

百方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9  
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 ..... 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及其对能见度的影响 ..... 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 ..... 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 ..... 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 ..... 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 ..... 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM<sub>2.5</sub> 中重金属污染特征 ..... 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 ..... 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 ..... 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 ..... 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 ..... 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 ..... 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 ..... 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂 CO-SCR 性能及机制 ..... 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 ..... 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 ..... 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例 ..... 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 ..... 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 ..... 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 ..... 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 ..... 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 ..... 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例 ..... 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 ..... 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb<sup>2+</sup> 的去除 ..... 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb<sup>2+</sup> ..... 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 ..... 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 ..... 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A<sup>2</sup>/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 ..... 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 ..... 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 ..... 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 ..... 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 ..... 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 ..... 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca<sup>2+</sup> 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 ..... 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 ..... 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 ..... 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 ..... 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 ..... 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 ..... 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 ..... 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N<sub>2</sub>O) 分布和释放 ..... 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 ..... 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征 ..... 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 ..... 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 ..... 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 ..... 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 ..... 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 ..... 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 ..... 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

## 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃来源解析及健康风险评估

刘晓迪<sup>1</sup>, 侯战方<sup>1,2\*</sup>, 孟静静<sup>1,2</sup>, 燕丽<sup>3</sup>, 周贝贝<sup>4</sup>, 刘子亭<sup>1</sup>, 衣雅男<sup>1</sup>, 李静<sup>1</sup>, 魏本杰<sup>1</sup>, 伏梦璇<sup>1</sup>

(1. 聊城大学环境与规划学院, 聊城 252000; 2. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061; 3. 环境保护部环境规划院, 北京 100012; 4. 亳州学院, 亳州 236800)

**摘要:** 为研究聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃(PAHs)的浓度水平、来源及健康效应, 于2017年1~2月对聊城市 PM<sub>2.5</sub> 中的14种 PAHs 进行分析, 利用特征比值法和 PCA-MLR 模型对其来源及贡献率进行解析, 并利用 BaP 当量浓度(BaP<sub>eq</sub>)和呼吸途径暴露 PAHs 引发癌症的风险(ILCR)模型进行健康风险评估. 结果表明, 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的平均质量浓度为(64.89 ± 48.23) ng·m<sup>-3</sup>, 其中 Fla、Pyr 和 Chry 的浓度最高, 占比分别为 15.5%、12.8% 和 12.7%, 且4环 PAHs 总质量浓度占比最高, 春节前与烟火 II 期比其他时期污染较重. PCA-MLR 模型分析结果表明, 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 来源主要包括煤炭燃烧、生物质燃烧和机动车尾气. 聊城市冬季 TEQ 平均值为(6.37 ± 4.92) ng·m<sup>-3</sup>, ILCR 模型评估结果表明, 成人的 ILCR 值高于儿童, 二者的 ILCR 值均处于风险阈值内(10<sup>-6</sup> ~ 10<sup>-4</sup>), 表明聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 具有潜在致癌风险.

**关键词:** 多环芳烃(PAHs); PM<sub>2.5</sub>; 烟花爆竹; 聊城市; 健康风险评估

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3875-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201902032

## Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM<sub>2.5</sub> During Winter in Liaocheng City

LIU Xiao-di<sup>1</sup>, HOU Zhan-fang<sup>1,2\*</sup>, MENG Jing-jing<sup>1,2</sup>, YAN Li<sup>3</sup>, ZHOU Bei-bei<sup>4</sup>, LIU Zi-ting<sup>1</sup>, YI Ya-nan<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, WEI Ben-jie<sup>1</sup>, FU Meng-xuan<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 3. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China; 4. Bozhou University, Bozhou 236800, China)

**Abstract:** To investigate the mass concentrations, sources, and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient particulate matter (PM) in Liaocheng City during winter, 14 types of PAHs in PM<sub>2.5</sub> were determined from January to February of 2017. The sources of the PAHs were analyzed by using diagnostics ratios and the principal component analysis (PCA)-multiple linear regression (MLR) model, and the health risk of PAHs was assessed by BaP equivalent concentrations (BaP<sub>eq</sub>) and incremental lifetime cancer risk (ILCR). The results showed that the mass concentrations of PAHs in PM<sub>2.5</sub> during winter were (64.89 ± 48.23) ng·m<sup>-3</sup>, Fla, Pyr, and Chry were predominant species, accounting for 15.5%, 12.8%, and 12.7% of the total concentrations of PAHs, respectively. Moreover, the ring distribution of the PAHs was dominated by four-ring PAHs. The pollution during the pre-Spring Festival and firework II were the most severe during the sampling period. The results of the PCA-MLR model suggested that PAHs originated mostly from coal burning, biomass burning, and vehicle emissions. The toxicity exposure index (TEQ) in Liaocheng City during winter was (6.37 ± 4.92) ng·m<sup>-3</sup>. The results of the risk model revealed that the ILCR of adults was higher than that of children, and both groups of ILCR for winter were in the range of the risk threshold. This suggests that a potential risk in terms of inhalation PAH exposure for residents in Liaocheng City.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); PM<sub>2.5</sub>; firecracker burning; Liaocheng City; health risk assessment

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是大气有机气溶胶中非常重要的组分之一, 是化石燃料不完全燃烧的产物. 大气中的 PAHs 主要来源于人类活动, 如机动车尾气、工业燃料的不完全燃烧、煤炭燃烧、垃圾焚烧以及工业排放等<sup>[1]</sup>. 此外, 烟花爆竹的燃放是 PAHs 的又一重要来源<sup>[2]</sup>. 有研究表明, PAHs 及其代谢物可形成 DNA 加合物, 进而诱发基因突变<sup>[3]</sup>. PAHs 在环境中的浓度日益增加, 已成为评价人类健康风险和环境污染危害的重要影响因素之一<sup>[4]</sup>.

近年来, PAHs 在大气污染研究中引起广泛关

注. 有研究表明, 中国大气中的 PAHs 主要来源是生物燃料、焦炭生产、煤炭燃烧、交通用油、秸秆露天燃烧、炼油厂和消费性产品, 占比分别为 66.4%、14.4%、10.7%、2.0%、2.0%、1.0% 和 0.9%<sup>[5]</sup>. Tian 等<sup>[6]</sup>通过对大连大气中 PAHs 的来

收稿日期: 2019-02-13; 修订日期: 2019-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41505112, 41702373); 山东省自然科学基金项目(BS2015HZ002); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目(SKLLQG1504); 大学生创新创业项目(CXCY2017046)

作者简介: 刘晓迪(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 1610140206@lcu.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: houzhanfang@lcu.edu.cn

源进行研究,发现采暖期 PAHs 的主要来源为燃煤锅炉排放(占 56%),居民燃煤(占 33%),交通排放(占 11%);非采暖期 PAHs 的主要来源为交通排放和燃煤发电厂,分别占 79% 和 21%。Kong 等<sup>[7]</sup>通过对 2004~2005 年辽宁省 5 个主要城市的 PAHs 浓度的空间变化及来源进行分析,发现  $PM_{2.5}$  和  $PM_{2.5-10}$  中多环芳烃总浓度在居民区和商业区最高,而在工业场所总浓度最低,燃煤和机动车尾气是 PAHs 的主要来源。Kong 等<sup>[8]</sup>通过对南京市 2014 年春节期 PAHs 的研究发现,春节期间 PAHs 的质量浓度低于春节前,这是由于随着春节期间交通运输、工业生产和建筑活动的减少,PAHs 的浓度随之降低。顾爱军等<sup>[9]</sup>对常州市大气  $PM_{2.5}$  中 17 种 PAHs 进行分析,发现 PAHs 主要来源于燃煤、机动车尾气和生物质燃烧,并利用 ILCR 模型评估 PAHs 通过呼吸暴露途径对人体健康的影响,结果表明冬季大气中 PAHs 对暴露人群潜在的致癌风险远高于夏季。

聊城市位于山东省西部,是京津冀大气污染重要传输通道城市(“2+26”城市)之一。随着工业化、城镇化深入推进,能源、资源消耗不断增加,聊城市秋冬季重污染天气和灰霾天气频繁发生。目前,关于聊城市  $PM_{2.5}$  化学成分及其来源的研究,主要侧重于无机离子、碳质组分及无机元素方面<sup>[10~12]</sup>,而关于聊城市气溶胶中有机化合物的研究尚不全面<sup>[13]</sup>,尤其关于聊城市 PAHs 的研究还未

见报道。因此,本研究首次对聊城市 2017 年冬季(包括春节和元宵节)  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的浓度水平及化学组成进行分析,并结合特征比值法、主成分分析-多元线性回归模型(PCA-MLR)和后向轨迹分析方法,阐明聊城市冬季  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的来源,利用呼吸途径暴露 PAHs 引发癌症的风险(ILCR)模型进行健康评估,以期为聊城市大气污染治理策略的制定提供理论依据,同时为京津冀地区大气污染的联防联控提供基础数据及技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究于 2017 年 1 月 17 日~2 月 16 日在聊城大学环境与规划学院实验楼楼顶(距离地面约 12 m)进行  $PM_{2.5}$  样品采集。采样点位于聊城市(34.42°N, 116.01°E)市区东南部,其东、西、北方向 2 km 范围内被居民区及少量未开发的土地包围,南面距离约 300 m 处有一条交通主干道(图 1),周围无高大建筑物且无明显污染排放源。使用青岛崂山电子仪器公司生产的中流量采样器共采集 62 个  $PM_{2.5}$  样品(60 个  $PM_{2.5}$  样品+2 个环境空白样品),采样时间为 08:00~19:50(白天)和 20:00~次日 07:50(夜间),流量为  $100 L \cdot min^{-1}$ 。为去除碳质污染物,采样前将所用空白滤膜均置于马弗炉中 450℃ 高温下预烧 6h。采样后的滤膜冷藏于 -20℃ 冰箱中待分析,以防止化学物质的挥发以及样品被污染。

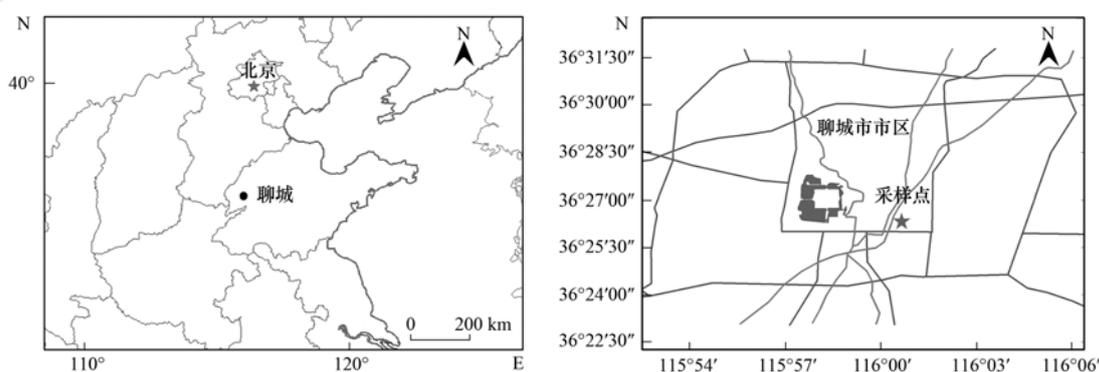


图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site

### 1.2 样品分析

采样前和采样后的滤膜均使用同一电子微量天平(Mettler M3, Switzerland)进行称重。空白滤膜及采样滤膜在称重前均置于恒温( $T: 20 \sim 23^\circ C$ )恒湿(RH: 35%~45%)箱中平衡 24 h 以上。对每张滤膜至少进行 2 次称量,且空白滤膜的误差需小于 15  $\mu g$ ,采样滤膜的误差需小于 20  $\mu g$ ,否则需要进行第 3 次称量。

PAHs 的分析采用 Wang 等<sup>[14]</sup>对有机物的分析方法,剪碎 1/8 的  $PM_{2.5}$  样品滤膜并置于样品瓶中(15 mL),加入二氯甲烷与甲醇混合溶液(2:1,体积比),超声萃取  $3 \times 15 min$ 。萃取液经巴氏滴管中玻璃棉过滤转移至梨形瓶中。将装有过滤液的梨形瓶置于旋转蒸发仪上真空浓缩,将浓缩后的少量溶液转移到 GC 瓶内。在经氮吹后的 GC 瓶内加入 60  $\mu L$  *N, O*-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(BSTFA):

吡啶 (pyridine) 溶液 (5:1, 体积比), 在干燥箱 (70℃) 中进行衍生化反应 3 h. 待溶液冷却后加入 40 μL 内标 (十三烷, tridecane), 混合均匀后置于冰箱中冷藏待检测.

预处理后的样品采用气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS, Agilent, 7890A-5975C) 进行分析. 采用 HP-5MS 毛细管柱, 在进样口注入 2 μL 样品溶液进行仪器分析. 分析得到 14 种 PAHs: 菲 (phenanthrene, Phe)、蒽 (anthracene, Ant)、荧蒽 (fluoranthene, Fla)、芘 (pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽 [benz(a)anthracene, BaA]、䓛 (chrysene, Chry)、苯并[b]荧蒽 [benzo(b)fluoranthene, BbF]、苯并[k]荧蒽 [benzo(k)fluoranthene, BkF]、苯并[e]芘 [benzo(e)pyrene, BeP]、苯并[a]芘 [benzo(a)pyrene, BaP]、茚(1,2,3-cd)芘 [indeno(1,2,3-cd)pyrene, InP]、苯并[ghi]芘 [benzo(g,h,i)perylene, BghiP] 和二苯并[a,h]蒽 [dibenz(a,h)anthracene, DahA].

### 1.3 数据分析

#### 1.3.1 气象参数

采样期间气象参数数据在当地环境保护局的网站上 (<http://www.lchbj.gov.cn>) 获得. 本研究根据大气不同污染状况把整个采样期划分为 3 个阶段, 分别为春节前 (1 月 17~26 日), 春节 (1 月 27 日~2 月 2 日; 1 月 27~28 日为除夕和正月初一, 期间存在烟花爆竹的集中燃放, 烟火 I 期; 1 月 29 日~2 月 2 日为春节期间) 和春节后 (2 月 3~16 日; 其中 2 月 11 日为元宵节, 也存在烟花爆竹的大量燃放, 烟火 II 期).

#### 1.3.2 后向轨迹分析

为分析大气污染物可能的传输路径和地域来源, 采用混合单粒子拉格朗日综合轨迹 (HYSPLIT4.0) 模型 (美国国家海洋和大气管理局, <https://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php>) 对采样期间地面高程 500 m 的气团进行 48 h 后向轨迹分析, 并按照春节前、春节期间和春节后这 3 个阶段进行分类. 后向轨迹的分析基于 TrajStat 软件.

#### 1.3.3 PCA-MLR 模型

利用 SPSS 软件对不同时期 PAHs 的来源进行主成分分析 (principal component analysis, PCA). 在源识别的基础上, 为进一步确定不同污染源对 PAHs 的贡献率, 在 PCA 之后进行多元线性回归 (multiple linear regression, MLR) 分析<sup>[15]</sup>. MLR 模型的基本方程为:

$$Y = \sum_{i=1}^n m_i X_i + b \quad (1)$$

式中,  $Y$  表示样品中的 PAHs,  $X_i$  为 PCA 分析得到的因子得分变量,  $m_i$  和  $b$  为 MLR 的回归系数. 为便于直接比较各来源的贡献, 通常对因变量  $Y$  标准化之后进行计算.

$$Z = \sum_{i=1}^n B_i X_i \quad (2)$$

式中,  $B_i$  为 MLR 的新回归系数. 源  $i$  的平均贡献率的计算公式为:

$$\text{平均贡献率} \left( B_i / \sum_{i=1}^n B_i X_i \right) \times 100\% \quad (3)$$

#### 1.3.4 PAHs 毒性和健康风险评估方法

PAHs 是含碳物质不完全燃烧的产物, 具有很高的毒性和致癌性<sup>[16]</sup>. BaP 是最强的诱变剂之一, 通常采用 BaP 当量浓度 (BaP equivalent concentration, BaP<sub>eq</sub>) 来评估多环芳烃的致癌作用, 每个 PAHs 单体的 BaP<sub>eq</sub> 和总的毒性当量浓度 (toxicity equivalent concentration, TEQ) 计算公式如下<sup>[17]</sup>:

$$\text{TEQ} = \text{BaP}_{\text{eq}} = \text{PAH}_i \times \text{TEF}_i \quad (4)$$

式中, BaP<sub>eq</sub> 为各 PAHs 单体的 BaP 当量浓度, PAH<sub>i</sub> 为各 PAHs 单体的浓度 (ng·m<sup>-3</sup>), TEF<sub>i</sub> 为对应 PAHs 单体的毒性等效因子.

环境中的 PAHs 可通过多种途径进入人体内, 如呼吸过程和皮肤接触等途径<sup>[17]</sup>, 可能含有致癌物质危害人体健康. 通过呼吸途径暴露 PAHs 引发癌症的风险评估可以用 ILCR (incremental lifetime cancer risk) 模型进行估算<sup>[17]</sup>:

$$\text{ILCR} = \frac{\text{CSF} \times c \times \text{IR} \times \text{ED} \times \text{EF}}{(\text{BW} \times \text{ALT})} \quad (5)$$

式中, CSF 为吸入 BaP 的致癌强度系数 [3.14 mg·(kg·d)<sup>-1</sup>],  $c$  为 PAHs 的毒性当量浓度, 即 TEQ, IR 为呼吸速率 (儿童和成人的呼吸速率取值分别为 7.6 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup> 和 20 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>), ED 为生命周期暴露时间 (儿童和成人的取值分别为 6 a 和 52 a), EF 为暴露频率 (d·a<sup>-1</sup>), BW 为体重 (儿童和成人分别取值 15 kg 和 70 kg), ALT 为致癌物的平均寿命 (25 550 d).

#### 1.4 质量控制与质量保证

在样品采集与分析过程中, 为防止样品相互污染及人为污染, 所使用的玻璃器皿及不锈钢镊子、剪刀等工具均用甲醇和二氯甲烷各淋洗 3 遍. 为确保器皿无污染, 所使用的器皿均严格地进行清洗, 并置于 450℃ 高温的马弗炉中灼烧 6 h 以上. 最后, 在空白样品中检出的量要远低于样品中的量. GC/MS 测样过程中, 每次测样前需先注入正己烷走基线, 确保柱子清洁. 随后, 再注入标准样品, 以校

准仪器. 每测试约 10 个样品进行割柱子 (30 mm), 防止色谱峰形拖尾. 每种 PAHs 的平均回收率均高于 80%, 配置 PAHs 标准溶液 ( $1 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 用来确定标准曲线, 相关系数  $R^2$  均大于 0.99. 现场空白样品中的目标化合物含量低于环境样品的 4%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染特征

根据表 1 可知, 聊城市 2017 年冬季  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度为  $(140.9 \pm 64.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 范围为  $40.6 \sim 342.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 采样期内有 28 d 超过国家空气质量二级标准 (GB 3095-2012,  $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 超标率为 93%, 表明在采样期内聊城市大气污染相当严重. 采样期间白天  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度  $[(138.2 \pm 60.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$  比夜间  $[(144.7 \pm 67.3) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$  较低, 昼夜差异不明显 ( $t$  检验,  $P > 0.05$ ), 这是由于夜间的风速 ( $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 小于白天 ( $1.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 见图 2, 夜间较差的大气扩散条件造成  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的积

累. 另外, 白天的能见度 ( $11.4 \text{ km}$ ) 高于夜间 ( $9.9 \text{ km}$ ), 见图 2. 如表 1 所示,  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度呈烟火 II 期  $>$  春节前  $>$  春节后  $>$  烟火 I 期  $>$  春节期间的变化特征, 其中烟火 I 期  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度  $[(134.7 \pm 53.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$  为春节期间  $[(93.3 \pm 33.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$  的 1.4 倍, 烟火 II 期  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度  $[(178.6 \pm 43.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$  为春节后  $[(141.2 \pm 46.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$  的 1.3 倍, 表明烟花爆竹的燃放导致  $\text{PM}_{2.5}$  的浓度明显增加. 春节期间  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度低于春节前  $[(161.9 \pm 82.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ , 主要是由于春节期间大部分工地停工, 工厂放假, 机动车出行减少, 污染物排放总量显著减少<sup>[18]</sup>. 春节后  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度呈逐渐上升趋势, 但平均质量浓度低于春节前. 通过表 2 对比发现, 2017 年烟火 I 期聊城市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度低于石家庄和北京, 高于天津、上海、广州和济南等地区. 烟火 II 期聊城市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度在所有城市中排名首位, 表明传统节日期间由于烟花爆竹的燃放使得聊城市  $\text{PM}_{2.5}$  污染在我国处于较高水平.

表 1 聊城市冬季  $\text{PM}_{2.5}$  和 PAHs 的浓度水平

Table 1 Mass concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  and PAHs in Liaocheng City during winter

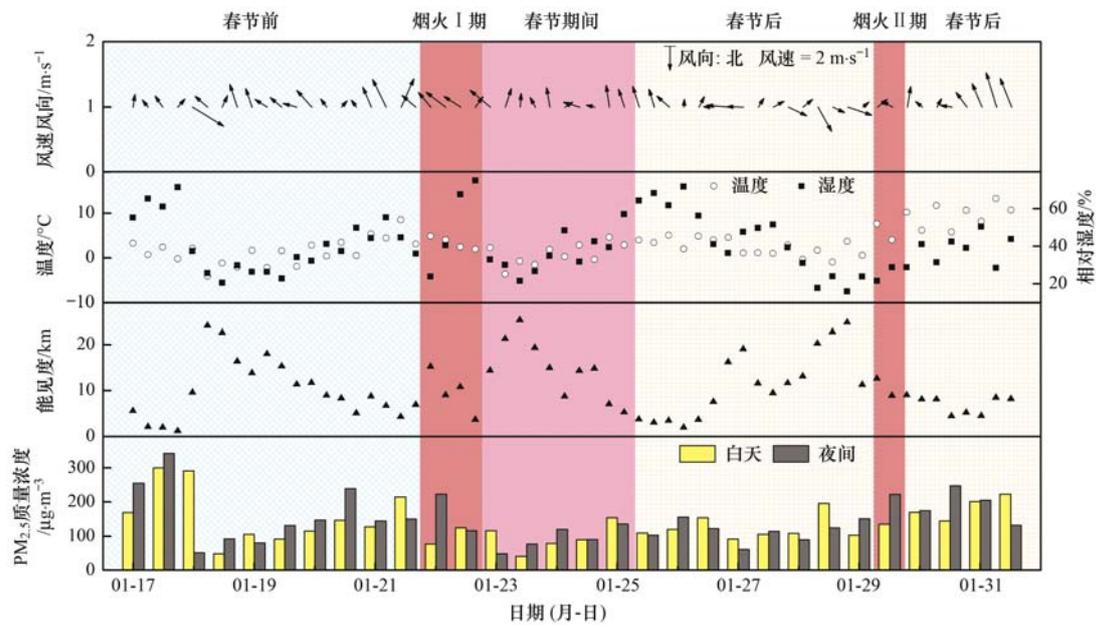
项目	春节前	春节期间	春节后	烟火 I 期	烟火 II 期
$\text{PM}_{2.5} / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$161.9 \pm 82.5$	$93.3 \pm 33.7$	$141.2 \pm 46.5$	$134.7 \pm 53.9$	$178.6 \pm 43.5$
Phe	$9.78 \pm 4.52$	$5.67 \pm 1.72$	$3.75 \pm 3.79$	$5.01 \pm 0.86$	$8.82 \pm 1.05$
Ant	$1.03 \pm 0.77$	$0.56 \pm 0.26$	$0.77 \pm 0.66$	$0.64 \pm 0.24$	$1.14 \pm 0.42$
Fla	$15.62 \pm 10.55$	$7.99 \pm 4.10$	$6.39 \pm 6.13$	$8.06 \pm 2.07$	$13.66 \pm 2.03$
Pyr	$12.86 \pm 9.11$	$6.17 \pm 3.38$	$5.37 \pm 5.47$	$6.52 \pm 1.89$	$13.03 \pm 2.25$
BaA	$6.53 \pm 4.76$	$3.20 \pm 1.36$	$2.92 \pm 3.52$	$4.31 \pm 2.08$	$5.79 \pm 2.17$
Chry	$11.79 \pm 6.84$	$6.73 \pm 2.45$	$5.89 \pm 4.96$	$7.35 \pm 3.13$	$11.73 \pm 2.68$
PAHs/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$					
BbF	$11.32 \pm 6.53$	$6.84 \pm 2.25$	$4.87 \pm 4.60$	$8.12 \pm 3.36$	$10.32 \pm 3.19$
BkF	$2.77 \pm 1.51$	$1.79 \pm 0.62$	$1.63 \pm 1.27$	$1.98 \pm 0.82$	$3.15 \pm 0.66$
BeP	$6.78 \pm 3.91$	$4.21 \pm 1.62$	$3.16 \pm 2.70$	$3.85 \pm 0.73$	$6.59 \pm 2.00$
BaP	$4.85 \pm 3.28$	$3.10 \pm 1.33$	$2.65 \pm 2.82$	$3.71 \pm 1.59$	$6.14 \pm 1.69$
Per	$0.99 \pm 0.68$	$0.61 \pm 0.30$	$0.59 \pm 0.60$	$0.54 \pm 0.15$	$1.12 \pm 0.30$
InP	$4.74 \pm 3.25$	$4.13 \pm 1.51$	$2.78 \pm 2.85$	$4.41 \pm 1.71$	$6.06 \pm 1.77$
BghiP	$4.00 \pm 2.61$	$3.44 \pm 1.61$	$2.18 \pm 2.18$	$3.43 \pm 1.33$	$4.93 \pm 1.55$
DahA	$0.93 \pm 0.66$	$0.95 \pm 0.40$	$0.51 \pm 0.59$	$0.96 \pm 0.42$	$1.03 \pm 0.37$
$\sum \text{PAHs}$	$93.98 \pm 55.44$	$55.38 \pm 19.57$	$43.45 \pm 41.41$	$58.87 \pm 19.17$	$93.53 \pm 22.13$

表 2 2017 年烟火 I 期和烟火 II 期聊城市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度与其他城市对比<sup>1)</sup>

Table 2 Comparison of  $\text{PM}_{2.5}$  concentrations during firework I and firework II in Liaocheng City with other cities

城市	烟火 I 期		烟火 II 期	
	$\text{PM}_{2.5} / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	变化范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{PM}_{2.5} / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	变化范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
北京	206.5	65 ~ 348	53	12 ~ 213
上海	35.5	27 ~ 44	43	24 ~ 64
广州	68	49 ~ 87	47	44 ~ 52
天津	117.5	53 ~ 182	68	17 ~ 235
南京	58	48 ~ 68	35	15 ~ 52
石家庄	218.5	153 ~ 284	74	18 ~ 139
太原	128.5	55 ~ 202	82	36 ~ 113
济南	73	55 ~ 91	69	34 ~ 213
聊城 (本研究)	173.7	40.6 ~ 342.2	178.6	135.1 ~ 222.1

1) 所列城市 (除本研究外) 的  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度均来自于  $\text{PM}_{2.5}$  真气网 ([www.aqistudy.cn](http://www.aqistudy.cn))

图 2 采样期间 PM<sub>2.5</sub> 昼夜质量浓度与气象参数的时间序列Fig. 2 Temporal pattern of PM<sub>2.5</sub> mass concentration and meteorological parameters during sampling period

## 2.2 PAHs 的污染特征

聊城市大气 PM<sub>2.5</sub> 中检测到的 14 种 PAHs 的总质量浓度为  $(64.89 \pm 48.23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 变化范围为  $6.30 \sim 260.93 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  (表 1). 与其他城市相比, 聊城市冬季 PAHs 质量浓度明显低于北京 ( $120.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[19]</sup>、石家庄 ( $142.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[19]</sup> 和济南 ( $105.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[20]</sup> 等北方城市, 但高于南京 ( $85.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[8]</sup>、广州 ( $54.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[21]</sup> 和深圳 ( $63.26 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[21]</sup> 等南方城市. 有研究表明, 燃煤排放是 PAHs 的一个重要来源, 北方城市冬季燃煤取暖, 是导致 PAHs 质量浓度高于南方城市的一个重要原因<sup>[22]</sup>. 如图 3 所示, PAHs 平均质量浓度最大值出现在 1 月 22 日 ( $260.93 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 最小值出现在 2 月 13 日 ( $6.30 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 主要与气温、气压及污染物排放强度有关. 在气温较高的条件下, PAHs 易由颗粒态

(particle phase) 转化为气态 (gaseous phase), 导致颗粒相 PAHs 浓度降低; 反之, PAHs 浓度升高. 气压对 PAHs 质量浓度的影响体现在, 地面气压高时, 中心气流下沉, 不利于气态污染物扩散稀释<sup>[23]</sup>, PAHs 浓度随之升高; 反之, PAHs 浓度下降. 由图 2 可知, 1 月 22 日温度较低 ( $-8 \sim 3^\circ\text{C}$ ), 气压较高 ( $1028.90 \text{ hPa}$ ), 加之春节前工业生产强度较大, 导致 PAHs 浓度较高. PAHs 在春节前 [ $(93.98 \pm 55.44) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ] 与烟火 II 期 [ $(93.53 \pm 22.13) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ] 的浓度比其他时期污染较重, 而 PAHs 在烟火 I 期 [ $(58.87 \pm 19.17) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ] 的浓度略高于春节期 [ $(55.38 \pm 19.57) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 昼夜质量浓度比值如图 3 所示, PAHs 浓度夜间高于白天的天数占采样日的 80%, 这与北京<sup>[24]</sup>、济南<sup>[25]</sup> 和哈尔滨<sup>[26]</sup> 等

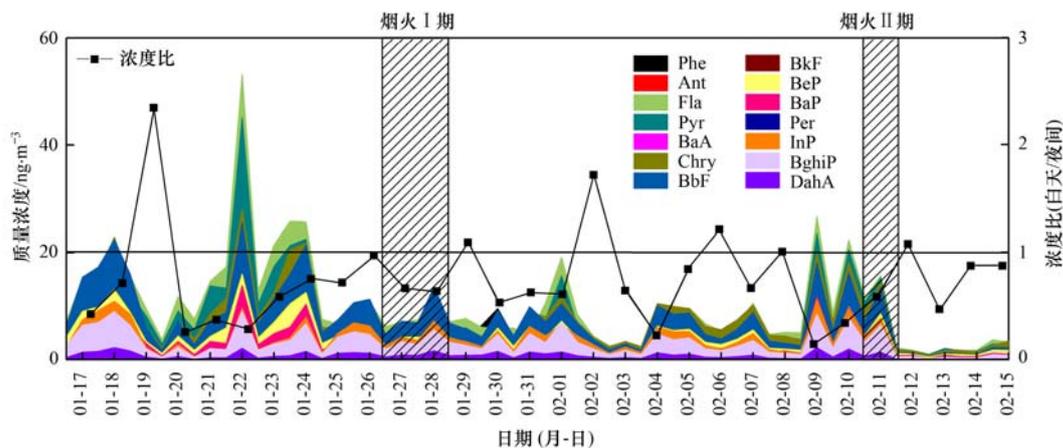


图 3 采样期间各 PAHs 单体质量浓度变化的时间序列

Fig. 3 Time series of PAH congener concentration during sampling period

地的研究结果一致,主要受饱和蒸气压、光化学反应强度及大气边界层高度的影响. PAHs 属于半挥发性有机化合物,白天温度(4.3℃)较夜晚高(1.6℃)(图 2),PAHs 饱和蒸气压高,有利于 PAHs 从颗粒相挥发到气相,且白天光照强度大,PAHs 容易发生光化学分解<sup>[27]</sup>,导致白天颗粒相中的 PAHs 浓度低于夜间.此外,PAHs 浓度与大气稳定度和边界层高度有密切关系,白天地面受到太阳辐射,大气混合层高度升高,污染物稀释扩散能力强<sup>[18]</sup>,夜间由于逆温层的影响,PAHs 易聚集在近地层而使浓度升高.

在检测到的 14 种 PAHs 中,Fla、Pyr 和 Chry 的浓度最高,分别占总 PAHs 质量浓度的 15.5%、12.8% 和 12.7%,质量浓度最低的为 Per,仅占总 PAHs 质量浓度的 1.14%.具有致癌特性的 PAHs (BaA、BbF、BkF、BaP、InP 和 DahA) 占总 PAHs 质量浓度的 19.4%~46.6%.其中,BaP 被认为是强致癌物质,其日均浓度高达  $3.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,约为环境空气质量标准规定 BaP 日均浓度限值 ( $2.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的 1.5 倍,表明聊城市冬季大气中 PAHs 具有一定致癌性,对人体健康不利.

图 4 为采样期 PAHs 环数分布特征,其中 4 环 PAHs 占比最高(43%~50%),其次为 5 环 PAHs (29%~33%),一方面与 PAHs 物理性质的差异引起的在气/固相分配比的不同有关,其中 3 环 PAHs 易挥发,在大气中多以气态形式存在,而 4 环 PAHs 属于半挥发有机物(semi-volatile organic matter),可同时以气态和颗粒态的形式存在,5 环和 6 环 PAHs 的挥发性较差,主要吸附在颗粒物的表面<sup>[7]</sup>;另一方面与排放源有关,4 环 PAHs 通常来自燃煤排放,由于聊城市冬季集中供暖,煤炭燃烧量明显增多,导致 4 环 PAHs 占比较大,5~6 环 PAHs 多来自汽油和柴油燃烧,以机动车尾气排放为主<sup>[28]</sup>.因此,煤炭燃烧和机动车尾气是聊城市冬季 PAHs 的重要来源.

### 2.3 PAHs 的来源解析

人为源被认为是城市 PAHs 的主要来源,包括煤和木材的燃烧、柴油和汽油的燃烧等<sup>[29,30]</sup>.煤炭是北方城市冬季主要的供暖燃料,其中,民用燃煤的 PAHs 排放因子比大型工业锅炉高 3~5 个数量级<sup>[31]</sup>,导致许多北方城市冬季大气中 PAHs 的含量相当高<sup>[32]</sup>.此外,文献<sup>[33]</sup>的数据显示,2016 年全国机动车保有量达到 2.95 亿辆,其中,山东省汽车保有量 1 754.3 万辆,居全国第一.有研究表明,机动车尾气排放也是 PAHs 重要来源之一,其对 PAHs 的贡献率随着机动车保有量的增加而越来越

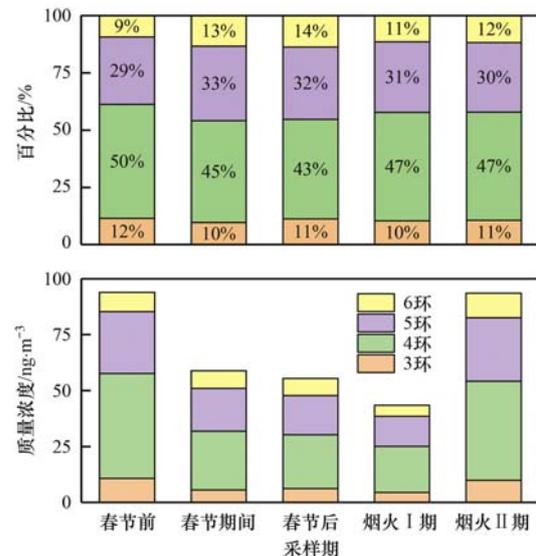


图 4 聊城市冬季  $\text{PM}_{2.5}$  中 PAHs 的质量浓度及环数分布特征

Fig. 4 Mass concentrations and percentage for different rings of PAHs during winter in Liaocheng City

大.为明确聊城市冬季 PAHs 的来源及贡献率,本研究采用特征比值法及主成分分析-多元线性回归模型对 PAHs 的来源进行定性解析.

#### 2.3.1 特征比值 (diagnostics ratios)

不同排放源产生的 PAHs 的化学组成和相对浓度具有一定差异,且每种燃烧源排放出的 PAHs 之间的比例相对固定,因此可以利用特征化合物的浓度比值对污染物进行来源解析.燃烧源或人为源的排放会导致热力学稳定性差的同系物所占比例增加<sup>[34]</sup>,如 Phe、Pyr 和 Chry 的热稳定性分别比其同分异构体 Ant、Fla 和 BaA 的热稳定性好,因此可以通过计算  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chry})$  和  $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})$  来定性判断 PAHs 的来源.

$\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$  通常用于区分石油源(如溢油及挥发)和燃烧源,比值小于 0.1 是石油源的特征,而比值大于 0.1 代表石油燃烧源<sup>[35]</sup>.如图 5 所示,采样期间  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$  均值为 0.55,范围为 0.05~0.51,表明以石油燃烧源为主.  $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$  比值小于 0.4 表示石油源,在 0.40~0.50 之间表示石油燃烧源,大于 0.5 则为煤炭、生物质燃烧源<sup>[36]</sup>.采样期间该比值均大于 0.5,表明燃煤及生物质燃烧为主要排放源.  $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chry})$  比值小于 0.2 主要为石油源,在 0.2~0.55 之间则为汽油排放源,0.38~0.64 则为柴油排放来源,0.5~0.55 为燃煤排放源<sup>[37]</sup>.采样期间该比值范围为 0.17~0.45,接近汽油和柴油排放源的特征值,说明机动车尾气排放为重要污染源之一.  $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})$  比值为 0.18 代表汽油排放来源,0.37 代表

柴油排放来源, 0.56 代表燃煤排放源<sup>[38]</sup>. 采样期间该比值范围为 0.45 ~ 0.59, 均值为 0.54 ± 0.03, 接近燃煤的特征比, 说明燃煤对冬季 PAHs 有稳定的贡献. 有研究表明, Bap/Bep 可用来表征气溶胶

的老化程度<sup>[39]</sup>. 与其他城市相比, 聊城市 Bap/Bep 值 (0.69 ± 0.11) 低于西安 (0.76 ± 0.10)<sup>[29]</sup>、广州 (0.75 ± 0.10)<sup>[29]</sup> 和济南 (1.72 ± 0.10)<sup>[20]</sup>, 表明聊城市气溶胶氧化程度较高.

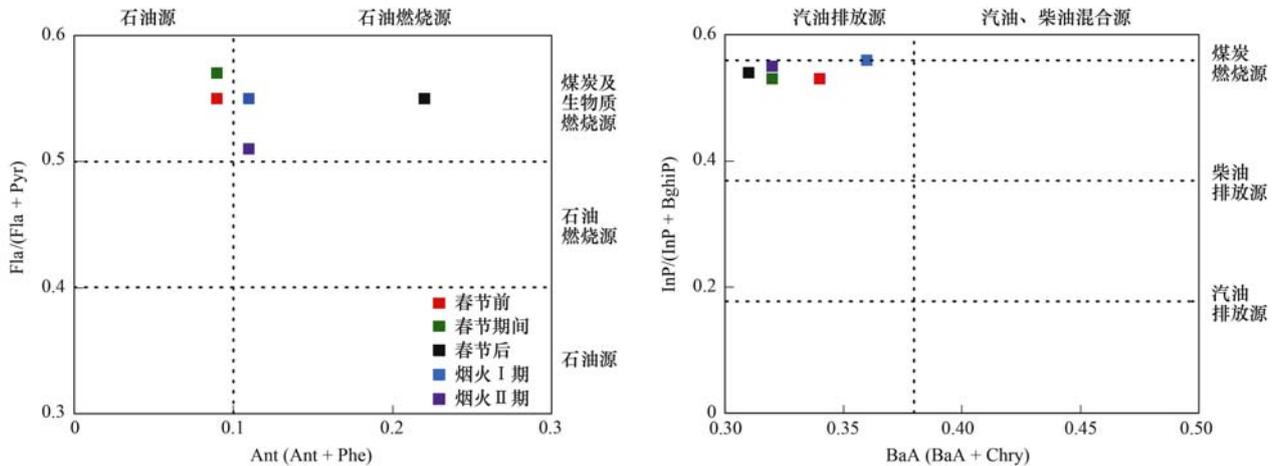


图 5 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 特征比值图解

Fig. 5 Graphic illustration for the diagnostic ratios of PAHs during winter in Liaocheng City

### 2.3.2 PCA-MLR 模型

由于 PAHs 的特征比值在排放源识别中存在局限性, 因此本研究利用 PCA-MLR 模型分析聊城市冬季 PAHs 的来源及其贡献率. 本研究对春节前、春节、春节后 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的来源进行分析, 提取特征值大于 1、累计方差贡献率大于 85% 的因子, 采用最大方差旋转法对因子载荷矩阵进行旋转, 结果如表 3 所示.

聊城市春节前 PAHs 共提取 2 个主因子, 其中 Fla、Pyr、Chry 和 BbF 等物质在主成分 1 中具有较高的载荷值, 因此主成分 1 代表燃煤和生物质燃烧源. 在主成分 2 中, InP、BghiP 和 DahA 等组分载荷值较高, 这些组分均是汽油和柴油排放的示踪物<sup>[40]</sup>, 因此该因子代表机动车尾气排放源. 春节期间共提取 3 个主因子, 主成分 1 与春节前因子 1 载荷相似, 也归因于燃煤与生物质燃烧混合源, 主成分 2 和主成分 3 中, BbF、BkF、InP 和 BghiP 等 5、6 环 PAHs 具有较高的载荷值. 其中, 主成分 2 中 BbF、BkF、InP 的因子载荷值较在主成分 3 中的高, 而 BaP 和 BghiP 比主成分 3 的低, 这些物质均为机动车尾气排放的示踪物. 研究表明, 柴油车和汽油车尾气的排放物非常相似, 柴油车尾气中 BbF、BkF 和 InP 的因子载荷较高, 而汽油车尾气中 BghiP 的因子载荷最高<sup>[38]</sup>. 因此, 主成分 2 和 3 分别代表柴油车尾气和汽油车尾气. 春节后共提取 2 个主因子, BbF、Chry、InP、BghiP 和 DahA 等在第 1 主成分中贡献显著, 代表了化石燃料燃烧源. 主成分 2 中 Fla 和 Pyr 占较大比重, 与稻草燃烧释放的分子组成相似<sup>[29]</sup>, 因此,

主成分 2 表示生物质燃烧源.

分别将春节前、春节和春节后的因子得分作为自变量, 将标准化之后的 PAHs 总量作为因变量, 利用 SPSS 进行多元线性回归 (MLR) 分析, 得到如下方程 [式 (6) ~ (8) 分别为春节前、春节和春节后的回归方程]:

$$Z_1 = 0.786F_1 + 0.617F_2 \quad (R^2 = 0.99) \quad (6)$$

$$Z_2 = 0.560F_1 + 0.681F_2 + 0.252F_3 \quad (R^2 = 0.84) \quad (7)$$

$$Z_3 = 0.835F_1 + 0.480F_2 \quad (R^2 = 0.93) \quad (8)$$

式中,  $F_i$  为源  $i$  的因子得分变量. 然后再利用式 (3) 求得最终源贡献率.

PCA-MLR 结果表明, 聊城市冬季春节前的主要污染源为煤炭/生物质燃烧混合源 (56.0%) 和机动车尾气 (44.0%). 春节的主要污染源为煤炭/生物质燃烧混合源 (37.5%)、柴油车尾气 (45.6%) 和汽油车尾气 (16.9%). 春节后化石燃料燃烧源 (63.5%) 占主导地位, 其次为生物质燃烧源 (36.5%).

### 2.3.3 地域来源 (后向轨迹分析)

PAHs 属于持久性有机污染物 (persistent organic compound, POPs), 能在大气中进行长距离输送, PAHs 浓度除了受气象条件的产生影响之外, 大气气团的传输也起到了重要作用<sup>[41]</sup>. 为推测 PAHs 可能的传输路径和地域来源, 本研究利用 TrajStat 软件对采样期间不同污染条件下的气团进行后向轨迹分析. 图 6 为采样期间 500 m 高程处 24 h 气团后向轨迹. 其中, 春节前气团多来自南北方

表 3 聊城市冬季  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的 PCA-MLR 模型分析结果<sup>1)</sup>Table 3 PCA-MLR model for PAHs in  $PM_{2.5}$  in Liaocheng City during winter

化学物质	春节前		春节期		春节后		
	主成分 1	主成分 2	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2
Phe	<b>0.87</b>	0.41	<b>0.92</b>	0.08	0.13	0.65	<b>0.70</b>
Ant	<b>0.96</b>	0.23	<b>0.78</b>	0.49	0.25	0.36	0.52
Fla	<b>0.94</b>	0.33	<b>0.94</b>	0.12	0.30	0.69	<b>0.80</b>
Pyr	<b>0.94</b>	0.32	<b>0.92</b>	0.35	0.13	0.61	<b>0.89</b>
BaA	<b>0.80</b>	0.58	<b>0.87</b>	0.32	0.03	<b>0.74</b>	0.66
Chry	<b>0.70</b>	0.59	<b>0.85</b>	0.49	0.05	<b>0.79</b>	0.43
BbF	<b>0.81</b>	0.58	<b>0.83</b>	0.69	0.53	<b>0.89</b>	0.44
BkF	0.44	<b>0.75</b>	0.53	<b>0.89</b>	0.64	<b>0.89</b>	0.44
BeP	0.44	<b>0.75</b>	0.27	<b>0.79</b>	0.69	<b>0.90</b>	0.42
BaP	0.48	<b>0.72</b>	0.10	<b>0.77</b>	0.84	<b>0.85</b>	0.53
Per	0.62	0.57	0.29	<b>0.70</b>	0.52	<b>0.82</b>	0.54
InP	0.22	<b>0.97</b>	0.10	<b>0.93</b>	0.61	<b>0.90</b>	0.44
BghiP	0.34	<b>0.93</b>	0.25	0.64	0.87	<b>0.89</b>	0.43
DahA	0.29	<b>0.94</b>	0.18	<b>0.80</b>	0.50	<b>0.90</b>	0.42
贡献方差/%	86.7	10.5	75.0	8.8	7.5	94.7	3.4
来源	煤炭燃烧 + 生物质燃烧	机动车尾气	煤炭燃烧 + 生物质燃烧	柴油车尾气	汽油车尾气	化石燃料燃烧	生物质燃烧
贡献率/%	56.0	44.0	37.5	45.6	16.9	63.5	36.5

1) 黑体字表示绝对值大于 0.7 的数据

向,包括辽宁西部、京津冀地区和安徽北部地区,这些地区城市密集,机动车保有量较高且尾气排放量较大,工业的分布也较为集中,火电企业的能源消耗量较大,生产过程中化石燃料燃烧排放出大量污染物<sup>[42]</sup>,增加了大气中 PAHs 的浓度.春节期间

气团主要起源于北京及山东西部地区,由于这一时期北京大部分企业停产和半停产,机动车数量骤减及烟花爆竹禁止燃放政策<sup>[43]</sup>,聊城市 PAHs 质量浓度较春节前显著下降.春节后气团主要来自河北南部与东南方向(图 6),与春节前相比 PAHs 污染较轻

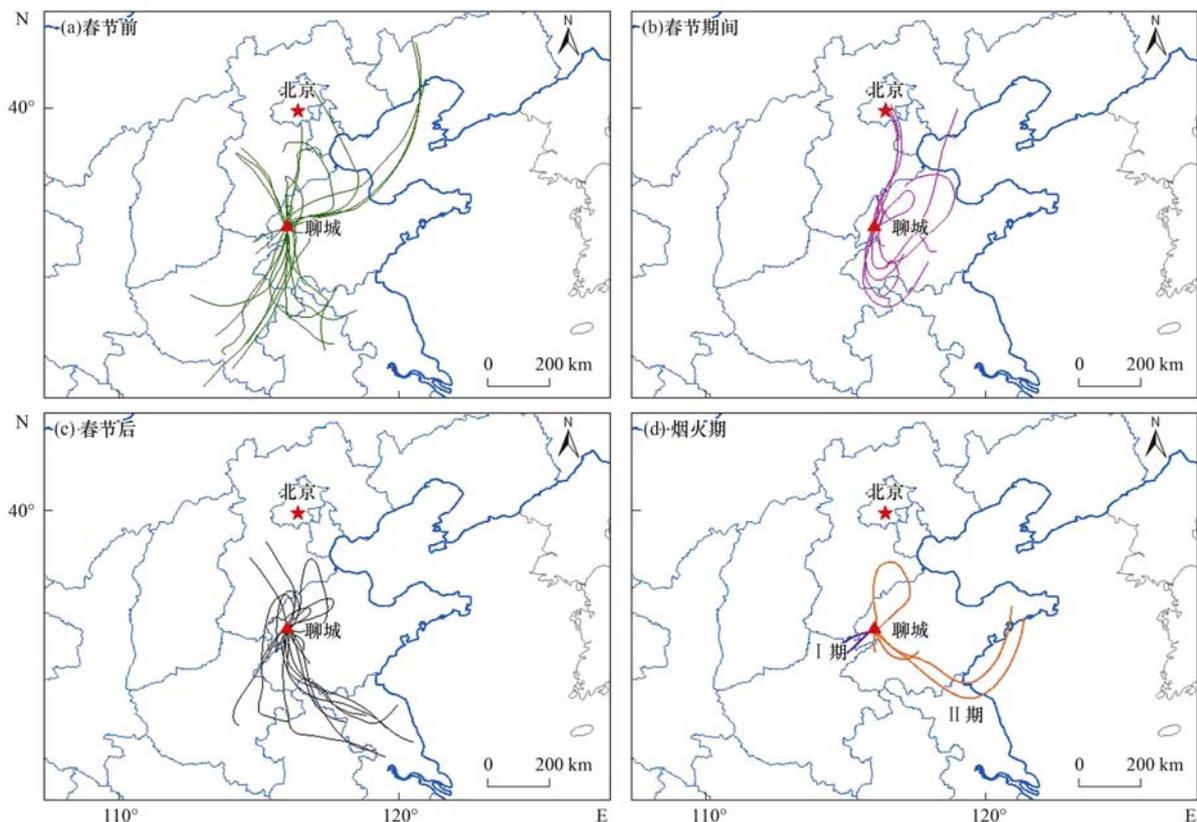


图 6 聊城市春节前、春节期间、春节后和烟火期后向轨迹

Fig. 6 Backward trajectories of air masses arriving in Liaocheng City during different sampling periods

(表 1), 主要由于这些地区火电企业的燃煤消耗量较京津冀地区低<sup>[44]</sup>. 烟火 I 期和烟火 II 期气团主要来自聊城周边地区及山东半岛, 尤其在烟火 II 期, 轨迹经过的距离比较短, 代表近距离运输, 说明聊城市可能受本地排放和周边地区污染源影响较大.

#### 2.4 PAHs 毒性和健康风险评估

多环芳烃具有类似二噁英的生物毒性<sup>[45]</sup>, PM<sub>2.5</sub> 中的多环芳烃会通过呼吸暴露途径进入人体, 进而对人体健康产生不利的影响<sup>[46]</sup>. 由于 16 种 PAHs 都有不同程度的毒性, 根据式(4)计算每个 PAHs 单体的毒性当量浓度(BaP<sub>eq</sub>), 从而得出总毒性当量浓度(TEQ). 结果显示, TEQ 呈烟火 II 期  $[(9.92 \pm 2.89) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$  春节前  $[(8.52 \pm 5.52) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$  烟火 I 期  $[(6.68 \pm 2.85) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$  春节后  $[(4.93 \pm 4.66) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}] >$  春节期间  $[(4.70 \pm 2.72) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$  的变化特征. 通过春节前与春节期间的对比, 反映出随燃煤和机动车排放的减少, PAHs 的毒性当量浓度降低; 通过烟火 I 期和春节期间的对比发现烟花爆竹燃放对 PAHs 毒性有一定的影响. 由图 7(a)可知, 在采样期间 PAHs 夜间的毒性当量浓度高于白天, 这主要与晚上逆温强度较大有关<sup>[18]</sup>. 聊城市冬季 TEQ 平均浓度为  $(6.37 \pm 4.92) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  (图 7), 远高于冬季我国南方城市, 如香港  $(0.64 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ <sup>[47]</sup> 和广州  $(2.15 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ <sup>[29]</sup>. 但低于我国北方重污染城市, 如西安  $(55.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ <sup>[39]</sup>、北京  $(45.99 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ <sup>[16]</sup> 和济南  $(10.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ <sup>[20]</sup>, 由此表明冬季供暖导致多环芳烃毒性当量增大, 因此生活在北方城市的人们会有较高的致癌风险.

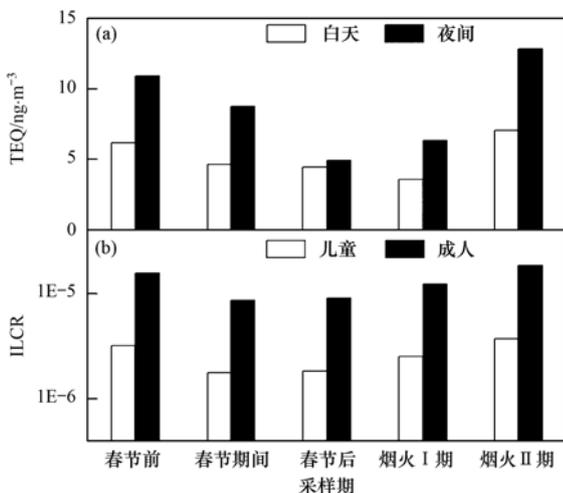


图 7 聊城市采样期间毒性当量浓度 TEQ 和呼吸暴露途径估算的 ILCR 值

Fig. 7 Toxic equivalent concentrations (TEQ) and incremental lifetime cancer risk (ILCR) during the sampling period in Liaocheng City

通过呼吸暴露途径对儿童和成人的致癌风险 (ILCR) 可由式(5)计算, 结果如图 7(b)所示. 冬季儿童和成人的 ILCR 值分别为  $0.24 \times 10^{-6}$  和  $1.16 \times 10^{-5}$ , 成人面临的呼吸暴露途径致癌风险约为儿童的 4.83 倍, 原因是成人的体重较大且暴露的时间较长. 根据美国环保署 (United States Environmental Protection Agency, US EPA) 规定, 当 ILCR 值  $< 10^{-6}$  时, 呼吸暴露途径引发的致癌风险不明显; 当  $10^{-6} < \text{ILCR 值} < 10^{-4}$  时, 表明具有潜在的致癌风险; 当 ILCR 值  $> 10^{-4}$  时, 表明存在很高的致癌风险<sup>[48]</sup>. 对聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 的评估结果表明, 儿童和成年人的 ILCR 值均介于  $10^{-6} \sim 10^{-4}$ , 表明具有潜在致癌风险. 尤其在烟火 II 期, 儿童  $(3.71 \times 10^{-6})$  和成人  $(1.81 \times 10^{-5})$  的 ILCR 值均高于其他时期, 表明这一时期由于存在燃煤、机动车尾气及烟花爆竹的燃放, 导致人群患癌风险增加.

#### 3 结论

(1) 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 污染严重, 采样期内有 28 d 超过国家空气质量二级标准, 超标率达 93%. 夜间质量浓度略高于白天. 由于除夕和元宵节烟花爆竹的燃放, 导致大气中 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度显著升高.

(2) 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中检测到的 14 种 PAHs 总质量浓度为  $(64.89 \pm 48.23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 春节前与烟火 II 期污染较重. 由于污染源变化和大气混合层高度等因素, 导致夜间 PAHs 质量浓度高于白天. 通过对 PAHs 组分分析发现, Fla、Pyr、Chry 占主导地位, 且 4 环 PAHs 的质量浓度占比最高 (43% ~ 50%), 其次为 5 环 PAHs (29% ~ 33%).

(3) 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 来源主要包括煤炭燃烧、生物质燃烧和机动车尾气. 后向轨迹分析结果表明, 聊城市冬季主要受来自南方向气流的影响, 其中烟火期污染主要来自本地源.

(4) 聊城市冬季 PAHs 毒性当量浓度 (TEQ) 为  $(6.37 \pm 4.92) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 通过呼吸暴露途径儿童和成人患癌风险 (ILCR) 均值分别为  $2.38 \times 10^{-6}$  和  $1.16 \times 10^{-5}$ , 表明聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 具有潜在致癌风险, 其中烟火 II 期毒性当量浓度最高且患癌风险增加.

#### 参考文献:

- [1] Wang Y, Li P H, Li H L, *et al.* PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan; China. Identification of sources and meteorological influences[J]. Atmospheric Research, 2010, 95(1): 1-7.
- [2] Kong S F, Li L, Li X X, *et al.* The impacts of firework burning at the Chinese spring festival on air quality: insights of tracers, source evolution and aging processes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(4): 2167-2184.

- [ 3 ] Ravindra K, Wauters E, Van Grieken R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **396**(2-3): 100-110.
- [ 4 ] Wu S P, Yang B Y, Wang X H, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of two subtropical cities in southeast China: seasonal variation and gas/particle partitioning [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(4): 1232-1246.
- [ 5 ] Zhang Y X, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(4): 812-819.
- [ 6 ] Tian F L, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: Factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(17): 2747-2753.
- [ 7 ] Kong S F, Ding X, Bai Z P, *et al.* A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> in five typical cities of Liaoning Province, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 70-80.
- [ 8 ] Kong S F, Li XX, Li L, *et al.* Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM<sub>2.5</sub> during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at Nanjing: Insights of source changes, air mass direction and firework particle injection [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **520**: 59-72.
- [ 9 ] 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 等. 常州市大气 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- Gu A J, Liu J S, Luo S P, *et al.* Pollution characteristics and source identification of PAHs in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Changzhou City[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- [ 10 ] Zhang J M, Yang L X, Chen J M, *et al.* Influence of fireworks displays on the chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in rural and suburban areas in Central and East China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **578**: 476-484.
- [ 11 ] 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 等. 聊城冬季一重污染过程 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4026-4033.
- Zhang J Q, Wu Y J, Zhang M, *et al.* Pollution characterization and cause analysis of PM<sub>2.5</sub> during one heavy pollution period in winter, Liaocheng City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4026-4033.
- [ 12 ] 张敬巧, 王淑兰, 罗达通, 等. 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 及水溶性离子污染特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
- Zhang J Q, Wang S L, Luo D T, *et al.* Characterization and source analysis of PM<sub>2.5</sub> and water-soluble ions during winter in Liaocheng City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
- [ 13 ] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 548-557.
- Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of n-alkanes and saccharides in PM<sub>2.5</sub> during the winter in Liaocheng City [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 548-557.
- [ 14 ] Wang G H, Li J J, Cheng C L, *et al.* Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in central and east China during spring 2009 - Part 2: impact of duststorm on organic aerosol composition and size distribution [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(9): 4065-4080.
- [ 15 ] Larsen RK, Baker JE. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [ 16 ] Li P H, Kong S F, Geng C M, *et al.* Health risk assessment for vehicle inspection workers exposed to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in their work place [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(3): 623-632.
- [ 17 ] Pongpiachan S. Incremental lifetime cancer risk of PM<sub>2.5</sub> bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) before and after the wildland fire episode [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, **16**(11): 2907-2919.
- [ 18 ] 李杏茹, 郭雪清, 刘欣然, 等. 2007 年春节期间北京大气颗粒物中多环芳烃的污染特征 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2099-2104.
- Li X R, Guo X Q, Liu X R, *et al.* Pollution characteristic of PAHs in atmospheric particles during the spring festival of 2007 in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(8): 2099-2104.
- [ 19 ] 王超, 张霖琳, 刀谱, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(1): 1-6.
- Wang C, Zhang LL, Dao X, *et al.* Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(1): 1-6.
- [ 20 ] Li Y Y, Yang L X, Chen X F, *et al.* PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs in indoor and outdoor of hotels in urban and suburban of Jinan, China: concentrations, sources, and health risk impacts [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(10): 2463-2473.
- [ 21 ] 胡珊, 张远航, 魏永杰. 珠江三角洲大气细颗粒物的致癌风险及源解析 [J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(11): 1202-1208.
- Hu S, Zhang Y H, Wei Y J. Cancer risk level and source apportionment of ambient fine particulate matter in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2009, **29**(11): 1202-1208.
- [ 22 ] 王晓飞, 王伟, 刘秀芬, 等. 北京市大气颗粒物中 PAHs 健康风险评估 [J]. *环境化学*, 2008, **27**(3): 393-394.
- [ 23 ] 邓利群, 钱骏, 廖瑞雪, 等. 2009 年 8~9 月成都市颗粒物污染及其与气象条件的关系 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(8): 1433-1438.
- Deng L Q, Qian J, Liao R X, *et al.* Pollution characteristics of atmospheric particulates in Chengdu from August to September in 2009 and their relationship with meteorological conditions [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(8): 1433-1438.
- [ 24 ] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* PM<sub>2.5</sub>-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 77-87.
- [ 25 ] Zhu Y H, Yang L X, Meng C P, *et al.* Indoor/outdoor relationships and diurnal/nocturnal variations in water-soluble ion and PAH concentrations in the atmospheric PM<sub>2.5</sub> of a business office area in Jinan, a heavily polluted city in China [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **153**: 276-285.
- [ 26 ] Mohammed M O A, Song W W, Ma Y L, *et al.* Distribution patterns, infiltration and health risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs in indoor and outdoor air in cold zone [J]. *Chemosphere*, 2016, **155**: 70-85.
- [ 27 ] Singh D K, Kawamura K, Yanase A, *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons, aromatic ketones, carboxylic

- acids, and trace metals in arctic aerosols: long-range atmospheric transport, photochemical degradation/production at polar sunrise [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (16): 8992-9004.
- [28] Ren Y Q, Zhou BH, Tao J, *et al.* Composition and size distribution of airborne particulate PAHs and oxygenated PAHs in two Chinese megacities [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **183**: 322-330.
- [29] Simeik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** (30): 5071-5079.
- [30] Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18** (1): 51-67.
- [31] Junk G A, Ford C S. A review of organic emissions from selected combustion processes [J]. *Chemosphere*, 1980, **9** (4): 187-230.
- [32] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究 [J]. *环境科学学报*, 2002, **22** (2): 199-203.
- Zhu X L, Liu W L, Lu Y Y, *et al.* A Comparison of PAHs source profiles of domestic coal combustion, cokeplant and petroleum asphalt industry [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, **22** (2): 199-203.
- [33] 生态环境保护部. 中国机动车环境管理年报(2017) [R]. 北京: 生态环境保护部, 2017.
- [34] Simoneit B R T. Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols [J]. *Science of the Total Environment*, 1984, **36**: 61-72.
- [35] Soclo H H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in cotonou (benin) and aquitaine (france) areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40** (5): 387-396.
- [36] Li W F, Peng Y, Shi J W, *et al.* Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: profiles, distributions and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45** (40): 7664-7671.
- [37] Fernández P, Grimalt J O, Vilanova R M. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (6): 1162-1168.
- [38] Kameda Y, Shirai J, Komai T, *et al.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **340** (1-3): 71-80.
- [39] Li J J, Wang G H, Aggarwal S G, *et al.* Comparison of abundances, compositions and sources of elements, inorganic ions and organic compounds in atmospheric aerosols from Xi'an and New Delhi, two megacities in China and India [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 485-495.
- [40] Hasheminassab S, Daher N, Shafer MM, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of indoor and outdoor fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in retirement communities of the Los Angeles Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **490**: 528-537.
- [41] 李皓, 樊曙先, 张悦, 等. 南京市区郊区大气 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的分布特征及影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (1): 60-68.
- Li H, Fan S X, Zhang Y, *et al.* Characteristics and influence factors of PAHs in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in urban and suburban Nanjing, China [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (1): 60-68.
- [42] 伯鑫, 王刚, 温柔, 等. 京津冀地区火电企业的大气污染影响 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35** (2): 364-373.
- Bo X, Wang G, Wen R, *et al.* Air pollution effect of the thermal power plants in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35** (2): 364-373.
- [43] 程念亮, 陈添, 张大伟, 等. 2015 年春节北京市空气质量分析 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (9): 3150-3158.
- Cheng N L, Chen T, Zhang D W, *et al.* Air quality characteristics in Beijing during spring festival in 2015 [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (9): 3150-3158.
- [44] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- National Statistical Bureau of the People's Republic of China. *China Statistical Yearbook* [M]. Beijing: China Statistics Press, 2017.
- [45] Sun J L, Zeng H, Ni H G. Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. *Chemosphere*, 2013, **90** (6): 1751-1759.
- [46] Wang J, Chen S J, Tian M, *et al.* Inhalation cancer risk associated with exposure to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in an electronic waste and urban area in south China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (17): 9745-9752.
- [47] Zheng M, Fang M. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, **117** (1-4): 175-189.
- [48] Wang W, Huang M J, Kang Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: status, sources and human health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409** (21): 4519-4527.

## CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017 .....	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan .....	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Liaocheng City .....	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017 .....	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta .....	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers .....	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Near Highway .....	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing .....	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant .....	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei .....	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu .....	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources .....	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China .....	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts .....	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China .....	..... CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province .....	..... SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City .....	..... GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal .....	..... XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs .....	..... LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River .....	..... WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang .....	..... WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons .....	..... ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau .....	..... CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals .....	..... SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb <sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent .....	..... HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb <sup>2+</sup> by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode .....	..... JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	..... BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants .....	..... JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A <sup>2</sup> /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater .....	..... RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment .....	..... YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions .....	..... ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal .....	..... ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal .....	..... YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge .....	..... TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca <sup>2+</sup> on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge .....	..... ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge .....	..... CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur .....	..... XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage .....	..... HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process .....	..... ..... ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils .....	..... BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland .....	..... CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N <sub>2</sub> O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover .....	..... LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N <sub>2</sub> O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River .....	..... CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters .....	..... ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals .....	..... ..... DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings .....	..... YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety .....	..... ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain .....	..... LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China .....	..... ..... TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice .....	..... PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo .....	..... CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)