙烯等物种HI也相对较高,HI的值约在0.01左右,而正己烷、环己烷、甲苯和乙苯等物质HI较低,其HI远远低于其他的VOCs物种。

关于致癌风险的评估,所选的7个VOCs物种LCR的值大小为:工业区B点>工业区A点>市区点,但3个站点LCR均值十分接近,LCR依次为 6.72×10^{-6} 、 6.71×10^{-6} 和 6.58×10^{-6} (图5)。值



①总和, ②正己烷, ③环己烷, ④1,3-丁二烯, ⑤苯, ⑥甲苯, ⑦乙苯, ⑧对-二甲苯, ⑨间-二甲苯, ⑩邻-二甲苯, ⑪苯乙烯, ⑫1,2,5-三甲苯, ⑬1,2,4-三甲苯, ⑭1,2,3-三甲苯, ⑮二氯甲烷, ⑯1,1-二氯乙烷, ⑰三氯乙烯, ⑱四氯乙烯, ⑲氯苯, ⑳1,2,4-三氯苯, ㉑二硫化碳

图4 3个观测站点人体吸入 VOCs 的危险指数(HI)

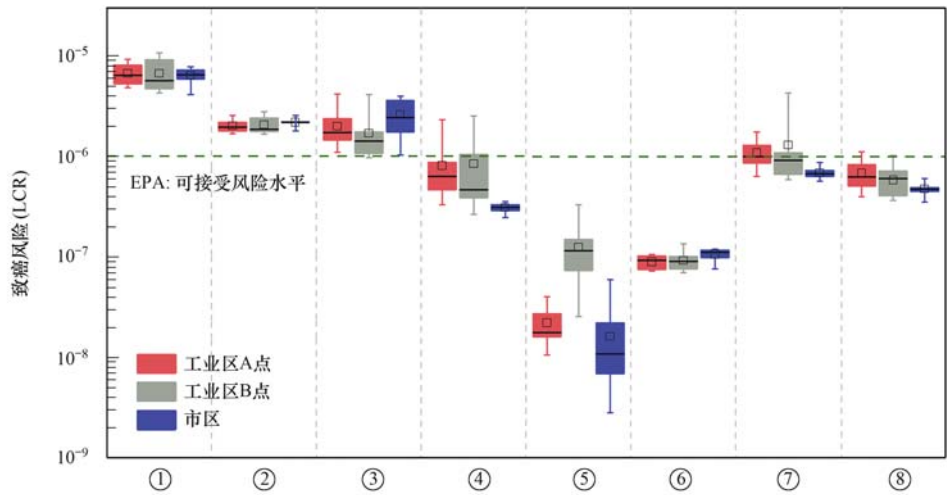
Fig. 4 Hazard index (HI) of human inhalation of VOCs at three observation sites

得注意的是, 3 个观测站点 LCR 均值均超过了 EPA 推出的可接受风险水平 ($LCR < 1 \times 10^{-6}$), 但低于 EPA 容许的风险水平 ($LCR < 1 \times 10^{-4}$), 表明研究区域存在潜在的致癌风险。所评估的 VOCs 物种中, 1,3-丁二烯、苯和三氯乙烯均出现 LCR 均值超过 EPA 可接受风险水平的情况, 乙苯、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和四氯乙烯 LCR 均值则低于 EPA 可接受风险水平。1,3-丁二烯和苯普遍是工业区和城市地区对 LCR 贡献最大的物种^[5,16,50], 本研究中 1,3-丁二烯和苯同样对 LCR 具有较大的贡献, 工业区 A 点、工业区 B 点和市区点 1,3-丁二烯的 LCR 均值分别为 2.02×10^{-6} 、 2.07×10^{-6} 和 2.22×10^{-6} , 苯的 LCR 均值分别为 1.99×10^{-6} 、 1.71×10^{-6} 和

2.75×10^{-6} 。因此, 基于特定污染物的人体健康风险角度来看, 研究区域应将 1,3-丁二烯和苯视为优先管控物质。

2.4.2 风险来源识别

根据本研究 VOCs 的来源解析结果, 评估了 3 个观测站点共 6 种 VOCs 来源对健康风险的贡献 (图 6)。6 种来源对应的危害指数范围为 0.04 ~ 0.14, 3 个站点所有来源的 HI 均未超过 EPA 可接受风险水平 ($HI < 1$)。6 种来源对应的致癌风险范围为 $3.53 \times 10^{-7} \sim 2.59 \times 10^{-6}$, 工业区 A 点和工业区 B 点的机动车尾气、化石燃料燃烧和医药制造 3 种来源的 LCR 超过 EPA 可接受风险水平 ($LCR < 1 \times 10^{-6}$), 市区点机动车尾气和化石燃料燃烧 2 种来



①总和, ②1,3-丁二烯, ③苯, ④乙苯, ⑤二氯甲烷, ⑥1,1-二氯乙烷, ⑦三氯乙烯, ⑧四氯乙烯

图5 3个观测站点人体吸入 VOCs 导致的终身癌症风险(LCR)

Fig. 5 Lifelong cancer risk caused by human inhalation of VOCs at three observation sites

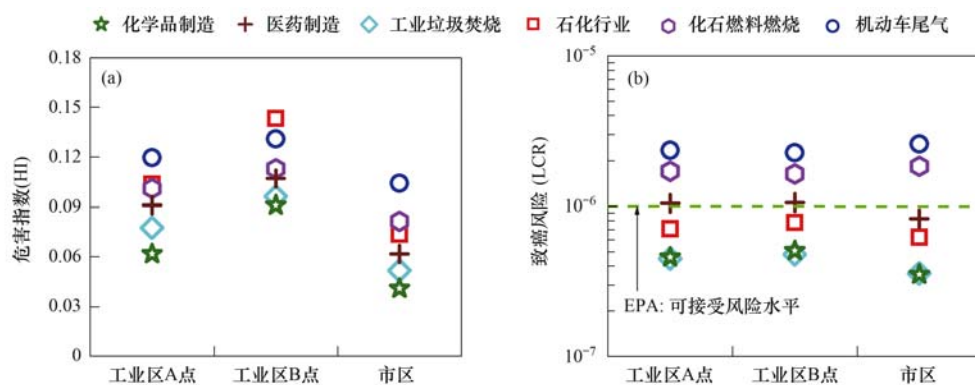


图6 不同来源对应的危害指数(HI)和终身癌症风险(LCR)

Fig. 6 Hazard index (HI) and lifetime cancer risk (LCR) corresponding to different sources

源的 LCR 超过 EPA 可接受风险水平。

机动车尾气源对大气 VOCs 浓度贡献相对较低,但其 HI 和 LCR 均处于相对较高的水平,尤其是 LCR 在 3 个站点均排在第一,而在其他的研究中也得到了相同的结果^[51],表明了机动车尾气对公众健康构成最大的致癌风险。石化行业是 VOCs 贡献率最大的来源,除工业区 B 点外其余 2 个站点却表现出相对较低的健康风险,并且 LCR 也处于相对较低的水平。化石燃料燃烧源对应的 HI 处于中等水平,但 3 个站点 LCR 均超过 EPA 可接受风险水平。医药制造源对应的 HI 和 LCR 均处于中等水平,但 LCR 处于 EPA 可接受风险水平上下。化学品制造源和工业垃圾焚烧源表现出较低的健康风险,在所有来源中 HI 和 LCR 均处于最低的水平。总的来说,机动车尾气源和化石燃料燃烧源具有相对较高的致癌风险,这主要是由于 2 种来源对苯和乙苯等物质的浓度贡献较高。

3 结论

(1) 工业区 A 点和工业区 B 点 φ (TVOCs) 均值分别为 105.25×10^{-9} 和 222.92×10^{-9} , 市区点 φ (TVOCs) 均值为 82.87×10^{-9} 。3 个站点体积分数排名前 10 的 VOCs 物种相似,均含有一氯甲烷、二氯甲烷、丙酮、乙醇和乙烷。3 个观测站点均表现出夜间 TVOCs 均值高于日间的特点,尤其是工业区 B 点 φ (TVOCs) 昼夜差值高达 109.64×10^{-9} ,表明工业区 B 点受周边企业昼夜排放波动影响较大。相比国内其他工业区和城区,本研究中工业区和市区 VOCs 污染更为显著。

(2) 芳香烃和 OVOCs 在光化学反应中起主要作用,3 个观测站点 OFP 贡献率均超过 50%,工业区点位中对 OFP 贡献率较高的主要活性物种为甲基丙烯酸甲酯、甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯,而市区点对 OFP 贡献率较高的主要活性物种为乙醇、乙

烯、正丁烯和丙烯醛。3 个观测站点芳香烃的 SOAP 贡献率远大于其余 VOCs 组分,SOAP 贡献率达到了 80% 以上,其中主要的活性物种为甲苯、对-二甲苯和邻-二甲苯。

(3) 来源解析结果表明,观测期间研究区域的大气 VOCs 主要来源于化学品制造、医药制造、工业垃圾焚烧、石化行业、化石燃料燃烧和机动车尾气等 6 类来源。石化行业对 VOCs 的贡献率最大,贡献率为 21.83%,其次为工业垃圾焚烧、医药制造、化石燃料燃烧、机动车尾气和化学品制造,贡献率分别为 18.6%、16.99%、16.03%、14.23% 和 12.32%。

(4) 工业区 A 点、工业区 B 点和市区点的 HI 均值分别为 0.55、0.68 和 0.41,均小于 EPA 可接受风险水平,单个物种中三氯乙烯、1,3-丁二烯、苯和四氯乙烯等具有较高的 HI。关于致癌风险的评估,工业区 B 点、工业区 A 点和市区点 LCR 均值分别为 6.71×10^{-6} 、 6.72×10^{-6} 和 6.58×10^{-6} ,均超过了 EPA 可接受风险水平 ($LCR < 1 \times 10^{-6}$),表明研究区域存在潜在的致癌风险。单个物种中 1,3-丁二烯、苯和三氯乙烯 LCR 均值均超过 EPA 可接受风险水平,从健康风险角度出发,研究区域应将 1,3-丁二烯和苯视为优先管控物质。此外,通过风险来源定量评估,发现机动车尾气源和化石燃料燃烧源具有相对较高的致癌风险。

参考文献:

- [1] Zheng H, Kong S F, Chen N, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds: Implications to reactivity, ozone formation, and secondary organic aerosol potential [J]. *Atmospheric Research*, 2021, **249**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105344.
- [2] Liu Y H, Wang H L, Jing S G, *et al.* Strong regional transport of volatile organic compounds (VOCs) during wintertime in Shanghai megacity of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **244**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117940.
- [3] Liu Y F, Song M D, Liu X G, *et al.* Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related

- changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113599.
- [4] Xiong Y, Bari M A, Xing Z Y, *et al.* Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **706**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135970.
- [5] Zhang Z J, Yan X Y, Gao F L, *et al.* Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 452-461.
- [6] Jia H H, Gao S, Duan Y S, *et al.* Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **208**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111474.
- [7] Cheng Z W, Sun Z T, Zhu S J, *et al.* The identification and health risk assessment of odor emissions from waste landfilling and composting [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 1038-1044.
- [8] Lu W J, Duan Z H, Li D, *et al.* Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index [J]. *Waste Management*, 2015, **42**: 74-81.
- [9] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 617-638.
- [10] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2574-2583.
- [11] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2624-2639.
- [12] Li M, Zhang Q, Zheng B, *et al.* Persistent growth of anthropogenic non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions in China during 1990-2017: drivers, speciation and ozone formation potential [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(13): 8897-8913.
- [13] Liang X M, Sun X B, Xu J T, *et al.* Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **745**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140838.
- [14] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [15] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **176-177**: 64-74.
- [16] Hu R Y, Liu G J, Zhang H, *et al.* Levels, characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Hefei [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **160**: 301-307.
- [17] Zheng H, Kong S F, Yan Y Y, *et al.* Compositions, sources and health risks of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a petrochemical industrial park along the Yangtze River [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **703**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135505.
- [18] Hsu C Y, Chiang H C, Shie R H, *et al.* Ambient VOCs in residential areas near a large-scale petrochemical complex: Spatiotemporal variation, source apportionment and health risk [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 95-104.
- [19] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 [S].
- [20] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 11-17.
- Xu H, Zhang H, Xing Z Y, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 11-17.
- [21] Carter W P L. SAPRC atmospheric chemical mechanisms and VOC reactivity scales [EB/OL]. <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/>, 2019-11-20.
- [22] Mozaffar A, Zhang Y L, Fan M Y, *et al.* Characteristics of summertime ambient VOCs and their contributions to O₃ and SOA formation in a suburban area of Nanjing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104923.
- [23] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 424-433.
- Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al.* Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 424-433.
- [24] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [25] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **37**(1): 23-35.
- [26] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, **5**(2): 111-126.
- [27] Yao X Z, Ma R C, Li H J, *et al.* Assessment of the major odor contributors and health risks of volatile compounds in three disposal technologies for municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2019, **91**: 128-138.
- [28] Nie E Q, Zheng G D, Ma C. Characterization of odorous pollution and health risk assessment of volatile organic compound emissions in swine facilities [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117233.
- [29] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). Risk assessment for carcinogenic effects [EB/OL]. <https://www.epa.gov/fera/risk-assessment-carcinogenic-effects>, 2020-07-15.
- [30] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). IRIS assessments [EB/OL]. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/atoz.cfm?list_type=alpha, 2020-07-15.
- [31] 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 630-637.
- Qiao Y Z, Chen F, Li H P, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds (VOCs) in summer and autumn in different functional zones of Lianyungang, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 630-637.
- [32] 乔月珍, 陈凤, 王社扣, 等. 徐州某工业区 VOCs 的污染特征及来源初步分析 [J]. *污染防治技术*, 2019, **32**(4): 34-36.

- Qiao Y Z, Chen F, Wang S K, *et al.* Preliminary analysis on characteristics and source of volatile organic compounds pollution in an industrial area in Xuzhou [J]. *Pollution Control Technology*, 2019, **32**(4): 34-36.
- [33] 曹梦瑶, 林煜祺, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [34] 叶露, 邵菁菁, 俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物 (VOCs) 变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 624-633.
- Ye L, Tai Q Q, Yu H M. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the automobile industrial park of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 624-633.
- [35] 张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- Zhang J Q, Wu Y J, Li H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in autumn in Langfang development zones [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(8): 3186-3192.
- [36] Song M D, Liu X G, Zhang Y H, *et al.* Sources and abatement mechanisms of VOCs in southern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **201**: 28-40.
- [37] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- Gao S L, Yan X J, Liu G H, *et al.* Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in serious ozone pollution period of summer in Jinan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(9): 1839-1846.
- [38] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(4): 619-626.
- Xu C X, Chen J H, Han L, *et al.* Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu City in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(4): 619-626.
- [39] Li Y D, Yin S S, Yu S J, *et al.* Characteristics, source apportionment and health risks of ambient VOCs during high ozone period at an urban site in central plain, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126283.
- [40] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 4901-4908.
- Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al.* Pollution Characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 4901-4908.
- [41] Liu Y F, Kong L W, Liu X G, *et al.* Characteristics, secondary transformation, and health risk assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12**(3): 33-46.
- [42] 何丽, 罗萌萌, 潘巍, 等. 成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(8): 2840-2845.
- He L, Luo M M, Pan W, *et al.* Characteristics and forming potential of secondary organic aerosols of volatile organic compounds during an air pollution episode in autumn Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(8): 2840-2845.
- [43] 贾龙, 徐永福. 烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 495-503.
- Jia L, Xu Y F. Studies of ozone formation potentials for benzene and ethylbenzene using a smog chamber and model simulation [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 495-503.
- [44] 周子航, 邓也, 吴柯颖, 等. 成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
- Zhou Z H, Deng Y, Wu K Y, *et al.* Source profiles of VOCs associated with typical industrial processes in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
- [45] 王琛. 广州大气中挥发性卤代烃的时空分布特征与来源分析研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
- [46] 吕大器, 陆思华, 谭鑫, 等. 典型地方炼化企业 VOCs 排放特征及其对二次污染生成的贡献[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(1): 103-113.
- Lü D Q, Lu S H, Tan X, *et al.* Emission characteristics of VOCs from typical local refineries and associated contributions to secondary pollution [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(1): 103-113.
- [47] 马怡然, 高松, 王巧敏, 等. 合成树脂行业挥发性有机物排放成分谱及影响[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(8): 3268-3274.
- Ma Y R, Gao S, Wang Q M, *et al.* Source profiles and impact of volatile organic compounds in the synthetic resin industry [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(8): 3268-3274.
- [48] Zhang H, Li H, Zhang Q Z, *et al.* Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing: Pollution characterization, health risk assessment and source apportionment [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(3): 61.
- [49] Xuan L C, Ma Y N, Xing Y F, *et al.* Source, temporal variation and health risk of volatile organic compounds (VOCs) from urban traffic in Harbin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **270**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116074.
- [50] Mo Z W, Shao M, Lu S H, *et al.* Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **533**: 422-431.
- [51] Yang Y, Ji D S, Sun J, *et al.* Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: Concentration levels, source apportionment and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **695**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133889.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i> (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i> (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i> (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i> (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i> (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenenthos 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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i> (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (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	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (398)
Nitrification Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pe, SUN Hong-xin, <i>et al.</i> (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-jiang, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (569)