

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期

Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征 ..... 陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)

面向二/三维城市形态指标的PM<sub>2.5</sub>浓度调控模拟 ..... 李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)

减排背景下成都大气PM<sub>2.5</sub>碳质组分特征 ..... 陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)

青岛秋冬季PM<sub>1</sub>中金属元素污染特征及健康风险评估 ..... 刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)

港口地区大气PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)

天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析 ..... 张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)

北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素 ..... 梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)

北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析 ..... 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)

东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源 ..... 周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠钧, 张智胜, 陶俊(4497)

生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果 ..... 何晶晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)

不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比 ..... 武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)

沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析 ..... 宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)

白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险 ..... 许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)

喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子 ..... 剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4543)

石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性 ..... 陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)

不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源 ..... 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)

晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 ..... 高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)

不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价 ..... 章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)

紫外活化过硫酸盐降解磷酸氯喹 ..... 李阳, 许玻琀, 邓琳, 罗伟(4597)

微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机性能 ..... 刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)

废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响 ..... 陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)

生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响 ..... 郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)

有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 $phoD$ 基因细菌群落的影响 ..... 夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)

煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响 ..... 宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)

生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响 ..... 袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)

黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化 ..... 孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)

模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响 ..... 翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾(4674)

石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性 ..... 赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4684)

典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制 ..... 龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)

作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响 ..... 刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)

不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响 ..... 王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)

总氮提标改造工程的微生物群落结构分析 ..... 李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培杰(4727)

IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析 ..... 赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)

黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响 ..... 郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)

南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 ..... 王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)

兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析 ..... 张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)

石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价 ..... 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)

典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价 ..... 沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)

有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析 ..... 汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)

柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应 ..... 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)

稻田落干过程甲基化效率变化与关键影响因素分析 ..... 张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)

外源茉莉酸对水稻幼苗根系伸积及抗逆应答效应 ..... 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)

秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响 ..... 宋佳杰, 徐郗阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)

冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响 ..... 张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)

庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测 ..... 李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)

小型养殖塘水体中CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O浓度的时空变化特征及影响因素 ..... 石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)

丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响 ..... 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)

秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征 ..... 商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)

黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析 ..... 张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)

植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用 ..... 马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)

《环境科学》征订启事(4512) 《环境科学》征稿简则(4735) 信息(4696, 4790, 4887)

# 港口地区大气 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃污染特征及来源分析

王鹏程<sup>1</sup>, 杨凌霄<sup>1,2\*</sup>, 别淑君<sup>1</sup>, 黄琦<sup>1</sup>, 齐安安<sup>1</sup>, 庾雄<sup>1</sup>, 王焜铭<sup>1</sup>, 徐鹏<sup>1</sup>, 张天琪<sup>1</sup>, 王文兴<sup>1</sup>

(1. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 2. 江苏省气候变化协同创新中心, 南京 210023)

**摘要:** 为探究港口地区污染大气中多环芳烃(PAHs)的污染特征和潜在来源,以青岛港为研究对象,于2018年8月至2019年5月期间采集了4个季节的PM<sub>2.5</sub>样品( $n=59$ ),分析了PM<sub>2.5</sub>中PAHs的季节变化和组成特征,使用相关性分析探索了气象因素对PAHs浓度的影响,并采用正定矩阵因子分解和潜在来源贡献函数模型对潜在来源进行解析。结果表明,ρ(PAHs)平均值为(8.11 ± 12.31) ng·m<sup>-3</sup>,秋冬季节高于春夏季节。PAHs的季节性分子组成相似,以4~5环PAHs(75.43%)为主。荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]蒽、菲、芘和蒽是研究区域PAHs的优势物种,这与船舶尾气中主要化合物组成相似。相关性分析表明,PAHs浓度与温度和相对湿度呈显著负相关,与大气压和风向呈显著正相关,与风速的相关性较差。PMF分析提取出6个贡献因子,结果表明,青岛港地区受航运排放(28.83%)影响最大,其次是机动车排放(20.49%)以及原油挥发(13.47%)等,夏季受航运排放影响最大。PSCF结果表明,京津冀、环渤海和鲁北地区是远距离传输的主要来源区域。

**关键词:** 青岛港; 船舶排放; PM<sub>2.5</sub>; 多环芳烃(PAHs); 正定矩阵因子分解法(PMF); 潜在来源贡献函数(PSCF)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4458-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202111257

## Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM<sub>2.5</sub>-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area

WANG Peng-cheng<sup>1</sup>, YANG Ling-xiao<sup>1,2\*</sup>, BIE Shu-jun<sup>1</sup>, HUANG Qi<sup>1</sup>, QI An-an<sup>1</sup>, TUO Xiong<sup>1</sup>, WANG Yi-ming<sup>1</sup>, XU Peng<sup>1</sup>, ZHANG Tian-qi<sup>1</sup>, WANG Wen-xing<sup>1</sup>

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Climate Change, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** In order to explore the pollution characteristics and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the polluted air of a port area, PM<sub>2.5</sub> samples ( $n=59$ ) were collected from Qingdao Port for four seasons from August 2018 to May 2019. The seasonal variation and composition characteristics of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs were analyzed, the influence of meteorological factors on PAH concentrations was explored using correlation analysis, and the potential sources were analyzed using positive definite matrix factorization and potential source contribution function models. The results showed that the total mean concentration of PAHs was (8.11 ± 12.31) ng·m<sup>-3</sup>, which was higher in autumn and winter than that in spring and summer. The seasonal molecular compositions of PAHs were similar, dominated by 4-5 ring PAHs (75.43%). Fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[a]anthracene, phenanthrene, pyrene, and chrysene were the dominant species of PAHs in the study area, which are similar to the major compounds in ship exhaust. Correlation analysis showed that PAH concentrations were significantly negatively correlated with temperature and relative humidity and significantly positively correlated with atmospheric pressure and wind direction and had a poor correlation with wind speed. PMF analysis extracted six contribution factors, and the results indicated that Qingdao Port was mainly influenced by shipping emissions (28.83%), followed by vehicle emissions (20.49%), as well as crude oil volatilization (13.47%). Summer had the greatest impact on shipping emissions. The PSCF results suggested that Beijing-Tianjin-Hebei, Bohai Rim, and northern Shandong were the main source regions for long-range transport.

**Key words:** Qingdao Port; shipping emissions; PM<sub>2.5</sub>; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); positive matrix factorization (PMF); potential source contribution function (PSCF)

近年来,由于减排技术的发展,陆源排放的污染物正在逐渐减少。船舶排放的相对影响正在增加,特别是在沿海地区<sup>[1~3]</sup>。根据全球估计,航运每年排放90~170万t颗粒物,其中约70%的船舶排放发生在距海岸400 km以内,造成沿海地区和港口的空气污染<sup>[4,5]</sup>。船用柴油机排放的柴油颗粒物包含细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)<sup>[6]</sup>。在世界范围内,与船舶排放PM<sub>2.5</sub>相关的死亡占3%~8%<sup>[7]</sup>。PM<sub>2.5</sub>具有较大的表面积,这使它成为吸附多环芳烃等有机物的极佳介质<sup>[8]</sup>。多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类主要来源于化石或生物质燃料不完全燃烧产生的碳氢化合物,具有致癌和致突变性,可吸附到PM<sub>2.5</sub>的表面并随颗粒物进入呼吸道,增加颗粒物毒性<sup>[8,9]</sup>。

目前国内外对港口地区船舶排放的PM<sub>2.5</sub>已有较多研究,包括颗粒物的化学成分如重金属、有机碳和黑碳等<sup>[10~15]</sup>。以上研究大多利用某些已知的化学成分(如钒和镍)作为标记来追踪船舶交通产生的PM<sub>2.5</sub>。只有有限的研究提到了颗粒物中的有机化合物<sup>[6,10,16~19]</sup>。Zhao等<sup>[20]</sup>研究了两种船舶在5种工况(预热、出港、巡航、入港和停泊)下PAHs的排放特征,发现4环PAHs占主导地位。Zhao等<sup>[21]</sup>发现远洋船舶排放PAHs的示踪物和排

收稿日期: 2021-11-23; 修订日期: 2022-01-17

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011402)

作者简介: 王鹏程(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气中持久性有机污染物的分布特征与来源解析, E-mail: 17865310973@163.com

\* 通信作者, E-mail: yanglingxiao@sdu.edu.cn

放因子随燃料的不同而变化. Zhang 等<sup>[22]</sup> 分析了我国 15 艘船舶在不同型号、不同燃料和不同工况下排放 PAHs 的变化, 发现 4 环的中分子量 PAHs 占比最高, 并提出 PAHs 的不同剖面特征可以准确识别来源. 这些研究大多只关注于不同类型的船舶排放 PAHs 的特征, 而对于定量分析船舶排放的有机污染物例如 PAHs 对港口地区影响的研究很少, 特别是在中国. 此外, 船舶排放的 PAHs 与机动车尾气中 PAHs 的化合物剖面特征并不完全相同. 这种差异可能是由于船舶使用不同的燃料、发动机类型以及船舶的不同工况造成的. 因此, 基于示踪物的来源分析可能是判断船舶与其他陆源排放的良好手段.

华北平原东部人口稠密且工业发达, 从北到东南被渤海和黄海环绕, 拥有世界第七大港——青岛港. 北上有渤海湾港口群, 包括大连港、天津港、营口港和秦皇岛港等多个港口. 青岛港位于市区, 周围有大量居民区以及化工和炼油工厂, 空气污染问题威胁着周边居民的健康. 除本地排放外, 污染物可能会通过环渤海地区港口和船舶排放的细颗粒物传输到青岛. 本研究通过采集青岛港区大气 PM<sub>2.5</sub> 样品, 分析了 PM<sub>2.5</sub> 中 18 种 PAHs, 评估了 PAHs 的季节变化, 调查了它们的潜在来源, 以期为港口地区 PAHs 的控制和管理提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究使用 1 台智能大流量空气颗粒物采样器 (TH-1000C II, 武汉天虹有限公司) 连续采集 23.5 h 的 PM<sub>2.5</sub> 样品 ( $n = 59$ ), 采样流量  $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 使用  $8 \text{ in} \times 10 \text{ in}$  ( $8 \times 2.43 \text{ cm} \sim 10 \times 2.54 \text{ cm}$ ) 的石英纤维滤膜 (Pall Gelman, USA). 采样点布设在距青岛邮轮母港约 600 m 的公安消防队的屋顶上 (图 1,  $36^\circ 48' \text{N}$ ,  $120^\circ 18' \text{E}$ , 距地面高约 15 m). 每个季度选取两周左右进行样品采集, 采样周期分为春季 (2019-04-11 ~ 2019-05-05,  $n = 21$ )、夏季 (2018-08-14 ~ 2018-08-31,  $n = 12$ )、秋季 (2018-10-11 ~ 2018-11-17,  $n = 12$ ) 和冬季 (2018-12-21 ~ 2019-01-03,  $n = 14$ ). 采样前, 石英膜用马弗炉  $600^\circ \text{C}$  煅烧以去除有机杂质, 采样后的石英膜低温 ( $-20^\circ \text{C}$ ) 储存在冰箱中以防止有机物挥发. 此外, 气象数据使用美国 Nielsen-kellermann 公司生产的手持气象观测仪 (NK 5500 LINK 和 NK 4500) 随采样同步进行采集.

### 1.2 样品处理与分析

样品用 150 mL 二氯甲烷 (DCM J. T. Baker, 美



图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution map of the sampling site

国) 作为溶剂索氏提取 PM<sub>2.5</sub> 中的 PAHs. 使用气相色谱-单四级杆质谱联用仪 (GC-MS, TRACE1300-ISQ7000, ThermoFisher, USA) 测定了 18 种 PAHs 的浓度, 包括: 2 环的联苯 (Bip), 3 环的萘 (Acy)、萘 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe) 和蒽 (Ant), 4 环的荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苯并[a]蒽 (BaA) 和䓛 (Chry), 5 环的苯并[k]荧蒽 (BkF)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[e]芘 (BeP)、苯并[a]芘 (BaP) 和二苯并[ah]蒽 (DahA), 6 环的茚并[1,2,3-cd]芘 (InP) 和苯并[ghi]芘 (BghiP), 以及 7 环的晕苯 (Cor). 关于 PAHs 的提取分析方法见文献[23].

样品的氘代回收率分别为 acenaphthene-d<sub>10</sub>:  $80\% \pm 7\%$  和 chrysene-d<sub>12</sub>:  $82\% \pm 7\%$ . 此外, 将低、中和高浓度的 PAHs 标准溶液混合物加到空白膜中测定方法回收率. PAHs 的方法回收率范围为  $72\% \sim 99\%$ . 样品数据经过了空白校正.

### 1.3 PMF 分析

正定矩阵因子分解法 (positive matrix factorization, PMF) 是赫尔辛基大学的 PAATERO 在 1993 年提出的加权最小二乘方法<sup>[24]</sup>. 与传统因子分析相比, PMF 具有非负性约束的优势, 将每个数据值的不确定性进行逐点加权, 已被广泛应用于 PAHs 的来源解析<sup>[25-30]</sup>. 关于此模型的详细介绍见文献[31]. 本研究使用 PMF 5.0 模型对青岛港区 PAHs 的潜在来源进行定性和定量分析.

### 1.4 潜在来源贡献函数模型

在本研究中使用潜在来源贡献函数 (potential source contribution function, PSCF) 模型每 6 h 计算一次 72 h 的三维反轨迹. 该模型在海拔 150 m 的高度启动. 模型中使用的气象数据是从美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 网站 (<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1/>) 上下载. 本研究 PSCF 的主要范围为  $30^\circ \text{N} \sim 60^\circ \text{N}$  和  $90^\circ \text{E} \sim 140^\circ \text{E}$ , 分辨率为  $0.25^\circ$ . 关于该模型的更多信息见文献[32].

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 的季节分布特征

表 1 汇总了青岛港 4 个季节 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的平均质量浓度. 总的来说, 2018 年 8 月至 2019 年 5 月青岛港  $\rho\left(\sum_{18} \text{PAHs}\right)$  范围为 0.27 ~ 54.88 ng·m<sup>-3</sup>,  $\rho\left(\sum_{18} \text{PAHs}\right)$  平均值为 (8.11 ± 12.31) ng·m<sup>-3</sup>. 18 种 PAHs 的检出率范围为 46% ~ 100%, 除几种 2 ~ 3 环(Bip、Acy、Ace 和 Ant)的低分子量化合物外, 其他目标化合物在所有样品中均有检出. 这是因为 2 ~ 3 环的低分子量化合物挥发性强, 更易存在于气相中, 而较高分子量的化合物更易与颗粒物结合<sup>[33]</sup>.

PAHs 浓度的季节顺序为: 冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季, 这与以往的研究结果一致<sup>[3,34-37]</sup>.  $\rho(\text{PAHs})$  冬季的平均值 [(26.09 ± 14.18) ng·m<sup>-3</sup>] 显著高于秋季 [(4.27 ± 2.83) ng·m<sup>-3</sup>], 春季 [(2.49 ± 2.02) ng·m<sup>-3</sup>] 和夏季 [(0.81 ± 0.42) ng·m<sup>-3</sup>] (曼-惠特尼秩和检验,  $P < 0.05$ ). 青岛冬季供热原煤消耗量在 400 万 t 以上, 用于家庭取暖的化石燃料燃烧增加. 冬季采样当月光照时间比夏季低 113 h, 降水量比夏季低 57.9 mm. 太阳辐射和光降解减少, 降雨减少以及混合层高度降低导致冬季多环芳烃水平升高. 相反, 因为更多的湿沉降、海风引起的大气扩散增加以及强烈的光反应活动, 夏季多环芳烃的浓度往往最低<sup>[34]</sup>.

表 1 青岛港 18 种多环芳烃季节性质量浓度<sup>1)</sup>/ng·m<sup>-3</sup>

Table 1 Seasonal mass concentrations of 18 PAHs in Qingdao Port/ng·m<sup>-3</sup>

化合物	春季	夏季	秋季	冬季	年度	检出率/%
联苯	0.013 ± 0.007	0.004 ± 0.003	0.023 ± 0.006	0.045 ± 0.018	0.021 ± 0.018	97
萘	—	—	0.008 ± 0.003	0.057 ± 0.037	0.015 ± 0.029	46
苊	0.001 ± 0.002	0.001 ± 0.003	0.004 ± 0.006	0.007 ± 0.004	0.003 ± 0.004	49
芴	0.010 ± 0.005	0.004 ± 0.001	0.015 ± 0.006	0.171 ± 0.129	0.048 ± 0.092	100
菲	0.227 ± 0.131	0.097 ± 0.030	0.269 ± 0.122	2.614 ± 1.649	0.775 ± 1.300	100
蒽	0.010 ± 0.010	0.009 ± 0.027	0.021 ± 0.005	0.150 ± 0.095	0.045 ± 0.075	81
荧蒽	0.383 ± 0.295	0.110 ± 0.065	0.605 ± 0.351	6.483 ± 3.765	1.820 ± 3.184	100
芘	0.185 ± 0.144	0.057 ± 0.033	0.289 ± 0.150	2.566 ± 1.430	0.745 ± 1.235	100
苯并[a]蒽	0.222 ± 0.198	0.040 ± 0.027	0.490 ± 0.327	2.529 ± 1.374	0.787 ± 1.199	100
䓑	0.111 ± 0.093	0.042 ± 0.022	0.250 ± 0.242	2.209 ± 1.324	0.623 ± 1.099	100
苯并(b)荧蒽	0.366 ± 0.487	0.058 ± 0.014	0.213 ± 0.239	2.118 ± 1.237	0.688 ± 1.047	100
苯并[k]荧蒽	0.177 ± 0.126	0.084 ± 0.050	0.280 ± 0.122	0.758 ± 0.406	0.317 ± 0.333	100
苯并[e]芘	0.247 ± 0.212	0.096 ± 0.067	0.595 ± 0.472	2.361 ± 1.278	0.789 ± 1.111	100
苯并(a)芘	0.119 ± 0.091	0.056 ± 0.023	0.240 ± 0.190	1.053 ± 0.626	0.352 ± 0.506	100
茚并(1,2,3-cd)芘	0.146 ± 0.120	0.057 ± 0.039	0.307 ± 0.242	1.008 ± 0.550	0.365 ± 0.471	100
二苯并[ah]蒽	0.019 ± 0.018	0.002 ± 0.006	0.048 ± 0.035	0.205 ± 0.120	0.066 ± 0.100	100
苯并(ghi)芘	0.154 ± 0.123	0.064 ± 0.041	0.383 ± 0.291	1.032 ± 0.568	0.391 ± 0.485	100
晕苯	0.095 ± 0.071	0.031 ± 0.02	0.233 ± 0.174	0.726 ± 0.503	0.260 ± 0.371	100
$\sum_{18} \text{PAHs}$	2.487 ± 2.021	0.813 ± 0.415	4.273 ± 2.833	26.09 ± 14.18	8.111 ± 12.31	100

1) “—”表示未检出

与已有的研究相比, 本研究观测到的 PAHs 浓度平均值远高于国外的港口或沿海城市, 分别是日本金泽市<sup>[38]</sup>和新西兰奥克兰市<sup>[38]</sup> PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 浓度平均值的 15 和 26 倍, 是威尼斯邮轮码头<sup>[39]</sup> PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 浓度平均值的 73 倍, 是地中海地区<sup>[40]</sup> 的 7 倍. 此外, 青岛港 PAHs 浓度平均值相比国内其他沿海地区处于较低水平. 其中, 青岛港与天津市<sup>[41]</sup> PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 浓度相当, 但比上海地区<sup>[42]</sup> PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 浓度平均值低 3 倍, 比长三角地区<sup>[43]</sup> PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 浓度平均值低 1 倍. 不同研究样品的采样方法、采样周期和目标化合物的数量和性质均不相同. 因此, 这种方法用于对青岛港 PAHs 污染水平的

粗略评估.

青岛港 18 种 PAHs 的季节性组成分布如图 2 所示. 从中可知, 18 种 PAHs 的季节性分布相似, 均以 4 环和 5 环 PAHs 为主. 港口区 PM<sub>2.5</sub> 中不同环数 PAHs 占总 PAHs 的比例为 4 环 (49.23%) > 5 环 (26.20%) > 3 环 (10.92%) > 6 环 (10.17%) > 7 环 (3.22%) > 2 环 (0.25%). PAHs 的主要化合物为 Fla (22.44%) > BeP (9.72%) > BaA (9.70%) > Phe (9.56%) > Pyr (9.19%) > Chry (7.68%). Fla、Phe 和 Pyr 与煤燃烧有关, 也是来自具有不同发动机类型的船舶 (内河散货船和远洋客船) 尾气中的主要 PAHs 物种<sup>[20]</sup>. 在其他研究中, BaA 是被认为

源于天然气和煤炭的燃烧<sup>[44]</sup>. 此外, 船舶排气也能释放大量 BaA<sup>[20]</sup>. Chry 是远洋船舶使用的重燃料油燃烧产生的主要 PAHs 物种<sup>[21]</sup>. InP 和 BghiP 是主要的 6 环 PAHs, 已被广泛应用于机动车排放的示踪研究<sup>[34]</sup>, 也是远洋船舶预热、离港和停泊阶段的指示物种<sup>[20]</sup>. 港口主要 PAHs 化合物与船舶尾气中的 PAHs 化合物一致, 初步体现了船舶排放对港口地区 PAHs 污染的影响. 此外, 本研究证实了船舶排放产生高比例的 4 环 PAHs.

与其他季节相比, 冬季 4 环的 Fla、Pyr、BaA 和 Chry 比例有所增加. 在冬季, 用于家庭取暖的化石燃料燃烧增加, 当地发电厂使用柴油和重油的锅炉燃烧增加可能导致更高的 4 环 PAHs 排放<sup>[45]</sup>.

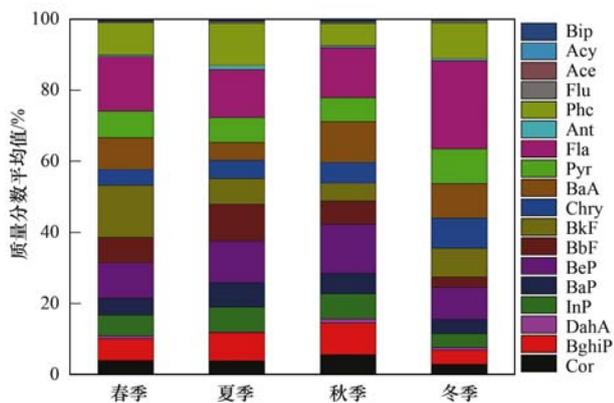


图2 青岛港 18 种多环芳烃的季节性质量分数分布

Fig. 2 Seasonal mass fraction distributions of 18 PAHs in Qingdao Port

## 2.2 气象因素影响

大气污染受气象条件的影响, 风速和风向与污染物的稀释和扩散有关, 温度和相对湿度影响有机化合物的气相反应过程, 降水可使大气颗粒物沉降

从而降低颗粒物上污染物的浓度<sup>[9]</sup>.

表 2 列出了青岛港  $\sum_{18}$  PAHs 的浓度与收集到的 5 种气象因素(平均温度、相对湿度、大气压、风速和风向)之间的相关性. 从中可知, PAHs 与温度呈极显著负相关( $r = -0.673$ ,  $P < 0.01$ ). 高温可使 PAHs 从颗粒物中挥发到气相, 可以有效降低颗粒物中 PAHs 浓度. 相对湿度与 PAHs 浓度呈极显著负相关( $r = -0.359$ ,  $P < 0.01$ ). 相对湿度与降水有关, 相对湿度的上升可能导致降水概率增加. 青岛相对湿度大, 降水较多, 雨水冲刷导致大量颗粒物沉降到地面, 从而降低颗粒物中 PAHs 的浓度. 此外, PAHs 浓度与大气压呈极显著正相关( $r = 0.868$ ,  $P < 0.01$ ). 气压较低时, 水平面上高压气团流向中心, 使中心气流上升, 有利于污染物的扩散稀释, 使 PAHs 浓度下降; 气压高时, 中心气流下降, 气团流向四周, 污染物的稀释扩散能力较差, PAHs 浓度升高<sup>[46]</sup>.

风速与 PAHs 浓度的相关性不显著( $P > 0.05$ ). 由图 3 可知, 青岛港 4 季均表现出较低的风速(小于  $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), 风速对 PAHs 的影响较小. 由于青岛港位于胶州湾, 采样点的西南、西、西北和北方向被胶州湾环绕, 船舶排放污染物的传输依赖于盛行风向. 因此, 风向与 PAHs 浓度的相关性较强( $r = 0.701$ ,  $P < 0.01$ ). 在春季、夏季和秋季, 分别来自西北、西和西南方向的风通过胶州湾, 可能携带了船舶排放的 PAHs, 导致青岛港的 PAHs 浓度升高. 在冬季, 采样点附近显示出较高的贡献, 这可能是因为冬季青岛市内供暖排放 PAHs 的贡献增加, 且来自胶州湾的西北风也携带了高浓度的 PAHs.

表 2 气象条件与  $\sum_{18}$  PAHs 的相关系数<sup>1)</sup>

Table 2 Correlation coefficient between meteorological conditions and  $\sum_{18}$  PAHs

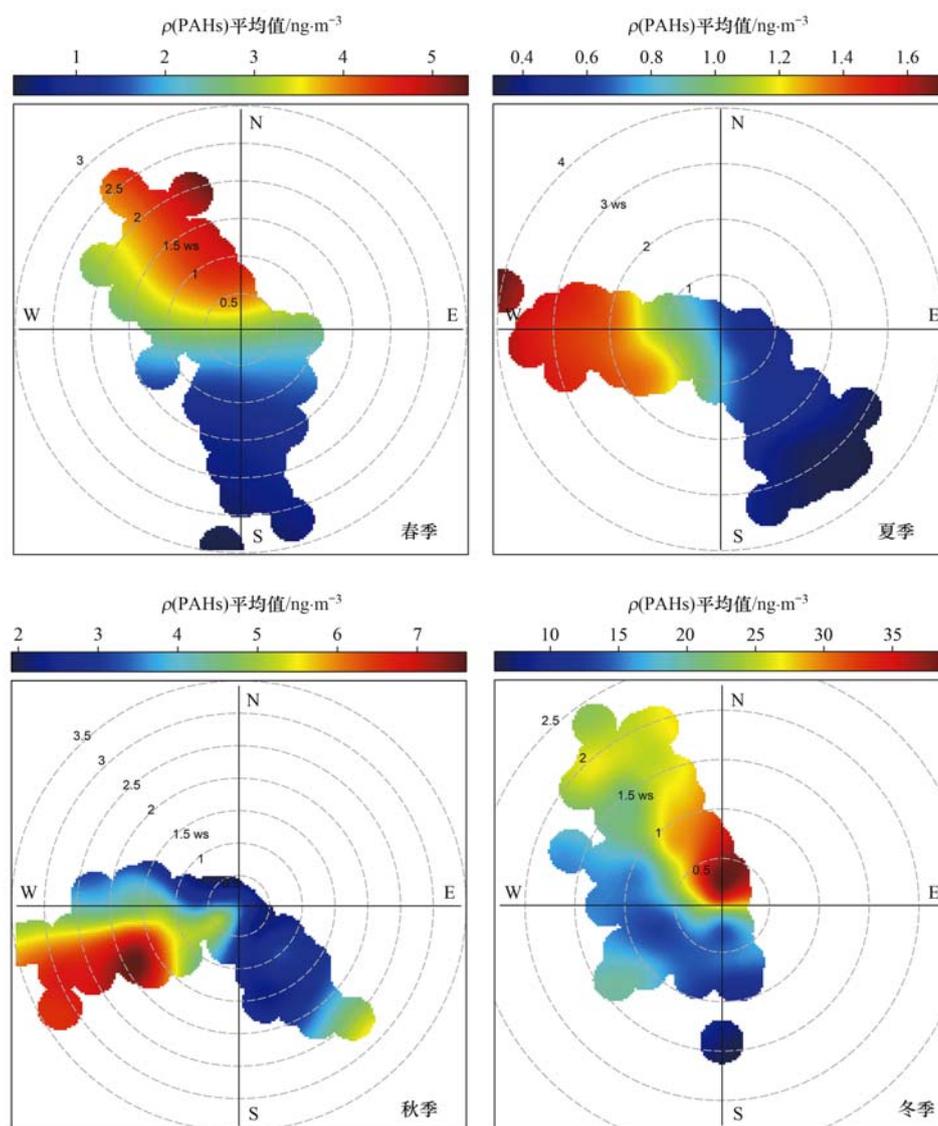
	温度	相对湿度	大气压	风速	风向	$\sum$ PAH
温度	1.000					
相对湿度	0.030	1.000				
大气压	-0.747 **	-0.343 **	1.000			
风速	0.161	0.168	-0.308 *	1.000		
风向	-0.508 **	-0.159	0.584 **	-0.056	1.000	
$\sum$ PAH	-0.673 **	-0.359 **	0.868 **	-0.339	0.701 **	1.000

1) \*\* 表示在置信度为 0.01 时, 相关性极显著, \* 表示在置信度为 0.05 时, 相关性显著

## 2.3 基于 PMF 的 PAHs 源解析

为了更好地分析青岛港地区 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的潜在来源及其贡献, 本文使用 PMF 5.0 模型对青岛港四季样品中 PAHs 数据进行定性和定量分析. 全部样品 ( $n = 59$ ) 以及 18 种 PAHs 的不确定度被输入

至 PMF 模型中, 误差分数设置为单个物种浓度的 15%. 该分析成功提取了 6 个贡献因子: 煤炭和生物质燃烧、石油挥发、航运排放、机动车尾气、工业排放和其他来源. 6 个潜在来源的组成分布及其季节性贡献分别如图 4 和表 3 所示. 以上因子是根据



圆圈上的数值表示风速,单位 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

图3 PAHs 随风速和风向变化的二元极性浓度

Fig. 3 Binary polar concentration plots of PAHs concentrations with wind speed and wind direction

它们与已知来源中成分的相似性来解释的。

在因子1中,主要包括高载荷的3环PAHs,包括Acy、Flu、Phe和Ant,以及中等载荷的4环PAHs,包括Fla和Pyr。Acy、Flu、Phe和Ant是木材和农业垃圾燃烧中最丰富的化合物,可以用来识别生物质燃烧源<sup>[28,47]</sup>。Fla和Pyr被认为是煤炭燃烧的标志物<sup>[48]</sup>。因此,因子1被认定为煤和生物质燃烧来源。因子1在冬季的贡献率(36.26%)明显高于春季(3.24%)、夏季(5.56%)和秋季(3.64%),这可能与冬季大量燃烧化石燃料进行家庭取暖有关。因子2的主要贡献物种为Acy和Ace,Acy和Ace与原油和石油产品的挥发有关<sup>[42]</sup>。因此,因子2被确定为未燃烧的石油产品的挥发源。因子2在夏季(19.83%)和春季(16.70%)的贡献率高于秋季(13.48%)和冬季(3.86%)。由于春季和夏季温度

较高,原油和石油产品的挥发贡献要高于秋季和冬季。

因子3主要包括最高载荷的Chry,以及中等载荷的Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA、BkF和BbF。如2.2节所述,Chry、Phe、Fla、Pyr和BaA是船舶尾气排放中的主要化合物<sup>[20,21]</sup>。此外,BkF被报道是远洋客轮巡航过程中的指示物种<sup>[20]</sup>。BbF与柴油机排放有关<sup>[49,50]</sup>。因此,因子3被识别为航运排放来源。因子3的贡献率为:47.72%(夏季)>31.58%(春季)>27.10%(秋季)>8.90%(冬季),说明夏季受航运排放的影响最大。因子4主要包括高比例的5~7环PAHs,包括Chry、BbF、BkF、BeP、BaP、InP、BghiP和Cor,这一特征与汽车排放的组成相似<sup>[51]</sup>。许多报告表明,高分子量PAHs(即InP和BghiP)是PAHs车辆源的一个强有力的指标,特别是汽油车

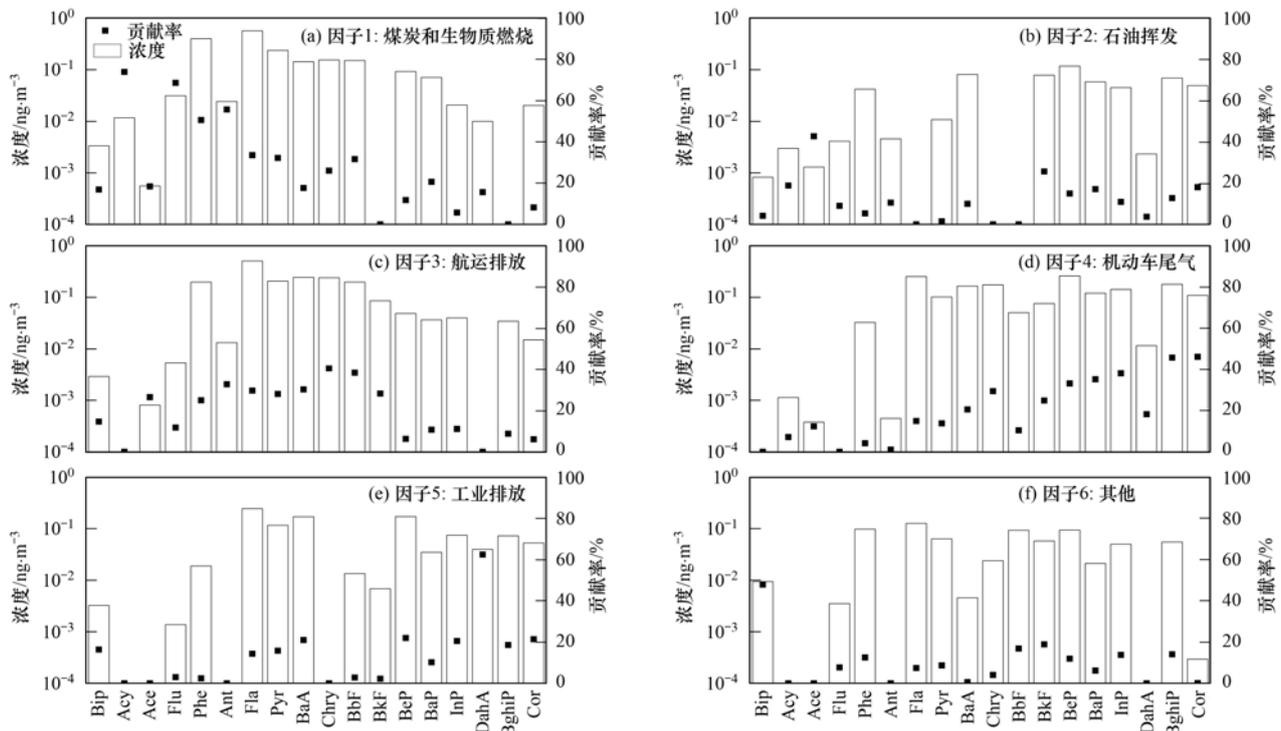


图4 PMF分析得出的青岛港PM<sub>2.5</sub>中PAHs的组成分布

Fig. 4 Composition distributions of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs in Qingdao Port obtained via PMF analysis

尾气排放<sup>[52,53]</sup>.此外,BaP也被报道过在柴油燃料汽车排放中的高占比<sup>[54]</sup>.因此,因子4被识别为机动车排放.因子4在秋季(25.26%)和冬季(25.05%)的贡献率高于春季(14.96%)和夏季(16.69%).

因子5的特点为高比例的DahA和中等占比的5~6环PAHs.DahA经常被用作不同行业(如焦炉、高炉、碱性氧化炉、电弧炉、重油厂和水泥厂)的来源标志物<sup>[34]</sup>.DahA、InP和BghiP也被观察到是钢

铁工业排放的优势物种<sup>[45,55]</sup>.因此,因子5被识别为工业排放来源.因子5的贡献率在春季、夏季、秋季和冬季分别为15.59%、2.47%、15.65%和13.72%.对于因子6,由于缺乏相关信息,本研究将因子6认定为其他来源.

总的来说,PMF结果显示航运排放对青岛港地区PM<sub>2.5</sub>中PAHs的影响最大,年平均占比为28.83%,其次是机动车排放(20.49%)和原油挥发(13.47%)等.

表3 PMF分析得出的6个潜在来源在不同季节的贡献率/%

Table 3 Contributions of six potential sources at different seasons from the PMF analysis/%

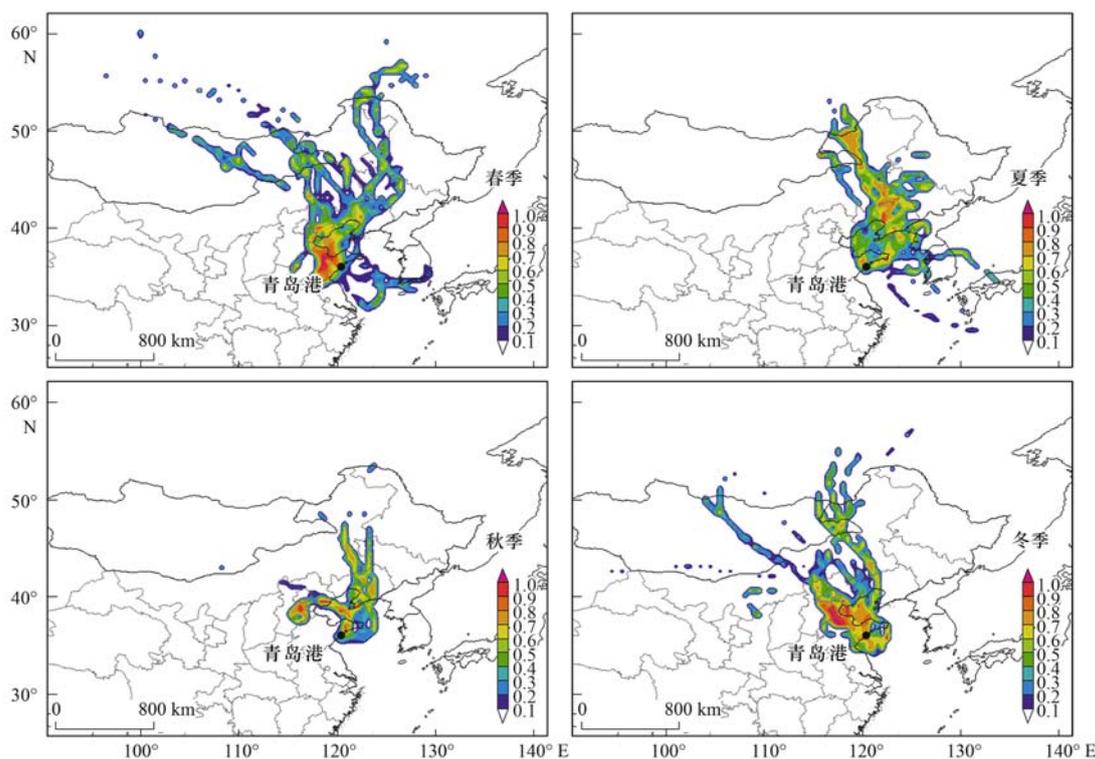
季节	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	因子6
春季	3.24	16.70	31.58	14.96	15.95	17.57
夏季	5.56	19.83	47.72	16.69	2.47	7.72
秋季	3.64	13.48	27.10	25.26	15.65	14.87
冬季	36.26	3.86	8.90	25.05	13.72	12.21
平均	12.18	13.47	28.83	20.49	11.95	13.09

## 2.4 潜在来源区域分析

为了探索青岛港地区采样期间PAHs远程传输的影响,采用PSCF对潜在来源区域进行分析.已识别的源区域如图5所示.

PAHs的潜在来源区域在时间和空间分布上存在显著差异.春季,山东省北部为主要的潜在源区,气团起源于蒙古和俄罗斯,经过东营市和淄博市等重工业城市,由胶州湾汇入青岛,鲁北地区是主要输入源区.夏季,气团起源于内蒙古和俄罗斯边界,途

经辽宁省跨渤海传入青岛,携带污染物浓度相对较低.秋季,京津冀和环渤海地区是主要的潜在来源,气团经过了渤海湾港口群,包括天津港、秦皇岛港和大连港等世界综合性港口,显示出船舶排放的区域性运输特征.冬季,气团主要起源于蒙古国和俄罗斯南部,经过京津冀和鲁北地区,跨过天津港和东营港等港口区,携带大量污染物进入青岛.此外,在春夏季节,海洋季风由黄海汇入青岛,代表黄海的海洋来源.然而,黄海地区的船舶排放对青岛港PAHs的



色柱表示 PAHs 的污染程度

图 5 青岛港大气  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的潜在来源区域

Fig. 5 Potential source areas of atmospheric  $PM_{2.5}$ -bound PAHs in Qingdao Port

贡献并不显著。

### 3 结论

(1) 青岛港区域  $PM_{2.5}$  中  $\rho$ (PAHs) 平均值为  $(8.11 \pm 12.31) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。受家庭取暖、大气混合层高度以及气象条件等的影响,冷季和暖季 PAHs 浓度差异明显,呈明显的冬季高模式 [ $(26.09 \pm 14.18) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ], 其次是秋季 [ $(4.27 \pm 2.83) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ] > 春季 [ $(2.49 \pm 2.02) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ] > 夏季 [ $(0.81 \pm 0.42) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ]。组分分析结果表明 PAHs 的季节性分布相似,以 4 环 (49.23%) 和 5 环 (26.20%) PAHs 为主。主要化合物为 Fla、BeP、BaA、Phe、Pyr 和 Chry。

(2) PAHs 浓度与气象因素的相关性结果表明青岛港  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的浓度受气象条件的影响。PAHs 浓度与温度和相对湿度呈极显著负相关,与大气压和风向呈极显著正相关,与风速的相关性较弱。

(3) 本研究通过 PMF 5.0 对青岛港大气  $PM_{2.5}$  结合 PAHs 的来源进行了分析,结果表明船舶排放 (28.83%) 是青岛港  $PM_{2.5}$  结合 PAHs 的主要贡献源,其次为机动车排放 (20.49%)、原油挥发 (13.47%)、煤和生物质燃烧 (12.18%)、工业排放 (11.95%) 和其他来源 (13.09%)。

(4) PSCF 分析结果表明京津冀、环渤海和鲁北地区是 PAHs 的主要潜在贡献区域。

### 参考文献:

- [1] Su P H, Yue H L, Zhang W W, *et al.* Application of a fugacity model to estimate emissions and environmental fate of ship stack PAHs in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130710.
- [2] Su P H, Zhang W W, Hao Y J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations along shipping lanes and implications of seafarer exposure; Based on PAHs in ship surface films and a film-air-water fugacity model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **731**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138943.
- [3] 张迪瀚, 马永亮, 贺克斌, 等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征[J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1269-1275.  
Zhang D H, Ma Y L, He K B, *et al.* Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on airborne particulates in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(7): 1269-1275.
- [4] Zhao J R, Zhang Y, Patton A P, *et al.* Projection of ship emissions and their impact on air quality in Yangtze River delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**(Pt A), doi: 10.1016/j.envpol.2020.114643.
- [5] Eyring V, Isaksen I, Berntsen T, *et al.* Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(37): 4735-4771.
- [6] Sippula O, Stengel B, Sklorz M, *et al.* Particle emissions from a marine engine: chemical composition and aromatic emission profiles under various operating conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11721-11729

- [ 7 ] Zhang F, Chen Y J, Tian C G, *et al.* Identification and quantification of shipping emissions in Bohai Rim, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **497-498**: 570-577.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 等. 常州市大气 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- Gu A J, Liu J S, Luo S P, *et al.* Pollution characteristics and source identification of PAHs in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Changzhou city[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- [ 10 ] Agrawal H, Welch W A, Miller J W, *et al.* Emission measurements from a crude oil tanker at sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7098-7103.
- [ 11 ] Lack D A, Corbett J J. Black carbon from ships: A review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(9): 3985-4000.
- [ 12 ] Diesch J M, Drewnick F, Klimach T, *et al.* Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(7): 3603-3618.
- [ 13 ] Anderson M, Salo K, Hallquist Å M, *et al.* Characterization of particles from a marine engine operating at low loads [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2015, **101**: 65-71.
- [ 14 ] Celo V, Dabek-zlotorzynska E, Mccurdy M. Chemical characterization of exhaust emissions from selected Canadian marine vessels: the case of trace metals and lanthanoids [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(8): 5220-5226.
- [ 15 ] Zhang F, Chen Y J, Tian C G, *et al.* Emission factors for gaseous and particulate pollutants from offshore diesel engine vessels in China [ J ]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**(10): 6319-6334.
- [ 16 ] Agrawal H, Welch W A, Henningsen S, *et al.* Emissions from main propulsion engine on container ship at sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D23), doi: 10.1029/2009JD013346.
- [ 17 ] Cooper D A, Peterson K, Simpson D. Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: a case study in the Skagerak-Kattegat-öresund region [ J ]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(14): 2463-2473.
- [ 18 ] Cooper D A. Exhaust emissions from ships at berth [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(27): 3817-3830.
- [ 19 ] Crimmins B S, Dickerson R R, Doddridge B G, *et al.* Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the Atlantic and Indian Ocean atmospheres during the Indian Ocean Experiment and Aerosols99: continental sources to the marine atmosphere [ J ]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, **109**(D5), doi: 10.1029/2003JD004192.
- [ 20 ] Zhao J B, Zhang Y J, Wang T, *et al.* Characterization of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-and oxy-PAHs) emissions from two ship engines under different operating conditions [ J ]. *Chemosphere*, 2019, **225**: 43-52.
- [ 21 ] Zhao J B, Zhang Y J, Chang J Y, *et al.* Emission characteristics and temporal variation of PAHs and their derivatives from an ocean-going cargo vessel [ J ]. *Chemosphere*, 2020, **249**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126194.
- [ 22 ] Zhang F, Chen Y J, Cui M, *et al.* Emission factors and environmental implication of organic pollutants in PM emitted from various vessels in China [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2019, **200**: 302-311.
- [ 23 ] 段升飞, 杨凌霄, 李静妹, 等. 农村地区不同炉具和燃料排放 PM<sub>1.0</sub> 中多环芳烃的排放特征 [ J ]. *山东大学学报(工学版)*, 2021, **51**(1): 120-127.
- Duan S F, Yang L X, Li J S, *et al.* Emission characteristics of PM<sub>1.0</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from different stoves and fuels in rural areas [ J ]. *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, 2021, **51**(1): 120-127.
- [ 24 ] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [ J ]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1993, **18**(2): 183-194.
- [ 25 ] Chen L Y, Liu W J, Tao S, *et al.* Spatiotemporal variations and source identification of atmospheric nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal cities of the Bohai and Yellow Seas in northern China [ J ]. *Chemosphere*, 2021, **279**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130565.
- [ 26 ] Li J S, Yang L X, Gao Y, *et al.* Seasonal variations of NPAHs and OPAHs in PM<sub>2.5</sub> at heavily polluted urban and suburban sites in North China: concentrations, molecular compositions, cancer risk assessments and sources [ J ]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **178**: 58-65.
- [ 27 ] Ma L X, Li B, Liu Y P, *et al.* Characterization, sources and risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China [ J ]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **264**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121673.
- [ 28 ] Okuda T, Okamoto K, Tanaka S, *et al.* Measurement and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Xi'an, China, by using automated column chromatography and applying positive matrix factorization (PMF) [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(8): 1909-1914.
- [ 29 ] Wang J Z, Ho S S H, Huang R J, *et al.* Characterization of parent and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xi'an, China during heating period: An investigation of spatial distribution and transformation [ J ]. *Chemosphere*, 2016, **159**: 367-377.
- [ 30 ] Zhao L, Song S J, Li P H, *et al.* Fine particle-bound PAHs derivatives at mountain background site (Mount Tai) of the North China: Concentration, source diagnosis and health risk assessment [ J ]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **109**: 77-87.
- [ 31 ] 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 等. 基于 GIS 和 PMF 模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 [ J ]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5656-5667.
- Xia Z S, Wang Y Y, Zhong Y X, *et al.* Spatial distribution characteristics and source apportionment of soil PAHs in Shizuishan city based on GIS and PMF model [ J ]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5656-5667.
- [ 32 ] Bie S J, Yang L X, Zhang Y, *et al.* Source appointment of PM<sub>2.5</sub> in Qingdao Port, East of China [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, **755**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142456.
- [ 33 ] Harner T, Su K, Genualdi S, *et al.* Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs) [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2013, **75**: 123-128.
- [ 34 ] Azimi-yancheshmeh R, Moeinaddini M, Feiznia S, *et al.* Seasonal and spatial variations in atmospheric PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs

- in Karaj city, Iran: Sources, distributions, and health risks[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2021, **72**, doi: 10.1016/j.scs.2021.103020.
- [35] Van Drooge B L, Fernández P, Grimalt J O, *et al.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in remote European and Atlantic sites located above the boundary mixing layer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(6): 1207-1216.
- [36] Wang Q, Liu M, Yu Y P, *et al.* Characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai city, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 118-128.
- [37] 王占祥, 郭久久, 穆熙, 等. 宁东基地大气 PAHs 污染特征及呼吸暴露风险[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(7): 3102-3112.  
Wang Z X, Guo J J, Mu X, *et al.* Pollution characteristics and inhalation exposure risk of atmospheric PAHs in Ningdong Base [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(7): 3102-3112.
- [38] Kalisa E, Nagato E, Bizuru E, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of ambient PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and NPAHs in typical Japanese and New Zealand cities and rural sites[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10**(5): 1396-1403.
- [39] Contini D, Gambaro A, Belosi F, *et al.* The direct influence of ship traffic on atmospheric PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PAH in Venice[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(9): 2119-2129.
- [40] Iakovides M, Apostolaki M, Stephanou E G. PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **244**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117931.
- [41] 薛倩倩, 魏扬, 田琰泽, 等. 2019—2020 年天津市津南区多环芳烃和有机磷阻燃剂气固分配特征及健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(1): 30-39.  
Xue Q Q, Wei Y, Tian Y Z, *et al.* Characteristics, gas-particle partitioning, and health risks of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and OPEs from 2019 to 2020 in Jinnan district, Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(1): 30-39.
- [42] Liu Y K, Yu Y P, Liu M, *et al.* Characterization and source identification of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different seasons from Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **644**: 725-735.
- [43] 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 长三角背景点夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 554-563.  
Xue G Y, Wang G H, Wu C, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of *n*-Alkanes and PAHs in summertime PM<sub>2.5</sub> at background site of Yangtze river delta [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 554-563.
- [44] Simcik M F, Eisenreich S J, Liou P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(30): 5071-5079.
- [45] Dat N D, Chang M B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 682-693.
- [46] 毕丽玫, 郝吉明, 宁平, 等. 昆明城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的污染特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(3): 659-667.  
Bi L M, Hao J M, Ning P, *et al.* Characteristics and sources apportionment of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs in Kunming [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(3): 659-667.
- [47] Akhbarizadeh R, Dobaradaran S, Amouei Torkmahalleh M, *et al.* Suspended fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications [J]. *Environmental Research*, 2021, **192**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110339.
- [48] Callén M S, Iturmendi A, López J M. Source apportionment of atmospheric PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **195**: 167-177.
- [49] Jamhari A A, Sahani M, Latif M T, *et al.* Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM<sub>10</sub> of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **86**: 16-27.
- [50] Larsen III R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [51] Hong Y W, Xu X B, Liao D, *et al.* Air pollution increases human health risks of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and nitro-PAHs in the Yangtze River delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **770**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145402.
- [52] Li Q, Jiang N, Yu X, *et al.* Sources and spatial distribution of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Zhengzhou in 2016[J]. *Atmospheric Research*, 2019, **216**: 65-75.
- [53] Liu Y, Yan C Q, Ding X, *et al.* Sources and spatial distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 307-317.
- [54] Masih J, Dyavarchetty S, Nair A, *et al.* Concentration and sources of fine particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbons at two locations in the western coast of India[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, **13**: 179-188.
- [55] Pisupati S V, Wasco R S, Scaroni A W. An investigation on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from pulverized coal combustion systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **74**(1-2): 91-107.

## CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018 .....	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM <sub>2.5</sub> Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form .....	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM <sub>2.5</sub> in Chengdu Under the Background of Emission Reduction .....	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM <sub>1</sub> During Autumn and Winter in Qingdao .....	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area .....	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin .....	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing .....	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer .....	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer .....	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill .....	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years .....	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin .....	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake .....	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors .....	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City .....	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments .....	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region .....	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations .....	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate .....	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation .....	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area .....	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation .....	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil .....	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine .....	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities .....	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River .....	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain .....	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City .....	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments .....	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials .....	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process .....	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project .....	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China .....	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau .....	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risks in Soils of Southern Hilly Areas .....	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou .....	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City .....	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil .....	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City .....	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass ( <i>Pennisetum purpureum</i> Schum) .....	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis .....	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings .....	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield .....	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China .....	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve .....	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond .....	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup> Adsorption by Soil Around a Dressing Plant .....	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar .....	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau .....	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation .....	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)