

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO₂-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤甲基化的影响 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评估

许亚宣¹, 李小敏^{1*}, 于华通², 董林艳¹, 赵玉婷¹, 姚懿函¹, 邹广迅¹, 张新民¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京中环博宏环境资源科技有限公司, 北京 100012)

摘要: 采用 SUMMA 罐、活性炭吸附及玻璃纤维滤膜富集 3 种方式, 于 2014 年 12 月对西北地区 3 个代表性炼化生产基地周围空气收集样品, 并采用气相色谱-质谱联用、气相色谱法及高效液相色谱法 3 种方法, 对 13 种典型毒害类物质进行分析, 以研究其污染特征和人群健康风险。结果表明, 3 个石化区周围空气中 8 种毒害类物质普遍检出, 检出率超过 80%; 石化区苯系物、1,3-丁二烯、对二氯苯、苯并[a]芘平均质量浓度范围分别为 48.01 ~ 182.75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、6.28 ~ 7.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、5.53 ~ 12.62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、7.03 ~ 36.08 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中, 苯并[a]芘超标最为严重, 日均浓度超二级标准限值 1.8 ~ 13.4 倍, 苯、甲苯、二甲苯也存在不同程度超标现象。3 个石化区苯并[a]芘、1,3-丁二烯非致癌健康风险均已超出可接受的风险水平, 兰州石化区周围人群遭受苯的非致癌不良影响风险也较高。与此同时, 苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯、苯并[a]芘的致癌风险均超出了可接受的范围, 其中苯、1,3-丁二烯、对二氯苯的致癌风险最为显著。

关键词: 西北石化区; 毒害类空气污染物; 挥发性有机物 (VOCs); 污染特征; 健康风险评估; 致癌风险; 非致癌风险

中图分类号: X511; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2707-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.201604099

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China

XU Ya-xuan¹, LI Xiao-min^{1*}, YU Hua-tong², DONG Lin-yan¹, ZHAO Yu-ting¹, YAO Yi-han¹, ZOU Guang-xun¹, ZHANG Xin-min¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. China Environmental Resources Technology Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: The samples in the surroundings of three representative petrochemical industries in Northwest China were collected by summa canister/adsorption using activated carbon/glass fiber filter, and then they were analyzed for 13 hazardous air pollutants by gas chromatography-mass spectrometry/gas chromatograph/high performance liquid chromatography. The pollution characteristics and human health risk of hazardous air pollutants were discussed. The results showed that 8 hazardous air pollutants existed in the surroundings of all petrochemical industries. The detection frequency for 8 hazardous air pollutants exceeded 80%. The ranges of the average concentrations of benzene series (BTEX), 1,3-butadiene, 1,4-dichlorobenzene, benzo[a]pyrene were 48.01-182.75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 6.28-7.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 5.53-12.62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 7.03-36.08 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Daily average concentration of benzo[a]pyrene was 1.8-13.4 times higher than the limit of national standard level-II, and those of benzene, toluene and xylene were also over their limits of standard to different degrees. The non-carcinogenic risks of benzo[a]pyrene and 1,3-butadiene were beyond acceptable levels around the three petrochemical industries in Northwest China. Meanwhile, the non-carcinogenic health impact of benzene was appreciable on the exposed population of Lanzhou petrochemical industrial area. The carcinogenic risks of benzene, ethylbenzene, styrene, 1,3-butadiene, 1,4-dichlorobenzene and benzo[a]pyrene were beyond acceptable levels. At the same time, the carcinogenic risks of benzene, 1,3-butadiene and 1,4-dichlorobenzene were significantly higher than their acceptable ranges recommended by US EPA.

Key words: petrochemical industry in Northwest China; hazardous air pollutants; VOCs; pollution characteristics; health risk assessment; carcinogenic risk; non-carcinogenic risk

近年来石油化工园区(“石化区”)快速发展,石化区内集聚众多大型储罐、生产装置以及大量连接件,其无组织排放的 VOCs 种类多、浓度高、排放量大^[1],且许多物质对人体具有危害性等特点。

目前国内对环境空气中毒害类污染物的监测及对人群健康影响研究热点主要集中在中东部比较发

达的城市^[2~4],且从污染物种类来看多是聚焦在苯

收稿日期: 2016-04-13; 修订日期: 2017-02-21

基金项目: 区域和行业重大发展战略环境影响评价项目(2110203)

作者简介: 许亚宣(1980~),女,硕士,工程师,主要研究方向为大气环境质量模拟与战略环境影响评价, E-mail: xu_yaxuan@163.com

* 通信作者, E-mail: lxm1919@126.com

系物上^[5],但针对西北典型石化区排放毒害类大气污染物,特别是有毒有害 VOCs 物种、苯并[a]芘等特征污染物的浓度水平及健康风险评估还鲜有报道。

本研究于 2014 年冬季对兰州市兰州石油化工公司(由兰炼厂、兰化厂组成,“兰州石化”)、乌鲁木齐市乌鲁木齐石化公司(“乌石化”)和克拉玛依市独山子石化公司(“独山子石化”)这 3 个大型石化区不同距离环境空气中 13 种毒害类物质进行了连续 7 d 的监测,在分析其污染特征基础上,采用 USEPA 健康风险评估模型,对检出率较高的 8 种毒害类物质进行了健康风险评估,对于了解石化区周围毒害类空气污染物的污染状况及对人群健康的危害从而采取一定的防控措施具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 采样点布设

2014 年 12 月,在兰州石化、乌石化和独山子石化这 3 个大型炼化生产基地周边共布设 21 个采样点,对石化区周围环境中 13 种毒害类物质进行了观测。

采样点布设原则为,每个石化生产基地布设 7 个采样点,主导风向上风向(3 km 以外)布设 1 个清

洁对照点作为区域背景点,下风向不同距离处(3 km 以内)布设 6 个污染监控点(图 1)。

采样点一般选取在居住人口密度较大的学校、居住区或商业交通居民混合区,可以代表大型炼化生产基地周边居民的典型生活环境,监测结果能够反映该区域大部分居民呼吸带的环境空气质量。因此,采样点用于石化区周围毒害类空气污染物污染特征分析与健康风险评估研究,具有一定的代表性。具体采样点位描述见表 1。

1.2 样品采集与分析

本研究采用 SUMMA 罐、活性炭吸附管及玻璃纤维滤膜富集这 3 种方式收集样品,并采用气相色谱-质谱联用、气相色谱法及高效液相色谱法这 3 种方法,于 2014 年 12 月对西北地区 3 个代表性炼化生产基地周围环境空气中 13 种物质进行了连续 7 d 的监测。监测指标包含苯系物 5 种(苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯)、烯烃 1 种(1,3-丁二烯)、有机氯化物 5 种(三氯乙烯、四氯乙烯、对二氯苯、邻二氯苯、间二氯苯)、有机氰化物 1 种(丙烯腈)和 PAHs 的代表物苯并[a]芘共 13 种与石油炼化废气排放关系密切、且对人体健康影响极大的有毒有害物种。上述 13 种物质中除苯并[a]芘来自颗粒物样品外,其余 12 种物质均为 VOCs 气体样品。

表 1 西北石化区采样点分布
Table 1 Sampling points in petrochemical industries in Northwest China

石化企业	采样时间	编号	采样地点	相对厂址方位	距离 ¹⁾ /km	备注
兰州石化	2014-12-19 ~ 2014-12-25	L1	贾家堡	C ²⁾	0.1	
		L2	西固旧货	S	0.1	
		L3	中坪村	SW	0.5	
		L4	雅新小区	S	0.6	兰州石化下风向
		L5	西固城第二小学	SSW	0.9	
		L6	泓庆佳园	SW	1.0	
		L7	安宁堡西街	NE	3.2	清洁对照点
乌石化	2014-12-14 ~ 2014-12-20	W1	六十一中学	W	0.5	
		W2	米东新区财政局	SW	1.0	
		W3	石化二区	SW	1.0	
		W4	六队清真寺	SW	0.5	乌鲁木齐石化下风向
		W5	芦草沟乡政府	SW	2.0	
		W6	人民庄村四队	SW	1.2	
		W7	柏杨河哈萨克民族乡	NE	7.2	清洁对照点
独山子石化	2014-12-23 ~ 2014-12-29	D1	鸿鼎小宾馆	E	0.5	
		D2	相约旅社	NE	1.0	
		D3	汇民市场	E	1.5	
		D4	独山子第二中学	E	1.6	独山子石化下风向
		D5	克拉玛依职业技术学校	E	2.6	
		D6	独山子第一小学	E	2.8	
		D7	奎屯大桥	NW	5.2	清洁对照点

1) 距离表示采样点与炼化企业的最近距离;2) 位于兰化厂和兰炼厂两家企业之间

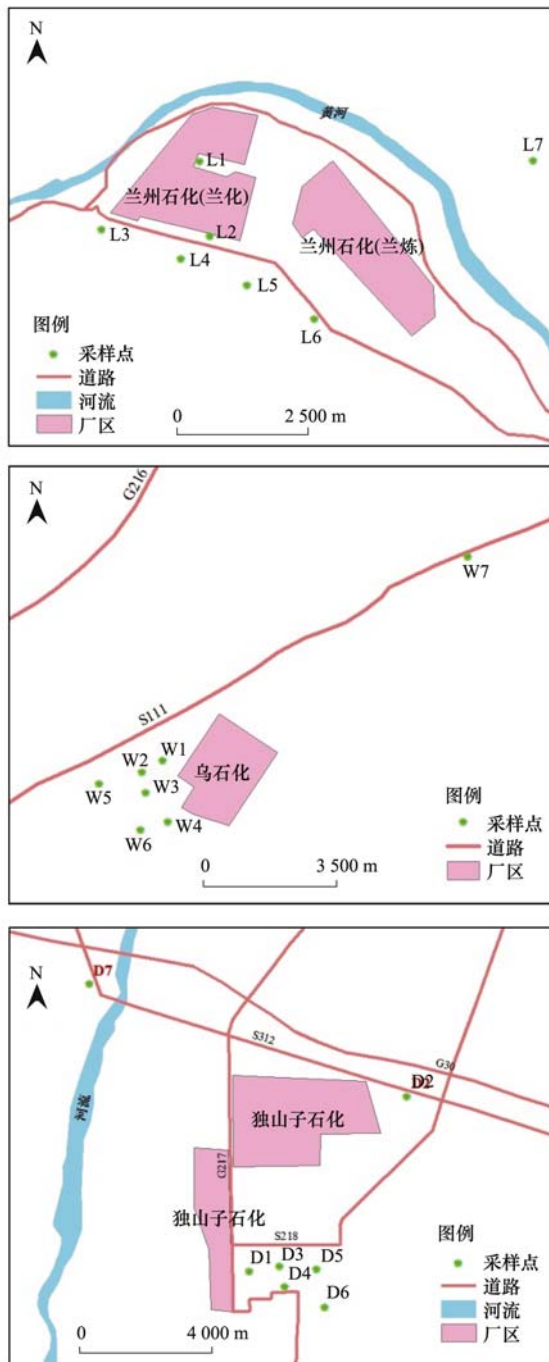


图1 研究区周围环境空气采样点分布

Fig. 1 General layout of the study area demonstrating locations of sampling points

本文中毒害类空气污染物观测均采用青岛崂山应用技术研究所生产的崂应 2050 型空气采样器。除颗粒物样品苯并[a]芘及气体样品丙烯腈外,另 11 种气体样品均利用 SUMMA 罐(3.2 L)采样,经三步预浓缩进样系统 Entech 7100 预处理后,用美国安捷伦公司(Agilent)生产的 Agilent 7890A-5975C 型气相色谱/质谱联用仪进行定性和定量分析。样品分析基于美国环保署(U. S. EPA)推荐的用于大气

环境中 VOCs 测定的 TO-14 和 TO-15 标准分析方法。而丙烯腈采用活性炭富集方式,用二硫化碳解吸,经 GDX-502 色谱柱分离,火焰离子化检测器测定;苯并[a]芘则利用玻璃纤维滤膜进行富集,以乙腈-水做流动相,Agilent 1200 高效液相色谱(荧光检测器)进行定量分析。

采样频率为苯并[a]芘连续 24 h 采样,监测期间每个炼化基地 49 个样品;其他指标每天分别于北京时间 08:00、12:00、16:00、20:00 各采样 4 次,每次连续采样 1 h,监测期间每个炼化基地每种物质 196 个样品。同时对观测期间研究区的风向、风速、气温、气压、总云、低云等气象要素进行了同步观测。

1.2.1 样品采集

(1) VOCs 样品采集

采样前,SUMMA 罐先用 Entech 3100 自动清罐仪预先清洗干净,再用加热套进行加热,通入高纯氮浸泡,之后通过粗抽泵和分子涡轮泵抽真空。采样时,在 SUMMA 罐上安装限流阀,采集一段时间的环境空气样品。

(2) 丙烯腈样品采集

将采样管与空气采样装置相连,调节采样装置流量。再用一根新采样管,去掉两端的聚四氟乙烯帽,与采样器相连,以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度采集丙烯腈气体样品 1 h,用聚四氟乙烯帽封住采样管两端,4℃ 避光密封保存。同时采集空白样品。

(3) 苯并[a]芘样品采集

打开采样头顶盖,取出滤膜夹。将预先处理好的滤膜毛面向上放置于滤膜夹上,对正、拧紧,安上采样头顶盖,并设定采样时间进行采样。样品采集完毕后,打开采样头,取下滤膜尘面向里对折,用黑纸包好并冷冻保存。同时采集空白样品。

1.2.2 气样样品预处理

(1) VOCs 样品预处理

使用 Entech 4600 动态稀释仪,分别配置系列浓度的 VOCs 内标物标准样品,以 200 mL 进样体积为基准,得到的标准气样与环境空气匹配。利用 Entech 7100 预浓缩仪分三步进行预处理。

(2) 丙烯腈气样样品预处理

采用活性炭管吸附环境空气中的丙烯腈,并用二硫化碳进行解析,然后经 DB-WAX 色谱柱分离,火焰离子化检测器测定,再用峰高外标法定量,将采样管中的活性炭置于具塞比色管中,加入 2.0 mL 二硫化碳,稍加振摇,静置 30 min,最后利用气相色谱

仪分析样品.

(3) 苯并芘样品预处理

将玻璃纤维滤膜等分成 n 份,取 $1/n$ 滤膜剪碎后放置于 5 mL 具塞玻璃离心管中,并加入 5 mL 乙腈,超声提取 10 min,之后离心分离 10 min,最后取上清液进行分析测定.

1.2.3 样品分析条件

(1) VOCs 样品分析条件

气相色谱条件:色谱柱 DB-5MS (60 m \times 0.25 mm \times 1 μ m);进样口温度为 250 $^{\circ}$ C;柱温为程序升温;载气为高纯 He,纯度大于 99.999%,流速 1.2 mL \cdot min $^{-1}$;进样量 200 mL. 质谱条件:传输线温度 280 $^{\circ}$ C, EI 源温度 230 $^{\circ}$ C,四级杆温度 150 $^{\circ}$ C,扫描方式为全扫描(SCAN).

(2) 丙烯腈样品分析

气相色谱条件:色谱柱 DB-WAX (30 m \times 0.53 mm \times 0.5 μ m);进样口温度 220 $^{\circ}$ C;柱温为程序升温;载气为高纯 N $_2$,纯度大于 99.999%.

(3) 苯并[a]芘样品分析

柱温为常温;流动相流量为 1.0 mL \cdot min $^{-1}$;流动相组成为乙腈和水;检测器组成为荧光检测器,激发波长 2364 nm,发射波长 427 nm.

1.2.4 质量控制与保证

采样系统:采用被校准的流速控制器采样,经过一个湿的零空气校准程序保证所有 SUMMA 罐内含有目标 VOCs 的体积分数小于 0.2×10^{-9} ,所有现场采样的 SUMMA 罐经过一个初始的标气校准,其回收率大于 90%.

气相色谱/质谱分析系统:每次样品分析前后进行中间浓度检验,如果样品多于 10 个,每 10 个样品进行一次前后的中间浓度检验,中间浓度的实际值与曲线所得值的偏差 $\leq 15\%$,则样品的分析数据有效.

1.3 健康风险评价方法

本研究将主要评价呼吸暴露 VOCs 的健康风险,不考虑皮肤接触、饮食暴露等途径.根据美国环境保护署对特定场所吸入途径污染物的健康风险评价方法进行的调整,采用空气中化学物质的质量浓度作为暴露量^[2~4].具体方法说明如下.

慢性和亚慢性暴露时的暴露浓度:

$$EC = \frac{CA \times ET \times EF \times ED}{AT} \quad (1)$$

式中,CA 为环境浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);ET 为暴露时间 (24 h \cdot d $^{-1}$);EF 为暴露频率 (365 d \cdot a $^{-1}$);ED 为人体终

生暴露时间 (70 a);AT 为平均时间 (70 a \times 365 d \cdot a $^{-1}$ \times 24 h \cdot d $^{-1}$).

非致癌风险危害商值:

$$HQ = \frac{EC}{RfC \times 1000} \quad (2)$$

式中,RfC 为参考浓度,mg \cdot m $^{-3}$.

危害指数为多种污染物危害商值之和:

$$HI = \sum HQ_i \quad (3)$$

式中,HQ $_i$ 为第 i 个化学物质的非致癌危害商值.

终生致癌风险值 (Risk):

$$\text{Risk} = EC \times IUR \quad (4)$$

式中,IUR 为单位吸入致癌风险, ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 毒害类空气污染物浓度水平及变化特征

2.1.1 浓度水平

本研究共监测得到 7203 组石化区周围毒害类空气污染物数据.3 个石化区环境空气中 13 种毒害类物质的质量浓度水平以及检出率如表 2 所示.

观测期间主要监测的 13 种物质中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯及苯并[a]芘共 8 种检出率较高,均在 80% 以上,表明上述 8 种污染物在 3 个石化区周围大气中普遍存在.此外,除兰州石化区的三氯乙烯、四氯乙烯的检出率在 20% 左右外,其余石化区的另 5 种 VOCs 检出率均在 5% 以下.鉴于此,本研究主要针对上述 8 种检出率较高的毒害类物质进行分析.

不同石化区因整体炼油石化生产规模、下游石化产品生产种类、企业内部生产装置布局、石化区大气污染物扩散条件以及大型石化企业与采样点间距离的不同,3 个石化区毒害类空气污染物浓度水平存在明显差异.整体来看,兰州石化苯系物小时浓度均值 (182.75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 最高,是其他两个石化区的 3 ~ 4 倍 (乌石化 61.47 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,独山子石化 48.01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);乌石化苯并[a]芘日均浓度均值 (36.08 ng \cdot m $^{-3}$) 最高,是其他两个石化区的 2 ~ 5 倍 (兰州石化 16.67 ng \cdot m $^{-3}$,独山子石化 7.03 ng \cdot m $^{-3}$);兰州石化和独山子石化对二氯苯小时浓度均值接近 (兰州石化 12.62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,独山子石化 10.85 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),约为乌石化的 2 倍;3 个石化区 1,3-丁二烯小时浓度均值接近,平均浓度变化范围为 6.28 ~ 7.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

由于我国目前尚未制定出基于人体健康的环境空气 VOCs 基准,现行的《环境空气质量标准》(GB

表 2 2014 年冬季西北典型石化区周围毒害类空气污染物浓度及检出水平¹⁾

Table 2 Concentrations and detectable rate of VOCs in the surroundings of three petrochemical industries in Northwest China in winter of 2014

物种	平均时间/h	单位	兰州石化周围环境空气 (n = 196)				乌石化周围环境空气 (n = 196)				独山子石化周围环境空气 (n = 196)					
			检出率/%	浓度范围/h	平均浓度	超标次数 (超标率/%)	检出率/%	浓度范围	平均浓度	超标次数 (超标率/%)	检出率/%	浓度范围	平均浓度	超标次数 (超标率/%)	标准限值	
苯系物	苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	4.88 ~ 1433	107.38	40 (20.4)	100	0.7 ~ 52.6	13.76	0	100	1.1 ~ 96.8	18.32	0	110 ^[6]
	甲苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	3.71 ~ 540	46.96	10 (5.1)	97	ND ~ 34.8	9.54	0	100	4.31 ~ 57.1	19.24	0	200 ^[6]
	二甲苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	1.7 ~ 250	17.30	3 (1.5)	100	2.4 ~ 204.8	25.85	1 (0.5)	100	2.55 ~ 16.9	7.36	0	200 ^[6]
	乙苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	0.52 ~ 70.8	5.30	/	100	0.5 ~ 54.1	6.98	/	100	0.47 ~ 6.1	2.25	/	/
	苯乙烯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	0.54 ~ 38.6	5.81	0	94	ND ~ 49.9	5.35	0	84	ND ~ 2.51	0.84	0	70 ^[5]
烯烃	1,3-丁二烯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	87	ND ~ 48.5	6.28	/	98	ND ~ 55.4	7.95	/	98	ND ~ 30.4	6.63	/	/
	三氯乙烯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	18	ND ~ 4.87	0.48	/	1	ND ~ 0.73	0.25	/	4	ND ~ 1.7	0.28	/	/
	四氯乙烯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	22	ND ~ 3.48	0.39	/	3	ND ~ 1.73	0.27	/	3	ND ~ 1.11	0.27	/	/
有机氯化物	对二氯苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	0.98 ~ 46.2	12.62	0	99	ND ~ 17.7	5.53	0	100	0.87 ~ 37.3	10.85	0	1000 ^[7]
	间二氯苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0	ND	ND	/	1	ND ~ 0.73	0.30	/	0	ND	ND	/	/
	邻二氯苯	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0	ND	ND	/	1	ND ~ 1.17	0.45	/	0	ND	ND	/	/
有机氧化物	丙烯腈	1	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0	ND	ND	/	0	ND	ND	/	0	ND	ND	/	/
PAHs	苯并[a]芘	24	$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	100	3.46 ~ 47.8	16.67	49 (100)	100	11.5 ~ 88.2	36.08	49 (100)	100	1.47 ~ 59.2	7.03	39 (80)	2.5 ^[8]

1) ND 表示未检出, 低于检出限

3095-2012)中未涉及 VOCs 物种,因此采用我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)、《室内空气中对二氯苯卫生标准》(GB 18468-2001)及 WHO“欧洲环境空气质量准则(第二版)”的基准值对 3 个石化区 VOCs 浓度进行评价,同时利用《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中基准值对苯并[a]芘浓度进行评价。可以看出,所监测的 13 种物质中苯并[a]芘超标最为严重,兰州石化、乌石化超标率均为 100%,独山子石化也达 80%,3 个石化区苯并[a]芘超标倍数为 1.8~13.4 倍。此外,苯、甲苯、二甲苯也出现不同程度超标现象,其中,尤以兰州石化苯、甲苯最为突出,超标率分别为 20.4%、5.1%。

为了进一步分析西北石化区周围毒害类空气污染物污染状况,归纳了国内外主要石化区毒害类物质研究结果(见表 3)。在所列举的研究中,中国大陆石化区苯污染控制水平普遍较低,石化区苯浓度在 $15 \sim 110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围,其中兰州石化区苯小时浓度均值高达 $107.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高出国外发达地区及我国台湾石化区近 10 倍,同时明显高于国内天津大港石化、宁波化工区、乌石化、独山子石化的污染水平;除兰州石化、宁波化工区甲苯污染较高外,我国大陆石化区甲苯浓度在 $10 \sim 25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围,与日本 Shiohama 石化区、台湾地区高雄石化区污染水平接近,但较西班牙塔拉戈纳、土耳其阿利亚加石化区污染水平偏高;除独山子石化外,本研究区域的其他苯系物浓度在我国属于中等水平,但在其他国外发达地区中仍处于中等偏上的水平;相比于瑞典西海岸带及美国墨西哥沿岸石化区,本研究区域的 1,3-丁二烯浓度明显较高,高出 4 倍以上;与韩国及土耳其石化区环境空气中苯并[a]芘浓度相比,国内苯并[a]芘整体污染水平比国外高,高出上述国外平均值 6~30 倍。

2.1.2 空间分布特征

为了进一步探究石化区周围毒害类空气污染物的空间分布变化特征,对兰州石化不同距离采样点的有毒有害 VOCs 物种、苯并[a]芘浓度变化进行分析如图 2、3 所示。总体上,兰州石化区 8 种毒害类空气污染物总浓度以及各苯系物、1,3-丁二烯、对二氯苯浓度随距离石化企业远近不同呈现由高到低缓慢下降趋势,但位于兰州石化(兰炼)西南方向 L5 采样点的各苯系物浓度反而明显偏高,可能的原因是:监测期间主导风向为东北(21%)和东风(19%),而位于其上风向的兰州石化(兰炼)化工装

置密集、罐区分布广、储量大、栈桥装卸车规模大,苯、甲苯、二甲苯安全储量均在 7000 m^3 以上,苯、甲苯实际吞吐量为 $0.02 \times 10^4 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $4.6 \times 10^4 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ [25]。

此外,苯并[a]芘浓度与距离的相关性相对较差,可能原因在于监测期间恰处于采暖高峰期,受到 L3 采样点上风向的石化公司化肥厂发电锅炉、兰州石化(兰化)厂区东北侧的西固热电等燃煤污染源以及石油化工炼制等多重污染源影响,使得石化区苯并[a]芘浓度并没有随距离的增加降低。

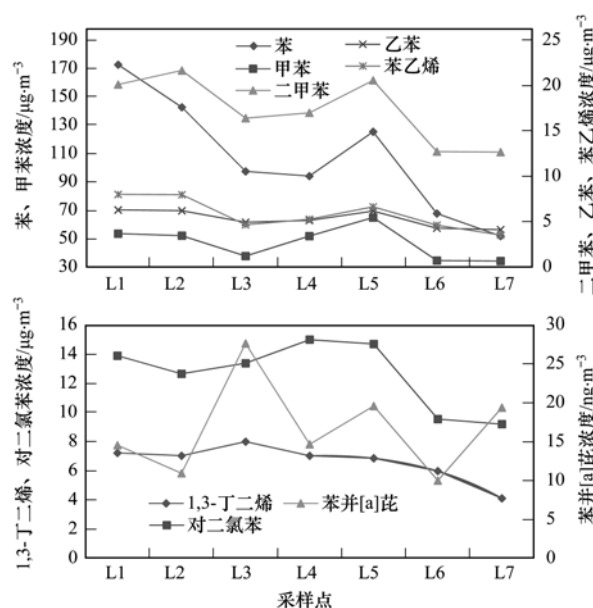


图 2 兰州石化区 7 个采样点毒害类空气污染物浓度

Fig. 2 Concentrations of hazardous air pollutants at the seven sampling points in Lanzhou petrochemical industrial area

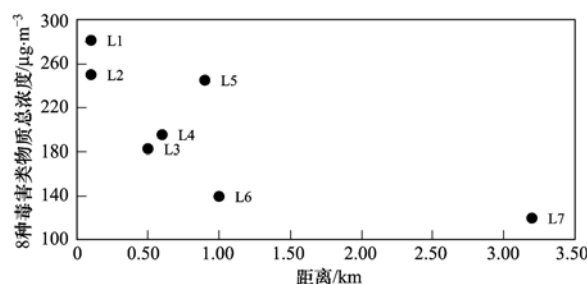


图 3 兰州石化区 8 种毒害类空气污染物总浓度随距离变化分布

Fig. 3 Variation of 8 hazardous air pollutants with distance at the seven sampling points in Lanzhou petrochemical industrial area

2.2 健康风险评价

根据国际癌症研究中心(IARC)对多种化学物致癌风险等级的划分,研究区观测期间所检测的 13 种化合物致癌级别见表 4。西北石化区观测期间检出率在 80% 以上的 8 种物质中苯、1,3-丁二烯、苯并[a]芘是确认的人类致癌物,乙苯、苯乙烯、对二

表3 西北石化区毒害类空气污染物与国内外其他石化区研究结果对比

Table 3 Comparison of the mass concentrations of VOCs in ambient air around petrochemical industries areas of different countries

城市	监测时段	采样点	苯	甲苯	二甲苯	乙苯	苯乙烯	1,3-丁二烯	苯并[a]芘	文献
			$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
Yokohama (日本)	2007-06 ~ 2008-11	Shiohama(石化工业区)	6.7	20.1	12.0	12.6	/	/	/	[9]
Stenungsund (瑞典)	2006 ~ 2007	High exposure area of petrochemical plants(瑞典西海岸带城市斯泰农松德石化区附近)	0.72 ~ 0.77	/	/	2.5 ~ 6.2	/	0.07	/	[10]
Mumbai (印度)	2001-05 ~ 2002-04	Andheri, Mahul, Kandivali (其中 Mahul 位于印度巴拉特石油有限公司附近)	201.58	79.64	0.21 (m, o-Xylene)	0.27	/	/	/	[11]
台湾高雄 (中国)	1998-12 ~ 1999-05	Ping-Tung, Chao-chou (位于高雄石油化学工业区附近)	4.5	25	10	4.5	/	/	/	[12]
Tarragona (西班牙)	2007-05 ~ 2007-10	塔拉戈纳石化工业区周边的 6 个采样点	1.2	3.8	1.4	0.8	0.2	/	/	[13]
Ulsan (韩国)	2011-01-07 ~ 2011-02-25	industrial, urban, rural (其中 industrial 位于石化工业区)	/	/	/	/	/	/	1.72 (BDL ~ 2.21)	[14]
Ulsan (韩国)	1997-06-03 ~ 1997-06-15	downtown (距离石化区 5.5 km), industrial (紧邻石化区)	3.8 (downtown), 7.3 (industrial)	16.0 (downtown, industrial)	4.7 (downtown), 12.8 (industrial)	/	/	/	/	[15]
Izmir (土耳其)	2009-06 ~ 2010-04	阿利亚加石化工业区	2.7	7.7	3.5	0.6	0.6	/	/	[16]
Izmir (土耳其)	2005-12 ~ 2007-02	阿利亚加石化工业区	0.22 ~ 1.89	0.51 ~ 2.51	0.29 ~ 1.53	0.07 ~ 0.53	0.63 ~ 7.33	/	/	[17]
Izmir (土耳其)	2004-08-02 ~ 2004-08-17; 2005-03-20 ~ 2005-04-05	阿利亚加石化工业区	/	/	/	/	/	/	0.7 (winter)	[18]
休斯顿 (美国德克萨斯州)	1997-01 ~ 2004-12	美国墨西哥沿岸地区石化工业地带的 16 个采样点	3.24	/	/	/	/	1.37	/	[19]
天津 (中国)	2012-04 ~ 2012-05	大港石化工业区	16.47	23.78	/	3.83	/	/	/	[20]
	2011-06 ~ 2011-08		7.17	23.82	/	4.97	/	/		
	2011-10 ~ 2011-11		8.71	15.98	/	3.08	/	/		
天津 (中国)	1994-11-24 ~ 1994-11-26	大港石化工业区	/	/	/	/	/	/	13.6	[21]
宁波 (中国)	2004 ~ 2010	宁波化工区等工业区	56.9 ~ 93.7	150 ~ 305	77.4 ~ 243.5	6.0 ~ 12.6	6.7 ~ 18.4	/	/	[22]
上海 (中国)	2011-10 ~ 2012-03	上海大学宝山校区	/	/	/	/	/	/	0.6 ~ 16	[23]
兰州 (中国)	2008-08 ~ 2009-07	兰州大学逸夫科学馆楼顶	/	/	/	/	/	/	30.04	[24]
兰州 (中国)	2014-12-19 ~ 2014-12-25	兰州石化周围	107.38	46.96	17.30	5.30	5.81	6.28	16.67 (3.46 ~ 47.8)	本研究
乌鲁木齐 (中国)	2014-12-14 ~ 2014-12-20	乌石化周围	13.76	9.54	25.85	6.98	5.35	7.95	36.08 (11.5 ~ 88.2)	本研究
克拉玛依 (中国)	2014-12-23 ~ 2014-12-29	独山子石化周围	18.32	19.24	7.36	2.25	0.84	6.63	7.03 (1.47 ~ 59.2)	本研究

氯苯是潜在的人类致癌物,甲苯、二甲苯是可疑人类致癌物.因此,有必要对其开展人群健康风险评价研究,评价其对居住区人群的非致癌风险和致癌风险.

以往开展健康风险评价时,大多仅对 US EPA 综合风险信息数据库(IRIS)数据库中有相关参考剂量(RfC)和单位致癌风险(IUR)的物种进行非致癌和致癌风险评价,由于 IRIS 数据库中暂未公布部分物种如乙苯、苯乙烯、对二氯苯等的相关致癌风险评价参数,因此以往研究所获健康风险评估结果可能仅代表健康风险的一种下限.有鉴于此,本研究 RfC、IUR 在采用 IRIS 数据库最新推荐值(如苯并[a]芘数据为 IRIS 于 2017-01-19 更新)基础上,结合美国加州环保局(CALEPA)、美国东北各州协调空气使用管理组织(NSCAUM)及中国环境保护部相关标准对上述风险评价参数进行补充,计算得到西北石化区非致癌和致癌风险值见表 5.

基于健康风险评价模型,计算西北 3 个石化区环境空气中 8 种物质的日平均暴露浓度(EC)、非致癌风险危害商值(HQ)、危害指数(HI)和终生致癌风险值(Risk).从表 5 可以看出,兰州石化各物种的 EC 在 $0.017 \sim 107.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, HQ 在 $0.005 \sim 8.335$ 之间, HI 为 15.264, 苯并[a]芘的 HQ 最高,约占总 HQ 的 55%, 苯、1,3-丁二烯的 HQ 也较大,分别为 3.579、3.140, 各物种 Risk 在 $3.31\text{E}-$

$06 \sim 8.38\text{E}-04$, 总 Risk 为 $1.19\text{E}-03$, 其中苯、1,3-丁二烯、对二氯苯的 Risk 均超过 $1.0\text{E}-04$.

乌石化各物种的 EC 在 $0.036 \sim 25.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, HQ 在 $0.002 \sim 18.040$ 之间, HI 为 22.753, 苯并[a]芘的 HQ 最高,约占总 HQ 的 79%, 1,3-丁二烯的 HQ 为 3.975 也较大,各物种 Risk 在 $3.05\text{E}-06 \sim 2.39\text{E}-04$, 总 Risk 为 $4.49\text{E}-04$, 其中苯、1,3-丁二烯的 Risk 均超过 $1.0\text{E}-04$.

独山子石化各物种的 EC 在 $0.007 \sim 19.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, HQ 在 $0.001 \sim 3.515$ 之间, HI 为 7.535, 同兰州石化、乌石化一样苯并[a]芘的 HQ 也是最高,约占总 HQ 的 47%, 1,3-丁二烯的 HQ 为 3.315 也较大,各物种 Risk 在 $4.79\text{E}-07 \sim 1.99\text{E}-04$, 总 Risk 为 $4.71\text{E}-04$, 其中苯、1,3-丁二烯、对二氯苯的 Risk 均超过 $1.0\text{E}-04$.

目前中国尚未制定相关的健康风险评价标准,参照 US EPA 标准,对于非致癌风险, $\text{HQ} < 1$ 表示产生非癌症疾患的风险较低,当 $\text{HQ} > 1$ 则表明居民长期暴露在此环境条件下可能表现出不良反应,且 HQ 越大,表明健康受到危害的风险越高;对于终生致癌风险,US EPA 对致癌物质可接受的风险水平数量级在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 范围, $< 10^{-6}$ 表示风险不明显, $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 表示有风险, $> 10^{-4}$ 表示有较显著的风险.结合表 5 可以看出,在西北石化区苯并[a]芘、1,3-丁二烯非致癌健康风险均已超出可接受的风险

表 4 所评价毒害类空气污染物的致癌级别

Table 4 Carcinogenicity grading of hazardous air pollutants in this study

物质	级别	含义
苯、1,3-丁二烯、苯并[a]芘	1 级	确认的人类致癌物
三氯乙烯 ¹⁾ 、四氯乙烯 ¹⁾	2A 级	可疑的人类致癌物
乙苯、苯乙烯、丙烯腈 ¹⁾ 、对二氯苯	2B 级	潜在的人类致癌物
甲苯、二甲苯、邻二氯苯 ¹⁾ 、间二氯苯 ¹⁾	3 级	尚未证实对人类致癌

1) 这 5 种 VOCs 因检出率较低,本次健康风险评价暂不予评价

表 5 研究中采用的毒性数据及健康风险评价结果

Table 5 Toxicity data used in this study and the results of health risk assessment

污染物	RfC/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	IUR $/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$	兰州石化			乌石化			独山子石化		
			EC $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	HQ	风险值	EC $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	HQ	风险值	EC $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	HQ	风险值
苯	$0.03^{[26]}$	$7.8\text{E}-06^{[26]}$	107.38	3.579	$8.38\text{E}-04$	13.76	0.459	$1.07\text{E}-04$	18.32	0.611	$1.43\text{E}-04$
甲苯	$5^{[26]}$	/	46.96	0.009	/	9.54	0.002	/	19.24	0.004	/
二甲苯	$0.1^{[26]}$	/	17.30	0.173	/	25.85	0.259	/	7.36	0.074	/
乙苯	$1^{[26]}$	$2.5\text{E}-06^{[27]}$	5.30	0.005	$1.33\text{E}-05$	6.98	0.007	$1.75\text{E}-05$	2.25	0.002	$5.63\text{E}-06$
苯乙烯	$1^{[26]}$	$5.7\text{E}-07^{[28]}$	5.81	0.006	$3.31\text{E}-06$	5.35	0.005	$3.05\text{E}-06$	0.84	0.001	$4.79\text{E}-07$
1,3-丁二烯	$0.002^{[26]}$	$3\text{E}-05^{[26]}$	6.28	3.140	$1.88\text{E}-04$	7.95	3.975	$2.39\text{E}-04$	6.63	3.315	$1.99\text{E}-04$
对二氯苯	$0.8^{[26]}$	$1.1\text{E}-05^{[27]}$	12.62	0.016	$1.39\text{E}-04$	5.53	0.007	$6.08\text{E}-05$	10.85	0.014	$1.19\text{E}-04$
苯并[a]芘	$2.0\text{E}-06^{[29]}$	$6.0\text{E}-04^{[29]}$	$1.667\text{E}-02$	8.335	$1.00\text{E}-05$	$3.61\text{E}-02$	18.040	$2.16\text{E}-05$	$7.03\text{E}-03$	3.515	$4.22\text{E}-06$
总健康风险值			/	15.264	$1.19\text{E}-03$	/	22.753	$4.49\text{E}-04$	/	7.535	$4.71\text{E}-04$

表 6 研究区与国内外其他城市不同功能区(工业区)大气中毒害类物质的健康风险评估结果对比

Table 6 Comparison of the results of health risk assessment in different functional zones of cities in different countries

城市	苯		甲苯	二甲苯	乙苯		苯乙烯		1,3-丁二烯		对二氯苯		苯并[a]芘	
	HQ	风险值	HQ	HQ	HQ	风险值	HQ	风险值	HQ	风险值	HQ	风险值	HQ	风险值
Izmir石化区 ^[17] (土耳其)	/	1.29 E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Seattle(美国) ^[30]	/	9.67E-06	/	/	/	/	/	/	/	2.85E-06	/	/	/	/
Portland(美国) ^[31]	/	1.53E-05	/	/	/	/	/	/	/	3.83E-05	/	/	/	/
兰州石化区(本研究)	3.58E+00	8.38E-04	9.00 E-03	1.73 E-01	5.00 E-03	1.33E-05	6.00 E-03	3.31E-06	3.14 E+00	1.88E-04	1.6E-02	1.39E-04	8.335	1.00E-05
乌鲁木齐石化区(本研究)	4.59E-01	1.07E-04	2.00 E-03	2.59 E-01	7.00 E-03	1.75E-05	5.00 E-03	3.05E-06	3.98 E+00	2.39E-04	7.00E-03	6.08E-05	18.04	2.16E-05
独山子石化区(本研究)	6.11 E-01	1.43E-04	4.00 E-03	7.4 E-02	2.00 E-03	5.63E-06	1.00 E-03	4.79E-07	3.32 E+00	1.99E-04	1.4E-02	1.19E-04	3.515	4.22E-06
广州中心城区 ^[2]	2.28E-01	5.34E-05	3.95E-03	5.48E-02	4.26E-03	/	/	/	/	/	/	/	/	/
郑州市中心 ^[32]	2.89E-01	4.05E-05	2.37E-02	6.45E-02	8.24E-03	/	1.46E-03	/	/	/	/	/	/	/
北京居民区 ^[3]	3.76E-02	8.80E-06	5.84E-04	2.25E-02	1.15E-03	/	8.70E-05	/	/	/	/	/	/	/
厦门工业区 ^[4]	1.32E-01	3.08E-05	4.29E-03	9.93E-02	7.98E-03	/	/	/	/	/	/	/	/	/
厦门交通区 ^[4]	1.33E-01	3.11E-05	2.73E-03	6.25E-02	4.48E-03	/	/	/	/	/	/	/	/	/
厦门港口区 ^[4]	9.43E-02	2.21E-05	2.40E-03	7.81E-02	5.77E-03	/	/	/	/	/	/	/	/	/
西南某焦化区 ^[33]	1.35E-02 ~ 1.71E-01	7.65E-06 ~ 5.97E-05	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
河北某市制药密集区 ^[34]	1.09E-05	2.56E-06	1.46E-07	4.12E-05	8.41E-07	/	2.71E-06	/	2.34E-03	1.41E-01	4.61E-07	/	/	/
张家口农药化工区 ^[35]	7.74E-01 ~ 1.10E+00	6.08E-05 ~ 8.66E-05	3.35E-02 ~ 4.72E-02	1.68E-03 ~ 2.47E-03	0 ~ 3.42E-03	0 ~ 1.34E-06	4.30E-04 ~ 6.15E-04	/	/	3.43E-03 ~ 5.29E-03	3.86E-04 ~ 5.27E-04	5.21E-08 ~ 7.11E-08	/	/

水平,此外,兰州石化区周围人群遭受苯的非致癌不良影响风险也较高;致癌风险评估显示,总体上西北石化区苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯、苯并[a]芘的致癌风险均超出了可接受的范围,其中苯、1,3-丁二烯、对二氯苯的致癌风险最为显著。

由于目前专门针对石化区的健康风险评价研究案例报道较少,本研究将西北石化区健康风险评价与其它城市不同功能区(工业区)的健康风险评价研究进行了比较(表6)。由表6可以看出,西北石化区苯、苯乙烯、对二氯苯的非致癌和致癌风险值,以及二甲苯非致癌风险值总体上超过国内其他城市农药、制药、焦化区,同时与经济发达城市中心城区、居民区及工业区、交通区及港口区相比,同样存在较严重的健康风险。

3 结论

(1)观测期间西北3个石化区13种毒害类空气污染物中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯及苯并[a]芘这8种毒害类物质普遍检出,检出率均在80%以上。石化区苯系物、1,3-丁二烯、对二氯苯、苯并[a]芘平均质量浓度范围分别为 $48.01 \sim 182.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $6.28 \sim 7.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $5.53 \sim 12.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $7.03 \sim 36.08 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(2)所监测物种中苯并[a]芘超标最为严重,兰州石化、乌石化超标率均为100%,独山子石化也达80%。与韩国及土耳其石化区相比,国内苯并[a]芘污染整体水平高出上述国外平均值6~30倍。苯、甲苯、二甲苯也存在不同程度超标现象,其中,尤以兰州石化苯、甲苯最为突出,超标率分别为20.4%、5.1%。

(3)兰州石化区冬季苯系物及1,3-丁二烯、对二氯苯浓度随距离石化企业远近不同呈现由高到低缓慢下降趋势,但苯并[a]芘浓度与距离的相关性相对较差。

(4)3个石化区苯并[a]芘、1,3-丁二烯非致癌健康风险均已超出可接受的风险水平,兰州石化区周围人群遭受苯的非致癌不良影响风险也较高。与此同时,苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯、苯并[a]芘的致癌风险均超出了可接受的范围,其中苯、1,3-丁二烯、对二氯苯的致癌风险最为显著。

参考文献:

[1] 李靖,王敏燕,张健,等.基于Tanks 4.0.9d模型的石化储罐VOCs排放定量方法研究[J].环境科学,2013,34(12):

4718-4723.

Li J, Wang M Y, Zhang J, *et al.* Study on the quantitative estimation method for VOCs emission from petrochemical storage tanks based on tanks 4.0.9d model[J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4718-4723.

[2] 李雷,李红,王学中,等.广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J].环境科学,2013,34(12):4558-4564.

Li L, Li H, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China[J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4558-4564.

[3] 夏芬美,李红,李金娟,等.北京市东城区夏季环境空气中苯系物的污染特征与健康风险评价[J].生态毒理学报,2014,9(6):1041-1052.

Xia F M, Li H, Li J J, *et al.* Characteristics and health risk assessment of atmospheric benzene homologues in summer in the northeastern urban area of Beijing, China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(6): 1041-1052.

[4] 徐慧,邓君俊,邢振雨,等.厦门不同功能区VOCs的污染特征及健康风险评价[J].环境科学学报,2015,35(9):2701-2709.

Xu H, Deng J J, Xing Z Y, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Xiamen[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(9): 2701-2709.

[5] 李红,李雷,许伶红,等.大气挥发性有机化合物环境基准研究进展与展望[J].生态毒理学报,2015,10(1):40-57.

Li H, Li L, Xu L H, *et al.* Advances and prospective of research on atmospheric environment criteria of VOCs[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 40-57.

[6] GB/T 18883-2002,室内空气质量标准[S].

GB/T 18883-2002, Indoor air quality standard[S].

[7] GB 18468-2001,室内空气中对二氯苯卫生标准[S].

GB 18468-2001, Hygienic standard for *p*-dichlorobenzene in indoor air[S].

[8] GB 3095-2012,环境空气质量标准[S].

GB 3095-2012, Ambient air quality standards[S].

[9] Tiwari V, Hanai Y, Masunaga S. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2010, 3(2): 65-75.

[10] Axelsson G, Barregard L, Holmberg E, *et al.* Cancer incidence in a petrochemical industry area in Sweden[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(20): 4482-4487.

[11] Srivastava A, Joseph A E, Devotta S. Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai-India[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(5): 892-903.

[12] Hsieh C C, Tsai J H. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan[J]. Chemosphere, 2003, 50(4): 545-556.

[13] Ras M R, Marcé R M, Borrull F. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(14): 4312-4319.

[14] Choi S D, Kwon H O, Lee Y S, *et al.* Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city[J]. Journal of

- Hazardous Materials, 2012, **241-242**: 252-258.
- [15] Na K, Kim Y P, Moon K C, *et al.* Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(15): 2747-2756.
- [16] Dumanoglu Y, Kara M, Altiook H, *et al.* Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. Atmospheric Environment, 2014, **98**: 168-178.
- [17] Civan M Y, Elbir T, Seyfioglu R, *et al.* Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene [J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 102-113.
- [18] Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(3): 1093-1102.
- [19] Reiss R. Temporal trends and weekend-weekday differences for benzene and 1, 3-butadiene in Houston, Texas [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(25): 4711-4724.
- [20] 卢志强, 商细彬, 张妍, 等. 天津市工业区环境空气苯系物污染特征 [J]. 城市环境与城市生态, 2015, **28**(3): 9-11.
Lu Z Q, Shang X B, Zhang Y, *et al.* Pollution characterization of BETX in ambient air of Tianjin industrial zone [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2015, **28**(3): 9-11.
- [21] 朱坦, 孙韧, 张林, 等. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究 [J]. 中国环境科学, 1998, **18**(4): 289-292.
Zhu T, Sun R, Zhang L, *et al.* Study on identifying the distribution and pollution sources of PAHs in airborne particulate in Dagang area, Tianjin [J]. China Environmental Science, 1998, **18**(4): 289-292.
- [22] 朱丽波, 徐能斌, 应红梅, 等. 宁波市环境空气中 VOCs 污染状况及变化趋势分析 [J]. 中国环境监测, 2012, **28**(5): 24-28.
Zhu L B, Xu N B, Ying H M, *et al.* Pollution status and trend analysis of volatile organic compounds in the ambient air of Ningbo City [J]. Environmental Monitoring in China, 2012, **28**(5): 24-28.
- [23] 吴明红, 陈缪璐, 陈祖怡, 等. 多环芳烃在上海近郊大气颗粒物 (PM_{2.5} 和 PM₁₀) 中的污染特征、来源及其健康风险评估 [J]. 上海大学学报, 2014, **20**(4): 521-530.
Wu M H, Chen L L, Chen Z Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) from a suburban area in Shanghai: levels, sources and risk assessment [J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2014, **20**(4): 521-530.
- [24] 董继元. 兰州地区多环芳烃环境归趋模拟和风险评价 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010. 53-57.
Dong J Y. Modelling environmental fate and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lanzhou area [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010. 53-57.
- [25] 安伟铭. 兰州西固石化工业集中区 VOCs 和氨源强核算及削减方案建议 [D]. 兰州: 兰州大学, 2016. 17-43.
An W M. The study on calculation of VOCs and NH₃ sources strength from Xigu petrochemical industrial district in Lanzhou and the suggestion on their remediation [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016. 17-43.
- [26] U. S. Environmental Protection Agency. IRIS advanced search [EB/OL]. <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?keyword=exposure+concentration>, 2016-03-30.
- [27] California Environmental Protection Agency. OEHHA Toxicity Criteria Database [EB/OL]. California: <https://oehha.ca.gov/chemicals>, 2016-03-30.
- [28] Northeast States for Coordinated Air Use Management. Health effects of air pollution [EB/OL]. <http://www.nescaum.org/documents/health-effects-of-air-pollution>, 2016-03-31.
- [29] U. S. Environmental Protection Agency. IRIS recent additions [EB/OL]. <https://www.epa.gov/iris/iris-recent-additions>, 2017-01-19.
- [30] Wu C F, Liu L J S, Cullen A, *et al.* Spatial-temporal and cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle [J]. Environment International, 2011, **37**(1): 11-17.
- [31] Tam B N, Neumann C M. A human health assessment of hazardous air pollutants in Portland, OR [J]. Journal of Environmental Management, 2004, **73**(2): 131-145.
- [32] 南淑清, 张霖琳, 张丹, 等. 郑州市环境空气中 VOCs 的污染特征及健康风险评价 [J]. 生态环境学报, 2014, **23**(9): 1438-1444.
Nan S Q, Zhang L L, Zhang D, *et al.* Pollution condition and health risk assessment of VOCs in ambient air in Zhengzhou [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(9): 1438-1444.
- [33] 朱媛媛, 陈来国, 张毅强, 等. 焦化工业区及周边地区空气中苯污染特征和健康风险评价 [J]. 环境与健康杂志, 2014, **31**(5): 420-423.
Zhu Y Y, Chen L G, Zhang Y Q, *et al.* Health risk assessment of benzene in coking plant and its surrounding area [J]. Journal of Environment and Health, 2014, **31**(5): 420-423.
- [34] 郭斌, 宋玉, 律国黎, 等. 制药企业密集区空气中 VOCs 污染特性及健康风险评价 [J]. 环境化学, 2014, **33**(8): 1354-1360.
Guo B, Song Y, Lv G L, *et al.* Pollution analysis and health risk assessment of volatile organic compounds from dense pharmaceutical production areas [J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(8): 1354-1360.
- [35] 谭冰, 王铁宇, 庞博, 等. 农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险 [J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4577-4584.
Tan B, Wang T Y, Pang B, *et al.* Pollution Characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in pesticide factory [J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4577-4584.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China: A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)