

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.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估

王娟^{1,2}, 郭观林², 秦宁¹, 侯荣¹, 杨敏², 康艺瑾¹, 段小丽^{1*}

(1. 北京科技大学能源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院土壤与固废环境研究所, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为研究大气颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 的粒径分布与富集特征, 确定不同粒径颗粒物中 PAHs 在人体呼吸系统各器官内的沉积浓度, 以准确评估其人体呼吸暴露风险, 选择东北某钢铁工业城市, 在采暖期和非采暖期按粒径对大气颗粒物进行分级采样, 用高效液相色谱对样品中 14 种优控 PAHs 进行分析, 并将大气颗粒物粒径分级采样技术与人体呼吸系统内部沉积模型结合进行呼吸暴露评估。结果表明, 大气颗粒物中总 PAHs 浓度变化显著, 采暖期 ($743.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 高于非采暖期 ($169.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 多数 PAHs (86.3% ~ 89.9%) 与大气中粒径 $\leq 2.06 \mu\text{m}$ 的细颗粒有关; 中低分子量 PAHs 单体呈双峰型, 峰值位于 $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$ 和 $7.04 \sim 9.99 \mu\text{m}$ 。高分子量 PAHs 呈单峰分布, 峰值位于 $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$; 4 环 PAHs 的含量占主导优势, 为总 PAHs 浓度的 40%; 在采暖期和非采暖期分别有 53.3% 和 55.3% 的颗粒态 PAHs 沉积在人体呼吸系统的不同器官, 分别采用人体呼吸系统沉积浓度和在颗粒物上的总浓度计算该地区人群颗粒态 PAHs 的终身致癌超额风险值 (incremental lifetime cancer risk, R 值), 成人的 R 值在采暖期为 1.3×10^{-5} 和 2.9×10^{-5} , 非采暖期为 3.1×10^{-6} 和 6.0×10^{-6} , 儿童的 R 值在采暖期为 1.0×10^{-5} 和 2.3×10^{-5} , 非采暖期为 2.4×10^{-6} 和 4.8×10^{-6} 。结果表明, 颗粒物粒径分布直接影响呼吸系统沉积浓度和致癌风险, 将分级采样技术与呼吸系统沉降模型结合方法可有效避免对人体呼吸暴露量的过度评估。

关键词: 钢铁工业城市; 多环芳烃 (PAHs); 粒径分布; 组成特征; 呼吸系统; 沉积浓度; 暴露评估

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4345-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903070

Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City

WANG Juan^{1,2}, GUO Guan-lin², QIN Ning¹, HOU Rong¹, YANG Min², KANG Yi-jin¹, DUAN Xiao-li^{1*}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Department of Soil Pollution and Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Atmospheric particulate matter was collected during the heating period and the non-heating period of a typical steel industrial process in Northeast China to study the following: ① the size-depended distribution and enrichment characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); ② the deposition concentrations of PAHs of different particle sizes in various organs of the human respiratory system; and ③ the risk from human respiratory exposure. The 14 priority PAHs in the samples were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC), and respiratory exposure assessment was conducted by combining the atmospheric particle size fractionation sampling technique with an internal deposition model. The results showed that the PAH concentrations during the heating periods ($743.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) were higher than those during the non-heating periods ($169.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Most PAH contributions (86.3% ~ 89.9%) were related to fine particles with a diameter $\leq 2.06 \mu\text{m}$; medium and low molecular weight PAHs showed two concentration peaks in $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$ and $7.04 \sim 9.99 \mu\text{m}$ range, respectively. In contrast, high molecular weight PAHs showed a unimodal peak in $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$ range. Four-ring PAHs accounted for 40% of the total PAHs concentrations. With respect to human exposure, 53.3% and 55.3% of the granular PAHs were deposited in the lungs during the heating and non-heating periods, respectively. The incremental lifetime cancer risk (R) of particulate PAHs in the population was calculated using the concentration in the human respiratory system and the total concentration associated with the particulate matter. The R values for adults ranged between 1.3×10^{-5} and 2.9×10^{-5} during the heating period, and between 3.1×10^{-6} and 6.0×10^{-6} during the non-heating period. The R values for children during the heating period ranged between 1.0×10^{-5} and 2.3×10^{-5} , and between 2.4×10^{-6} and 4.8×10^{-6} during the non-heating period. The results indicated that particle size greatly affected the concentrations of particles deposited in the respiratory system and the level of carcinogenic risk. The combination of the grading sampling technique and the respiratory system settlement model can effectively avoid the over-evaluation of human respiratory exposure.

Key words: steel industrial city; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); particle size; component distribution; respiratory system; deposition concentrations; risk assessment

收稿日期: 2019-03-07; 修订日期: 2019-05-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC1302501)

作者简介: 王娟 (1998 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境健康风险评估, E-mail: 1323600966@qq.com

* 通信作者, E-mail: jasmine@ustb.edu.cn

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指两个以上苯环以稠环形式相连的碳氢化合物, 其具有致畸、致癌、致突变、生物累积和难降解性, 因此受到了人们的广泛关注. 大气颗粒物作为 PAHs 的载体吸附很多有毒物质, 伴随着呼吸作用进入人体对人们的健康产生危害. 有研究表明^[1,2], 粒径在 2.5 ~ 10 μm 间的颗粒物可通过口、鼻呼吸进入人体并大部分沉积在支气管和气管中; 粒径为 1 ~ 2.5 μm 的大气颗粒物可进入肺泡和支气管部, 且大多沉积于肺部深层^[3]; 而粒径在 1 μm 以下的颗粒物则可以直接进入到血液和细胞中, 从而危害细胞核. 因此, 对吸附于颗粒物的污染物进行粒径分布研究具有重要的现实意义. 钢铁工业由于大量使用化石燃料, 从而导致多环芳烃的大量排放, 严重威胁人群的健康. 然而到目前为止, 尽管大气中 PAHs 的污染特征在全世界范围内已经有所报道^[4~8], 针对典型钢铁重工业城市大气颗粒物中 PAHs 的污染水平、粒径分布和暴露风险等仍缺乏深入研究.

颗粒态污染物粒径分布是评价人体对污染物呼吸暴露的重要参数之一^[9,10]. 污染物在不同粒径颗粒物上的分布有较大差异, 不同粒径颗粒物进入人体呼吸系统内的效率不同, 从而导致该污染物在人体呼吸系统内部器官的沉积效率也不同. 粒径越小的颗粒物携带的污染物越多, 越易进入肺泡, 对人体健康产生更大危害^[9,11,12]. 近些年, 尽管已有大量 PAHs 在大气颗粒物中粒径分布特征的研究报道^[13~14], 但 PAHs 在颗粒物上的粒径分布与人体呼吸暴露之间的关系认识仍不足, 且目前颗粒态的污染物对人体呼吸暴露量的计算及健康风险评估主要是基于其在大气颗粒物中总浓度^[4,15,16], 忽视了污染物在不同粒径颗粒物中的分布情况^[10,17], 这会给暴露水平的估计带来误差. 因此, 考虑 PAHs 的粒径分布特征, 关注不同粒径颗粒物对人体健康影响的差异, 这在准确评估 PAHs 污染物对人体呼吸暴露风险具有十分重要的意义.

本研究采用大气颗粒物分级采样方法, 对富集在不同粒径颗粒物中 14 种优控 PAHs 进行分析测定, 探讨其在不同粒径颗粒物中的组成与分布特征, 并在此基础上分析不同大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布富集规律, 根据颗粒物在人体呼吸系统内不同器官的沉积浓度, 评估当地居民对颗粒态 PAHs 的呼吸暴露量及风险. 本研究通过明确 PAHs 在重工业大气环境中的化学行为, 了解重工业城市环境空气中 PAHs 污染状况和危害性, 以期为准确评估人体健康的影响提供现实依据和理论基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区域为东北一个以钢铁生产为主的重工业城市, 每年大量煤炭及燃油消耗, 造成环境空气中 PAHs 污染比较严重. PAHs 样品采集选择采暖期和非采暖期两个具有代表性的时间段, 采样点位分布于全城. 利用安德森 (Andersen) 大气采样器, 分 0 ~ 9 级 (粒径分别为: ≥ 9.9 、7.04 ~ 9.99、4.66 ~ 7.04、3.17 ~ 4.66、2.06 ~ 3.17、1.07 ~ 2.06、0.62 ~ 1.07、0.43 ~ 0.62 和 < 0.43 μm) 采集颗粒物样品. 采样流量为 0.56 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 连续采样 24 h 后更换玻璃纤维滤膜. 采样完成后, 采用灼烧过的铝箔包裹滤膜, 并放入恒温恒湿器中平衡 24 h, 用十万分之一精密电子天平称重后放入冰箱中低温保存, 并及时将样品分析完毕.

1.2 样品分析

PAHs 样品分析采用高效液相色谱分离, 可编程荧光检测器检测, 分离柱为 Supelco 公司 LC-PAH 柱 (250 $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm). 采用梯度淋洗的方法, 使用乙腈和去离子水为流动相, 分别为 A (50% 乙腈 + 50% 水) 和 B (100% 乙腈) 两种溶液. 梯度淋洗程序为: 100% 的 A 20 min; 100% 的 A 到 100% 的 B 20 min; 100% 的 B 15 min; 100% 的 B 到 100% 的 A 10 min; 100% 的 A 5 min. 荧光检测器波长设置程序分别为: 0 ~ 32.8 min (270/350 nm)、32.8 ~ 47 min (250/400 nm) 和 47 ~ 70 min (280/425 nm). 流动相流速 1.5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 20 μL . 采用保留时间定性, 峰面积定量. 购自美国 Accustandard 公司的 14 种优控 PAHs 混标 (2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 组分包括: 3 环的 Ace (二氢苊)、Flu (苊)、Ant (蒽) 和 Phe (菲), 4 环的 Flua (荧蒽)、Pyr (芘)、BaA (苯并[a]蒽) 和 Chr (䓛), 5 环的 BbF (苯并[b]荧蒽)、BkF (苯并[k]荧蒽)、BaP (苯并[a]芘) 和 DahA (二苯并[a,h]蒽), 6 环的 IP (苊并[1,2,3-cd]芘) 和 BghiP (苯并[g,h,i]苊).

1.3 大气颗粒物 PAHs 健康风险评估

1.3.1 LUDEP 模型

将大气颗粒物分级采样技术与其在人体呼吸系统内部的沉积模型结合, 根据人体呼吸道模型 (A Lung Dose Evaluation Program, LUDEP 模型) 简化计算颗粒态 PAHs 在人体呼吸系统不同器官的暴露浓度^[18~19]. 可吸入的颗粒物主要沉积在人体呼吸系统的不同器官. 包括鼻腔咽喉部位 (head airways, HA; 包括鼻子、口、咽和喉)、气管支气管部位 (tracheobronchial region, TB) 和肺泡部位 (alveolar

region, AR). 大气颗粒物中 PAHs 在人体呼吸系统不同器官的沉积部分 (deposition fraction, DF) 的计算公式如下:

$$DF_{HA,i} = IF_i \times \left[\frac{1}{1 + \exp(6.84 + 1.183 \ln D_{p,i})} + \frac{1}{1 + \exp(0.924 - 1.885 \ln D_{p,i})} \right] \quad (1)$$

$$DF_{TB,i} = \frac{0.00352}{D_{p,i}} \times \{ \exp[-0.234(\ln D_{p,i} + 3.40)^2] + 63.9 \exp[-0.819(\ln D_{p,i} - 1.61)^2] \} \quad (2)$$

$$DF_{AR,i} = \frac{0.0155}{D_{p,i}} \times \{ \exp[-0.416(\ln D_{p,i} + 2.84)^2] + 19.11 \exp[-0.482(\ln D_{p,i} - 1.362)^2] \} \quad (3)$$

$$IF = 1 - 0.5 \left(1 - \frac{1}{1 + 0.00076 D_{p,i}^{2.8}} \right) \quad (4)$$

式中, $D_{p,i}$ 为 Andersen 采样器第 i 级粒径范围的几何平均粒径, μm , 对于 $D_p \geq 9.9 \mu\text{m}$ 的组分, 几何平均粒径取 $10 \mu\text{m}$; IF 为颗粒物的可吸入部分 (inhalable fraction, IF).

大气颗粒态 PAHs 在人体呼吸系统不同器官的沉积浓度 (deposition concentration, DC) 用下面公式计算:

$$DC_{j,i} = \sum (DF_{j,i} \times \rho_i) \quad (5)$$

式中, ρ_i 为 PAHs 在第 i 级粒径范围的质量浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; $DF_{j,i}$ 为第 i 级粒径范围的 PAHs 在人体呼吸系统不同器官的沉积部分.

1.3.2 致癌等效浓度

总致癌等效浓度 (toxicity equivalent concentration, TEQ) 被广泛应用于评价 PAHs 的致癌风险. BaP 的含量可粗略地反映大气颗粒物中

PAHs 的污染状况, 因此, 其它 PAHs 单体可通过毒性等效因子 (toxic equivalent factor, TEF) 转化为以 BaP 为基准的等效浓度 (BaP equivalent concentration, BaP_{eq}) 来统一衡量 PAHs 的浓度水平^[20]. 其计算公式如下:

$$\text{TEQ} = \sum \text{BaP}_{\text{eq}_i} = \sum (\text{PAH}_i \times \text{TEF}_i) \quad (6)$$

式中, PAH_i 为各 PAHs 单体在第 i 级粒径范围的质量浓度, 对于人体呼吸系统为沉积浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; TEF_i 为对应 PAHs 的毒性等效因子, 其中 Ace、Flu、Phe、Flua 和 Pyr 为 0.001, Ant、Chr 和 BghiP 为 0.010, BaA、BbF、BkF 和 IP 为 0.100, BaP 和 DahA 为 1.000; BaP_{eq_i} 为各 PAHs 单体的 BaP 等效浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.3.3 大气颗粒物 PAHs 终身致癌超额风险值

采用 USEPA 推荐的考虑呼吸暴露的终身致癌超额风险评价模型进行 PAHs 终身致癌超额风险值的估算^[21], 计算公式如下:

$$R = q \times \text{ADD} \quad (7)$$

式中, R 为人群终身致癌超额风险值, 无量纲; q 为 BaP 的致癌强度系数, $3.14 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$; ADD (average daily dose) 为日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.

呼吸暴露途径的 PAHs 日均暴露剂量 ADD 计算公式为:

$$\text{ADD} = \frac{c \times \text{IR} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (8)$$

式中, c 为空气中 PAHs 的毒性当量浓度, 即 TEQ, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; IR 为呼吸速率, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; ET 为日暴露频率, $\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$; EF 为年暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露持续时间, a; BW 为体重, kg; AT 为平均接触时间, h.

其中, 暴露各项参数来自于文献[22], 见表 1.

表 1 暴露评价模型参数

Table 1 Exposure assessment model parameters

人群	IR/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	ET/ $\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$	EF/ $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	ED/a	BW/kg	AT/d
成人	15.1	24	360	30	62.4	70 × 365
儿童	8.6	24	360	10	15	70 × 365

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物中 PAHs 污染特征

研究区域大气颗粒物中 PAHs 的总质量浓度 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 为 $456.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中采暖期为 $743.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 非采暖期为 $169.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 采暖期 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 是非采暖的 4.4 倍. 该研究区域大气

颗粒物中 PAHs 浓度水平 ($456.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 较非工业城市^[23, 24] 如南京 ($297.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、深圳 ($16.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 和武汉 ($283.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 明显偏高, 而与同为工业城市的太原 ($453.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 污染水平相当. 此外, 由于 BaP 的强致癌作用, 许多国家都有相应的大气环境质量标准规定. 我国的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中规定 PM_{10} 中 BaP 的日均浓度不得超过 $2.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[25]. 不同时期颗粒物中 14

种优控 PAHs 的质量浓度如图 1 所示. 从中可知, 在非采暖期 BaP 日均值为 $12.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 在采暖期 BaP 日均值达到 $26.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 本研究区域 BaP 日均值远超过 GB 3095-2012. 由此可见, 该地区 BaP 的污染比较严重, 尤其是在采暖时期.

各 PAHs 单体的质量浓度在采暖期为 $0.3 \sim 300.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 非采暖期为 $0 \sim 25.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 采暖期明显高于非采暖期. Flua 和 Pyr 单体无论在采暖期还是非采暖期都有较高的浓度, 尤其在采暖期明显升高 (见图 1). Flua 和 Pyr 是燃煤排放 PAHs 的代表污染物质^[26], 推断出采暖期燃煤的大量使用可能是 Flua 和 Pyr 排放增加的一主要原因. 该地区为钢铁重工业城市且采暖季燃煤量较大, 时间较长, 因此导致 PAHs 的排放和污染加重. 同时, 由于采暖季机动车冷启动的燃烧效率降低, 大气颗粒物及富集在其上 PAHs 的排放总量也会加大^[21]. 在采暖期容易形成逆温层天气, 导致大气扩散能力变弱, 从而加重了 PAHs 污染; 而非采暖期温度偏高, 一些高分子量的 PAHs 反应活性较强, 在强光照射下可能会导致光化学反应的降解增强, 从而表现出相对较弱的源排放^[27]. 此外, 温度升高后, 颗粒态 PAHs 容易通过挥发损失进入到气相中, 导致颗粒物中 PAHs 的浓度降低, 而当温度降低时, 颗粒态 PAHs 因为不易挥发而较多地存留于颗粒物上^[26].

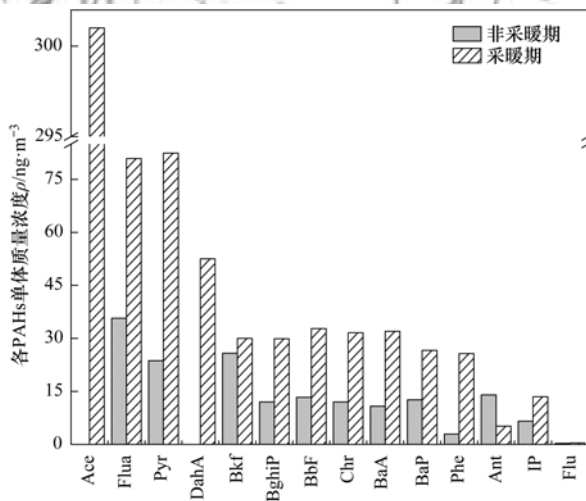


图 1 不同时期颗粒物中 14 种优控 PAHs 质量浓度

Fig. 1 Concentrations of individual priority PAHs in particles during different periods

2.2 PAHs 粒径分布特征

图 2 为不同时期 PAHs 总质量浓度在大气颗粒物中的粒径分配特征. 从中可知, 采暖期 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 随着颗粒物 D_p (粒径, 下同) 的增加在 $1.07 \leq D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 处最大然后急剧下降, 在 $7.04 \leq D_p < 9.99 \mu\text{m}$ 处又有所上升. 而在非采暖期随着

颗粒物粒径的增大, $\rho(\sum \text{PAHs})$ 呈现先增大后减小的趋势. PAHs 的质量浓度分布特征, 应与其来源、气象条件及进入大气的途径密切相关. 无论采暖期还是非采暖期, $\rho(\sum \text{PAHs})$ 在 $D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 的细小颗粒上的浓度远高于在大粒径颗粒上. 且在采暖期和非采暖期总 PAHs 粒径分布大致相同, 只是在大粒径颗粒上略有差异. 表明在两个时期排放源相似^[28]. 在非采暖期, PAHs 主要来源于钢铁厂、电厂以及汽车等排放, PAHs 的成核作用强于吸附作用, 而且形成的颗粒物粒径本身就很小, 使得 PAHs 更多富集在细颗粒中; 在采暖期的大气稳定度增强, 不利的扩散气象条件增多, 导致颗粒物在大气中的滞留时间增加, 其积聚作用显著, 且采暖期粗颗粒物质量浓度显著增大, 吸附作用导致 PAHs 富集在粗颗粒中的程度稍有增加^[29].

表 2 中列出了颗粒物在不同粒度分级中 PAHs 的累积质量分数. 由图 2 和表 2 可知, 不同时期大气颗粒物中 PAHs 的 D_p 分布均呈 $1.07 \leq D_p < 2.06 \mu\text{m}$, 并且 86.3% ~ 89.9% 的 PAHs 与粒径不超过 $2.06 \mu\text{m}$ 的颗粒相关. 研究表明, PAHs 更易富集在小粒径 ($D_p < 2.06 \mu\text{m}$) 颗粒物中, 这可能是由于小粒径颗粒物的比表面积相对较大, 吸附能力较强导致^[30~32]. 但该研究 PAHs 在粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒中的分布规律与部分研究有所差异^[28,33]. 6.7% ~ 12.7% 的 PAHs 富集于粒径低于 $0.43 \mu\text{m}$ 的颗粒上, $D_p < 0.62 \mu\text{m}$ 的颗粒上 PAHs 的含量低于 25%, 35.5% ~ 43.9% 的 PAHs 富集于 $D_p < 1.07 \mu\text{m}$ 的颗粒上. 造成这些差异的因素可能是研究区域的排放源强度和组成, 气象条件和光化学反应等^[34~36].

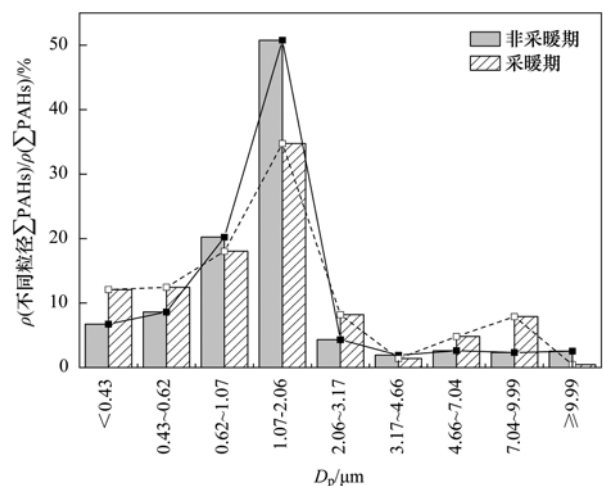


图 2 不同时期的 PAHs 的粒径分布特征

Fig. 2 Size distribution characteristics of PAHs during different periods

表 2 不同粒径颗粒物中 $\sum$ PAHs 累积质量分数

时期	项目	粒径范围 $D_p/\mu\text{m}$								
		<0.43	0.43~0.62	0.62~1.07	1.07~2.06	2.06~3.17	3.17~4.66	4.66~7.04	7.04~9.99	>9.99
采暖期	PAHs 浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	89.85	92.5	134.15	258.45	160.84	10.31	35.75	58.72	3.3
	累积质量分数/%	12.7	24.6	43.9	89.9	93.7	96.0	97.3	99.3	100
非采暖期	PAHs 浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	11.4	14.6	34.3	86.1	7.30	3.24	4.41	3.93	4.28
	累积质量分数/%	6.7	15.3	35.6	86.3	90.6	92.6	95.2	97.5	100.0

2.3 PAHs 的组成特征

规律如图 3 所示. 从中可知, 在采暖期, 中低相对分子质量的 PAHs 单体(Ace、Ant、Flua、Pyr 和 Chr)

总 PAHs 及单体在不同时期随颗粒物粒径分布

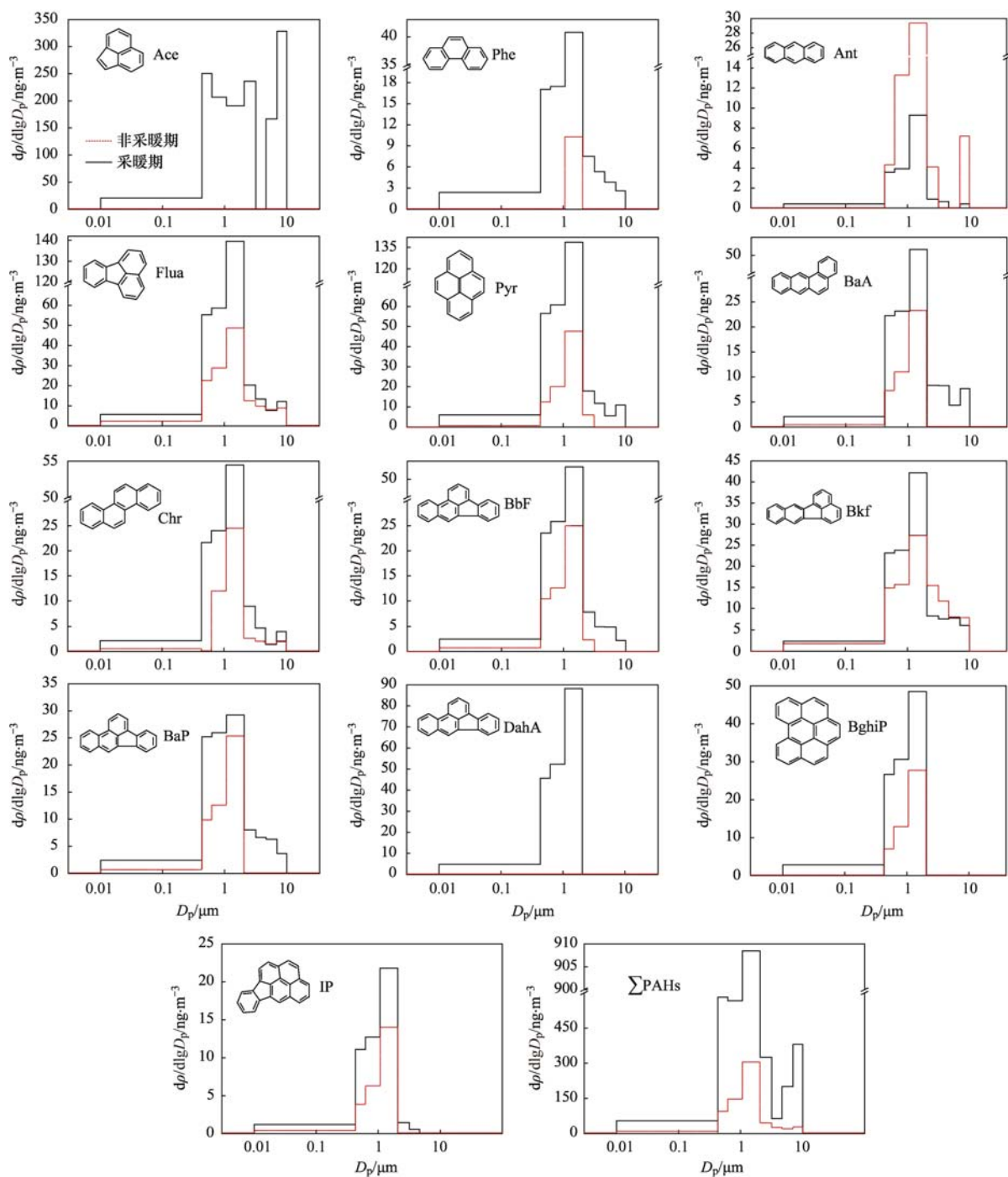


图 3 不同时期颗粒物中 PAHs 及单体的浓度粒径分布

Fig. 3 Size distributions of individual PAHs and total PAHs during different periods

在 D_p 为 $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$ 和 $7.04 \sim 9.99 \mu\text{m}$ 处表现为双峰分布; 对于高分子量 PAHs 则观察到在 D_p 为 $1.07 \sim 2.06 \mu\text{m}$ 处的单峰分布规律. 在非采暖期, 只有 Ant 和 Flua 两个低相对分子质量的单体呈现双峰分布规律. 结果表明, 无论在采暖期还是非采暖期, 中低相对分子质量的 PAHs 为双峰模型分布, 其一峰值出现在细颗粒段, 另一峰值出现在粗颗粒段; 而相对分子质量高的 PAHs 为单峰分布, 其主要富集在细颗粒段^[37~38]. 此外, 总 PAHs 在采暖期呈双峰模型分布, 而在非采暖期呈单峰分布, 这与 Kawanaka 等^[11]的研究结果保持一致. 这 2 种不同粒径的分布现象可能归因于 PAHs 的挥发性, 其粒径分布主要受不同粒径颗粒物的化学组成和物理特征以及 PAHs 本身的蒸气压、脱附和吸附性能等多种因素的影响^[39]. PAHs 通过热解排放出后主要浓缩在细颗粒上, 从而使其在颗粒物上呈现单峰分布, 同时颗粒物的浓度在近源处很高, 倾向凝结成大颗粒^[40], 相对分子质量较低的 PAHs 由于具有高过冷饱和蒸气压, 容易从颗粒表面挥发出来吸附凝结到粗颗粒上, 从而改变了原来的分布特征, 而在同样阶段对于高分子质量的 PAHs 来说却需要比较漫长的时间^[9,41].

将 $\rho(\text{PAHs})$ 按照不同环数进行划分, 不同环数 PAHs 质量浓度分布与大气颗粒物粒径有关, 且在不同时期也有一定差异, 见图 4 和图 5. 从中可知, 在采暖期, 中低环 PAHs 所占比重较大, 而在非采暖期, 高环 PAHs 的比重明显增大. 且在两个时期, 4 环 PAHs 的含量占主导优势, 为 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 的

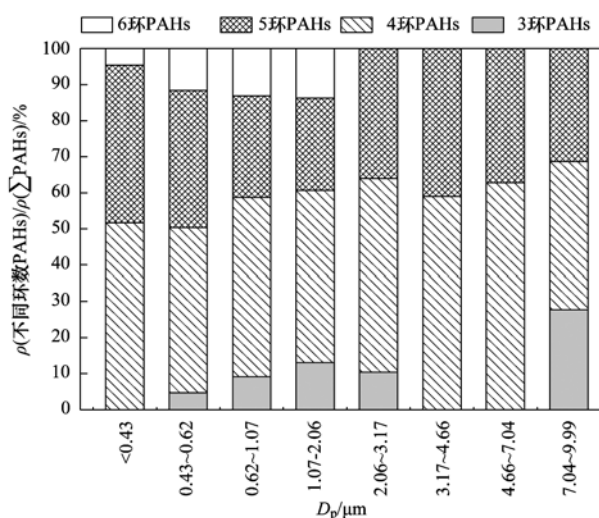


图 4 非采暖期 $\rho(\text{不同环数 PAHs})$ 占 $\rho(\sum \text{PAHs})$

质量分数的粒径分布

Fig. 4 Distributions of concentration ratios for PAHs with different aromatic rings to total PAHs with different particle sizes during the non-heating period

40%. 从理论上讲, PAHs 饱和蒸气压随着环数增大而下降, 低环 PAHs 较高环 PAHs 易挥发. 采暖期温度较低, 低环数的 PAHs 不容易从颗粒物中挥发出来, 因此在该时期包含了比较多的 3 环 PAHs^[28,42,43]; 另一方面^[26], 4 环 PAHs 大多来源于化石燃料的燃烧, 虽然采暖时期煤、天然气的燃烧会增加 PAHs 的排放, 但该城市由于工业发展需要, 在非采暖时期也会使用大量的煤、天然气等化石燃料. 故在不同时期 4 环 PAHs 的质量浓度占 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 比例较大. 无论在采暖期还是非采暖期, 6 环高分子质量 PAHs 集中吸附在 $D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 的细颗粒上, 而 3 环低分子质量 PAHs 在粗颗粒段和细颗粒段均有富集. 结果表明高环数的 PAHs 更易富集在小颗粒上^[37,38], 随着粒径的减小, PAHs 有向高环数富集的趋势. 高分子量 PAHs 比低分子量 PAHs 更易富集在粒径较小的颗粒上^[18].

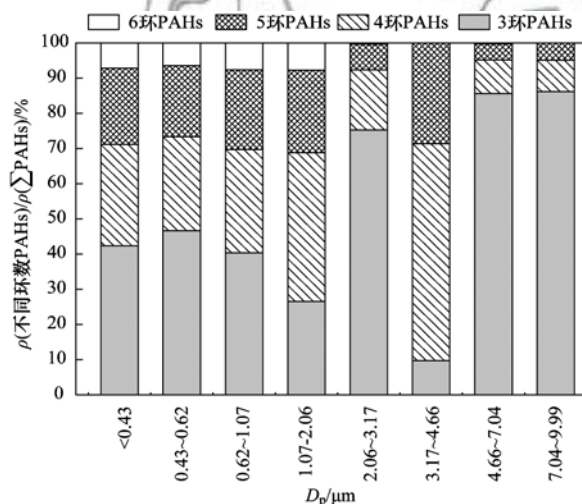


图 5 采暖期 $\rho(\text{不同环数 PAHs})$ 占 $\rho(\sum \text{PAHs})$

质量分数的粒径分布

Fig. 5 Distributions of concentration ratios for PAHs with different aromatic rings to total PAHs with different particle sizes during the heating period

2.4 健康风险评估

2.4.1 呼吸沉积浓度

由公式(1)~(5)求得该区域人群可沉积在呼吸系统部分的 PAHs 在采暖期为 $396.74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 非采暖期为 $93.50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 而大气中 PAHs 浓度在采暖期为 $743.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 非采暖期为 $169.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 根据 LUDEP 模型计算发现在采暖期和非采暖期分别有 53.3% 和 55.3% 的颗粒态 PAHs 会沉积于人体呼吸系统内的不同器官. 结果表明, 颗粒态 PAHs 进入人体呼吸系统后的浓度会大大降低^[5,44]. 这可能是因为 PAHs 主要富集在大气细颗粒上所造成的. 大气细颗粒虽然能够携带更多的 PAHs

进入人体呼吸系统的更深层器官,但同时它们也能通过人体呼气携带一部分 PAHs 而排出体外.表 3 是采暖期和非采暖期颗粒态 PAHs 在人体呼吸系统的鼻腔咽喉部(HA)、气管支气管部(TB)和肺泡部位(AR)的沉积浓度.从中可知,在采暖期,40.6%的颗粒态 PAHs 沉积在鼻腔咽喉部、3.7%的颗粒态 PAHs

沉积在气管支气管部以及 9.6%的颗粒态 PAHs 沉积在肺泡部位;非采暖期,沉积在鼻腔咽喉部、气管支气管部以及肺泡部位的颗粒态 PAHs 分别为 41.1%、3.5%和 10.7%.两个时期的颗粒态 PAHs 主要沉积于鼻腔咽喉部位,较少沉积于肺泡部位,极少 PAHs 沉积在气管支气管部位^[9,11].

表 3 不同时期颗粒态 PAHs 在人体呼吸系统的鼻腔咽喉部位(HA)、气管支气管部位(TB)和肺泡部位(AR)的沉积浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	采暖期				非采暖期			
	HA	TB	AR	总计	HA	TB	AR	总计
Ace	141.95	9.02	25.19	176.16	0	0	0	0
Flu	0	0	0	0	0	0	0	0
Phe	9.57	0.86	2.66	13.09	1.40	0.14	0.37	1.91
Ant	1.82	0.17	0.56	2.55	6.24	0.54	1.58	8.36
Flua	30.69	2.76	8.59	42.04	15.24	1.18	3.52	19.94
Pyr	31.18	2.73	8.61	42.52	9.36	0.85	2.65	12.86
BaA	12.68	1.09	3.33	17.10	3.88	0.38	1.26	5.52
Chr	11.89	1.08	3.38	16.35	5.23	0.46	1.34	7.03
BbF	12.16	1.08	3.44	16.68	4.60	0.45	1.49	6.54
BkF	11.44	0.94	3.00	15.38	12.25	0.85	2.30	15.40
BaP	9.27	0.78	2.63	12.68	4.31	0.42	1.44	6.17
DahA	15.84	1.56	5.68	23.08	0	0	0	0
BghiP	8.84	0.87	3.21	12.92	4.57	0.44	1.43	6.44
IP	4.37	0.41	1.43	6.21	2.31	0.23	0.75	3.29
$\sum$ PAHs	301.7	23.34	71.70	396.74	69.42	5.93	18.15	93.50

有研究表明^[10],大气颗粒物进入肺泡后无法排出,可引起细胞增生,其化学组分或 ROS 直接损害遗传物质,导致癌基因激活、抑癌基因失活、遗传物质突变,对呼吸系统的危害性更大.不同粒径组分颗粒态 PAHs 对肺泡区沉积浓度的贡献率如图 6 所示.结果表明,在两个时期 90% 以上的 PAHs 肺泡沉积是由大气中粒径小于 $2.06\text{ }\mu\text{m}$ 的细颗粒引起^[11].其中, $1.07\leq D_p<2.06\text{ }\mu\text{m}$ 的细颗粒在采暖

期和非采暖期对大气中 PAHs 的肺泡沉积贡献分别高达 60.1% 和 45.6%.如前所述,在采暖期和非采暖期的大气中, $1.07\leq D_p<2.06\text{ }\mu\text{m}$ 的细颗粒对总颗粒物的质量贡献分别为 50.9% 和 34.7%.也就是说,无论在采暖期还是非采暖期,细颗粒中 PAHs 对肺泡区域的沉积贡献比对 PM 总质量的贡献提高了约 10%.这些结果表明,细颗粒是 PAHs 在肺泡区域沉积的重要因素,显示出其作为 PAHs 载体对

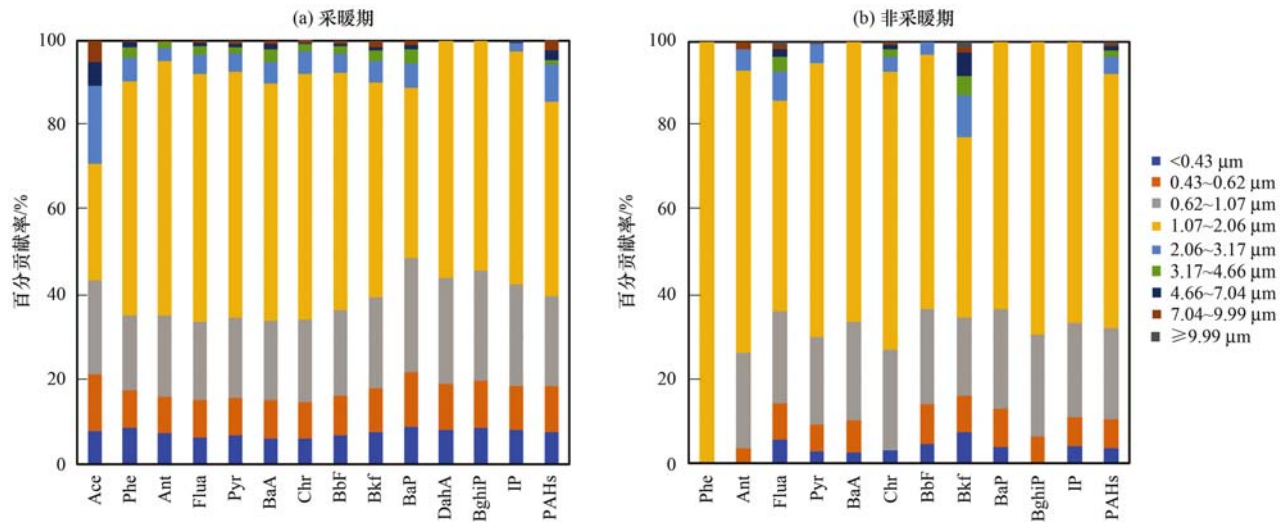


图 6 不同粒径组分颗粒态 PAHs 在不同时期对肺泡区沉积浓度的百分贡献率

Fig. 6 Percent contribution of each size-fractionated PM to the PAHs deposited in the alveolar region of the lungs during different periods

肺泡区沉降的重要性。

2.4.2 健康风险评估

用颗粒态 PAHs 在人体呼吸系统内部沉积浓度及颗粒物中的总浓度分别估算该区域人群的终身致癌超额风险值。以 BaP 等效浓度 (BaP_{eq}) 来统一衡量人体暴露 PAHs 的浓度水平, 从而评价 PAHs 污染物对人类健康的危害。由公式(6)计算可得, BaP_{eq} 在采暖期和非采暖期的人体呼吸系统内部沉积浓度分别为 $41.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $9.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 而在相同时期, 大气颗粒物中 BaP_{eq} 的浓度分别为 $91.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $18.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。无论在采暖期还是非采暖期, 颗粒物中 BaP 的总当量浓度是呼吸系统内部沉积当量浓度的 2 倍。由此可知, 传统的模型计算高估了人体呼吸系统的暴露浓度。

该地区人群对颗粒态 PAHs 的终身致癌超额风险值 R 分别采用人体呼吸系统的沉积浓度和在颗粒物中的总浓度计算, 由公式(6)~(8)求得, 在采暖期成人 R 的值分别为 1.3×10^{-5} 和 2.9×10^{-5} , 儿童 R 的值分别为 1.0×10^{-5} 和 2.3×10^{-5} ; 在非采暖期成人 R 的值分别为 3.1×10^{-6} 和 6.0×10^{-6} , 儿童 R 的值分别为 2.4×10^{-6} 和 4.8×10^{-6} 。根据 USEPA 推荐的可接受致癌风险范围为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ^[20], 由上述计算可知, 对于该地区的人群无论在采暖期还是非采暖期其终身致癌超额风险值均处于可接受水平, 但在采暖期的风险明显高于非采暖期。此外, 在两个时期, 用传统颗粒物中的当量浓度估算的人群终身致癌超额风险值 R 是用 LUDEP 呼吸系统沉积模型估算值的 2 倍。因此将大气颗粒物分级采样技术与人体呼吸系统内部的沉降模型 (LUDEP 模型) 结合可以有效避免高估人体对环境大气颗粒物中 PAHs 的呼吸暴露风险。

3 结论

(1) 该钢铁工业城市大气颗粒物在采暖期和非采暖期均检出较高浓度的 PAHs, 采暖期为 $743.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 非采暖期为 $169.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。采暖期明显高于非采暖期。且两个时期的 BaP 平均质量浓度均高于国家标准。与其他非工业城市测量结果相比, 该监测地区大气颗粒物中 PAHs 的污染水平不容忽视。

(2) 粒径分布研究发现该区域 86.3%~89.9% 的 PAHs 与大气中粒径小于 $2.06 \mu\text{m}$ 的细颗粒有关, 且在 $1.07 \leq D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 颗粒处有最大浓度。不同分子结构颗粒态 PAHs 的挥发性差异导致中低相对分子质量的 PAHs 表现为双峰分布, 峰值分别在 $1.07 \leq D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 和 $7.04 \leq D_p < 9.99 \mu\text{m}$ 处

的颗粒段; 高分子质量 PAHs 呈单峰分布, 主要富集在 $1.07 \leq D_p < 2.06 \mu\text{m}$ 处的细颗粒段。

(3) LUDEP 模型结果表明: 在采暖期和非采暖期分别有 53.3% 和 55.3% 的颗粒态 PAHs 会沉积在鼻腔咽喉 (40.6%~41.1%), 气管支气管 (3.5%~3.7%) 和肺泡部位 (9.6%~10.7%) 等人体呼吸系统的不同器官。颗粒态 PAHs 主要沉积于鼻腔咽喉部位, 较少沉积于肺泡部位, 极少 PAHs 沉积在气管支气管部位。

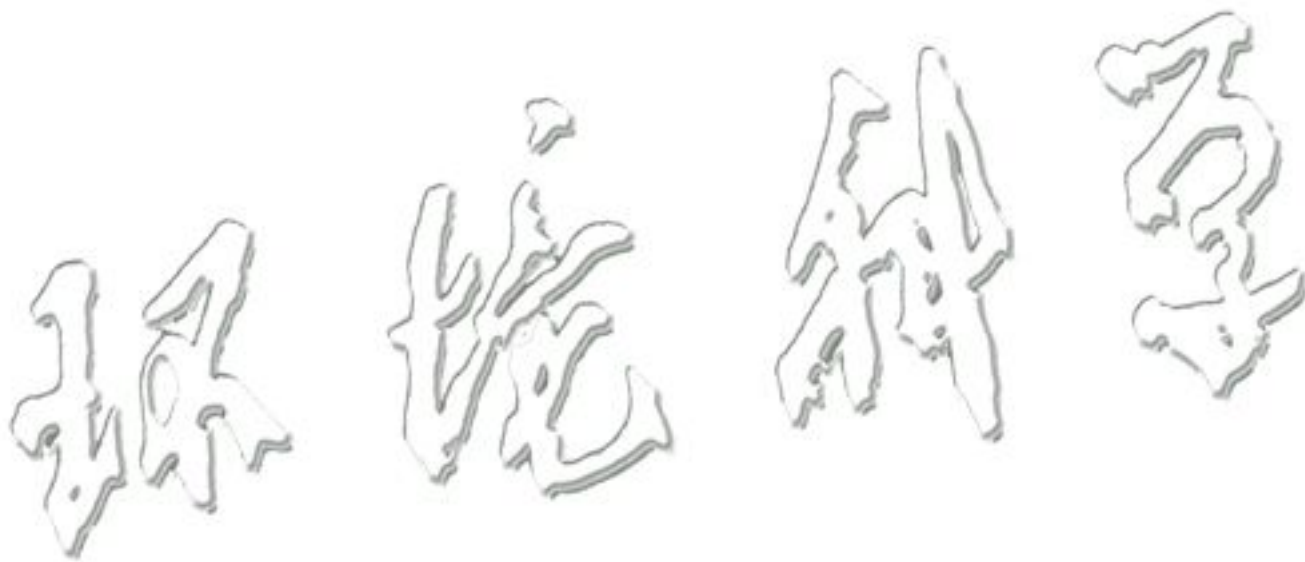
(4) 采用呼吸系统的沉积浓度和颗粒物的总浓度分别对人体呼吸暴露 PAHs 终身致癌超额风险值进行评估, 结果表明, 在采暖期成人 R 的值为 1.3×10^{-5} 和 2.9×10^{-5} , 儿童 R 的值为 1.0×10^{-5} 和 2.3×10^{-5} ; 在非采暖期成人 R 的值为 3.1×10^{-6} 和 6.0×10^{-6} , 儿童 R 的值为 2.4×10^{-6} 和 4.8×10^{-6} 。因此将大气颗粒物分级采样技术与 LUDEP 模型结合可以有效避免高估人体对环境大气颗粒物中 PAHs 的呼吸暴露风险。

参考文献:

- [1] Agudelo-Castañeda D M, Teixeira E C, Schneider I L, *et al.* Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{1.0}$ of urban environments: carcinogenic and mutagenic respiratory health risk by age groups [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **224**: 158-170.
- [2] Pinkerton K E, Green F H, Saiki C, *et al.* Distribution of particulate matter and tissue remodeling in the human lung [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2000, **108** (11): 1063-1069.
- [3] Valavanidis A, Fiotakis K, Vlachogianni T. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2008, **26**(4): 339-362.
- [4] Degrendele C, Okonski K, Melymuk L, *et al.* Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: implications for cancer risks from inhalation [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 410-416.
- [5] Luo P, Bao L J, Li S M, *et al.* Size-dependent distribution and inhalation cancer risk of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at a typical e-waste recycling and an urban site [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 10-15.
- [6] Ladji R, Yassaa N, Balducci C, *et al.* Particle size distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and industrial aerosol of Algiers, Algeria [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(3): 1819-1832.
- [7] Gope M, Mastro R E, George J, *et al.* Exposure and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the street dust of Asansol city, India [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2018, **38**: 616-626.
- [8] Jakovljević I, Pehnek G, Vadić V, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 particle fractions in an urban area [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2018, **11** (7): 843-854.

- [9] Zhang K, Zhang B Z, Li S M, *et al.* Calculated respiratory exposure to indoor size-fractioned polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **431**: 245-251.
- [10] Luo P, Bao L J, Wu F C, *et al.* Health risk characterization for resident inhalation exposure to particle-bound halogenated flame retardants in a typical e-waste recycling zone[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(15): 8815-8822.
- [11] Kawanaka Y, Tsuchiya Y, Yun S J, *et al.* Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(17): 6851-6856.
- [12] Kawanaka Y, Matsumoto E, Sakamoto K, *et al.* Estimation of the contribution of ultrafine particles to lung deposition of particle-bound mutagens in the atmosphere[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(6): 1033-1038.
- [13] Allen J O, Dookeran N M, Smith K A, *et al.* Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(3): 1023-1031.
- [14] Pratt G C, Herbrandson C, Krause M J, *et al.* Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **179**: 268-278.
- [15] Song H J, Zhang Y, Luo M, *et al.* Seasonal variation, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in different particle fractions of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10**(1): 105-114.
- [16] 于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 等. 南昌市扬尘 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1656-1663.
- [17] Yu R L, Zheng Q, Liu X R, *et al.* Sources analysis and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the PM_{2.5} fraction of fugitive dust in Nanchang City [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1656-1663.
- [18] Yang F X, Ding J J, Huang W, *et al.* Particle size-specific distributions and preliminary exposure assessments of organophosphate flame retardants in office air particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 63-70.
- [19] Hinds W C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles* (2nd ed.) [M]. Los Angeles: Wiley, 1999.
- [20] International Commission on Radiological Protection. *Human respiratory tract model for radiological protection* [R]. Oxford: Elsevier, 1994.
- [21] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, **16**(3): 290-300.
- [22] Bjorseth A, Ramdahl T. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons* [M]. New York: Marcel Dekker, 1985. 85-127.
- [23] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013. 3-26.
- [24] Environmental Protection Department. *Exposure factors handbook of Chinese population (adults)* [M]. Beijing: China Environmental Publishing House, 2013. 3-26.
- [25] 金银龙, 李永红, 常君瑞, 等. 我国五城市大气多环芳烃污染水平及健康风险评价[J]. *环境与健康杂志*, 2011, **28**(9): 758-761.
- [26] Jin Y L, Li Y H, Chang J R, *et al.* Atmospheric PAHs levels and health risk assessment in five cities of China[J]. *Journal of Environment and Health*, 2011, **28**(9): 758-761.
- [27] 周杨, 张惠灵, 汪茜, 等. 武汉市青山区冬季 PM_{2.5} 的污染特征及源解析[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(11): 159-164.
- [28] Zhou Y, Zhang H L, Wang Q, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} from Qinsan district in Wuhan during the winter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(11): 159-164.
- [29] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [30] 丁潇, 白志鹏, 韩斌, 等. 鞍山市大气 PM₁₀ 中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征及其来源[J]. *环境科学研究*, 2011, **24**(2): 162-171.
- [31] Ding X, Bai Z P, Han B, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of PAHs in PM₁₀ in Anshan city[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(2): 162-171.
- [32] Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, **25**(1): 107-123.
- [33] Gupta S, Kumar K, Srivastava A, *et al.* Size distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosol particle samples from the atmospheric environment of Delhi, India [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(22): 4674-4680.
- [34] 王淑兰, 柴发合, 张远航, 等. 大气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源识别[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(2): 19-22, 33.
- [35] Wang S L, Chai F H, Zhang Y H, *et al.* Pollution characterization and source identification and apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(2): 19-22, 33.
- [36] Zhou J B, Wang T G, Huang Y B, *et al.* Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(6): 792-799.
- [37] Lee J Y, Shin H J, Bae S Y, *et al.* Seasonal variation of particle size distributions of PAHs at Seoul, Korea [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2008, **1**(1): 57-68.
- [38] Tremblay R T, Riemer D D, Zika R G. Organic composition of PM_{2.5} and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(20): 4323-4335.
- [39] Oliveira C, Martins N, Tavares J, *et al.* Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1588-1596.
- [40] Duan J C, Bi X H, Tan J H, *et al.* Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(3): 614-622.
- [41] Miguel A H, Eiguen-Fernandez A, Jaques P A, *et al.* Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(20): 3241-3251.
- [42] Kavouras I G, Stephanou E G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107**(D8): 4069.
- [43] Venkataraman C, Friedlander S K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. ambient measurements and effects of atmospheric processes[J].

- Environmental Science & Technology, 1994, **28**(4): 563-572.
- [38] Offenberg J H, Baker J E. Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons along an urban to over-water transect[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(17): 3763-3771.
- [39] Wu S P, Tao S, Liu W X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China[J]. Chemosphere, 2006, **62**(3): 357-367.
- [40] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 不同粒径大气颗粒物中多环芳烃的含量及分布特征[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 40-44.
Zhou J B, Wang T G, Huang Y B, *et al.* Concentration and distribution characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles with different sizes [J]. Environmental Science, 2005, **26**(2): 40-44.
- [41] Zhang K, Zhang B Z, Li S M, *et al.* Diurnal and seasonal variability in size-dependent atmospheric deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban center [J]. Atmospheric Environment, 2012, **57**: 41-48.
- [42] 赵淑莉, 戴天有, 段小丽, 等. 北京城市空气中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学研究, 2007, **20**(3): 16-20.
Zhao S L, Dai T Y, Duan X L, *et al.* Pollution characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing ambient air[J]. Research of Environmental Sciences, 2007, **20**(3): 16-20.
- [43] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1): 101-106.
Bi X H, Sheng G Y, Tan J H, *et al.* Phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, **24**(1): 101-106.
- [44] 罗沛. 大气颗粒态典型半挥发性有机污染物的粒径分布及人体呼吸暴露风险评估[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2015.
Luo P. Size-dependent distribution and inhalation exposure of particle-bound semivolatile organic contaminants [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, 2015.



CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul·Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)