

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序 郝郑平(477)

我国机动车排放VOCs及其大气环境影响 陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)

基于PMF量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例 胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)

南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估 张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)

某工业园区VOCs臭氧生成潜势及优控物种 武蕾丹,王秀艳,杨文,郭凤艳,刘锦(511)

某石油化工园区秋季VOCs污染特征及来源解析 胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)

某典型石油化工园区冬季大气中VOCs污染特征 毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)

杭州市工业源VOCs排放清单及排放特征 卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)

秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征 虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)

浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数 杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)

汽车制造企业恶臭来源及影响分析 石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)

典型酿造业厂界无组织排放VOCs污染特征与风险评价 高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)

成都市大气环境VOCs污染特征及其健康风险评价 李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)

上海地区住宅儿童卧室室内甲醛和苯系物浓度的现场检测分析 蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)

江苏省人为源VOCs排放清单及其对臭氧生成贡献 夏思佳,刘倩,赵秋月(592)

江门市人为源挥发性有机物排放清单 陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)

长江三角洲2014年天然源BVOCs排放、组成及时空分布 刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)

北京城市副中心(通州区)加油站VOCs排放清单 黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)

公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及VOCs成分谱 胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)

生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究 褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)

低温等离子体-生物耦合系统对复合CVOCs的降解 郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)

水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价 陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)

城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征 许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)

不同通勤模式暴露于VOCs的健康风险评价 佟瑞鹏,张磊(663)

家具制造过程中VOCs的来源分析及环境健康风险评价 佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)

研究报告

北京市PM_{2.5}时空分布特征及其与PM₁₀关系的时空变异特征 杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)

小型池塘水-气界面CH₄冒泡通量的观测 张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)

中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)

铁岭市河流氮素时空分布及源解析 杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)

基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体CDOM特征 刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)

宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价 徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)

巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价 吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)

广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性 蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)

内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制 郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周徽(758)

河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程 徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)

降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析 刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)

城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系 梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)

三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征 张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)

基于污染评价的地下水中优控污染物筛选 赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)

硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响 陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)

活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和Cu(II)的去除性能 孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)

三维网状HZO@SGH对水中氟离子的吸附作用和机制 马福臻,周少奇,刘泽璐,支亮亮,周璇(828)

MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制 许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)

污水厂二级出水中难凝聚有机物的臭氧化特性 侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)

染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测 孟晓荣,王隽,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)

污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰(859)

间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响 刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)

好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响 李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)

处理垃圾渗滤液的SBR中微生物种群与污泥比阻 蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)

基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价 姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁垠涛,于晓华(889)

西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价 刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)

开封城市土壤磷素组成特征及流失风险 白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)

电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价 尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)

上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价 孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)

四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征 迟菽琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)

硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积阻控 李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)

电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例 严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

《环境科学》征稿简则(584) 《环境科学》征订启事(683) 信息(799,908,934)

水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价

陈峰, 唐访良*, 徐建芬, 王奕奕, 阮东德, 张伟, 周姗

(杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

摘要: 以水质异味事件发生前、发生中、发生后钱塘江杭州段表层水体为研究对象, 用吹扫捕集/气相色谱-质谱法和液液萃取三重四级杆气相色谱-质谱法测定 125 种挥发性有机物 (VOCs) 和半挥发性有机物 (SVOCs), 分析其污染特征, 并对监测结果进行健康风险评价. 结果表明, 4 个监测断面表层水样定量检出 17 种化合物, 检出质量浓度范围为 $0.01 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 属于低污染水平; 二氯甲烷检出浓度最高, 检出量占检出总量的 36.3%, 是主要贡献因子. 异味事件发生期间, VOCs 和 SVOCs 质量浓度明显高于发生前 3 个月或后 3 个月, 高出幅度达 2.1~4.6 倍, 体现了极强的外在源输入性; 利用 EPA 推荐方法对通过饮水和皮肤接触途径摄入钱塘江水体中 VOCs 和 SVOCs 的健康风险进行评价, 结果表明总非致癌风险指数 $\sum \text{HI}$ 介于 $2.4 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$, 总致癌风险指数 $\sum R$ 介于 $1.9 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 均属于社会人群可接受区间, 因此尽管异味事件发生期间的 $\sum \text{HI}$ 和 $\sum R$ 均显著高于发生前 3 个月或后 3 个月, 但其检出的 VOCs 或 SVOCs 不会对人体产生明显的非致癌或致癌健康危害.

关键词: 钱塘江; 表层水体; 挥发性有机物; 半挥发性有机物; 污染特征; 健康风险评价

中图分类号: X131; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0648-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706231

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event

CHEN Feng, TANG Fang-liang*, XU Jian-fen, WANG Yi-yi, RUAN Dong-de, ZHANG Wei, ZHOU Shan
(Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou 310007, China)

Abstract: For surface water samples collected from the Hangzhou section of Qiantang River (before, during, or after the occurrence of a water odor pollution event), 125 kinds of volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) were quantitatively determined via purge&trap-gas chromatography-mass spectrometry and liquid-liquid extraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Then, the pollution characteristics of the VOCs and SVOCs were analyzed, and the health risk of these compounds was assessed. The results showed that 17 VOCs and SVOCs in the surface water samples of 4 monitoring sections were detected, in a concentration range of $0.01 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which is a low pollution level. The concentration of dichloromethane was the highest of 17 VOCs and SVOCs, accounting for 36.3%, and it was thus clear that dichloromethane was the main contributing factor. During the water odor pollution event, the concentrations of VOCs and SVOCs were significantly higher than they were in the three months before or after the occurrence of the event, by 2.1-4.6 times, reflecting the strong external source input. In addition, human health risk assessment of ingestion through drinking water and absorption through skin contact was performed using US EPA recommended methods. It indicated that the total non-carcinogenic and total carcinogenic risks ($\sum \text{HI}$ and $\sum R$) caused by VOCs and SVOCs are $2.4 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$ and $1.9 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$, respectively, both of which belong to the acceptable risk level. Therefore, although $\sum \text{HI}$ and $\sum R$ during the occurrence of the odor event were significantly higher than those in the three months before or after the event, the VOCs and SVOCs detected will not cause obvious non-carcinogenic nor carcinogenic health effects on humans.

Key words: Qiantang River; surface water; volatile organic compounds (VOCs); semi-volatile organic compounds (SVOCs); pollution characteristics; health risk assessment

饮用水的安全直接关系到人们的身体健康, 随着我国经济快速发展、城市化不断推进, 饮用水水源地的污染, 特别是 VOCs 和 SVOCs 的污染, 由于其极强的毒性^[1,2], 正越来越受到政府和社会各界的重视. 因此, 近年来众多学者纷纷热衷于以水中

收稿日期: 2017-06-23; 修订日期: 2017-08-20

基金项目: 杭州市社会发展科研攻关项目(20120433B05); 浙江省科技计划项目(2013C37093)

作者简介: 陈峰(1983年~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测与评价, E-mail: 15068884241@163.com

* 通信作者, E-mail: tangf001@163.com

VOCs 和 SVOCs 为研究对象重点研究检测方法^[3-7]、排放特征^[8,9]、污染状况以及健康风险评价^[10-16]等多方面内容。

钱塘江是杭州市主要饮用水水源地, 目前杭州市区 80% 的饮用水取自钱塘江, 如果将含有 VOCs 或者 SVOCs 的工业废水直接排入水中, 会引起突发性的水污染事件。2013 年 12 月至 2014 年 2 月, 钱塘江水源发生了持续较长时间的水质异味事件, 受其影响, 杭州市出现了近 2 个月自来水异味集中性投诉, 直至 2014 年 1 月 17 日确定此次水质异味事件主要特征污染物为邻叔丁基苯酚并采取关停相关企业的措施才使水质嗅味恢复正常。邻叔丁基苯酚具有酚羟基化合物通性, 有轻微的苯酚臭味。然而, 水中异味物质种类众多^[17,18], 邻叔丁基苯酚只是一种因人为因素而产生的异味物质, 近年来的研究热点如土臭素、二甲基异冰片、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰酮^[19-23]等则是藻类次生代谢产物, 也是较常见的异味物质。美国加州大学的 Suffet 等^[24]对异味物质进行了总结, 绘制出气味轮图, 将水中异味物质大致分为了 NO_2 、 NH_3 、 SO_2 、 H_2S 等少数无机物以及低分子胺类、脂肪烃含氧衍生物(如醇类、醛类、酮类、酯类、酚类)、芳香族化合物等各类典型的 VOCs 和 SVOCs。可见, 在因人为因素而引起的水质异味事件期间研究胺类、醇类、醛类、酮类、酯类、酚类等 VOCs 和 SVOCs 具有重要的现实意义。

因此, 本文以此次异味事件发生前、发生中、发生后这 3 个阶段钱塘江杭州段表层水体为研究对象, 用吹扫捕集/气相色谱-质谱法和液液萃取三重四级杆气相色谱-质谱法测定 4 个监测点(将军岩、窄溪、渔山、九溪水厂)水体中 125 种 VOCs 和 SVOCs, 囊括了低分子胺类、脂肪烃含氧衍生物(醇类、醛类、酮类、酯类、酚类)、芳香族化合物等物

质, 分析其浓度特征和变化趋势, 并对监测结果进行风险评价, 以期为杭城人民的饮用水安全提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

水质异味事件发生之时正值杭州市社会发展科研攻关项目(20120433B05)《杭州市地表水中典型内分泌干扰物污染特征调查及健康风险评估》实施阶段, 因此项目的调查数据能恰巧捕捉到异味事件发生前、中、后杭州市钱塘江水体中 VOCs 和 SVOCs 浓度动态变化趋势。选择钱塘江杭州段 4 个监测点, 如表 1 所示, 九溪水厂反映钱塘江杭州段下游水质情况, 渔山与窄溪反映中游水质情况, 将军岩则反映上游水质情况。选择 3 个时间段: 2013 年 9 月~2013 年 11 月(异味事件发生前 3 个月)、2013 年 12 月~2014 年 1 月(异味事件发生中)和 2014 年 3 月~2014 年 5 月(异味事件发生后 3 个月), 在每个时间段内采集 3 次样品, 以 3 次样品测得的 VOCs 均值作为这个时间范围的统计值, 样品采集总数量为 36 个。样品采集方法共两种: ①适用于吹扫捕集/气相色谱-质谱法的采样方法: 水样荡洗 40 mL 玻璃螺旋盖采样瓶 3 次, 将水样沿瓶壁缓缓倒入, 使水样在瓶中自然溢出, 瓶内不能有气泡, 滴加盐酸使水样 $\text{pH} < 2$, 要确保盐酸不含痕量有机杂质, 立即盖紧具有聚四氟乙烯表面硅胶垫片的盖子。将样品放入有冰块的保温箱中, 于 4°C 以下温度保存。②适用于液液萃取三重四级杆气相色谱-质谱法的采样方法: 用采样桶采集左、中、右 3 点表层水(水面以下 0.5 m)各 2 L, 混匀后装于干净的棕色玻璃瓶中, 立即运往实验室处理。所有样品均采集平行样, 每批样品带现场空白。

表 1 采样点基本情况

Table 1 Characteristics of the sampling points

序号	名称	经度	纬度	采样点基本情况
1	九溪水厂	120°06' 40"E	30°10' 24"N	饮用水源地, 钱塘江市区段水质监控断面
2	渔山	119°55' 22"E	30°04' 02"N	市控断面, 富阳市和杭州市区交接断面
3	窄溪	119°43' 29"E	29°40' 28"N	市控断面, 富阳市和桐庐县交接断面
4	将军岩	119°32' 20"E	29°32' 36"N	省控断面, 兰江金华来水水质监控断面

1.2 监测仪器

吹扫捕集/气相色谱-质谱法涉及到的主要仪器为多功能液/固自动吹扫捕集仪(TEKMAR ATOMX)、Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱仪。液液萃取三重四级杆气相色谱-质谱法涉及到的主

要仪器为 Agilent7890A/G7000B 三重串联四级杆气相色谱质谱仪。

1.3 监测项目与方法

如表 2 所示, 监测项目总共 125 种, 其中对二甲苯与间二甲苯以及 1,2,3,5-四氯苯与 1,2,4,5-

四氯苯均无法色谱分离也无法通过碎片离子进行区分。

吹扫捕集/气相色谱-质谱法检测 73 种 VOCs, 分别是 1~72 号化合物。该方法前处理为:将装满水样的 40 mL 样品瓶放入多功能液/固自动吹扫捕集仪 (TEKMAR ATOMX) 的自动进样器中等待自动进样。仪器测试条件为:①气相色谱仪 (7890A): 色谱柱:DB-624 60 m×0.32 mm×1.80 μm; 柱流速: 氦气 1.5 mL·min⁻¹, 恒定; 进样口:温度 200℃, 分流进样, 分流比 5:1; 柱室:程序升温, 起始温度

40℃, 保持 1 min; 升温速率 6℃·min⁻¹, 升温至 80℃, 保持 1 min; 升温速率 10℃·min⁻¹, 升温至 140℃, 保持 1 min; 升温速率 20℃·min⁻¹, 升温至 200℃, 保持 10 min; 质谱检测。②质谱仪 (5975C):MS Source(离子源):230℃, MS Quad(四极杆):150℃, Thermal Aux(气质接口):250℃, Solvent Delay(溶剂延迟):1 min, Scanning Mass Range(质量扫描范围):29.0~350.0 u.. ③吹扫捕集仪测定条件:吹扫-捕集温度:20℃, 吹扫时间:11 min, 解吸温度:250℃, 解吸时间:2 min; 捕集管烘

表 2 化合物的检出限/μg·L⁻¹

Table 2 Detection limits of the compounds/μg·L⁻¹

序号	化合物	检出限	序号	化合物	检出限	序号	化合物	检出限
1	氯乙烯	<0.28	42	2-氯甲苯	<0.09	83	对二硝基苯	<0.009
2	1,1-二氯乙烯	<0.09	43	1,3,5-三甲苯	<0.09	84	间二硝基苯	<0.009
3	二氯甲烷	<0.05	44	4-氯甲苯	<0.08	85	邻二硝基苯	<0.009
4	1,2-二氯乙烯(E)	<0.11	45	叔丁苯	<0.10	86	2,4-二硝基甲苯	<0.008
5	氯丁二烯	<0.09	46	1,2,4-三甲苯	<0.10	87	2,4-二硝基氯苯	<0.008
6	1,1-二氯乙烷	<0.13	47	仲丁苯	<0.09	88	2,4,6-三硝基甲苯	<0.009
7	2,2-二氯丙烷	<0.34	48	1,3-二氯苯	<0.09	89	联苯胺	<0.012
8	1,2-二氯乙烯(Z)	<0.32	49	4-异丙基甲苯	<0.10	90	N-二甲基亚硝酸胺	<0.118
9	溴氯甲烷	<0.26	50	1,4-二氯苯	<0.11	91	3-甲基-4-氯酚	<0.021
10	三氯甲烷	<0.05	51	正丁苯	<0.10	92	苯酚	<0.009
11	1,1,1-三氯乙烷	<0.28	52	1,2-二氯苯	<0.10	93	对-甲基酚	<0.012
12	1,1-二氯丙烷	<0.10	53	1,2-二溴-3-氯丙烷	<0.30	94	2-氯酚	<0.015
13	四氯化碳	<0.05	54	六氯丁二烯	<0.10	95	2-甲基酚	<0.021
14	1,2-二氯乙烷	<0.05	55	乙醛	<20	96	2,4-二甲苯酚	<0.052
15	苯	<0.10	56	丙烯醛	<20	97	2,4-二氯苯酚	<0.055
16	三氯乙烯	<0.10	57	三氯乙醛	<0.09	98	萘	<0.009
17	1,2-二氯丙烷	<0.09	58	丙烯腈	<0.48	99	2,4,6-三氯酚	<0.058
18	二溴甲烷	<0.24	59	乙醇	<95	100	2,4,5-三氯酚	<0.05
19	一溴二氯甲烷	<0.26	60	丙酮	<60	101	2,4-二硝基酚	<0.059
20	环氧氯丙烷	<0.45	61	异丙醇	<47	102	4-硝基酚	<0.074
21	1,3-二氯丙烷(Z)	<0.10	62	乙腈	<0.49	103	2-甲基-4,6-二硝基酚	<0.088
22	甲苯	<0.09	63	乙酸甲酯	<1.6	104	六氯苯	<0.02
23	1,3-二氯丙烷(E)	<0.08	64	正丙醇	<12	105	五氯酚	<0.114
24	1,1,2-三氯乙烷	<0.08	65	丁酮	<10	106	二氯乙醚	<0.058
25	1,3-二氯丙烷	<0.09	66	乙酸乙酯	<10	107	二氯异丙醚	<0.01
26	四氯乙烯	<0.09	67	异丁醇	<42	108	亚硝基二正丙胺	<0.05
27	二溴一氯甲烷	<0.28	68	正丁醇	<46	109	六氯乙烷	<0.025
28	1,2-二溴乙烷	<0.28	69	4-甲基-2-戊酮	<6.1	110	异佛尔酮	<0.01
29	氯苯	<0.09	70	乙酸丁酯	<2.2	111	二(2-氯乙氧基)甲烷	<0.038
30	1,1,1,2-四氯乙烷	<0.26	71	乙酸异戊酯	<2.1	112	4-氯苯胺	<0.018
31	乙苯	<0.09	72	乙酸正戊酯	<1.8	113	2-甲萘	<0.01
32	对-二甲苯、间-二甲苯	<0.09	73	苯胺	<0.008	114	六氯环戊二烯	<0.055
33	邻-二甲苯	<0.09	74	硝基苯	<0.007	115	2-氯萘	<0.01
34	苯乙烯	<0.09	75	1,3,5-三氯苯	<0.008	116	2-硝基苯胺	<0.025
35	三溴甲烷	<0.28	76	1,2,4-三氯苯	<0.008	117	2,6-二硝基甲苯	<0.034
36	异丙苯	<0.10	77	1,2,3-三氯苯	<0.008	118	3-硝基苯胺	<0.032
37	对溴氟苯	<0.24	78	对硝基氯苯	<0.008	119	二苯并呋喃	<0.01
38	1,1,2,2-四氯乙烷	<0.26	79	间硝基氯苯	<0.008	120	对氯二苯醚	<0.01
39	溴苯	<0.30	80	邻硝基氯苯	<0.008	121	4-硝基苯胺	<0.055
40	1,2,3-三氯丙烷	<0.24	81	1,2,3,5-四氯苯+1,2,4,5-四氯苯	<0.018	122	偶氮苯	<0.01
41	正丙苯	<0.09	82	1,2,3,4-四氯苯	<0.015	123	4-溴苯基-苯基醚	<0.012

烤温度:280℃, 烘烤时间:5 min. 表 2 可知方法检出限范围为 0.05 ~ 95 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中酯类、醛类、酮类、醇类检出限范围为 1.6 ~ 95 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 要明显高于其他化合物的检出限(0.05 ~ 0.49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 通过做样品平行样、方法空白以及加标回收进行质量保证与质量控制; 73 种 VOCs 平行样相对偏差 1.1% ~ 14.5%, 方法空白无被测项目检出, 加标平均回收率为 73.8% ~ 132%.

液液萃取三重四级杆气相色谱-质谱法检测 52 种 SVOCs, 分别是 73 ~ 123 号化合物. 该方法前处理为:取 1 L 水样在中性、碱性、酸性条件下各用 60 mL 二氯甲烷萃取一次, 取下层萃取液, 合并萃取液并干燥浓缩至 1.00 mL, 等待进样(对于成分复杂的样品需净化). 仪器测试条件为:①气相色谱仪(7890A)色谱柱:HP-5ms 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ; 柱流速:氮气 1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 恒定; 进样口:程序升温, 起始温度 50℃, 保持 0.11 min, 升温速率 600 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 325℃, PTV 溶剂放空; 柱室:程序升温, 起始温度 50℃, 保持 1 min, 升温速率 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 100℃, 保持 0.5 min, 升温速率 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 300℃, 保持 10 min. ②三重串联四级杆质谱仪(G7000B)离子源:280℃, 气质接口:290℃, 溶剂延迟:7.0 min, 采用 MRM 方式. 表 2 可知方法检出限范围为 0.007 ~ 0.118 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 通过做样品平行样、方法空白以及加标回收进行质量保证与质量控制; 52 种 SVOCs 平行样相对偏差 2.3% ~ 33.5%, 方法空白无被测项目检出, 加标平均回收率为 61.3% ~ 125%.

1.4 健康风险评价

采用 EPA 推荐的健康风险评价模型^[25], 对钱塘江杭州段表层水体中 VOCs 污染的健康风险进行评价, 包括致癌和非致癌两种健康风险指数.

非致癌风险 HI 计算公式为:

$$\text{HI} = \frac{E}{\text{RfD}} \quad (1)$$

式中, RfD 为参考剂量(reference dose, RfD), $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 它是由 EPA 首先提出, 用于非致癌物的危险度评价. E 为长期摄入量, 分两种暴露途径, 计算公式如下.

饮水途径暴露:

$$E = \frac{c \times \text{IR}_w \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (2)$$

皮肤接触途径暴露:

$$E = \frac{c \times k \times A_{\text{sd}} \times \text{EF} \times \text{FE} \times \text{ED}}{500 \times \text{BW} \times \text{AT} \times f} \sqrt{\frac{6\tau \times \text{TE}}{\pi}} \quad (3)$$

式中, c 为水体中污染物的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), IR_w 为饮水率(EPA 建议值为 2 $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$), EF 为暴露频率(饮水为每日必需, 因此该值为 365 $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$), ED 为暴露历时(EPA 建议值:30 a), BW 为平均人体体重(我国宜采用 60 kg), AT 为平均时间(致癌为 70 a \times 365 $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$ 、非致癌为 $\text{ED} \times 365 \text{d}\cdot\text{a}^{-1}$), 人体表面积(A_{sd})取 16 600 cm^2 , 洗澡频率 FE 取 0.3 次 $\cdot\text{d}^{-1}$, 洗澡时间 TE 取 0.4 h, 肠道吸附比率 f 取 1, 假设每种污染物的延滞时间 τ 均为 1 h, 皮肤渗透参数 k 、SF 值、RfD 值均可查阅美国 EPA 风险健康评价 IRIS 数据库^[26]得到.

致癌风险 R 计算公式为:

$$\begin{aligned} R &= \text{SF} \times E, & R &\leq 0.01 \\ R &= 1 - \exp(-\text{SF} \times E), & R &> 0.01 \end{aligned} \quad (4)$$

式中, SF 为化学致癌物的致癌斜率系数[$(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})^{-1}$], 它是指一个个体终生(70 a)暴露于某一致癌物后发生癌症的概率的 95% 上限估计值, 此值越大, 则单位剂量致癌物的致癌概率越高, 故又称为致癌强度系数(carcinogenic potency index); E 为长期摄入量.

当污染为复合污染时, 一般认为各种污染物所引起的风险呈加和关系, 而不是协同或拮抗关系, 非致癌风险指数和致癌风险指数分别为各污染因子的风险指数之和, 表示为:

$$\sum \text{HI} = \text{HI}_1 + \text{HI}_2 + \dots + \text{HI}_n \quad (5)$$

$$\sum R = R_1 + R_2 + \dots + R_n \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 VOCs 和 SVOCs 浓度特征

如表 3 所示, 钱塘江杭州段 4 个监测点表层水样共定量检出 VOCs 和 SVOCs 组分为 17 种, 分别为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、苯胺、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、2,4,6-三硝基甲苯、萘、苯酚、二氯异丙醚、异佛尔酮、硝基苯、间硝基氯苯、邻硝基氯苯, 检出质量浓度范围为 0.01 ~ 1.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、苯胺、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、萘、苯酚等项目的检出质量浓度远远小于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对地表水中 VOCs 的限量要求, 属于低污染水平; 二氯甲烷检出浓度最高, 质量浓度范围为 0.15 ~ 1.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出量占 17 种化合物检出总量的 36.3%, 是主要

贡献因子. 四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、苯酚、2,4,6-三硝基甲苯等 6 种 VOCs 仅在异味发生期间有检出, 检出浓度为 $0.01 \sim 0.41 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 4 个点位均检出 VOCs 和 SVOCs, 检出质量浓度范围为 $0.46 \sim 3.17 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. VOCs 和 SVOCs 检出质量浓度的变化趋

势大体为下游(九溪水厂) > 上游(将军岩) > 中游(渔山与窄溪), 表明中游至下游这段流域可能有新的 VOCs 或 SVOCs 源输入. 异味事件发生期间, VOCs 和 SVOCs 检出质量浓度明显高于发生前 3 个月或后 3 个月, 高出幅度达 2.1 ~ 4.6 倍, 体现了极强的外在源输入性.

表 3 实际样品分析结果¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Analysis of practical samples/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

监测项目	将军岩			窄溪			渔山			九溪水厂			检出总和	检出占比/%
	异味前	异味中	异味后											
二氯甲烷	0.15	1.13	0.25	0.15	0.87	0.21	0.17	0.73	0.21	0.15	1.21	0.22	5.45	36.3
三氯甲烷	0.10	0.23	0.10	0.10	0.15	0.10	0.11	0.20	0.11	0.11	0.21	0.12	1.64	10.9
四氯化碳	ND	0.10	ND	0.40	2.67									
1,2-二氯乙烷	ND	0.23	ND	ND	0.21	ND	ND	0.37	ND	ND	0.41	ND	1.22	8.13
1,2-二氯丙烷	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	0.23	ND	0.59	3.93
三氯乙烯	ND	0.10	ND	0.40	2.67									
苯胺	0.05	0.12	0.12	0.21	0.28	0.29	0.16	0.26	0.21	0.31	0.47	0.35	2.83	18.9
1,3,5-三氯苯	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	ND	0.24	1.60
1,2,4-三氯苯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	ND	0.11	0.73
2,4,6-三硝基甲苯	ND	0.03	ND	ND	0.02	ND	ND	0.02	ND	ND	0.02	ND	0.09	0.60
萘	0.01	0.04	ND	ND	0.02	ND	ND	0.02	ND	ND	0.03	ND	0.12	0.80
苯酚	ND	0.02	ND	ND	0.01	ND	ND	0.01	ND	ND	0.01	ND	0.05	0.33
二氯异丙醚	0.07	0.27	ND	0.05	0.22	ND	0.06	0.21	ND	0.04	0.24	0.03	1.19	7.93
异佛尔酮	0.01	0.04	ND	0.01	0.03	ND	0.01	0.02	ND	ND	0.02	ND	0.14	0.93
硝基苯	0.01	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.08	0.05	0.38	2.53
间硝基氯苯	0.02	0.03	0.01	ND	0.01	0.07	0.47							
邻硝基氯苯	0.01	0.02	0.01	ND	ND	0.01	ND	ND	0.01	ND	ND	0.02	0.08	0.53
VOCs + SVOCs	0.46	2.58	0.55	0.57	2.08	0.67	0.56	2.31	0.59	0.66	3.17	0.80	15.0	100

1) ND 表示未检出, 统计时浓度以 0 计

2.2 健康风险评价

对所测的 17 种 VOCs 和 SVOCs 进行非致癌和致癌健康风险评价, 其中水样中未检出项目浓度以 0 计, 皮肤渗透参数 k 、SF 值、RfD 值见表 4. 利用式(2)和式(3)计算饮水及皮肤接触途径摄入量 (E), 然后通过式(1)和式(4)分别计算其非致癌健康风险指数 (HI) 和致癌健康风险指数 (R), 最后根据式(5)和式(6)计算总非致癌健康风险指数 $\sum HI$ 和总致癌健康风险指数 $\sum R$.

根据美国 EPA 的相关定义, 对于非致癌风险, 当风险指数超过 1 时, 认为会对人体健康产生危害. 由图 1 可以看出, 4 个断面水样中 VOCs 和 SVOCs 总非致癌风险指数 $\sum HI$ 范围大致为 $2.4 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$, 远远小于 1, 属于社会人群可接受区间, 说明这些污染物不会对人体产生明显的非致癌健康危害. 从时间范围来看, 异味事件发生期间, $\sum HI$ 范围为 $1.7 \times 10^{-2} \sim 3.6 \times 10^{-2}$, 显著高于发生前 3 个月或后 3 个月, 高出幅度大致为 4 ~

12 倍, 风险大幅放大. 从空间分布来看, 异味事件发生期间, 各监测断面水体 $\sum HI$ 最大值为 3.6×10^{-2} , 为下游的九溪水厂监测断面, 最低为中游的窄溪监测断面, 风险指数仅为 1.6×10^{-2} , 从中游到下游 $\sum HI$ 增加了 1.2 倍, 表明钱塘江杭州段中下游水体 $\sum HI$ 总体成富集趋势.

对于致癌风险, 按美国 EPA 规定, 小型人群可接受的风险值为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{a}^{-1}$, 社会人群可接受的风险值为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{a}^{-1}$. 由图 2 可以看出, 4 个断面水样中 VOCs 和 SVOCs 总致癌风险指数 $\sum R$ 范围大致为 $1.9 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 属于社会人群可接受的 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 区间, 因此可以认为这些污染物不会对人体产生明显的致癌健康危害. 与非致癌健康风险指数相似, 从时间范围来看, 异味事件发生期间, $\sum R$ 范围为 $7.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 显著高于发生前 3 个月或后 3 个月, 高出幅度大致为 2 ~ 4 倍. 从空间分布来看, 异味事件发生期间, 各

表 4 化合物的致癌系数和参考剂量¹⁾

Table 4 Slope factor and reference dose for oral exposure of compounds

化合物	致癌系数 SF /(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) ⁻¹	皮肤渗透系数 k /cm·h ⁻¹	RfD /mg·(kg·d) ⁻¹
二氯甲烷	0.002	0.003 5	0.006
三氯甲烷	—	0.006 8	0.01
四氯化碳	0.07	0.016	0.004
1,2-二氯乙烷	0.005 7	0.004 2	0.2
1,2-二氯丙烷	—	0.007 8	—
三氯乙烯	0.046	0.012	0.000 48
苯胺	0.005 7	0.001 9	0.007
1,3,5-三氯苯	—	0.091 5	—
1,2,4-三氯苯	0.029	0.070 5	0.01
萘	0.02	0.047	—
苯酚	—	0.004 3	0.3
二氯异丙醚	0.07	0.007 6	0.04
异佛尔酮	0.001	0.003 4	0.2
硝基苯	—	0.005 4	0.002
2,4,6-三硝基甲苯	0.03	0.001	0.000 5
邻硝基氯苯	—	0.006 3	0.003
间硝基氯苯	—	0.007 9	—

1) “—”表示暂无相关参数,评价时以同系列化合物中毒性最大者参数计算

监测断面水体 $\sum R$ 最大值为 1.0×10^{-6} , 为下游的九溪水厂监测断面, 最低为中游的窄溪监测断面, 风险指数为 7.0×10^{-7} , 从中游到下游 $\sum R$ 增加了 43%, 表明钱塘江杭州段中游至下游 $\sum R$ 同样存在着逐步富集的趋势。

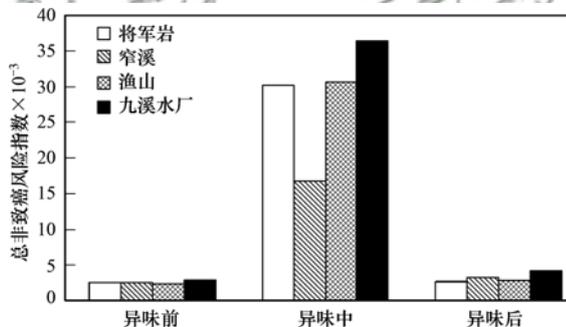
图 1 总非致癌风险指数 ($\sum HI$) 的变化趋势

Fig. 1 Variations in the total non-carcinogenic health risk index

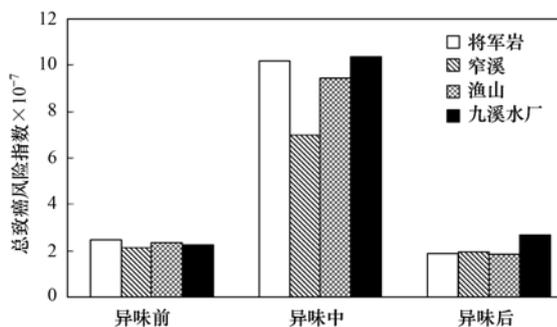
图 2 总致癌风险指数 ($\sum R$) 的变化趋势

Fig. 2 Variations in the total carcinogenic health risk index

3 结论

(1) 钱塘江杭州段 4 个监测点表层水样定量检出 VOCs 和 SVOCs 组分为 17 种, 检出质量浓度范围为 $0.01 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 属于低污染水平; 二氯甲烷检出浓度最高, 质量浓度范围为 $0.15 \sim 1.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出量占 17 种化合物检出总量的 36.3%, 是主要贡献因子. 异味事件发生期间, VOCs 和 SVOCs 检出质量浓度明显高于发生前 3 个月或后 3 个月, 高出幅度达 2.1 ~ 4.6 倍, 体现了极强的外在源输入性。

(2) 采用 EPA 推荐的健康风险评价模型进行健康风险评价. 4 个断面水样中 VOCs 和 SVOCs 总非致癌风险指数 $\sum HI$ 范围大致为 $2.4 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$, 远远小于 1, 属于社会人群可接受区间; $\sum R$ 介于 $1.9 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$, 属于社会人群可接受的 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 区间; 因此, 尽管异味事件发生期间的 $\sum HI$ 和 $\sum R$ 均显著高于发生前 3 个月或后 3 个月, 但检出的 VOCs 和 SVOCs 仍不会对人体产生明显的非致癌或致癌健康危害。

参考文献:

- [1] Norbäck D, Björnsson E, Janson C, *et al.* Asthmatic symptoms and volatile organic compounds, formaldehyde, and carbon dioxide in dwellings [J]. *Occupational & Environmental Medicine*, 1995, **52**(6): 388-395.
- [2] Cakmak S, Dales R E, Liu L, *et al.* Residential exposure to volatile organic compounds and lung function: results from a population-based cross-sectional survey [J]. *Environmental*

- Pollution, 2014, **194**: 145-151.
- [3] Missaoui I, Sayedi L, Jamoussi B, *et al.* Response surface optimization for determination of volatile organic compounds in water samples by headspace-gas chromatography—mass spectrometry method [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2009, **47**(4): 257-262.
- [4] Chen P S, Tseng Y H, Chuang Y L, *et al.* Determination of volatile organic compounds in water using headspace knotted hollow fiber microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, **1395**: 41-47.
- [5] Cheng Z P, Dong F S, Xu J, *et al.* Atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of fifteen organochlorine pesticides in soil and water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, **1435**: 115-124.
- [6] 宋洲, 杨杰, 董学林, 等. P&T-GC-MS 联用技术测定地下水中挥发性有机污染物 [J]. *安全与环境工程*, 2017, **24**(1): 88-94.
- Song Z, Yang J, Dong X L, *et al.* Determination of volatile organic compounds in groundwater samples by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, **24**(1): 88-94.
- [7] 陈贝, 张胜军, 冯元群, 等. 地表水中 SVOCs 和氨基甲酸酯类农药同步萃取技术的探讨 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, **28**(6): 51-54.
- Chen B, Zhang S J, Feng Y Q, *et al.* The investigation on synchronous extraction of semi-volatile organic compounds and carbamates from surface water [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, **28**(6): 51-54.
- [8] 陈峰, 唐访良, 徐建芬, 等. 杭州市饮用水源沿岸典型化学合成类制药企业废水中挥发性有机物排放特征及评价 [J]. *环境化学*, 2014, **33**(1): 163-164.
- [9] 陈峰, 徐建芬, 唐访良, 等. 杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4649-4653.
- Chen F, Xu J F, Tang F L, *et al.* Characteristics and evaluation of volatile organic compounds discharge in typical enterprise wastewater in Hangzhou city [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4649-4653.
- [10] Maslia M L, Aral M M, Ruckart P Z, *et al.* Reconstructing historical VOC concentrations in drinking water for epidemiological studies at a U. S. military base: summary of results [J]. *Water*, 2016, **8**(10): 449.
- [11] Liu B H, Li Y H, Ma J F, *et al.* Detection of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in surface water, soil, and groundwater in a chemical industrial park in Eastern China [J]. *Water Science and Technology*, 2016, **73**(5): 1175-1189.
- [12] Shi J C, Huang T L, Wen G, *et al.* The variation characteristic of sulfides and VOSc in a source water reservoir and its control using a water-lifting aerator [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, **13**(4): 427.
- [13] Sun H W, An T C, Li G Y, *et al.* Distribution, possible sources, and health risk assessment of SVOC pollution in small streams in Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(17): 10083-10095.
- [14] 宋瀚文, 王东红, 徐雄, 等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(2): 355-362.
- Song H W, Wang D H, Xu X, *et al.* Occurrence of 14 phenols in 24 typical drinking water sources of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(2): 355-362.
- [15] 何真, 陆小兰, 杨桂朋. 冬季中国东海海水中挥发性卤代烃的分布特征和海-气通量 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 849-856.
- He Z, Lu X L, Yang G P. Distribution characteristics and sea-air fluxes of volatile halocarbons in the East China Sea in winter [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(3): 849-856.
- [16] 钟惠舟, 韦朝海. 北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1277-1284.
- Zhong H Z, Wei C H. Risk assessment of trihalomethane production using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as drinking water sources [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1277-1284.
- [17] Li X, Yu J W, Guo Q Y, *et al.* Source-water odor during winter in the Yellow River area of China: occurrence and diagnosis [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 252-258.
- [18] 张渝, 张学庆, 于明达, 等. 引起饮用水异味原因分析及防范措施 [J]. *给水排水*, 2015, **41**(5): 15-18.
- [19] Jiang Y, Cheng B, Liu M X, *et al.* Spatial and temporal variations of taste and odor compounds in surface water, overlying water and sediment of the Western Lake Chaohu, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, **96**(2): 186-191.
- [20] Yu J W, An W, Cao N, *et al.* Quantitative method to determine the regional drinking water odorant regulation goals based on odor sensitivity distribution: Illustrated using 2-MIB [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(7): 1389-1394.
- [21] 周洋, 代嫫然, 钟非, 等. 合肥塘西河异味物质及异味影响因子研究 [J]. *湖泊科学*, 2016, **28**(2): 312-318.
- Zhou Y, Dai Y R, Zhong F, *et al.* Odor compounds and the related impact factors in Tangxi River, Hefei [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, **28**(2): 312-318.
- [22] 周洋, 吴娟, 钟非, 等. 水中 5 种异味物质顶空固相微萃取-气相色谱-质谱测定 [J]. *环境科学与技术*, 2016, **39**(10): 92-95, 117.
- Zhou Y, Wu J, Zhong F, *et al.* Determination of five odorants in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(10): 92-95, 117.
- [23] 马念念, 罗国芝, 谭洪新, 等. 枯草芽孢杆菌对土臭素和 2-甲基异冰片的降解动力学特性 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1379-1384.
- Ma N N, Luo G Z, Tan H X, *et al.* Kinetic characteristics of degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by *Bacillus subtilis* [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1379-1384.
- [24] Suffet I H, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**(6): 1-13.
- [25] U. S. EPA. Risk assessment guidance for superfund (Volume 1) human health evaluation manual [R]. EPA/540/1-89/002. Washington D C: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [26] U. S. EPA. Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/>, 2010.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)