

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.6

第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征	张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思	(2493)
北京城郊 PM _{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价	徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘永桥, 赵清	(2501)
上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响	高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹	(2510)
天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析	徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文	(2519)
典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征	赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰	(2526)
垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征	余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲	(2533)
天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析	马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾	(2540)
霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测	杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚	(2546)
宁东能源化工基地大气 PM _{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险	刘攀亮, 剧媛丽, 毛蒲萱, 黄韬, 高宏, 马建民	(2556)
2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹	(2565)
1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型	刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄	(2572)
北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析	王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊	(2582)
江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征	徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮	(2595)
亚热带稻区大气 NO ₂ 、HNO ₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降	欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水	(2607)
长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源	汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富	(2615)
基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建	梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林	(2624)
青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征	罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民	(2631)
鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征	刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹	(2639)
三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析	江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮	(2647)
水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响	范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪啟容	(2657)
水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示	张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江	(2667)
崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价	周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯	(2675)
云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析	张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽	(2686)
鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征	陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓	(2696)
合流制面源污染传输过程与污染源解析	房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛	(2705)
强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果	段进凯, 李田, 张佳炜	(2715)
水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响	邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静	(2722)
巢湖十五里河沉积物磷吸收潜力及对外源碳的响应	李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈慧	(2730)
金盆水库沉积物磷的来源及分布特征	毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡	(2738)
水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征	王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋	(2745)
不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系	王慎, 张思思, 许尤, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏	(2753)
表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律	朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平	(2764)
针铁矿改性生物炭对砷吸附性能	朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷	(2773)
改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制	史月月, 单锐, 袁浩然	(2783)
厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性	闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国	(2793)
污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除	王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激	(2800)
碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响	王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun	(2807)
活性污泥物理结构对呼吸过程的影响	郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳	(2813)
好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性	廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔	(2821)
快速城市化区河流温室内空气排放的时空特征及驱动因素	刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽	(2827)
生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 NO ₃ 排放影响	邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚	(2840)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 N ₂ O 排放的影响及其微生物机制	吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳	(2847)
不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响	胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉	(2858)
典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价	何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌	(2869)
西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征	刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕	(2877)
基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析	白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞	(2885)
喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价	汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰	(2895)
黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征	瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓑	(2904)
秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响	徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳	(2912)
生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响	阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇	(2920)
稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氨氧化过程	刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军	(2930)
纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氨氧化速率的影响	伍玲丽, 张旭, 舒慧慧, 张丽, 司友斌	(2939)
农田沟道土壤中锰氨氧化 (Mn-ANAMMOX) 过程的探究	陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮环, 陈志浩	(2948)
污泥四要素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响	吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳	(2954)
《环境科学》征订启事 (2929)	《环境科学》征稿简则 (2947)	信息 (2646, 2656, 2857)

宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险

刘攀亮¹, 剧媛丽², 毛潇萱¹, 黄韬¹, 高宏^{1*}, 马建民^{1,3}

(1. 兰州大学资源环境学院, 甘肃省环境污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000; 2. 石家庄印钞有限公司, 石家庄 050031; 3. 北京大学城市与环境学院, 北京 100871)

摘要: 利用大气主动采样技术对宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃 (NPAHs) 的污染特征、一次排放和二次形成源贡献及呼吸暴露风险进行了观测研究。结果表明, 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 $\sum_{12}$ NPAHs 质量浓度在 2.06 ~ 37.14 ng·m⁻³ 之间, 其中基于能源产业的宝丰采样点冬、夏季采样期 $\sum_{12}$ NPAHs 的平均质量浓度分别为 (25.57 ± 5.76) ng·m⁻³ 和 (6.22 ± 1.74) ng·m⁻³。以化工、电力产业为主的英力特采样点冬、夏季 $\sum_{12}$ NPAHs 平均质量浓度分别为 (7.13 ± 1.44) ng·m⁻³ 和 (2.58 ± 0.39) ng·m⁻³, 两采样点均表现出冬季高于夏季的季节特征, 推测为冬季取暖造成较高的 NPAHs 一次排放所致。宝丰采样点 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平明显高于英力特, 可能与宝丰的煤炭开采及焦炭生产的能源产业较化工产业造成更高的 NPAHs 一次排放相关, 因而造成了 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平的空间差异。两个采样点 PM_{2.5} 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度的昼夜比表明, 夏季 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度日间明显高于夜间而冬季则相反, 表明夏季日间较夜间存在更活跃的大气光化学反应, 较夜间贡献更多二次形成的 NPAHs。NPAHs 族谱特征的时空差异表现为: 宝丰和英力特采样点冬夏季均以一次排放标识物 2N-FLO 和 6N-CHR 为主要占比, 其中宝丰采样点冬季 2N-FLO 和 6N-CHR 总占比为 46%, 夏季为 73%, 英力特采样点冬季总占为 59%, 夏季为 55%。但英力特采样点夏季二次形成的标识物 3N-PHE 浓度占比较宝丰更高, 表明基于化工产业的英力特较宝丰存在更高的前体物排放, 由此贡献更多二次形成的 NPAHs。本研究还借助 $\sum_{12}$ NPAHs / $\sum_{16}$ PAHs 比值对 NPAHs 可能的来源贡献进行了分析研究, 结果表明宁东能源化工基地夏季较高的温度促进了 PAHs 的降解以及 NPAHs 的二次形成, 较冬季贡献更多二次形成源的 NPAHs。基于 BaP 等效毒性因子评价法估算了 PM_{2.5} 中 $\sum_5$ NPAHs 的呼吸暴露肺癌风险, 结果表明, 宝丰采样点 PM_{2.5} 中 $\sum_5$ NPAHs 的肺癌风险值冬季为 (3.06 × 10⁻⁵ ± 1.36 × 10⁻⁵), 夏季为 (1.79 × 10⁻⁵ ± 0.80 × 10⁻⁵), 英力特采样点冬季为 (2.85 × 10⁻⁵ ± 1.20 × 10⁻⁵), 夏季为 (1.86 × 10⁻⁵ ± 0.83 × 10⁻⁵)。宝丰和英力特肺癌风险值均高于 Cal/EPA 规定的 1.00 × 10⁻⁵ 的限值, 表明宁东能源化工基地人群存在一定程度的大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 呼吸暴露肺癌风险。

关键词: 宁东能源化工基地; PM_{2.5}; 硝基多环芳烃 (NPAH); 大气污染特征; 来源分析; 呼吸暴露肺癌风险

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2556-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201811121

Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM_{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China

LIU Pan-liang¹, JU Yuan-li², MAO Xiao-xuan¹, HUANG Tao¹, GAO Hong^{1*}, MA Jian-min^{1,3}

(1. Key Laboratory for Environmental Pollution Prediction and Control, Gansu Province, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Shijiazhuang Banknote Printing Co., Ltd., Shijiazhuang 050031, China; 3. College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Atmospheric PM_{2.5} samples were collected by using the active sampling method to investigate the pollution characteristics of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China. Furthermore, the primary sources and the contributions of secondary formation sources as well as the inhalation exposure risks were identified. The main results were as follows. The concentration levels of $\sum_{12}$ NPAHs in PM_{2.5} ranged from 2.06 ng·m⁻³ to 37.14 ng·m⁻³ at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base. The average concentrations of $\sum_{12}$ NPAHs were (25.57 ± 5.76) ng·m⁻³ in winter and (6.22 ± 1.74) ng·m⁻³ in summer for the Baofeng sampling site associated with the energy industry. The

收稿日期: 2018-11-17; 修订日期: 2019-01-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212002); 国家自然科学基金项目 (41671460); 甘肃省民生科技计划项目 (1503FCMA003); 中央高校基本科研业务费专项 (lzujbky-2017-ii100)

作者简介: 刘攀亮 (1990 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为 POPs 区域环境过程及风险, E-mail: liupl15@lzu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: honggao@lzu.edu.cn

average concentrations of $\sum_{12}$ NPAHs were $(7.13 \pm 1.44) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ in winter and $(2.58 \pm 0.39) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ in summer for the Yinglite sampling site associated with chemical and electricity industries. The levels of $\sum_{12}$ NPAHs in PM_{2.5} were higher in winter than those in summer because of the increased heating in winter. Atmospheric pollution levels of NPAHs at the Baofeng sampling site were generally higher than those at the Yinglite sampling because of the higher primary NPAHs emissions from coal mining and coke production in Baofeng compared with those from the chemical industry in Yinglite. The calculated nocturnal/diurnal ratios revealed that the concentrations of $\sum_{12}$ NPAHs in PM_{2.5} during the summer season were higher in the daytime than those in the nighttime, but the opposite trend occurred in winter, thus indicating that secondary formation processes made more contributions to NPAHs during summer in the daytime. The congener profiles of NPAHs were mainly composed of primary emission markers such as 2-nitrofluorene (2N-FLO) and 6-nitrochrysene (6N-CHR), which were the predominant ones in winter and summer for both the Baofeng and Yinglite sampling sites. Total proportions of 2N-FLO and 6N-CHR were 46% in winter and 73% in summer for Baofeng and 59% in winter and 55% in summer for Yinglite, respectively. Meanwhile, 3N-PHE, which is a marker compound of secondary formation processes, accounted for a higher percentage in summer especially at Yinglite. This finding revealed that the chemical production at Yinglite was associated with higher precursor emissions than that of Baofeng, and thus, more NPAHs were derived from secondary formation processes. Moreover, $\sum_{12}$ NPAHs/ $\sum_{16}$ PAHs ratios were calculated to identify the potential sources of NPAHs across the city. The results indicated that higher environmental temperatures in summer promoted the degradation of PAHs and secondary formation of NPAHs, and thus, secondary formation contributed more to NPAHs in summer than in winter. Furthermore, lung cancer risks induced by inhalation exposures to $\sum_5$ NPAHs were assessed based on the BaP equivalent toxicity factor. The results showed that the lung cancer risk values of $\sum_5$ NPAHs were $(3.06 \times 10^{-5} \pm 1.36 \times 10^{-5})$ in winter and $(1.79 \times 10^{-5} \pm 0.80 \times 10^{-5})$ in summer for the Baofeng sampling site, while the risk values were $(2.85 \times 10^{-5} \pm 1.20 \times 10^{-5})$ in winter and $(1.86 \times 10^{-5} \pm 0.83 \times 10^{-5})$ in summer for the Yinglite sampling site. Notably, the lung cancer risk values in our study for both sampling sites were higher than the standard limit value (1.00×10^{-5}) of the California Environmental Protection Agency, which indicates that the local population at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base has been subjected to potentially elevated lung cancer risks due to inhalation exposures to PM_{2.5}-bound NPAHs.

Key words: Ningdong energy and chemical industry base; PM_{2.5}; nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs); atmospheric pollution characteristics; source appointment; lung cancer risk derived from inhalation exposure

硝基多环芳烃 (nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, NPAHs) 是一类通过硝基取代的多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的衍生物。毒理试验表明, NPAHs 与其母体 PAHs 相比, 致突变性可高达 10 万倍, 致癌性也能达到 10 倍^[1]。NPAHs 主要来自一次排放或者二次形成, 其中一次排放源主要有燃烧源和柴油车尾气等, 二次形成源是由母体 PAHs 与 $\cdot\text{OH}$ 、 NO_3 和 O_3 等氧化剂发生大气光化学反应而形成^[2~4]。随着工业的快速发展和城市化进程的不断加快, 尤其是汽车保有量的逐年增加, 逐年升高的 NO_x 与 VOCs (volatile organic compounds) 前体物排放也给诸多区域带来了以较高浓度臭氧及雾-霾污染天气为特征的、较严重的区域大气光化学反应的发生, 也使得大气 NPAHs 浓度逐年升高, 对区域居民造成一定的潜在健康风险^[5~7]。由此也引起了国内外众多学者对大气硝基多环芳烃的关注^[8]。

近年来, 有较多国内学者对部分城市大气中 NPAHs 的污染现状进行了较深入细致地研究。杨丹^[9]报道了 2011 年东莞市 6 个不同功能区 (居民区、居民商业区、隧道、交通枢纽区、交通工业区及工业区) 大气颗粒物 (PM_{2.5} 和 PM₁₀) 中 6 种 NPAHs 的浓度水平以及致癌风险, 结果表明 NPAHs 最高浓度出现在隧道空气中, 且致癌风险值

较高。林刚等^[10]对抚顺大气颗粒物 PM_{2.5}、PM₁₀ 中 NPAHs 的冬夏季浓度进行了观测研究, 结果表明冬季以 2-硝基荧蒽 (2-nitrofluoranthene, 2N-FLA, 二次形成标识物) 为主要组分, 夏季以 2-硝基芘 (2-nitropyrene, 2N-PYR, 二次形成标识物) 为主要组分。还有研究发现: 河北农村大气中 NPAHs 浓度水平较高, 推测主要来自生物质燃料的燃烧^[11]。

国外较多学者主要针对大气 NPAHs 浓度水平以及一次排放及二次形成的来源识别进行了相关的深入研究: Valle-Hernández 等^[12]观测了墨西哥大气中 8 种 NPAHs 组分浓度的季节变化和 NPAHs 与常规污染物如 NO_x 和 O_3 等之间的相关性, 研究表明研究区大气中 NPAHs 既有一次排放源, 也有二次形成源, 其中大气 PM_{2.5} 中 8 种 NPAHs 浓度变化范围为 $58 \sim 383 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, PM₁₀ 中 8 种 NPAHs 浓度变化范围为 $111 \sim 819 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Kameda 等^[13]也研究了日本大阪大气中 5 种 NPAHs 的季节变化, 结果表明一次排放标识物 1-硝基芘 (1-nitropyrene, 1N-PYR) 在交通区和住宅区的浓度均为冬季高于夏季, 而夏季二次形成标识物 2N-FLA 和 2N-PYR 浓度高于冬季。

近年来大量流行病学研究也证实了可吸入颗粒物 PM_{2.5} 浓度的增加与肺癌密切相关^[14]。NPAHs 与母体 PAHs 一起吸附于 PM_{2.5} 上, 危害更为严重。由

此可见,研究大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的污染特征及呼吸暴露风险具有十分重要的意义,可为大气 NPAHs 污染的控制、治理和降低肺癌风险提供科学数据。

宁东能源化工基地是能源金三角的重要组成部分,其中煤炭开采、火力发电和煤炭深加工是宁东基地的三大重要产业。因此宁东地区能源和资源产业持续开发将不可避免地造成宁东地区的大气 NPAHs 污染。本文旨在研究中国西部典型能源化工基地大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的浓度水平及其时空污染特征,并结合 NPAHs 族谱特征及 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 比值对宁东能源化工基地 NPAHs 的一次排放源和二次形成源的贡献进行初步解析。并基于观测数据,采用等效 BaP 浓度的方法^[14],对宁东能源化工基地大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 对研究区人群造成的呼吸暴露肺癌风险值进行估算,评估该研究区人群潜在的 NPAHs 呼吸暴露肺癌风险。

1 材料与方法

1.1 采样点布设及样品采集

(1) 采样点布设 本研究选择宁东能源化工基地作为研究区,选择了不同产业类型的两个采样点分别位于宁东宝丰能源工业园和国电英力特宁东煤基多联产化学工业园(宝丰:主要以煤炭能源排放为主,英力特:主要以化工生产活动排放为主),如图 1 所示。

(2) 样品采集 使用大流量 $\text{PM}_{2.5}$ 主动采样器(ASM-1,广州铭野环保科技有限公司)采样流量为 $300 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间段分别为 2016 年 7 月 17 ~ 30 日(夏季)和 2016 年 12 月 30 日 ~ 2017 年 1 月 16 日(冬季),其中全天(23 h,每天从上午 09:00 点至次日上午 08:00 点)采样时间段为:2016 年 7 月 17 ~ 23 日以及 2016 年 12 月 30 日 ~ 2017 年 1 月 5

日。昼夜采样(11 h, 09:00 ~ 20:00 和 21:00 ~ 次日 08:00)时间段为:2016 年 7 月 24 ~ 30 日和 2017 年 1 月 10 ~ 16 日。

1.2 采样石英滤膜处理及保存

本研究使用 $18.0 \text{ cm} \times 10.5 \text{ cm}$ 的石英滤膜采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品。采样前,将石英滤膜在马弗炉中以 450°C 的温度灼烧 4 h,之后于干燥器中室温平衡 24 h,最后于十万分之一精度天平上称重。采样时,使用浸渍无水乙醇的脱脂棉擦拭过的镊子夹取石英滤膜,并将其放置在采样器中的滤膜撑上;采样结束后,将采集到细颗粒物样品一面的石英滤膜向内对折,放入干燥器中平衡 24 h 之后再次称重,最后放入 -20°C 的冰箱中冷冻储存直至分析。

1.3 样品前处理:

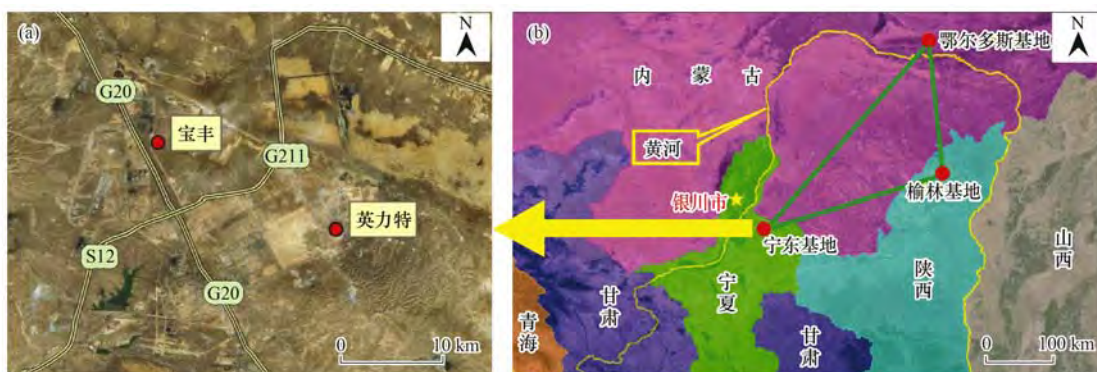
(1) 索氏提取 将采有 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的石英滤膜置于索氏提取器中,加入约 80 mL 的二氯甲烷,同时加入 200 ng NPAHs 回收率指示剂(6-硝基蒽- d_{11} 和 9-硝基蒽- d_9)和 1 000 ng PAHs 回收率指示剂(5 种氘代 PAHs),提取 24 h。

(2) 旋转蒸发 转移索提的 80 mL 抽提液在旋转蒸发仪中进一步浓缩至 2 mL 左右,用正己烷转置浓缩至大约 1 mL。

(3) 分离净化 将浓缩液通过中性无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层析柱净化,首先用二氯甲烷/正己烷的混合液(体积比 1:1)淋洗层析柱,再用二氯甲烷淋洗该层析柱,总共收集 40 mL 淋洗液,用氮气吹脱淋洗液使其浓缩至约 0.5 mL,最后转移至 1.5 mL 的进样瓶中,在内插衬管中进一步浓缩至约 100 μL ,并加入 200 ng 的 3-硝基荧蒽- d_9 和 200 ng 六甲基苯分别作 NPAHs 和 PAHs 的内标物,待上机测定。

1.4 GC-MS 分析

利用 GC-MS(Thermo Fisher Trace 1300 GC-ISQ LT)对 NPAH 和 PAHs 进行定量分析,色谱柱为 TD-



(a) 宁东能源化工基地; (b) 能源金三角

图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Locations of the sampling sites

5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 以高纯氦气为载气. 离子源均为 EI 模式.

NPAHs 定量分析 GC-MS 仪器条件: 进样口温度 280℃, 离子源温度 280℃, 传输线温度 300℃. 恒流 1.2 mL·min⁻¹, 不分流进样 2 μL. 色谱柱升温程序: 初始温度 60℃ (1 min), 后以 45℃·min⁻¹ 升温至 150℃, 再以 5℃·min⁻¹ 升温至 300℃ (15 min). 以选择离子流模式 (selected ion mode, SIM) 检测提取液中的 NPAHs 目标化合物, 内标法定量 NPAHs 的含量.

PAHs 定量分析 GC-MS 仪器条件: 进样口温度 280℃, 离子源温度 250℃, 传输线温度 280℃. 恒流 1.5 mL·min⁻¹, 不分流进样 1 μL. 色谱柱升温程序: 初温 80℃ (5 min), 20℃·min⁻¹ 升温至 100℃, 2℃·min⁻¹ 升温至 290℃ (5 min). 同样以 SIM 模式检测提取液中的 PAHs 目标化合物, 内标法定量 PAHs 的含量.

本研究中 12 种目标 NPAHs 分别为: 1-硝基萘 (1-nitro-naphthalene, 1N-NAP)、2-硝基萘 (2-nitro-naphthalene, 2N-NAP)、5-硝基萘 (5-nitro-acenaphthene, 5N-ACE)、2-硝基苊 (2-nitro-fluorene, 2N-FLO)、2-硝基蒽 (2-nitro-anthracene, 2N-ANT)、9-硝基蒽 (9-nitro-anthracene, 9N-ANT)、9-硝基菲 (3-nitro-phenanthrene, 9N-PHE)、3-硝基菲 (3-nitro-phenanthrene, 3N-PHE)、2-硝基荧蒽 (2-nitro-fluoranthene, 2N-FLA)、1-硝基芘 (1-nitro-pyrene, 1N-PYR)、7-硝基苯并[a]蒽 (7-nitro-benz[a]anthracene, 7N-BaA) 和 6-硝基䓛 (6-nitro-chrysene, 6N-CHR). 16 种美国国家环保局优先控制的目标 PAHs 如下: 萘 (naphthalene, NAP)、苊烯 (acenaphthylene, ACY)、苊 (acenaphthene, ACE)、苊 (fluorene, FLU)、菲 (phenanthrene, PHE)、蒽 (anthracene, ANT)、荧蒽 (fluoranthene, FLA)、芘 (pyrene, PYR)、苯并[a]蒽 (benz[a]anthracene, BaA)、䓛 (chrysene, CHR)、苯并[b]荧蒽 (benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽 (benzo[k]fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘 (benzo[a]pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 (indeno[1,2,3-cd]pyrene, IP)、二苯并[a,h]蒽 (dibenzo[a,h]anthracene, DiB) 和 苯并[ghi]花 (benzo[ghi]perylene, BghiP).

1.5 质量保证/质量控制 (QA/QC)

(1) 样品采集阶段质量保证/控制 每次采样之前清理切割器, 每一样品采集完毕, 将采集到颗粒物的膜面朝内对折, 然后使用铝箔纸密封, 放入冰箱冷冻保存.

(2) 样品回收率 在索提环节中加入已知量 NPAHs 及 PAHs 的回收率指示剂, 以此确定其在样品中的回收水平. 本研究的所有样品回收率均在 60% 以上.

(3) 野外空白与实验室空白 野外空白石英滤膜带入相应采样地点, 采样结束后带回实验室. GC-MS 测定时每 10 个样品为一组, 每组样品有一个实验室空白. 分析结果表明, 空白样品中 NPAHs 及 PAHs 含量均低于样品含量的 10%.

(4) 仪器检出限与方法检出限 仪器检出限为在一定的置信区间内, 能够与仪器噪声相区别的检测信号所对应的最小浓度, 通常 GC-MS 检出限为信噪比为 3:1 时所对应的标样浓度, 本研究的 12 种 NPAHs 的仪器检出限在 0.5 ~ 5 ng·mL⁻¹ 之间. 16 种 PAHs 仪器检出限范围为 5 ~ 30 ng·mL⁻¹. 方法检出限为连续测定 3 个空白, 平均空白浓度再加上其 3 倍标准偏差即为方法检出限. 本研究的 12 种 NPAHs 方法检出限为 2.1 ~ 9.6 ng. 16 种 PAHs 方法检出限为 3.5 ~ 20 ng.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 中 NPAHs 浓度水平

2.1.1 PM_{2.5} 中 NPAHs 浓度水平的空间分布和季节差异

图 2 为 2016 年宝丰和英力特 2 个采样点 PM_{2.5} 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平的季节特征. 从中可见, 宝丰冬季 $\sum_{12}$ NPAHs 的浓度范围为 17.79 ~ 37.14 ng·m⁻³ [平均浓度为 (25.57 ± 5.76) ng·m⁻³], 夏季 $\sum_{12}$ NPAHs 的浓度范围为 5.21 ~ 8.18 ng·m⁻³ [平均浓度为 (6.22 ± 1.74) ng·m⁻³]. 英力特冬季 $\sum_{12}$ NPAHs 的浓度范围为 4.76 ~ 9.24 ng·m⁻³ [平均浓度为 (7.13 ± 1.44) ng·m⁻³], 夏季 $\sum_{12}$ NPAHs 的浓度范围为 2.05 ~ 3.15 ng·m⁻³ [平均浓度为 (2.58 ± 0.39) ng·m⁻³]. 宝丰冬季 $\sum_{12}$ NPAHs 平均浓度是夏季的 4.11 倍, 英力特冬季 $\sum_{12}$ NPAHs 平均浓度是夏季的 2.76 倍. 宝丰和英力特 PM_{2.5} 中 $\sum_{12}$ NPAHs 的浓度均表现出冬季高于夏季的特征, 推测可能的原因为冬季取暖造成 NPAHs 一次排放增多. 宝丰采样点冬夏季 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平均明显高于英力特, 推测与宝丰的煤炭开采及焦炭生产的能源产业较化工产业造成更高的 NPAHs 一次排放相关, 而造成了

$\sum_{12}$ NPAHs 浓度在两个不同产业类型的工业园区空间的分布差异.

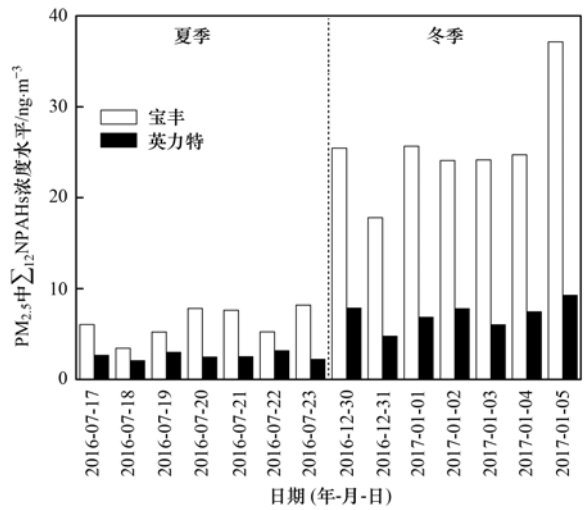


图2 2016 年宝丰和英力特 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平的季节特征

Fig. 2 Seasonal characteristics of concentration levels of $\sum_{12}$ NPAHs in $\text{PM}_{2.5}$ at Baofeng and Yinglite for 2016

2.1.2 与国内外城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 浓度水平对比

表 1 为宁东能源化工基地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度与国内外部分城市与地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum$ NPAHs 浓度对比结果. 从中可以看出, 宁东能源化工基地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度水平基本高于国内外城市较多, 其中宝丰采样点冬季最高浓度约为英国伯明翰市冬季最高浓度的 3 倍, 夏季最高浓度约为巴西阿雷格里港市的夏季最高浓度的 2.8 倍. 英力特采样点冬季最高浓度 ($9.24 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 要稍低于英国伯明翰市冬季最高浓度 ($11.70 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 夏季最高浓度 ($3.15 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 要稍高于巴西阿雷格里港市夏季最高浓度 ($2.90 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). 宝丰和英力特采样点和国内其他城市比较居于较高的污染水平: 宝丰采样点冬季最高浓度约为西安最高浓度的 7 倍. 英力特采样点冬季浓度稍高于西安, 但都处于一个数量级水平. 宝丰和英力特采样点冬季比中国南方城市冬天高约 1~2 个数量级, 而夏季高出北京, 上海夏季 1~2 个数量级. 由此可见, 宁东能源化工基地的能

表 1 宁东能源化工基地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度与国内外城市对比

Table 1 Concentration comparisons of $\sum_{12}$ NPAHs in $\text{PM}_{2.5}$ at the Ningdong energy and chemical industry base with available data for $\text{PM}_{2.5}$ -bound NPAHs domestically and overseas

城市或地区	采样时间	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum$ NPAHs	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	文献
西安	2008 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_{14}$ NPAHs	1.96 ~ 5.16	[14]
上海	2010 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_8$ NPAHs	0.187 ~ 1.57	[15]
	2010 年夏天			0.037 ~ 0.285	
北京	2008 年夏天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_{11}$ NPAHs	0.068 ~ 1.72	[16]
伯明翰, 英国	2014 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_5$ NPAHs	0.078 ~ 11.70	[17]
中国南方城市	2010 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_{11}$ NPAHs	0.223 ~ 0.665	[18]
俄勒冈州, 美国	2010 年春天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_5$ NPAHs	0 ~ 0.001	[19]
阿雷格里港, 巴西	2006 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_5$ NPAHs	0.650 ~ 4.58	[20]
	2008 年夏天			0.400 ~ 2.90	
宝丰	2016 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_{12}$ NPAHs	17.79 ~ 37.14	本研究
	2016 年夏天			5.21 ~ 8.18	
英力特	2016 年冬天	$\text{PM}_{2.5}$	$\sum_{12}$ NPAHs	4.76 ~ 9.24	本研究
	2016 年夏天			2.05 ~ 3.15	

源化工产业活动造成了较高的 NPAHs 排放. 本研究不足之处在于没有对宁东能源基地周边地区如: 背景点及城区点进行浓度水平观测, 因而只与以上国内外城市或地区生活区或交通区浓度水平进行了对比.

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 浓度水平的昼夜差异

大气 NPAHs 的昼夜浓度差异可以用来初步判断其来源是否存在二次形成的贡献. 图 3 显示了宝丰和英力特两采样点冬夏两季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 夜间浓度与日间浓度的比值(夜昼比)特征. 从中可

以看出夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12}$ NPAHs 浓度的夜昼比值在大部分采样天数低于 1(日间高于夜间), 而冬天则大部分高于 1(夜间高于日间), 推测主要由于夏季日间温度高, 大气光化学反应较夜间更活跃, 从而贡献了更多的日间二次形成的 NPAHs. 但 2016 年的 7 月 28 日和 7 月 30 日这 2 d 的观测数据为宝丰点 NPAHs 夏季日间浓度低于夜间, 可能某种原因导致生产活动的日间 NPAHs 排放低于夜间的排放所致. 另外, 少部分采样天数表现出 NPAHs 冬天日间浓度高于夜间, 如冬季宝丰点 2017 年的 1

月13日和1月14日这2 d的PM_{2.5}中NPAHs浓度昼夜比均值分别为0.7和0.85,气象资料表明这两天日间天气晴朗,由此白天可能存在二次形成NPAHs的贡献。加之这两天宝丰PM_{2.5}日间的质量浓度为2.49 mg·m⁻³,夜间的质量浓度为2.11 mg·m⁻³。高于冬季平均值(0.3 mg·m⁻³),据相关研究报道:大气NPAHs可被细颗粒物所吸附,其浓度水平与粒径小于2.5 μm的细颗粒物的质量浓度具有较高的相关性^[21],推断也是导致了个别采样期间的日间NPAHs浓度高于夜间的原因。

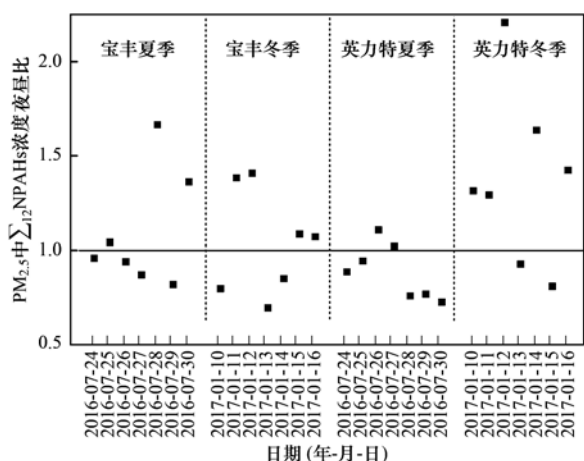


图3 宝丰和英力特采样点PM_{2.5}中 $\sum_{12}$ NPAHs浓度昼夜比

Fig. 3 Nocturnal/diurnal concentrations ratios of $\sum_{12}$ NPAHs in PM_{2.5} from Baofeng and Yinglite

2.3 基于NPAHs族谱特征的来源初析

有研究表明:一次排放的标识物N-PYR(1-硝基芘)与2N-FLO(2-硝基芴)和6N-CHR(6-硝基蒽)浓度间存在较强的相关性^[2],由此2N-FLO、6N-CHR亦可以作为NPAHs一次排放的标识物^[22~24]。而2N-FLA,因其只能由大气光化学反应形成^[2, 22],通常被视为二次形成源的标识物。Tomaz^[25]的研究表明3N-PHE(3-硝基菲)也是一种大气PAHs氧化过程的标识物,由此3N-PHE也为NPAHs二次形成的标识物。

图4为冬夏两季宁东能源化工基地两采样点宝丰和英力特PM_{2.5}中NPAHs的族谱特征。从中可以看出,宝丰和英力特采样点夏冬季PM_{2.5}中均以一次排放的2N-FLO、6N-CHR为主要占比,其中宝丰采样点夏季2N-FLO和6N-CHR总占比为73%,冬季为46%,英力特采样点夏季总占为55%,冬季为59%。其他贡献较大的组分还有7N-BaA,其主要也来自于一次排放^[26]。宝丰采样点二次标识物2N-FLA夏季浓度平均占比为0.75%,冬季为5.5%。3N-PHE夏季浓度平均占比为5.5%,冬季为

2.5%。英力特采样点,二次标识物2N-FLA夏季浓度平均占比为1.3%,冬季为6.7%。值得注意的是,英力特采样点夏季PM_{2.5}中二次形成的标识物3N-PHE占比较高(21%),远高于冬季(4%)。推测可能原因为该采样点主要以化工产业为主,VOCs排放较高,加之夏季光化学反应较强,O₃浓度较高,由此引发NPAHs二次形成^[27]。宝丰和英力特采样点冬季二次标识物2N-FLA浓度平均占比均为冬季高于夏季,这可能与冬季燃煤取暖等造成的前体物NO₂排放增多有关,因为宝丰和英力特2N-FLA浓度与NO₂浓度表现出了较强的相关性($r=0.63$, $P<0.01$),Arey等^[22]和Lin等^[24]的研究也表明,NO₂在PAHs转化为NPAHs过程中起重要作用。由此可见,2个采样点冬夏季NPAHs主要来自于一次排放,但冬夏季都存在二次形成源的贡献。

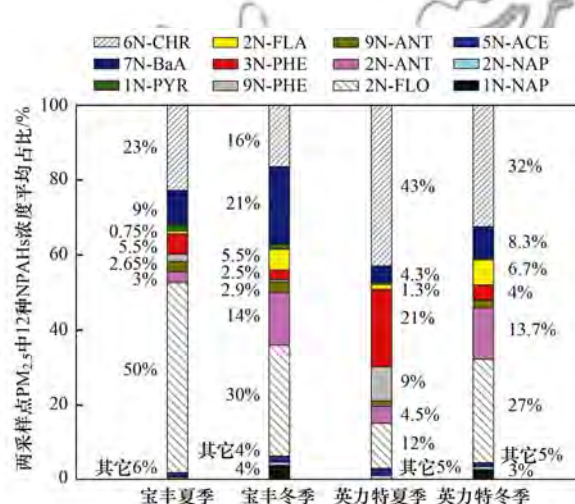


图4 宝丰和英力特PM_{2.5}中NPAHs的族谱季节性差异

Fig. 4 Congener profiles characteristics of NPAHs in PM_{2.5} from Baofeng and Yinglite

2.4 基于 $\sum_{12}$ NPAHs/ $\sum_{16}$ PAHs浓度比值的NPAHs来源初析

通常NPAHs来源不仅有一次排放,还有二次形成。NPAHs与其母体PAHs的浓度比值可用来初步识别其来源。 $\sum$ NPAHs/ $\sum$ PAHs比值通常用来识别NPAHs的二次形成源^[28, 29], $\sum$ NPAHs/ $\sum$ PAHs比值如果夏季高于冬季则表明夏季NPAHs部分来自于二次光化学反应。研究表明,西安和中国北部城市NPAHs/PAHs比值均夏季高于冬季,表明该研究区夏季较强的光化学反应促进NPAHs的二次形成^[14, 30]。

图5为PM_{2.5}中 $\sum_{12}$ NPAHs与 $\sum_{16}$ PAHs的浓度比值特征,从中可以看出,宝丰采样点冬季

$\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值为 0.08 ± 0.01 , 夏季为 0.10 ± 0.017 , 英力特采样点冬季 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值为 0.13 ± 0.02 , 夏季为 0.19 ± 0.024 , 由此可见, 宁东能源化工基地两采样点的 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值均为夏季高于冬季, 说明尽管夏季 NPAHs 浓度较低, 但夏季较高的温度促进了 PAHs 的降解以及 NPAHs 的二次形成, 从而导致夏季较高的 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值. 英力特采样点夏季 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值约为宝丰采样点的 2 倍, 进一步表明英力特采样点夏季较宝丰采样点贡献更多二次形成的 NPAHs.

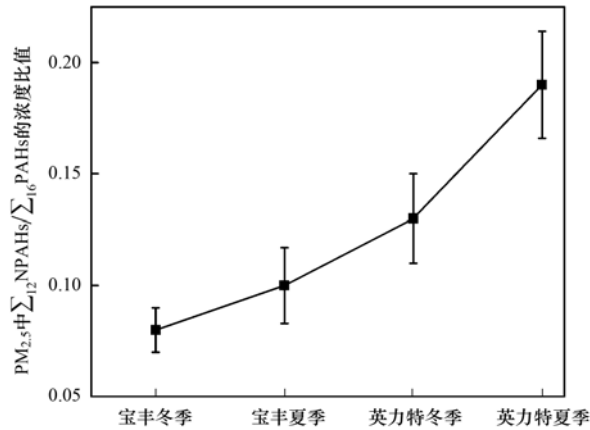


图5 宝丰和英力特 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 的浓度比值特征

Fig. 5 Ratio characteristics of $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ in $\text{PM}_{2.5}$ from Baofeng and Yinglite

2.5 NPAHs 呼吸暴露肺癌风险

本文利用 BaP(苯并[a]芘)等效毒性因子评价法对人群 NPAHs 呼吸暴露风险进行了评估. 该方法主要利用各母体 PAHs 或其衍生物的等效毒性因子(toxicity equivalency factors, TEFs), 将不同的 PAHs 及其衍生物等效为相对于毒性最大的 PAHs 的 BaP 毒性当量, 由此再估算 PAHs 及其衍生物呼吸暴露致肺癌风险. 本研究的 12 种目标 NPAHs 中仅 5 种有等效毒性因子 TEFs 数据(5N-ACE、2N-FLO、2N-FLA、1N-PYR 和 6N-CHR), 如表 2 所示, 因此, 本研究采用该 5 种 NPAHs 对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 的呼吸暴露肺癌风险进行了评估.

NPAHs 的等效毒性当量的计算公式如下:

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = n \times \text{TEF}$$

式中, BaP_{eq} 为等效苯并[a]芘浓度, n 为某一 NPAH 组分在 $\text{PM}_{2.5}$ 上的浓度, 单位为 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, TEF 为该组分等效于 BaP 的毒性因子.

表2 5种NPAHs等效于BaP的TEFs值

Table 2 BaP equivalent toxicity factors of five NPAHs

NPAHs	TEF
5N-ACE	0.01
2N-FLO	0.01
2N-FLA	0.10
1N-PYR	0.10
6N-CHR	10.00

NPAHs 个体呼吸暴露肺癌风险值的计算公式如下:

$$\text{风险值} = \text{BaP}_{\text{eq}} \times \text{转换因子} \times \text{风险系数}$$

式中, 转换因子 = $0.001 \mu\text{g} \cdot \text{ng}^{-1}$; 风险系数 = $1.1 \times 10^{-3} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$

将计算所得的个体肺癌风险值与美国加州环保署(California Environmental Protection Agency, Cal/EPA)规定的风险限值(等当量个体呼吸暴露肺癌风险限值为 1.00×10^{-5})^[31]进行比较, 从而判断该能源基地大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NPAHs 对暴露人群是否带来健康威胁.

图6为 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 呼吸暴露肺癌风险, 从中可知, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 的肺癌风险也表现出相应地季节性差异, 宝丰 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 冬季肺癌风险值为 $3.06 \times 10^{-5} \pm 1.36 \times 10^{-5}$, 夏季为 $1.79 \times 10^{-5} \pm 0.80 \times 10^{-5}$. 英力特冬季为 $2.85 \times 10^{-5} \pm 1.20 \times 10^{-5}$, 夏季为 $1.86 \times 10^{-5} \pm 0.83 \times 10^{-5}$. 两采样点 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 的肺癌风险值均为冬季高于夏季, 冬季宝丰 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 的肺癌风险值略高于英力特, 体现了宝丰产业冬季的一次排放对 NPAHs 致癌风险的贡献; 而夏季却略低于英力特, 表明英力特化工产业前体物排在夏季对二次形成 NPAHs 致癌风险有更高的贡献. 但两采样点的 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 的肺癌风险值均大

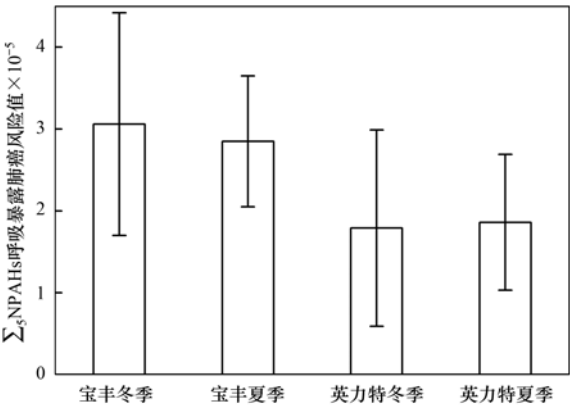


图6 宝丰和英力特 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 呼吸暴露肺癌风险值

Fig. 6 Inhalation exposure lung cancer risk values for $\sum_5 \text{NPAHs}$ in $\text{PM}_{2.5}$ from Baofeng and Yinglite

于 1.00×10^{-5} 。由此判断宁东能源化工基地人群存在一定程度的大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 呼吸暴露肺癌风险。

3 结论

(1) 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 浓度水平特征: 宝丰 NPAHs 浓度水平高于英力特。两个采样点 NPAHs 浓度均为冬季高于夏季。

(2) 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 昼夜变化特征: 宝丰和英力特大部分采样天夏季 NPAHs 日间高于夜间, 而冬季则相反, 表明夏季日间 NPAHs 二次反应较夜间更活跃, 从而贡献更多二次形成的 NPAHs。

(3) 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 NPAH 族谱特征: PM_{2.5} 中 NPAHs 族谱特征主要表现 2N-FLO 和 6N-CHR 占比较高, 因此宝丰和英力特冬夏季 NPAHs 均主要来自一次排放, 但冬夏季均存在二次形成源的贡献。

(4) 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 比值变化特征: PM_{2.5} 中 $\sum_{12} \text{NPAHs} / \sum_{16} \text{PAHs}$ 浓度比值夏季高于冬季, 说明夏季存在一定的二次反应形成的 NPAHs 对整体浓度水平的贡献。

(5) 宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中 NPAHs 呼吸暴露肺癌风险: PM_{2.5} 中 NPAHs 的呼吸暴露肺癌风险值高于 Cal/EPA 的 1.00×10^{-5} 风险限值, 该基地人群有潜在的暴露于 PM_{2.5} 中 $\sum_5 \text{NPAHs}$ 致肺癌健康风险。

参考文献:

- [1] Durant J L, Busby Jr W F, Lafleur A L, *et al.* Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 1996, **371**(3-4): 123-157.
- [2] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **384**(1-3): 280-292.
- [3] Wu S P, Yang B Y, Wang X H, *et al.* Diurnal variation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ at a roadside site in Xiamen, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(10): 1767-1776.
- [4] Huang B, Liu M, Bi X H, *et al.* Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, **5**(2): 210-218.
- [5] Chen S C, Liao C M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **366**(1): 112-123.
- [6] Peng C, Chen W P, Liao X L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(3): 802-808.
- [7] 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.
- [8] Bandowe B A M, Meusel H, Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment-A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **581-582**: 237-257.
- [9] 杨丹. 东莞市大气颗粒物中 NPAHs 的污染特征及其对人体健康的影响评价 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [10] 林刚, 孙贵范, 唐宁, 等. 抚顺大气悬浮颗粒物、PAHs 和 NPAHs 污染调查 [J]. *中国公共卫生*, 2005, **21**(5): 604-606.
- Lin G, Sun G F, Tang N, *et al.* Analysis on concentrations of atmospheric particles and PAHs/NPAHs in Fushun [J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2005, **21**(5): 604-606.
- [11] Ding J N, Zhong J J, Yang Y F, *et al.* Occurrence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in a rural Chinese home through biomass fuelled cooking [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **169**: 160-166.
- [12] Valle-Hernández B L, Mugica-Álvarez V, Salinas-Talavera E, *et al.* Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(22): 5429-5438.
- [13] Kameda T, Takenaka N, Bandow H, *et al.* Determination of atmospheric nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and their precursors at a heavy traffic roadside and at a residential area in Osaka, Japan [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, **24**(4-5): 657-666.
- [14] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* PM_{2.5}-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.
- [15] Wang W, Jing L, Zhan J, *et al.* Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 242-248.
- [16] Wang W T, Jariyasopit N, Schrlau J, *et al.* Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic games [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(16): 6887-6895.
- [17] Alam M S, Keyte I J, Yin J X, *et al.* Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: relationship with meteorological conditions and inferred sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 427-438.
- [18] Wei S L, Huang B, Liu M, *et al.* Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **109-110**: 76-83.
- [19] Lafontaine S, Schrlau J, Butler J, *et al.* Relative influence of trans-pacific and regional atmospheric transport of PAHs in the Pacific Northwest, U. S. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13807-13816.
- [20] Teixeira E C, Garcia K O, Meincke L, *et al.* Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **101**(3): 631-639.
- [21] Ringuet J, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, *et al.* Particle size

- distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(18): 8877-8887.
- [22] Arey J, Zielinska B, Atkinson R, *et al.* The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1986, **20**(12): 2339-2345.
- [23] Atkinson R, Arey J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, **102** Suppl 4: 117-126.
- [24] Lin Y, Qiu X H, Ma Y Q, *et al.* A novel approach for apportionment between primary and secondary sources of airborne nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **138**: 108-113.
- [25] Tomaz S, Jaffrezou J L, Favez O, *et al.* Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **61**: 144-154.
- [26] Feilberg A, Nielsen T. Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(1): 108-113.
- [27] Jia C H, Mao X X, Huang T, *et al.* Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **169**: 225-236.
- [28] Garcia K O, Teixeira E C, Agudelo-Castañeda D M, *et al.* Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁ near an area of heavy-duty traffic [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **479-480**: 57-65.
- [29] Tang N, Araki Y, Tamura K, *et al.* Distribution and source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Tieling City, Liaoning Province, a typical local city in Northeast China [J]. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 2009, **3**(1): 52-58.
- [30] Li W, Wang C, Shen H Z, *et al.* Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **197**: 156-164.
- [31] Collins J F, Brown J P, Alexeeff G V, *et al.* Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1998, **28**(1): 45-54.



CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jinpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)