

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第2期

Vol.37 No.2

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

编者按	(403)
我国化学品的风险评价及风险管理	王铁宇,周云桥,李奇峰,吕永龙 (404)
土地利用回归模型在大气污染时空分异研究中的应用	吴健生,谢舞丹,李嘉诚 (413)
中国2000~2010年生态足迹变化特征及影响因素	黄宝荣,崔书红,李颖明 (420)
关中地区冬季PM _{2.5} 中碳气溶胶的污染特征及来源解析	田鹏山,曹军骥,韩永明,张宁宁,张蓉,刘随心 (427)
利用SPAMS研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分	刘慧琳,宋红军,陈志明,黄炯丽,杨俊超,毛敬英,李宏姣,梁桂云,莫招育 (434)
南京夏季市区VOCs特征及O ₃ 生成潜势的相关性分析	杨笑笑,汤莉莉,张运江,母应峰,王鸣,陈文泰,周宏仓,花艳,江蓉馨 (443)
北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系	孟龄,王效科,欧阳志云,任玉芬,王巧环 (452)
重庆市垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究	段振亚,苏海涛,王凤阳,张磊,王书肖,余斌 (459)
三峡库区腹地大气微量金属干湿沉降特征	张六一,刘源,乔保清,付川,王欢博,黄怡民,杨复沫 (466)
长沙近地面水汽中稳定同位素的监测与分析	谢宇龙,章新平,姚天次,黄煌 (475)
青藏高原内陆典型冰川区“冰川-径流”汞传输过程	孙学军,王康,郭军明,康世昌,张国帅,黄杰,丛志远,张强弓 (482)
西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估	郭泌汐,刘勇勤,张凡,侯居峙,张宏波 (490)
坦噶尼喀湖东北部入湖河流沉积物重金属分布特征与生态风险评价	余成,陈爽,张路 (499)
近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征	沈贝贝,吴敬禄,赵中华,曾海鳌,金苗 (507)
舟山青浜岛不同环境介质中PAHs的分布特征	郑煌,邢新丽,顾延生,桂福坤,祁士华,黄焕芳 (513)
模拟排水沟渠非点源溶质氮迁移实验研究	李强坤,宋常吉,胡亚伟,彭聪,马强,姜正曦,琚艺萌 (520)
中田河流域景观异质性对水体总氮浓度影响研究	王晶萍,李兆富,刘红玉,王刚,辛强 (527)
江西香溪流域干湿季交替下底泥氮释放机制及其对流域氮输出的贡献	韩宁,郝卓,徐亚娟,高扬,于贵瑞 (534)
巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征	奚姗姗,周春财,刘桂建,吴蕾,王培华 (542)
合肥城郊典型农田溪流生态系统沉积物磷形态及释放风险分析	裴婷婷,李如忠,高苏蒂,罗月颖 (548)
桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征	朱佳美,曹晓燕,刘素美,王丽莎,杨桂朋,葛成凤,路敏 (558)
苏州市古城区降雨径流颗粒物粒径分布及污染物赋存形态	李淮,吴玮,田永静,黄天寅 (565)
洪泽湖有毒和无毒微囊藻丰度及其与环境因子之间的相关分析	李大命,张彤晴,唐晟凯,段翠兰,杨俊虎,穆欢,刘小维 (573)
三峡库区消落带水体CDOM中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响	江韬,梁俭,张慕雪,王定勇,魏世强,卢松 (580)
pH对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响	王辉,孙波,关小红 (588)
EDTA对Pd/Fe体系还原脱氯2,4-D的影响	周红艺,聂亚中,陈勇,雷双健 (595)
镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能	王婷,朱春山,胡承志 (602)
微生物对砷的氧化还原竞争	杨婷婷,柏耀辉,梁金松,霍旻,王明星,袁林江 (609)
处理水产养殖污水潜流湿地中的厌氧氨氧化菌群特征	曾宪磊,刘兴国,吴宗凡,时旭,陆诗敏 (615)
污水回用中主要病原菌解析及其紫外消毒效应	景明,王磊 (622)
异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Burkholderia</i> sp. YX02 强化连续流反应器中微生物群落结构解析	邵基伦,曹刚,李紫惠,黄郑郑,罗恺,莫测辉 (630)
基于新一代测序技术的A ² O与BIOLAK活性污泥宏基因组比较分析	田美,刘汉湖,申欣 (638)
1株海洋异养硝化-好氧反硝化菌的分离鉴定及其脱氮特性	孙庆花,于德爽,张培玉,林学政,李津 (647)
纳米Ni/Fe用于去除染料生产废水二级生物处理出水中AOX和色度的研究	舒小铭,徐灿灿,刘锐,赵远,陈吕军 (655)
3BER-S工艺用于再生水深度脱氮同步去除PAEs的可行性	徐鹏程,郝瑞霞,张娅,王冬月,钟丽燕,徐浩丹 (662)
合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究	范功端,陈丽茹,林茹晶,林茜,苏昭越,林修咏 (668)
芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯乙烯的吸附特性	吴晴雯,孟梁,张志豪,罗启仕,杨洁 (680)
芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能	张涵瑜,王兆炜,高俊红,朱俊民,谢超然,谢晓芸 (689)
季节性温度升高对落干期消落带土壤氮矿化影响	林俊杰,张帅,刘丹,周斌,肖晓君,马慧燕,于志国 (697)
增温及秸秆施用对冬小麦田土壤呼吸和酶活性的影响	陈书涛,桑琳,张旭,胡正华 (703)
基于GIS的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征	王幼奇,白一茹,王建军 (710)
不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制	朱健,王平,林艳,雷明婧,陈仰 (717)
紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素	王强,宋娇艳,曾微,王法 (726)
几种修复措施对Cd淋失及土壤剖面运移影响	刘孝利,曾昭霞,铁柏清,陈求稳,魏祥东 (734)
河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征	吴迪,汪宜龙,刘伟健,陈源琛,付晓芳,陶谢,刘文新 (740)
湿生环境中丛枝菌根(AM)对香蒲耐Cd胁迫的影响	罗鹏程,李航,王曙光 (750)
溴酸盐对水生生物的急性毒性效应	王执伟,刘冬梅,张文娟,崔福义 (756)
自组装哑铃状Fe ₃ O ₄ 微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解	黄鑫辰,宗刚,刘烨煌,芦会杰,李倩倩,李宾克,赵彦辉,苏贵金 (765)
盐度对准好氧矿化垃圾生物反应器渗滤液处理及N ₂ O产生的影响	李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (775)
污泥直接干化尾气中恶臭污染物质重要性评价:以指标权重评分法为例	丁文杰,陈文和,邓明佳,罗辉,李琳,刘俊新 (782)
《环境科学》征订启事(557) 《环境科学》征稿简则(594) 信息(419,442,781)	

河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征

吴迪, 汪宜龙, 刘伟健, 陈源琛, 付晓芳, 陶澍, 刘文新*

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 在大型邯郸钢铁公司周边不同样区的麦田成对采集表层土壤和成熟的小麦籽粒样品, 检测 US EPA 优控的 16 种母体多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的浓度和组分谱, 确定当地麦田表土 PAHs 的空间分布特征、与总有机碳 TOC 分数的相关性。由此, 初步开展 PAHs 源解析, 并简单探讨小麦籽粒 PAHs 与表土 PAHs 的关联性。结果表明, 麦田表土总 PAHs 平均中位数含量为 $398.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $123.4 \sim 1626.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 根据丹麦的土壤质量标准, 所有表土样品中 PAHs 总含量超过限值占 18%, 而苯并[a]芘含量超过限值的样品占总数的 10%。表土 PAHs 组分谱以中、高环组分为主体。利用同分异构体特征比值进行初步源解析, 显示煤与生物质燃烧和交通燃油 (尾气) 是当地 PAHs 主要混合排放源。各样区麦田表土 TOC 分数与 PAHs 总含量、与不同环数组分含量都呈现类似的显著正相关。邯郸钢铁公司周边麦田小麦籽粒的总 PAHs 平均中位数含量为 $27.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $19.0 \sim 34.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), PAHs 含量较低且未超过欧盟与国内的相关食品卫生标准。小麦籽粒中优势低环组分占总体的 84%, 其组分谱分布与麦田表土有所不同, 显示小麦籽粒的 PAHs 除去根部吸收、传输外, 还存在大气干湿沉降通过叶表 (气孔) 进入小麦体内等其它输入途径。

关键词: 钢铁冶炼; 多环芳烃; 麦田表土; 小麦籽粒; 分布特征

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0740-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.02.045

Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province

WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, CHEN Yuan-chen, FU Xiao-fang, TAO Shu, LIU Wen-xin*

(Laboratory for Earth Surface Processes, Ministry of Education, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, paired surface soil and mature wheat grain samples were collected in the cornfields near the large Handan Steel Manufacturer; and the total concentrations and compositional profiles of the parent PAHs were measured, then the spatial distribution characteristics and correlation with total organic carbon fractions in soil were determined. Accordingly, a preliminary source identification was performed, and the association between PAHs in surface soil and wheat grain was briefly discussed. The median concentration of total PAHs in surface soils from the cornfields of Handan was $398.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (ranged from $123.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1626.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), where around 18% and 10% of all the studied soil samples were over the corresponding quality criteria for total PAHs and B[a]P in soils, respectively. The MMW and HMW species were the main components in the compositional profiles of surface soils. Based on the specific isomeric ratios of PAHs species, coal/biomass combustion and transportation fuel (tail gas) were the dominant mixed sources for the local PAHs emission. The fractions of surface soil TOC had significant positive correlations with the total PAHs and also with the individual components with different rings. In addition, the median concentration of total PAHs in wheat grains collected in the cornfields near the Handan Steel Manufacture was $27.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (ranged from $19.0 \sim 34.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). The levels in wheat grains were not high, and lower than the related hygienic standards of food proposed by EU and China. The LMW and MMW PAHs with 2 to 4 rings occupied a larger proportion, more than 84% of the total PAHs, which was largely different from the component profiles in surface soils. This situation suggested that the local sources of PAHs in wheat grains may originate not only from surface soil via root absorption and internal transportation, but also from ambient air through dry and wet deposition on the leaf surface (stoma).

Key words: steel smelting; PAHs; cornfield surface soil; wheat grain; distribution characteristics

多环芳烃是分子结构中含两个或两个以上苯环的一类碳氢化合物, 广泛存在于大气、水体、土壤、沉积物、生物等各类环境介质中^[1,2]。因具有致癌、致畸、致突变以及其它的毒性效应^[3,4], 对人体健康、生态环境构成严重危害, 已被列为优先控制的

收稿日期: 2015-08-03; 修订日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41390240, 41071312); 国家重点基础研究规划 (973) 项目 (2014CB441101)

作者简介: 吴迪 (1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: diwu19901105@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

环境污染物。

土壤是多环芳烃重要的汇,土壤中的多环芳烃可以通过植物根系的主动、被动吸收,再经传输进入植物的各个部位^[5,6]。此外,许多研究表明,大气多环芳烃以气态或干湿沉降方式通过茎/叶上的气孔或植物表皮而进入植物内部^[7,8]。多环芳烃对农作物具有一定生物毒性,影响细胞正常分裂与生长,干扰营养物质吸收与利用^[9];同时多环芳烃可以在植物体内迁移、代谢和降解,在部分组织中富集^[10,11],进而通过食物链/网进入人体,对人体健康构成潜在威胁。植物种类、生长周期、周边环境条件以及组分的理化性质等影响多环芳烃在土壤-植物间的分配^[12,13]。以粮食为代表的农作物中多环芳烃含量意义重大,源于饮食是人体主要暴露途径之一。近年来,国内已开展针对农作物中多环芳烃含量、来源及暴露风险的研究,如 Ding 等^[14]采集深圳地区蔬菜、大米和猪肉样品,检测大米 PAHs 含量范围 23.0 ~ 85.3 ng·g⁻¹,评估风险 10⁻⁶ ~ 10⁻⁴; Nie 等^[15]分析太原地区蔬菜、水果、面粉中多环芳烃含量,显示面粉中总多环芳烃含量占所有食物多环芳烃含量的近 30%,面粉苯并[a]芘含量占所有食物含量的 44%,总体风险水平 10⁻⁶ ~ 10⁻⁵。

邯郸市是我国重要的煤炭产区和大型钢铁冶炼基地,污染问题较为突出,具有典型行业代表性,特别是近年来冶金、电力等行业规模和产量的扩张,不断加重当地环境的承载负荷。据估算,邯郸市多环芳烃的年排放量约 878.5 t,单位面积排放强度 72.7 kg·km⁻²,较全国平均水平高出 27 倍^[2],是我国多环芳烃排放密度最高地区之一。同时,邯郸市也是华北地区的粮食主产区之一,重要农产品类型为小麦、谷子、玉米和棉花,近年来小麦产量已达 258.7 万 t^[16]。因此,系统研究邯郸地区农田表土、粮食作物(尤其是占主导地位的小麦)中多环芳烃的分布和来源,对典型区域多环芳烃污染的控制、削减、保障粮食等农产品/食品安全、以及人体健康都具有十分重要的现实意义。

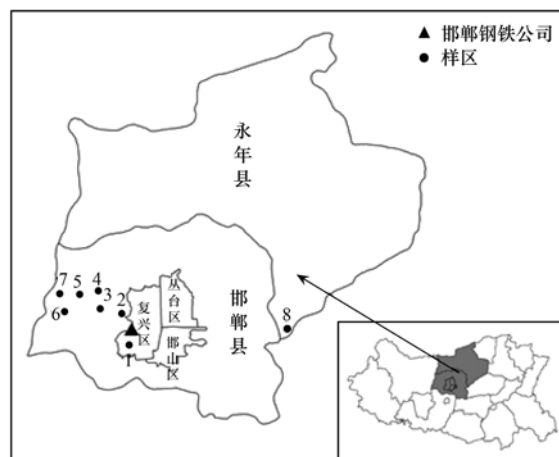
在小麦籽粒成熟收获期间,本研究配对采集大型邯郸钢铁公司周边 9 个小麦主产麦田的表土和小麦籽粒样品,旨在调查邯郸大型钢铁冶炼活动排放的污染物(多环芳烃)对周边麦田表土及小麦籽粒可能产生的影响,阐明麦田表土和小麦籽粒中多环芳烃的分布特征和组分谱,了解表土有机碳分数 TOC 的影响,在此基础上,初步探讨当地多环芳烃的主要来源、麦田表土多环芳烃浓度与小麦籽粒多

环芳烃含量的关系,以及小麦籽粒多环芳烃含量对小麦质量的影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本文将当地潜在污染的集中排放区为重点研究区域,确定大型邯郸钢铁公司作为当地主要的污染排放源。根据前期预采样的分析结果,邯郸市区和郊县麦田表土中多环芳烃含量呈现自西北向东南、并伴随相距邯郸钢铁公司距离减小而浓度逐渐增加的趋势。根据当地年际的主导风向,结合前期预采样的测试结果,选择邯郸钢铁公司周边的下庄村、西北方向的涧沟村、户村镇、陈岩崙村、牛叫河村、师窑村、大河坡村和正东方向的永年县梨林堡村共计 8 个村庄的小麦主产田作为采样区域,其中,在距离邯郸钢铁公司最远且周边没有明显工业生产活动的永年县梨林堡村,相隔 1 km 分别采集两批样品,作为当地对照。8 个村庄的麦田样区与邯郸钢铁公司的距离分别为:2.0、3.2、4.8、7.2、8.8、9.7、11.5 和 19.8 km。当地麦田样区的位置如图 1 所示。配对样品采集时段选择当地小麦籽粒的成熟收获期(即每年 6 月上旬)。



麦田样区编号 1 ~ 8 分别代表下庄村、涧沟村、户村、陈岩崙村、牛叫河村、师窑村、大河坡村和梨林堡村

图 1 邯钢周边麦田样区分布示意

Fig. 1 Sketch map of the sampling cornfields near the Handan Steel Manufacture

在共计 9 个采样小区内,以网格法为基础,遵循均匀布设原则,平均选取 30 个样点/小区,每个样点包括 6 个表土子样,混合均匀,表土样品总数为 239 个。在麦田表土采集过程中,配对同步采集相同数量的成熟小麦籽粒样品,采集密封后尽快运回实验室,在 -15℃ 下保存。

1.2 前期处理

土壤样品挑除石块和植物残体后,置于阴凉通风处,自然风干7 d以上;将样品碾碎后通过2 mm筛去除杂质,保存于250 mL棕色磨口瓶中。采用四分法取10 g左右土壤,研磨后全量过70目筛,四分法选取部分样品研磨通过200目筛待测TOC。提取过程中,用20 mL正己烷/丙酮(1:1,体积比)混合液将2 g样品转移至微波管中进行微波萃取(微波萃取仪,MARS2Xpress,美国),以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 梯度加热到 100°C ,保持10 min,冷却30 min。萃取物经过压滤,旋转蒸发至1 mL后,通过氧化铝-硅胶层析柱完成净化。

小麦样品置于阴凉通风处,自然风干7 d以上;除去表面谷壳,于 -18°C 下保存。提取时,采用四分法取10 g左右小麦籽粒,用研钵将其研磨成粉末,用20 mL乙腈转移至微波管中进行微波萃取,萃取方法与表土相同。萃取物经压滤后,转移至250 mL分液漏斗中,加入100 mL含4%硫酸钠的去离子水溶液,用30 mL正己烷萃取两次,萃取所得有机液相转移至平底瓶中,旋转蒸发至1 mL后,通过氧化铝-硅胶层析柱完成净化。

层析净化柱所用硅胶和氧化铝(100~200目)经 450°C 焙烧6 h,然后在 130°C 活化16 h以上。装柱前加入3%去离子水平衡4 h以上,再加入正己烷平衡过夜。采用湿法装柱,自下向上按填充高度依次为12 cm氧化铝、12 cm硅胶、柱顶端再加入1 cm无水硫酸钠(事先经 650°C 焙烧10 h)。用2 mL左右的正己烷分两次将上步的浓缩液转移至层析柱顶端,先用10 mL正己烷淋洗,再用50 mL正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)混合液洗脱,流速控制在 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右。洗脱的样品用旋转蒸发仪在 37°C 水浴中浓缩至1 mL左右,然后加入50 μL 浓度为 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标(成分为:NAP- d_8 、ACE- d_{10} 、ANT- d_{10} 、CHR- d_{12} 和Perelyne- d_{12})。最后将样品转移至样品瓶中,密封并在 -4°C 储存待测。

提取、净化过程中所用的正己烷、丙酮和二氯甲烷均为分析纯,经重蒸处理后使用。乙腈为色谱纯。

1.3 分析检测

采用GC-MS(Agilent GC 6890/5973 MSD)检测16种母体多环芳烃组分。GC条件:HP-5 MS,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm 毛细管色谱柱(Agilent Technology),载气为高纯He,不分流进样,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱前压30 kPa,进样量1 μL 。初始柱温 60°C ,以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 280°C ,保持20 min至样

品完全流出。目标物为16种USEPA优控多环芳烃。MSD条件:EI电离源70 eV,质量范围45~600 u,倍增器电压1288 V,离子源温度 230°C ,选择离子检测(SIM)模式,内标法定量工作曲线范围为1~800 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。优控的16种母体多环芳烃组分包括:萘 Naphthalene (NAP)、苊烯 Acenaphthylene (ACY)、二氢苊 Acenaphthene (ACE)、苊 Fluorene (FLO)、菲 Phenanthrene (PHE)、蒽 Anthracene (ANT)、荧蒽 Fluoranthene (FLA)、芘 Pyrene (PYR)、苯并[a]蒽 Benz(a)anthracene (BaA)、䓞 Chrysene (CHR)、苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene (BbF)、苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene (BkF)、苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene (BeP)、苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene (BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP)、二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene (DahA)和苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)。土壤TOC分数利用TOC分析仪(岛津TOC-5000A,SSM-5000,配备固体进样器)测定。

1.4 质量控制

在每批测试过程中选择20%样品,在微波管中定量加入2-fluoro-1,1'-biphenyl和p-terphenyl-D14作为指示物,其回收率分别为53%~98%和75%~140%。不同多环芳烃组分的仪器检出限在0.85~7.00 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间。两种类型样品均同步分析实验空白。检测过程中,每测试20个样品加测1个标样,以监测GC出峰时间和MS响应值的变化。多环芳烃最终的定量数据经实验空白和方法回收率校正,因NAP回收率偏低,空白值较高,故最终数据分析中未包括NAP,共计15种母体PAH组分。在本研究中,麦田表土及小麦籽粒的多环芳烃浓度均以干重形式表示。

1.5 数据分析

采用SPSS 20.0软件对数据进行统计分析,包括方差分析(analysis of variance,ANOVA)和相关分析,其中符合正态分布的数据采用参数方法的皮尔逊相关分析(Pearson correlation analysis),不符合正态分布的数据采用非参数方法的斯皮尔曼相关分析(Spearman correlation analysis)。

2 结果与讨论

2.1 麦田表土PAHs浓度

邯钢周边麦田表土中15种母体PAHs总含量经对数转换后,呈正态分布($\alpha=0.05$)。但各组分

之间、各村庄样区之间,部分数据符合正态分布或对数正态分布.为统一起见,均采用中位数和四分位距加以描述.图2给出8个村庄9个麦田样区表

土中15种母体PAHs总含量的统计结果,其中,邯钢周边麦田表土总PAHs的平均中位数含量为 $398.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (范围 $123.4\sim1\,626.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

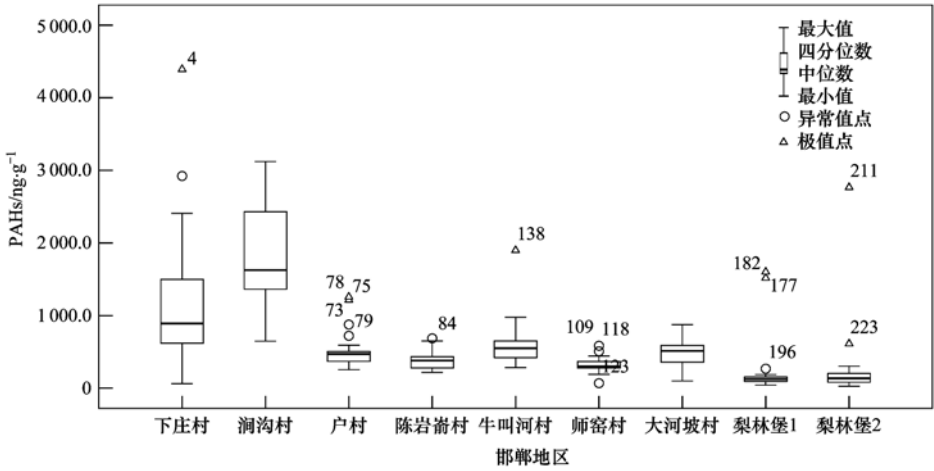


图2 邯郸麦田样区表土多环芳烃总含量的统计结果

Fig. 2 Statistics of total PAH concentrations in surface soils from the cornfields of Handan

与国内其它城市的农田表土相比^[17,18],邯钢周边麦田表土PAHs含量较高,仅低于沈抚、天津、北京等污灌区^[19,20].依据丹麦制订的土壤环境质量标准中有关PAHs总量为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,本研究中44个样点表土PAHs总含量超过该阈值,占总数18%.如果与相应的BaP警戒限值($0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)相比,则有10%(即25个样点)表土样品的BaP浓度超过 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.这些超过限值的样点主要集中在距离邯钢钢铁公司最近的两个村庄:下庄村和涧沟村.

方差分析显示不同村庄麦田样区表土中PAHs含量差异显著($P<0.01$).麦田样区表土PAHs浓度极小值出现在距离邯钢钢铁公司最远的梨林堡村1;而极大值则位于距离邯钢钢铁公司仅2 km的下庄村,这可能是由于夏季当地多偏南风,而极值点位于下庄村位于邯钢钢铁厂的下风向,之前曾有研究表明大气中PAHs可通过扩散、沉降进入土壤中^[21].同类子集的数据分析表明:梨林堡村2个样区表土的PAHs含量最低;而距离邯钢钢铁公司3.2 km的涧沟村则是所有样区表土中PAHs含量最高的;在其它村庄的麦田样区中,户村、陈岩崙村、牛叫河村、师窑村和大河坡村之间PAHs总含量无显著差异;而下庄村与户村、牛叫河村和大河坡村之间没有显著差异,但与涧沟村、陈岩崙村、师窑村和梨林堡村之间存在显著差异.统计分析显示表土PAHs总含量同各麦田样区与邯钢钢铁公司之间距离的倒数呈正相关($r=0.762, P=0.017$).

另外,在同一或紧邻的麦田样区,表土PAHs含

量也会出现较大变化,例如在梨林堡村2,最大值和最小值相差92倍.这一情形可能与背景区污染物含量通常很低,易受当地微环境或周边干扰因素的影响,梨林堡村PAHs最大含量样点位于机耕道旁,可能受到拖拉机等农用机械排放(如燃油尾气排放、机油渗漏等)的影响,而其最小值则出现在受人为活动干扰相对较小的麦田中央.

2.2 麦田表土PAHs组分谱

麦田表土中含量最高的组分为PHE,达 $56.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,约占PAHs总量的14%,这与已有报道相一致^[21,22].各村庄麦田表土中不同分子量组分(低环组分LMW:2~3环;中环组分:4环;高环组分HMW:5~6环)的相对贡献比例参见图3.不同麦

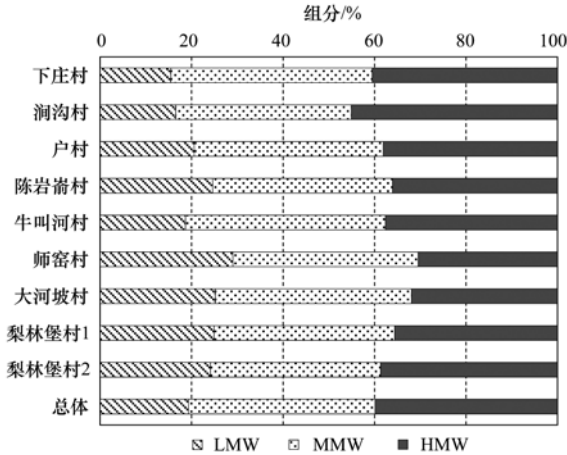


图3 邯郸各村庄麦田表土中多环芳烃组分谱

Fig. 3 Compositional profiles of PAH species with different molecular weights in surface soils from the cornfields of Handan

田表土中 PAHs 组分谱的分布较为相似,低环组分比例一般较低,而中高环的贡献占据主导,原因在于各 PAH 的理化性质不同,低环芳烃挥发性强,饱和蒸气压高,通常趋向以气态形式存在于空气中并易于长距离迁移;而高环芳烃不易挥发,多趋向于结合在固相颗粒物上,并伴随干、湿沉降返回地表,在

土壤等环境介质中发生迁移、吸附、锁定等归趋行为^[23].

研究区域内麦田表土中 PAHs 各单体之间的相关系数列于表 1. 麦田表土各组分之间均呈现显著正相关($P < 0.01$),这与其它类似研究所报道的结果相一致^[21,24].

表 1 邯郸麦田表土多环芳烃单体含量的 Spearman 相关系数¹⁾

	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA
ACE	0.90													
FLO	0.89	0.95												
PHE	0.86	0.85	0.87											
ANT	0.92	0.83	0.86	0.94										
FLA	0.94	0.83	0.82	0.91	0.96									
PYR	0.92	0.82	0.80	0.92	0.95	0.98								
BaA	0.93	0.82	0.79	0.86	0.93	0.97	0.97							
CHR	0.94	0.83	0.80	0.87	0.93	0.97	0.97	0.99						
BbF	0.92	0.82	0.77	0.86	0.91	0.96	0.96	0.98	0.98					
BkF	0.90	0.80	0.76	0.84	0.90	0.95	0.95	0.97	0.97	0.99				
BaP	0.92	0.82	0.78	0.84	0.91	0.96	0.96	0.99	0.98	0.98	0.98			
IcdP	0.89	0.82	0.77	0.85	0.87	0.90	0.91	0.94	0.93	0.93	0.92	0.95		
DahA	0.78	0.74	0.67	0.80	0.78	0.81	0.82	0.85	0.82	0.85	0.85	0.86	0.94	
BghiP	0.87	0.81	0.76	0.86	0.86	0.90	0.91	0.93	0.92	0.94	0.93	0.94	0.98	0.94

1) 表中所有相关系数 $P < 0.01$

大气、土壤中某些成对同分异构体含量的特征比值经常作为 PAHs 排放源解析的依据^[25~27]. 鉴于条件的限制,本研究仅采用相对稳定的中高环组分的特征比值进行初步的 PAHs 源解析. $FLA/(FLA + PYR) < 0.4$ 被认为以石油源为主, $0.4 \sim 0.5$ 以化石燃料为主,而 > 0.5 则被认为源于煤/生物质燃烧; $IcdP/(IcdP + BghiP) < 0.2$ 可判断为石油源, $0.2 \sim 0.5$ 以交通源为主, > 0.5 则是煤/生物质燃烧过程排放^[28]. 图 4 显示邯钢周边麦田样区表土 PAHs 同分异构体的特征比值, $FLA/(FLA + PYR)$ 和 $IcdP/(IcdP + BghiP)$ 数据点大多集中在 0.5 分界线附近. 这一现象表明,当地麦田表土 PAHs 主要来自煤/生物质的燃烧过程、以及交通燃油排放(尾气),体现混合排放源的特点. 有研究认为用于特征比值的同分异构体的环境行为不完全一致,从排放源进入多介质环境后,在不同理化性质的环境介质中,其比例并非一成不变^[29]. 因此,需要针对 PAHs 同分异构体特征比值进行定量校正,例如多介质逸度模型,结合多元统计等方法^[29,30]. 另一方面,对于实际环境中各 PAH 组分降解的速率,观点也不尽相同,例如, Sabaté 等^[31] 验证 PYR 的土壤代谢速率低于 FLA; 而 Matsuzawa 等^[32] 则发现在大多数模式土壤中 PYR 的降解更快.

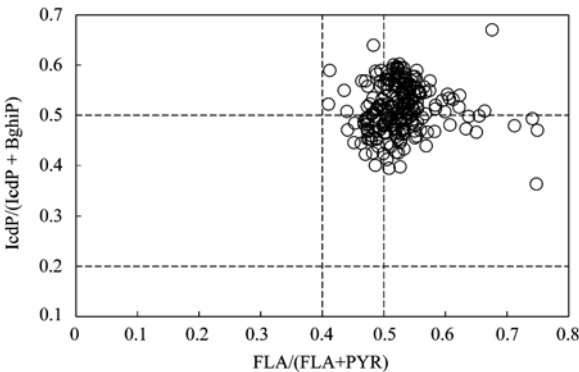


图 4 邯郸麦田表土多环芳烃同分异构体特征比值

Fig. 4 Specific isomeric ratios of individual PAH species in surface soils from the cornfields of Handan

2.3 有机碳分数影响

许多研究指出,土壤有机质对憎水性有机污染物的吸附、锁定等过程在相当程度上决定污染物含量的空间分布特征^[23,33]. 本文测定 75 个样点的表土样的 TOC 分数,选用角变换方法^[22,34],通过公式 $\arcsin[\sqrt{TOC}]$ 转换后,数据可通过正态分布检验($P = 0.348$).

在 $P = 0.01$ 水平上对 PAHs 总含量与表土 TOC 分数进行相关分析,结果呈现显著正相关($P < 0.001$, 如图 5). 对麦田表土 TOC 分数进行单因子方差分析,结果显示梨林堡村 1 和 2 的表土有机质含量最

低,对应的 PAHs 总含量也最低;而下庄村和涧沟村的麦田表土 TOC 分数和 PAHs 总含量均最高. 表土 TOC 分数与 PAHs 总含量的关联性说明土壤有机质是影响土壤 PAHs 含量及其空间分布的重要因素.

有研究发现,在同类有机污染物中挥发性强的组分与土壤 TOC 分数的相关性要高于弱挥发性的物质^[35,36]. 本研究比较邯钢周边麦田表土中不同环数 PAHs 含量与表土 TOC 分数的相关关系(如图

5). 结果表明,与表土 TOC 分数相关系数较大的是中环组分($r=0.611$),而高环组分与表土 TOC 分数相关系数则较小($r=0.507$). 原因可能在于低环组分更易通过二次挥发、大气迁移、输送和再分配等过程在土壤有机质含量相对较高的区域富集;而中高环组分因挥发、迁移过程相对较弱,一旦被土壤吸附或锁定,难以进行再分配,因而与土壤 TOC 分数的相关性小于低环组分.

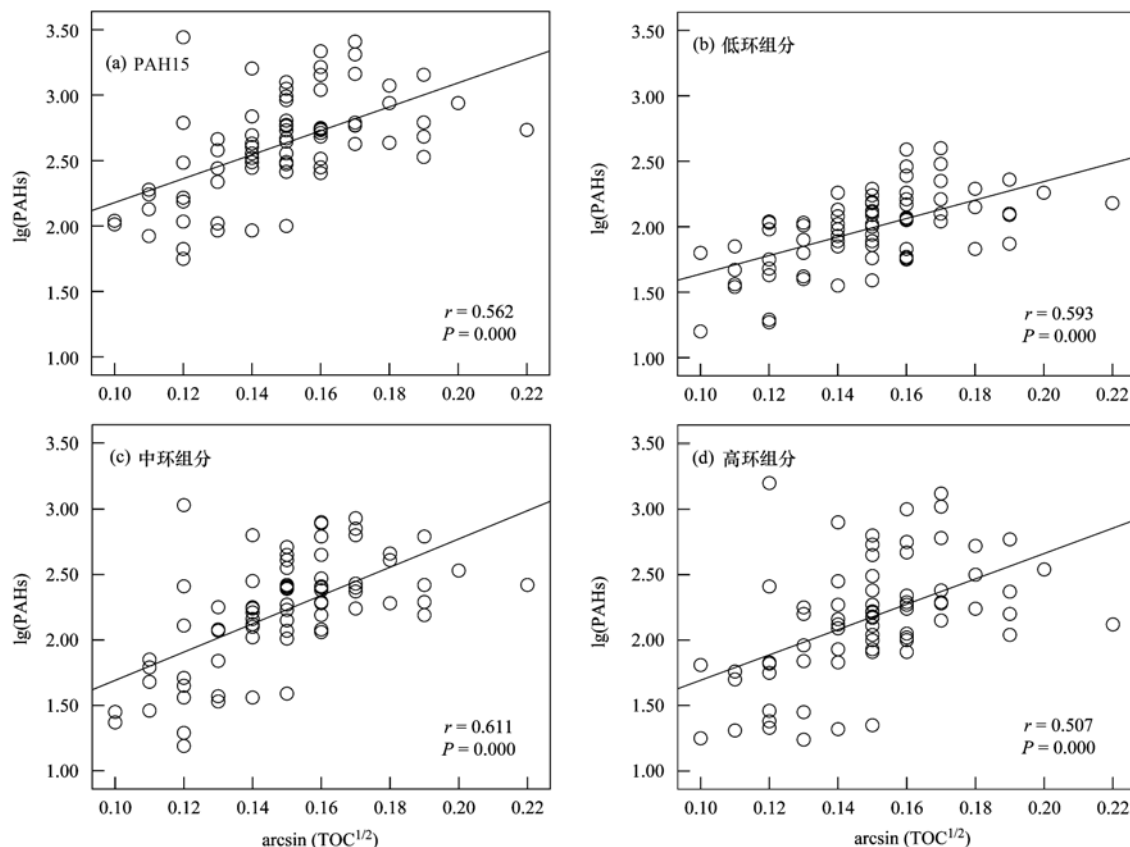


图5 邯郸麦田表土中总 PAHs 与不同环数组分含量与 TOC 分数的相关性

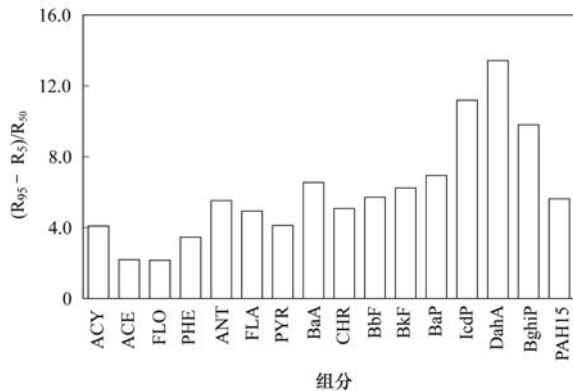
Fig. 5 Correlations of total PAHs and components with different rings with TOC fractions in surface soils from the cornfields of Handan

图6显示邯钢周边麦田表土中不同母体 PAHs 组分含量的变异程度. 从中可知,低环组分含量的空间变异程度小于高环组分. 原因可归结于不同组分的理化性质不同. 低环组分的分子量小于高环组分,其饱和蒸气压和亨利常数却高于高环组分,因而低环组分自排放源进入大气后,相对更易存在于气相中,进而随气流扩散到较远的地区^[22,37,38]. 同时,土壤中赋存的低环组分也更易再次挥发进入大气,从而使得低环组分在不同区域间的分布相对均匀. 另一方面,高环组分则相对更易随固相颗粒等以干湿沉降形式返回地表,在土壤等体系内与有机质(TOC)等发生吸附、锁定等过程而不易再挥发、迁移,因此,其空间分布相对低环组分而言变异较大.

2.4 小麦籽粒中的 PAHs 含量

邯郸麦田样区小麦籽粒的 15 种母体 PAHs 总含量经对数变换后呈正态分布($\alpha=0.05$). 但各组分之间、各村庄麦田样区之间,数据分布模式不尽相同,为便于说明,与农田表土的情形类似,本研究统一采用中位数和四分位距进行统计描述. 图7显示当地 8 个村庄 9 个麦田样区的小麦籽粒 15 种 PAHs 总含量的统计数据,其中 8 个村庄麦田样区的小麦籽粒总 PAHs 的平均中位数含量为 $27.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $19.0 \sim 34.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$).

方差分析表明几个村庄麦田样区的小麦籽粒中 PAHs 含量存在显著差异($P<0.001$). 位于梨林堡村 2 个背景区域的小麦籽粒中 PAHs 含量低于其它



R_5 、 R_{95} 、 R_{50} 分别代表 5% 分位数、95% 分位数和中位数

图 6 邯郸麦田表土多环芳烃组分含量的空间变异程度

Fig. 6 Spatial variations of species concentrations in surface soils from the cornfields of Handan

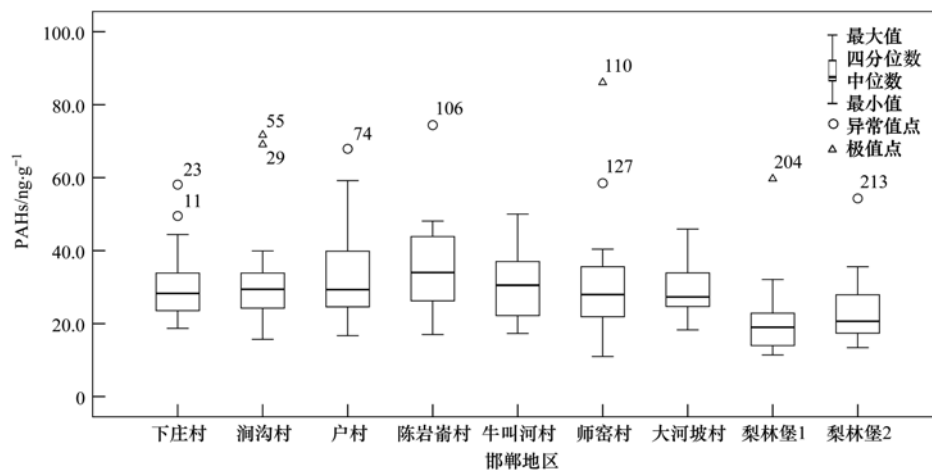


图 7 邯郸麦田样区小麦籽粒中多环芳烃总含量的统计结果

Fig. 7 Statistics of total PAHs concentrations in wheat grains from the cornfields of Handan

别出现在师窑村,最高与最低相差 6.8 倍,其它村庄麦田样区的 PAHs 含量最大和最小则相差 1.5 ~ 4.1 倍。不过,总体而言,小麦籽粒 PAHs 总含量的变异程度远小于麦田表土。

就食品 PAHs 含量而言,欧盟质量标准 (No. 1881/2006) 规定谷物及幼儿食物中 BaP 的含量限值为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,我国颁布的《食品中苯并[a]芘限量卫生标准 GB 7104-94》有关小麦 BaP 的含量限值为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究涉及的 239 个样品中, BaP 含量范围为 $0.01 \sim 3.62 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中位数浓度 $0.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。仅有陈岩崙村和牛叫河村各 1 个样品的 BaP 含量超过 $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标率低于 1%。由此可见,邯钢周边麦田小麦籽粒样品的 PAHs 含量并不高。据报道,在大气及表土 PAHs 污染严重的区域,如山西太原地区的小麦 BaP 含量仅为 $(0.16 \pm 0.21) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [15],也远低于我国与欧盟的食品卫生

村庄麦田样区的小麦籽粒 PAHs 含量。与麦田表土 PAHs 的含量分布不同,小麦籽粒中 PAHs 含量的极小值和极大值都出现在距离邯郸钢铁公司 8.8 km 的师窑村。同类子集的数据分析显示:梨林堡村 2 个麦田样区是小麦籽粒 PAHs 含量最低的地区;而在其它村庄麦田样区之间,小麦籽粒 PAHs 含量没有表现出显著差别。与麦田表土类似,在 0.05 显著性水平下,小麦籽粒 PAHs 含量同各村庄麦田样区与邯郸钢铁公司之间距离的倒数表现出显著相关 ($r = 0.695, P = 0.038$)。应当指出,小麦籽粒的 PAHs 分布涉及到植物对与污染物的吸收、体内再分配、降解代谢等复杂过程,其行为规律比土壤体系内的反应过程更为复杂。另外,在同一村庄麦田样区内,不同样点小麦籽粒的 PAHs 含量有所不同,最大差

标准的阈值。

2.5 小麦籽粒 PAHs 组分谱

图 8 描述邯郸各个麦田样区小麦籽粒 PAHs 的

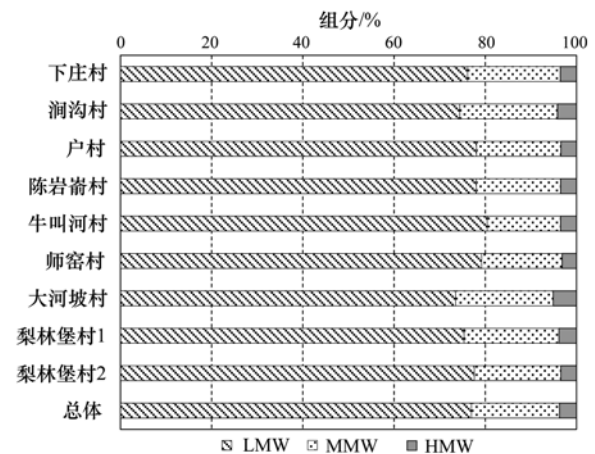


图 8 邯郸麦田样区小麦多环芳烃组分谱分布

Fig. 8 Component profiles of PAHs species in wheat grains from the cornfields of Handan

组分构成。结果表明,各村庄麦田样区小麦籽粒的 PAHs 组分谱分布比较近似;但与麦田表土存在较为明显的差别。小麦籽粒的中、低环芳烃(2~4 环)占据明显优势,比例最高的组分为 PHE;而高环芳烃(5~6 环)平均仅占总量的 2% 左右。焦杏春^[39]在研究水稻时发现稻米籽粒中 3 环和 4 环 PAHs 分别占 64% 和 19%,而 5、6 环化合物仅占 17%,这与

本研究结果总体相一致。

小麦籽粒中 PAHs 各单体的相关系数列于表 2。小麦籽粒中多环芳烃单体之间大多存在显著的相关关系($P < 0.05$ 或 $P < 0.01$)。与麦田表土有所不同,无显著相关性的单体之间并未体现出明显的规律,这进一步揭示 PAHs 在植物体内可能存在的复杂过程。

表 2 邯郸麦田样区小麦籽粒中多环芳烃单体含量的 Spearman 相关系数¹⁾

	ACY	ACE	FLO	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA
ACE	0.53 **													
FLO	0.68 **	0.84 **												
PHE	0.59 **	0.56 **	0.72 **											
ANT	0.70 **	0.55 **	0.71 **	0.91 **										
FLA	0.42 **	0.21 **	0.40 **	0.65 **	0.68 **									
PYR	0.32 **	0.17 **	0.38 **	0.36 **	0.41 **	0.72 **								
BaA	0.21 **	0.12	0.29 **	0.16 *	0.24 **	0.56 **	0.89 **							
CHR	0.28 **	0.20 **	0.32 **	0.40 **	0.45 **	0.67 **	0.80 **	0.80 **						
BbF	0.39 **	0.23 **	0.29 **	0.58 **	0.59 **	0.59 **	0.44 **	0.38 **	0.71 **					
BkF	0.28 **	0.18 **	0.26 **	0.52 **	0.51 **	0.53 **	0.38 **	0.29 **	0.59 **	0.89 **				
BaP	0.16 *	0.09	0.05	0.29 **	0.24 **	0.23 **	0.22 **	0.11	0.33 **	0.54 **	0.53 **			
IcdP	0.29 **	0.18 **	0.21 **	0.49 **	0.46 **	0.53 **	0.47 **	0.39 **	0.66 **	0.88 **	0.83 **	0.68 **		
DahA	0.30 **	0.20 **	0.17 **	0.49 **	0.44 **	0.37 **	0.14 *	0.00	0.34 **	0.69 **	0.63 **	0.46 **	0.60 **	
BghiP	0.39 **	0.32 **	0.34 **	0.63 **	0.63 **	0.56 **	0.31 **	0.19 **	0.52 **	0.88 **	0.83 **	0.56 **	0.83 **	0.70 **

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

另据报道,植物尤其是松针中的 PAHs 往往可作为环境 PAHs 含量的指示,有学者还将其视为一种特殊的被动采样器^[40,41],其特征比值也被用作源解析的依据^[42];但目前尚无利用其它植物物种作为生物指示物开展 PAHs 源解析的研究。图 9 给出邯郸麦田样区小麦籽粒中 PAHs 的特征比值。与麦田表土相似,小麦籽粒中 $FLA/(FLA + PYR)$ 和 $IcdP/(IcdP + BghiP)$ 也大体集中在 0.5 分界线附近;但数据点的离散程度明显加强。需要指明,因小麦籽粒所含 PAHs 通常是通过叶表或根部从空气

(含气态和颗粒态)或土壤中吸收,再经体内的木质部和韧皮部伴随其它营养物质传输,这些复杂的理化、生化过程会因植物本身生理行为的差异以及化合物理化性质的差别而有所不同,进而导致 PAHs 组分谱和特征比值都可能发生相应的变化。因此,与大气 PAHs 的特征比值相比可靠性较差,仅作参考,不宜简单作为源解析的依据。

3 结论

(1) 邯郸钢铁公司周边麦田表土中总 PAHs 平均中位数含量为 $398.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $123.4 \sim 1\,626.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),与相关的土壤质量标准比较,总含量和 BaP 样品超标率为 18% 和 10% 左右。麦田样区表土 PAHs 含量与各村庄表土样区与邯郸钢铁公司距离成反比。各村庄麦田样区表土 TOC 分数与 PAHs 总量、不同环数组分均呈现正相关关系。麦田表土中的中高环组分比例明显占优,低环组分的贡献则较低。初步源解析结果显示,麦田表土中 PAHs 主要来自煤/生物质燃烧过程和交通燃油排放的混合源。

(2) 在邯钢周边麦田样区内,小麦籽粒中总 PAHs 平均中位数含量为 $27.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (范围 $19.0 \sim$

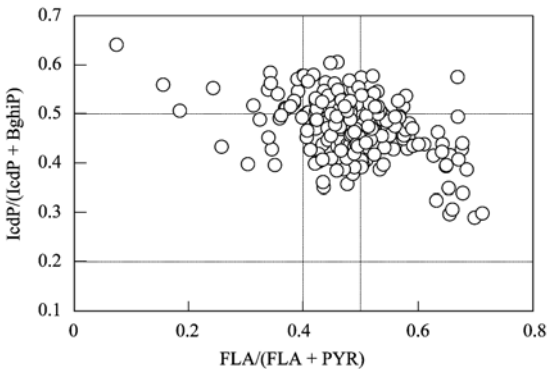


图 9 邯郸麦田表土小麦籽粒的多环芳烃特征比值

Fig. 9 Specific isomeric ratios of PAH species in wheat grains from the cornfields of Handan

34.0 ng·g⁻¹),以低环组分为主体,高环比例最低。小麦籽粒 PAHs 含量水平低于欧盟和国内相关的食品卫生标准。小麦籽粒与麦田表土中 PAHs 组分谱分布差别较大,表明小麦籽粒赋存的 PAHs 除去来自土壤并经根系吸收和传输外,还有可能来自大气干湿沉降的叶表(气孔)输入。

参考文献:

- [1] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 702-708.
- [2] Zhang Y X, Tao S, Cao J, *et al.* Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 683-687.
- [3] IARC. Polynuclear aromatic compounds, part 1, chemical, environmental and experimental data[M]. Lyon: International Agency for Research Cancer, 1983.
- [4] Boström C E, Gerde P, Hanberg A, *et al.* Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air[J]. *Environmental Health and Perspective*, 2002, **110**(Supplement 3): 451-488.
- [5] 易修. 作物根系吸收 PAHs 过程中细胞内 pH 变化及其调控机制[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [6] Zhan X H, Ma H L, Zhou L X, *et al.* Accumulation of phenanthrene by roots of intact wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings: passive or active uptake? [J]. *BMC Plant Biology*, 2010, **10**: 52.
- [7] Tao S, Jiao X C, Chen S H, *et al.* Uptake of vapor and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by cabbage [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **140**(1): 13-15.
- [8] Lin H, Tao S, Zuo Q, *et al.* Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **148**(2): 614-619.
- [9] 丁焕新, 刘艳阳, 李玉, 等. 砒胁迫对小麦拔节期生长和生理特性的影响[A]. 见: 2014 年全国青年作物栽培与生理学术研讨会论文集[C]. 扬州: 中国作物学会, 2014.
- [10] Wild E, Dent J, Thomas G O, *et al.* Use of two-photon excitation microscopy and autofluorescence for visualizing the fate and behavior of semivolatile organic chemicals within living vegetation[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, **26**(12): 2486-2493.
- [11] Wang Y, Tian Z J, Zhu H L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **439**: 187-193.
- [12] 袁嘉韩. 作物根系 PAHs 与氮素吸收的相互作用及其机制[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [13] Wang Y, Wang S R, Luo C L. Influence of rice growth on the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical paddy field: A life cycle study[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1233-1239.
- [14] Ding C, Ni H G, Zeng H. Human exposure to parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons via food consumption in Shenzhen, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 857-863.
- [15] Nie J, Shi J, Duan X L. Health risk assessment of dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiyuan, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(2): 432-439.
- [16] 邯郸市统计局. 邯郸统计年鉴 2013[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [17] Ma X X, Ran Y, Gong J, *et al.* Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **145**(1-3): 453-464.
- [18] Jiao W T, Lu Y L, Li J, *et al.* Identification of sources of elevated concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrial area in Tianjin, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **158**(1-4): 581-592.
- [19] Khan S, Cao Q, Lin A J, *et al.* Concentrations and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater-irrigated soil using in vitro gastrointestinal test [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2008, **15**(4): 344-353.
- [20] 曲健, 宋云横, 苏娜. 沈抚灌区上游土壤中多环芳烃的含量分析[J]. *中国环境监测*, 2006, **22**(3): 29-31.
- [21] 左谦. 环渤海西部地区表土中 PAHs 污染[D]. 北京: 北京大学, 2007.
- [22] Lang C, Tao S, Liu W X, *et al.* Atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5196-5201.
- [23] Mackay D. Multimedia environmental models: the fugacity approach [M]. (2nd ed.). Boca Raton: Lewis Publishers, 2001.
- [24] Ma L L, Chu S G, Wang X T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(10): 1355-1363.
- [25] Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, *et al.* Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 1033-1039.
- [26] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, *et al.* Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(8): 1284-1291.
- [27] De La Torre-Roche R J, Lee W Y, Campos-Díaz S I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 946-958.
- [28] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators

- of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [29] Zhang X L, Tao S, Liu W X, *et al.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(23): 9109-9114.
- [30] Wang W T, Simonich S L M, Xue M, *et al.* Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1245-1251.
- [31] Sabaté J, Viñas M, Solanas A M. Bioavailability assessment and environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in biostimulated creosote-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(10): 1648-1659.
- [32] Matsuzawa S, Nasser-Ali L, Garrigues P. Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(15): 3139-3143.
- [33] Wang S, Ni H G, Sun J L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Tibetan Plateau, China; distribution and influence of environmental factors [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(3): 661-667.
- [34] 龚钟明, 曹军, 李本纲, 等. 天津地区土壤中六六六(HCH)的残留及分布特征[J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(3): 311-314.
- [35] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, *et al.* Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(4): 667-672.
- [36] Heywood E, Wright J, Wienburg C L, *et al.* Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(24): 7629-7635.
- [37] Wang R, Tao S, Wang B, *et al.* Sources and Pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons transported to alert, the Canadian High Arctic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(3): 1017-1022.
- [38] Zhang Y X, Shen H Z, Tao S, *et al.* Modeling the atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(17): 2820-2827.
- [39] 焦杏春. 多环芳烃在水稻体内的分配关系[D]. 北京: 北京大学, 2005.
- [40] Ratola N, Amigo J M, Alves A. Comprehensive assessment of pine needles as bioindicators of PAHs using multivariate analysis. The importance of temporal trends[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(11): 1517-1525.
- [41] Ratola N, Amigo J M, Oliveira M S N, *et al.* Differences between *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* as bioindicators of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2011, **72**(2): 339-347.
- [42] Ratola N, Amigo J M, Lacorte S, *et al.* Comparison of PAH levels and sources in pine needles from Portugal, Spain, and Greece[J]. *Analytical Letters*, 2012, **45**(5-6): 508-525.

CONTENTS

Editor's comment	(403)
Risk Assessment and Risk Management of Chemicals in China	WANG Tie-yu, ZHOU Yun-qiao, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (404)
Application of Land-use Regression Models in Spatial-temporal Differentiation of Air Pollution	WU Jian-sheng, XIE Wu-dan, LI Jia-cheng (413)
Ecological Footprint Evolution Characteristics and Its Influencing Factors in China from 2000 to 2010	HUANG Bao-rong, CUI Shu-hong, LI Ying-ming (420)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in PM _{2.5} During Winter in Guanzhong Area	TIAN Peng-shan, CAO Jun-ji, HAN Yong-ming, <i>et al.</i> (427)
Chemical Composition of the Single Particle Aerosol in Winter in Nanning Using SPAMS	LIU Hui-lin, SONG Hong-jun, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (434)
Correlation Analysis Between Characteristics of VOCs and Ozone Formation Potential in Summer in Nanjing Urban District	YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i> (443)
Seasonal Dynamics of Airborne Pollens and Its Relationship with Meteorological Factors in Beijing Urban Area	MENG Ling, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (452)
Mercury Distribution Characteristics and Atmospheric Mercury Emission Factors of Typical Waste Incineration Plants in Chongqing	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (459)
Characteristics of Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir, China	ZHANG Liu-yi, LIU Yuan, QIAO Bao-qing, <i>et al.</i> (466)
Monitoring and Analysis of Stable Isotopes of the Near Surface Water Vapor in Changsha	XIE Yu-long, ZHANG Xin-ping, YAO Tian-ci, <i>et al.</i> (475)
Mercury Transport from Glacier to Runoff in Typical Inland Glacial Area in the Tibetan Plateau	SUN Xue-jun, WANG Kang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (482)
Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Core Sediments from Lakes of Tibet	GUO Bi-xi, LIU Yong-qin, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (490)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Inflow Rivers to Northeastern Lake Tanganyika	YU Cheng, CHEN Shuang, ZHANG Lu (499)
Over One Hundred Year Sediment Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (507)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media from Qinghai Island, Zhoushan, China	ZHENG Huang, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (513)
Transformation of Non-point Source Soluble Nitrogen in Simulated Drainage Ditch	LI Qiang-kun, SONG Chang-ji, HU Ya-wei, <i>et al.</i> (520)
Influence of Landscape Heterogeneity on Total Nitrogen Concentration in Zhongtian River Watershed	WANG Jing-ping, LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, <i>et al.</i> (527)
Nitrogen Release from Sediment Under Dry and Rainy Season Alternation and Its Contribution to N Export from Xiangxi Watershed in Jiangxi Province	HAN Ning, HAO Zhuo, XU Ya-juan, <i>et al.</i> (534)
Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake	XI Shan-shan, ZHOU Chun-cai, LIU Gui-jian, <i>et al.</i> (542)
Phosphorus Fractions and Release Risk in Surface Sediments of an Agricultural Headwater Stream System in Hefei Suburban, China	PEI Ting-ting, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (548)
Surface Property and Sorption Characteristics of Phosphorus onto Surface Sediments in Sanggou Bay	ZHU Jia-mei, CAO Xiao-yan, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (558)
Particle Size Distribution and Pollutant Speciation Analyses of Stormwater Runoff in the Ancient Town of Suzhou	LI Huai, WU Wei, TIAN Yong-jing, <i>et al.</i> (565)
Abundance of Toxic and Non-toxic <i>Microcystis</i> sp. in Lake Hongze and Its Correlation with Environmental Factors	LI Da-ming, ZHANG Tong-qing, TANG Sheng-kai, <i>et al.</i> (573)
Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	JIANG Tao, LIANG Jian, ZHANG Mu-xue, <i>et al.</i> (580)
Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate	WANG Hui, SUN Bo, GUAN Xiao-hong (588)
Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, <i>et al.</i> (595)
Preparation of NiAl-MMO Films Electrode and Its Capacitive Deionization Property	WANG Ting, ZHU Chun-shan, HU Cheng-zhi (602)
Competitive Microbial Oxidation and Reduction of Arsenic	YANG Ting-ting, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (609)
Community Characteristics of ANAMMOX Bacteria in Subsurface Flow Constructed Wetland(SSFCW) for Processing of Aquaculture Waster Water	ZENG Xian-lei, LIU Xing-guo, WU Zong-fan, <i>et al.</i> (615)
Analysis of Pathogenic Bacteria in Reclaimed Water and Impact of UV Disinfection on the Removal of Pathogenic Bacteria	JING Ming, WANG Lei (622)
Analysis of the Microbial Community Structure in Continuous Flow Reactor Enhanced by Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterium <i>Burkholderia</i> sp. YX02	SHAO Ji-lun, CAO Gang, LI Zi-hui, <i>et al.</i> (630)
Comparative Metagenomics of BIOLAK and A ² O Activated Sludge Based on Next-generation Sequencing Technology	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin (638)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (647)
Removal of AOX and Chroma in Biologically Treated Effluent of Chemical Dyestuff Wastewater with Nanoscale Ni/Fe	SHU Xiao-ming, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (655)
Feasibility of 3BER-S Process for the Deep Denitrification in Synch with the Removal of PAEs from Reclaimed Water	XU Peng-cheng, HAO Rui-xia, ZHANG Ya, <i>et al.</i> (662)
Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions	FAN Gong-duan, CHEN Li-ru, LIN Ru-jing, <i>et al.</i> (668)
Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions	WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (680)
Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge	ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, <i>et al.</i> (689)
Effect of Seasonal Temperature Increasing on Nitrogen Mineralization in Soil of the Water Level Fluctuating Zone of Three Gorge Tributary During the Dry Period	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, LIU Dan, <i>et al.</i> (697)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Respiration and Enzyme Activity in a Winter Wheat Cropland	CHEN Shu-tao, SANG Lin, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (703)
Distribution of Urban Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation in Different Functional Zones of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (710)
Differential Effect and Mechanism of <i>in situ</i> Immobilization of Cadmium Contamination in Soil Using Diatomite Produced from Different Areas	ZHU Jian, WANG Ping, LIN Yan, <i>et al.</i> (717)
Characteristics of Adsorption Leaching and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate in Purple Soil	WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, <i>et al.</i> (726)
Cd Runoff Load and Soil Profile Movement After Implementation of Some Typical Contaminated Agricultural Soil Remediation Strategies	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (734)
Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province	WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, <i>et al.</i> (740)
Effect of Arbuscular Mycorrhiza (AM) on Tolerance of Cattail to Cd Stress in Aquatic Environment	LUO Peng-cheng, LI Hang, WANG Shu-guang (750)
Acute Toxic Effects of Bromate on Aquatic Organisms	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (756)
Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe ₃ O ₄ Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls	HUANG Xin-chen, ZONG Gang, LIU Ye-xuan, <i>et al.</i> (765)
Impact of Salinity on Leachate Treatment and N ₂ O Releases from Semi-aerobic Aged-refuse Bioreactor	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (775)
Evaluating the Significance of Odor Gas Released During the Directly Drying Process of Sludge: Based on the Multi-index Integrated Assessment Method	DING Wen-jie, CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, <i>et al.</i> (782)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年2月15日 第37卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 2 Feb. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行