

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.7  
第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估 ..... 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)

基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟 ..... 谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)

郑州市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子特征及来源分析 ..... 杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)

能见度与 PM<sub>2.5</sub> 浓度关系及其分布特征 ..... 王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)

基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征 ..... 白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)

太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源 ..... 李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)

办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征 ..... 王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦春春 (3008)

南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征 ..... 张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)

黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征 ..... 张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)

基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析 ..... 王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)

李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响 ..... 徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)

水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价 ..... 王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)

银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价 ..... 田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)

人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例 ..... 谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)

渝江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析 ..... 唐金平, 张强, 胡谦, 张宇, 聂保伟 (3089)

三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因素分析 ..... 付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)

降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响 ..... 翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)

绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征 ..... 童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)

微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析 ..... 刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 鹏飞, 王凯军 (3126)

钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性 ..... 张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)

基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用 ..... 唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)

N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBk5 染料废水 ..... 于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)

Cu<sup>2+</sup> 对以 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 为电子受体反硝化过程的影响 ..... 买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)

CANON 中试反应器启动及性能优化 ..... 孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)

好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响 ..... 徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)

有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响 ..... 刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)

不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响 ..... 吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王伟佳, 张树军 (3195)

ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性 ..... 张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)

在线 NaClO 反洗对倒置 A<sup>2</sup>O-MBR 系统微生物群落的影响 ..... 王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)

基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价 ..... 袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)

北京市清水与再生水协同利用优化模型 ..... 张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)

N-亚硝酸胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除 ..... 柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)

北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存 ..... 周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)

贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险 ..... 杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅男 (3249)

紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征 ..... 程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)

四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响 ..... 陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)

热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归 ..... 李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)

鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响 ..... 武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)

宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制 ..... 王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)

石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析 ..... 张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)

磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度 ..... 湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)

会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较 ..... 贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)

湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析 ..... 蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)

改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响 ..... 李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)

重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应 ..... 韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)

不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异 ..... 彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)

添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N<sub>2</sub>O 排放影响 ..... 孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)

渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 ..... 刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)

不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征 ..... 鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)

西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征 ..... 廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)

生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响 ..... 李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)

《环境科学》征订启事(3194) 《环境科学》征稿简则(3222) 信息(3256, 3284, 3323)

# 西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征

廖健<sup>1</sup>, 邓超<sup>2</sup>, 陈怡<sup>2</sup>, 周文钊<sup>2</sup>, 林春绵<sup>1</sup>, 张辉<sup>2\*</sup>

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014; 2. 浙江省计量科学研究院, 杭州 310018)

**摘要:** 为考察杭州西湖景区土壤环境中邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)的污染情况, 本研究采集了西湖景区4种不同土地利用类型土壤共42个土壤样品, 利用气相色谱三重四级杆质谱联用仪(GC-MS/MS)对所有样品中6种PAEs的含量水平和组成情况进行了分析, 并采用主成分分析法和普通克里金插值法对不同土地利用类型土壤中PAEs的来源与空间分布进行了详细探讨。结果表明, 西湖景区6种邻苯二甲酸酯累计含量( $\sum$  PAEs)范围为597.6~7360.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)是3种主要的PAEs污染物, 三者总含量平均值贡献率高达98.43%, 而DEHP作为含量最高的PAEs单体贡献率为66.28%; 不同土地利用类型土壤中的PAEs组成由于其来源不同而具有差异性, 交通运输与游客活动是西湖景区内PAEs的主要来源; 6种PAEs主要分布在西湖景区的东北区域, 呈现出由北向南、自东向西递减趋势。

**关键词:** 西湖景区; 土壤; 邻苯二甲酸酯(PAEs); 污染水平; 来源; 空间分布

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3378-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201812207

## Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area

LIAO Jian<sup>1</sup>, DENG Chao<sup>2</sup>, CHEN Yi<sup>2</sup>, ZHOU Wen-zhao<sup>2</sup>, LIN Chun-mian<sup>1</sup>, ZHANG Hui<sup>2\*</sup>

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang Province Institute of Metrology, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To investigate pollution from phthalate esters (PAEs) in the soils of the West Lake Scenic Area, Hangzhou, Zhejiang province, a total of 42 samples were collected from 4 species of soil with different uses. The concentrations and composition of 6 PAEs were analyzed by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The sources and spatial distribution of PAEs in the different soil species were analyzed using Principal Component Analysis (PCA) and Ordinary Kriging (OK) methods. It was found that the total concentrations of the 6 PAEs ( $\sum$  PAEs) ranged from 597.6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to 7360.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , of which Dimethyl Phthalate (DMP), Di-*n*-butyl Phthalate (DBP), and Di-(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) were most abundant (98.43% of  $\sum$  PAEs). As major pollutant, DEHP contributed as much as 66.28% to  $\sum$  PAEs. The composition of PAEs in different soil species differed due to source differences; transportation and tourist activities were the main sources of these PAEs. The 6 PAEs were mainly distributed in the northwestern portion of the West Lake Scenic Area, decreasing from north to south and from east to west.

**Key words:** West Lake Scenic Area; soil; phthalate esters (PAEs); pollution level; source; spatial distribution

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又名酞酸酯, 是一种人工合成的塑化剂和改性添加剂, 广泛应用于塑料加工、食品包装以及化妆品生产等领域。由于PAEs与塑料等高分子聚合物间为非共价键结合, 彼此之间相对独立, 极易迁移到环境中造成污染。随着PAEs大量生产和使用, PAEs已普遍存在于土壤<sup>[1]</sup>、水体<sup>[2]</sup>、大气<sup>[3]</sup>、动植物体<sup>[4, 5]</sup>等多环境介质中。PAEs在环境介质中存留时间较长, 土壤中的PAEs能够被植物吸收, 并能通过食物链在动物和人体内蓄积<sup>[6]</sup>。流行病学和毒理学研究已经证明, PAEs的同系物可以破坏哺乳动物的激素平衡, 对动物和人体的内分泌系统尤其是雄性个体的生殖系统能够产生干扰效应<sup>[7, 8]</sup>。另有研究表明PAEs是一类具有致畸、致癌、致突变的环境激素类

污染物<sup>[9]</sup>。鉴于PAEs对人体和生态环境巨大的危害, 1977年美国环保署(USEPA)将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)这6种PAEs列入优先控制有毒污染物名单, 并制定了相关污染控制和治理标准, 我国也将DMP、DBP和DNOP这3种PAEs列入环

收稿日期: 2018-12-27; 修订日期: 2019-01-21

基金项目: 浙江省科技厅公益技术应用研究项目(2017C33019); 浙江省质量技术监督系统质量技术监督基础建设科研项目(NQ1)(20180104); 浙江省质量技术监督检验检疫检测技术装备项目(201601004)

作者简介: 廖健(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境有机污染物监测分析, E-mail: 408353088@qq.com

\* 通信作者, E-mail: huizhangchem@163.com

境优先控制污染物黑名单<sup>[10]</sup>。

西湖景区位于杭州城西,是我国首个被列入世界遗产名录的湖泊类文化遗产,国家 5A 级景区。G20 杭州峰会后,杭州西湖景区成为国内外游客的首选。高密度旅游活动和高强度交通压力,给西湖景区内的生态环境带来了巨大的威胁。近几年,越来越多的学者开始关注西湖景区的环境污染问题,不过大多集中于西湖水体和沉积物中污染物的研究<sup>[11, 12]</sup>,对西湖景区土壤环境问题的研究较少且比较单一(以重金属为主)<sup>[13, 14]</sup>,几乎没有关于西湖景区土壤有机物污染的相关研究。因此,本文以西湖景区 4 种不同土地利用类型的土壤为研究对象(共计 42 个土壤样品),测定其中 6 种 PAEs 化合物的含量,分析景区内土壤中 6 种 PAEs 单体污染水平和组成特征,对景区内不同土地利用类型土壤中 PAEs 的来源和空间分布进行讨论,以期对西湖景区 PAEs 污染控制及风险管理提供科学依据。

## 1 材料与与方法

### 1.1 样品的采集

本研究区域为西湖景区,结合景区不同土地利用类型所占比例,共采集土壤样品 42 个,其中茶园地样点 8 个、林地样品 14 个、景区绿地样品 8 个、交通区(马路交叉口)样品 12 个,采样点分布如图 1 所示。利用多点混合法进行采样,采集表层以下 0~10 cm 土壤,并记录采样时温度、湿度,采样点位置坐标、土地类型、植物生长和周围环境等信息。采集来的样品先放在通风处自然风干 24 h 后,用铝箔纸包住样品放入 -20℃ 的冰箱冷冻 12 h。将冻结成块的样品放入冻干机冻干 12 h 后,取出样品研磨并过 60 目筛,4℃ 密封保存于棕色磨口样品瓶中。

### 1.2 仪器与试剂

Agilent 7890B/7000C 气相色谱三重四极杆质谱联用仪,配备 7693 自动进样器、Mass Hunter 工作站(美国 Agilent 公司);APLE/3500 加速溶剂萃取仪(北京吉天仪器有限公司);Alpha1-2 LD plus 冻干机(德国 Christ 公司);KQ-700DV 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);RE-5205 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);水浴氮吹仪(上海比朗仪器制造有限公司);CNW-BOND Si 固相萃取小柱(上海安谱公司)。

6 种邻苯二甲酸酯类化合物[邻苯二甲酸二甲酯 DMP、邻苯二甲酸二乙酯 DEP、邻苯二甲酸丁基苄基酯 BBP、邻苯二甲酸二丁酯 DBP、邻苯二甲酸二正辛酯 DNOP 和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 DEHP]混合标准溶液(美国 o2si 公司),质量浓度

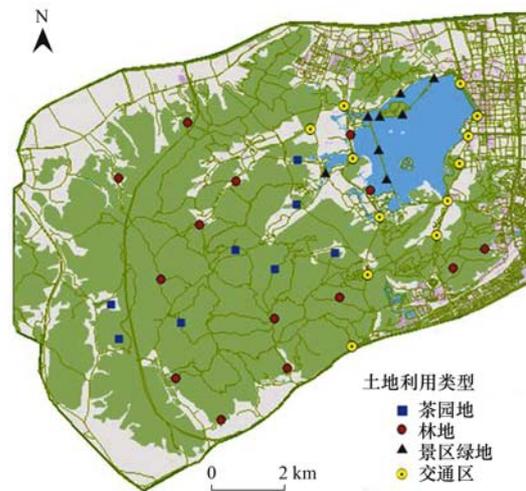


图 1 西湖景区采样点分布示意

Fig. 1 Map of the West Lake Scenic Area showing the soil sampling locations

为 2 000 mg·L<sup>-1</sup>;回收率指示物 DEHP-D4 纯品(≥99.5%,加拿大 CDN 公司);内标苯甲酸苄酯标准溶液(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司),质量浓度为 5 000 mg·L<sup>-1</sup>;二氯甲烷、正己烷、丙酮、乙酸乙酯均为农残级(上海安谱公司);40、60 目空白硅藻土(阿拉丁试剂上海公司);本实验用水为超纯水(Milli-Q water)。

### 1.3 样品的前处理

准确称取 10 g 土壤样品,加入 DEHP-D4 回收率指示物,再加入 5 g 硅藻土(40 目)作分散剂,混合均匀后放入 34 mL 萃取池。以二氯甲烷和丙酮 1:1 为溶剂萃取样品,萃取压力 10.3 MPa,萃取温度 120℃,静态萃取 300 s,吹扫时间 90 s,淋洗体积为 60%,循环 2 次。提取液用旋转蒸发器浓缩至 2 mL,待用。取硅胶固相萃取柱,用 10 mL 二氯甲烷活化,弃去淋洗液,移取浓缩后的提取液至固相萃取柱净化,用 10 mL 的乙酸乙酯将目标物洗脱。氮气吹干,用正己烷定容至 10 mL,取 2 mL 加入苯甲酸苄酯内标物待机分析。

### 1.4 溶液配制

取质量浓度为 2 000 mg·L<sup>-1</sup> PAEs 混合标准溶液,加正己烷稀释至 20 mg·L<sup>-1</sup>,作为混合标准储备液。取质量浓度为 5 000 mg·L<sup>-1</sup> 的苯甲酸苄酯溶液,加正己烷稀释至 50 mg·L<sup>-1</sup>,作为内标储备液。取 DEHP-D4 标准品 5 mg 于 100 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配成质量浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 回收率指示物储备液。以上溶液均贮于棕色瓶中,于 4℃ 下保存,有效期均为 3 个月,有效期过后重新配制。

### 1.5 仪器条件

#### 1.5.1 气相色谱

色谱柱:HP-5MS 毛细管色谱柱(30.0 m × 0.25

mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 载气:高纯氦气(99.999%); 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ ; 柱流量:1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ ; 进样体积:1  $\mu\text{L}$ ; 不分流进样; 柱温升温程序:60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min, 以20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$ , 保持1 min, 再以5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至280 $^{\circ}\text{C}$ , 保持1 min.

### 1.5.2 质谱

电离方式:电子轰击电离源 EI; 碰撞气:高纯氮气(99.999%); 监测模式:多反应监测(MRM)模式; 离子源电子能量:70 eV; 离子源温度:280 $^{\circ}\text{C}$ ; MSD传输线温度:280 $^{\circ}\text{C}$ ; 溶剂延迟:7 min.

6种PAEs、回收率指示物和内标化合物的部分质谱参数见表1.

表1 6种常见PAEs、回收率指示物和内标化合物的GC-MS/MS分析参数

Table 1 GC-MS/MS analysis parameters for 6 PAEs, recovery indicators, and internal standard compounds

化合物	保留时间/min	定量离子对1		定量离子对2		定性离子对	
		质荷比	碰撞能量/eV	质荷比	碰撞能量/eV	质荷比	碰撞能量/eV
DMP	7.73	163/77	20	163/92	30	163/135	10
DEP	8.59	149/65	20	149/93	15	177/149	5
DBP	11.03	149/65	25	149/121	15	149/93	15
BBP	15.03	149/65	25	149/93	15	91/65	15
DEHP	17.37	149/65	25	149/93	20	167/149	5
DNOP	19.74	149/65	25	149/93	20	149/121	15
DEHP-D4(RI)	17.35	153/69	28	153/97	20	171/153	5
苯甲酸苯酯(IS)	9.68	105/77	10	105/51	30	91/65	15

### 1.6 质量保证与控制

整个实验过程中杜绝使用任何塑料制品, 所有玻璃仪器经超纯水洗涤与正己烷淋洗后和硅藻土均置于450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤6 h备用. 以60目硅藻土为空白样品, 以经萃取过后的实际土壤为基质样品. 在进行样品分析的同时, 进行方法空白、空白加标、基质加标、样品平行样、加入回收率指示物和内标化合物等质量保证与控制措施. 每5个样品设置做一个方法空白, 每个土壤样品设置3个平行样, 所有样品均上机测试3次并取平均值, 用于监控实验流程中人为或环境因素带来的污染. 用混合标准储备液稀释配制成1~100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围的

低质量浓度混合标准工作液和100~5000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围的高质量浓度混合标准工作液, 以内标法绘标准曲线, 所有标准曲线相关系数均大于0.99. 样品中6种PAEs的方法检出限范围为0.1~0.6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 低于方法检出限的测定值按未检出统计. 在方法空白中仅有极低量DBP和DEHP检出, 在最后的結果中都经过空白扣除. 空白样品不同加标量6种PAEs单体的平均回收率为77.80%~107.94%, 土壤基质不同加标量6种PAEs的平均回收率范围为72.81%~111.60%(表2). 平行样测定相对标准偏差均小于10%, 重现性满足质量控制标准.

表2 空白加标与基质加标回收率( $n=6$ )

Table 2 Average recovery of compounds in blank diatomite and soil matrices ( $n=6$ )

PAEs	不同加标量条件下空白样品加标回收率/%			不同加标量条件下土壤基质样品加标回收率/%		
	100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	2000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	2000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
DMP	88.13	102.65	95.74	81.17	93.03	111.60
DEP	78.70	87.25	89.19	85.04	80.60	84.36
DBP	82.17	93.84	105.92	75.09	76.07	78.05
BBP	77.80	80.28	86.09	79.25	89.06	96.16
DEHP	90.83	87.30	107.94	93.21	104.41	91.50
DNOP	80.39	85.90	88.77	72.81	79.35	85.04
DEHP-D4	92.05	94.93	98.42	86.38	88.13	90.60

## 2 结果与讨论

### 2.1 西湖景区土壤PAEs总含量及单体污染特征

西湖景区土壤中PAEs污染概况见表3, 所有土壤样品中83.33%的样品 $\sum$ PAEs大于1000  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 21.43%的样品 $\sum$ PAEs大于5000  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 根据样本量大小, 选择Shapiro-Wilk test进行正态分布检验, 结果显示采样区土壤 $\sum$ PAEs

的 $P$ 值为0.005(小于0.05), 不符合正态分布, 可能是人类活动等一系列原因导致PAEs富集, 使概率分布产生较大偏移.

6种PAEs单体在土壤中的平均含量顺序依次为DEHP > DBP > DMP > DEP > DNOP > BBP. 其中DEHP检出率为100%, 单体含量平均值贡献率高达66.28%; 其次是DBP和DMP二者检出率均为100%, 含量平均值贡献率分别为17.55%和14.61%; DEP、DNOP和BBP在土壤中的检出率和

单体含量平均值贡献率相对较低, 三者总含量平均值贡献率仅占 1.57%.

参照 USEPA 制定的土壤 PAEs 控制标准, 分析西湖景区土壤中 PAEs 单体污染程度. 景区土壤中已检出的 DMP 和 DBP 超标率高达 100% 和 92.86%, 其次是 DEHP 和 DEP 超标率分别是 11.90% 和 7.14%, 而 DNOP 与 BBP 均未超标. DMP 和 DBP 最高超标分别达 44.04 和 13.99 倍, DEHP 与 DEP 最高超标分别达 1.22 和 1.11 倍. 由此可见, 西湖景区土壤已经受到 PAEs 化合物不同程度的污染. 其中 DMP 与 DBP 普遍超标, DMP 和 DEP 在土壤中含量虽不如 DEHP 含量高, 但由于二者土壤控制标准限值远低于 DEHP, 超标率相对较高.

如表 4 所示, 西湖景区土壤中 PAEs 含量相较

于国内外其他地区, 处于中等水平. 与国内城市土壤相比较, 西湖景区土壤中  $\sum$  PAEs 的含量低于一线城市广州, 高于重庆和西安, 这与城市经济发展程度、人类活动和土地利用类型分布等多种因素有关; 与国内农业土壤相比较, 西湖景区土壤中  $\sum$  PAEs 的含量低于国内农业土壤, 尤其低于咸阳和银川菜地土壤, 这是由于这些农业土壤大多被用于种植覆膜农作物, 导致塑料膜中 PAEs 迁移并累积于土壤中; 与国外土壤相比较, 国内土壤  $\sum$  PAEs 含量整体较高, 这与我国众多人口对塑料制品的需求量极大密切相关. 另外, 从表中还可以看出, 国内外城市土壤与农业土壤 PAEs 污染主要以 DBP 和 DEHP 为主, 可见这两种 PAEs 单体在世界范围内被广泛应用.

表 3 西湖景区土壤中 PAEs 含量、检出率与超标率<sup>1)</sup>

Table 3 Concentration, detected ratio, and excess ratio of soil PAEs in the West Lake scenic Area

项目	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	$\sum$ PAEs
最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	116.3	17.5	62.5	ND	283.8	ND	597.6
最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	880.9	78.7	1 132.9	4.5	5 323.6	11.4	7 360.1
平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	432.8	41.0	519.9	2.1	1 964.2	3.3	2 963.3
标准差	213.4	14.4	265.0	1.1	1 500.2	2.6	1 906.2
变异系数	0.49	0.35	0.51	0.51	0.76	0.79	0.64
检出率/%	100.00	100.00	100.00	97.62	100.00	97.62	100.00
USEPA 土壤 PAEs 控制标准/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	20	71	81	1 215	4 350	1 200	
超标率/%	100.00	7.14	92.86	0.00	11.90	0.00	—

1) ND 表示未检出, 下同

表 4 不同地区土壤中 PAEs 含量水平<sup>1)</sup>/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Concentrations of phthalate esters in soils from different regions/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

地区	土壤类型	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	$\sum$ PAEs	文献
广州	路边土壤	19~348	9~198	291~30 100	ND~1 580	1 410~264 000	ND~2 313	1 729~298 539	[15]
广州	公园土壤	17~100	8~73	206~7 490	ND~156	892~154 000	ND~28	1 123~161 847	[15]
重庆	城市土壤	1.1~10.3	0.3~49.8	ND~162	ND~4.5	26.2~352	ND~1.7	93.1~312.5	[16]
西安	城市土壤	23.5	23.4	521.7	011.7	765.3	23.5	1 369.3	[17]
咸阳市郊	菜地土壤	21.3~823	ND~67	37~6 313	ND~222	ND~3 871	ND~763	129~10 288	[18]
南京	菜地土壤	ND~40	ND~20	ND~2 080	ND~100	240~4 180	ND~2 640	400~6 200	[19]
银川	菜地土壤	89~3 293	210~1 381	139~2 653	ND~1 055	330~6 017	ND~1 713	1 997~11 659	[20]
英格兰	城市土壤	0.1	0.9	8	0.8	76	14	92.6	[21]
丹麦	农业土壤	NA	NA	128	9	448	18	603	[22]
杭州西湖	景区土壤	432.8	41.0	519.9	2.1	1 964.2	3.3	2 963.3	本研究

1) NA 表示原文献无可用数据, 单个数值用平均数来表示

## 2.2 西湖景区不同土地利用类型土壤中 PAEs 的含量水平与组成特征

本研究统计分析西湖景区中 4 种不同土地利用类型土壤 PAEs 的含量情况(表 5), 不同土地利用类型土壤中 6 种 PAEs 含量组成既存在一定相似性, 又呈现某些差异性. 除去茶园地有 1 个样品未检出 BBP 和林地有 1 个样品未检出 DNOP 外, 其他样品中均检出 6 种 PAEs. 不同土地利用

类型土壤  $\sum$  PAEs 平均含量有较大差别, 其顺序为: 交通区( $5 163.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > 景区绿地土( $3 680.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > 茶园地土( $2 067.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > 林地土( $1 179.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 交通区土样中的 DEHP 和 DBP 含量分别为  $3 794.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $720.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  均高于林地( $594.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $246.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、茶园地( $1 184.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $632.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和景区绿地( $2 396.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和

585.7  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 景区绿地中的 DMP 含量为 646.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  高于其他土地利用类型土壤, 与交通区 (590.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 相比差异不大, 是林地 (301.6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和茶园地 (213.2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的 2~3 倍. 交通区 DEP 含量 (49.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 与景区绿地 (46.9  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 相比差异不大; 茶园地 DEP 含量 (35.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 与林地 (34.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 相比差异不大.

交通区受 PAEs 污染最为严重, 这与 Wang 等<sup>[17]</sup>发现西安市 DBP、DEHP 和  $\sum 6\text{PAEs}$  各自平

均含量最大值都出现在交通区域、Zeng 等<sup>[15]</sup>发现广州市马路边土壤受 PAEs 污染最为严重的结果相同. 可见汽车尾气排放 (包含汽车塑料零部件在使用过程的排放) 和人为活动都会造成区域性 PAEs 较高<sup>[23]</sup>. 景区绿地距交通区稍远, 受交通运输影响较少, 但由于景区内常年有大量游客活动, 使得高密度人为活动成为 PAEs 的主要污染源, 导致 PAEs 污染也较为严重. 茶园地与林地由于远离人为活动密集区域且周围没有较大污染源, 所以整体受到 PAEs 污染程度相对较低.

表 5 西湖景区不同土地利用类型土壤 PAEs 含量与检出率

Table 5 Concentrations and detected ratios of PAEs in soils from different land uses in the West Lake scenic area

PAEs	茶园地土样 (n=8)					林地土样 (n=14)				
	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	检出率 /%	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	检出率 /%
DMP	116.3	331.1	213.2	74.0	100.00	168.1	462.8	301.6	87.6	100.00
DEP	17.5	51.7	35.1	12.0	100.00	24.6	54.9	34.1	10.2	100.00
DBP	478.7	774.8	632.4	102.8	100.00	62.5	549.6	246.3	175.4	100.00
BBP	ND	1.7	1.0	0.6	87.50	0.6	2.9	2.1	0.7	100.00
DEHP	712.2	1 625.5	1 184.0	339.0	100.00	283.8	1 078.4	594.1	237.4	100.00
DNOP	1.1	2.7	1.8	0.6	100.00	ND	3.0	1.8	0.8	92.86
$\sum \text{PAEs}$	1 326.3	2 672.1	2 067.4	491.2	100.00	597.6	2 065.0	1 179.9	484.0	100.00

PAEs	景区绿地土样 (n=8)					交通区 (马路交叉口) 土样 (n=12)				
	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	检出率 /%	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	检出率 /%
DMP	470.8	880.9	646.1	152.4	100.00	413.6	874.9	590.1	159.0	100.00
DEP	21.7	75.9	46.9	18.7	100.00	32.5	78.7	49.0	12.6	100.00
DBP	314.6	870.2	585.7	228.6	100.00	453.8	1132.9	720.4	184.2	100.00
BBP	0.5	3.4	2.0	1.1	100.00	1.1	4.5	3.0	1.1	100.00
DEHP	1 320.8	3 426.5	2 396.1	849.8	100.00	2 139.4	5 323.6	3 794.9	1 079.6	100.00
DNOP	1.0	6.1	3.5	1.9	100.00	1.6	11.4	6.1	3.0	100.00
$\sum \text{PAEs}$	2 144.0	5 256.9	3 680.3	1 209.6	100.00	3 288.9	7 360.1	5 163.4	1 377.0	100.00

西湖景区不同土地利用类型土壤中 PAEs 的质量分数组成如图 2 所示, 4 种不同土地利用类型土壤与西湖景区整体 PAEs 污染组成情况大致相同, DEHP、DBP 和 DMP 是 3 种最主要的污染物, 另外 3 种含量较低. 在 4 种不同土地利用类型土壤中, DEHP、DBP 和 DMP 这 3 种单体的总含量贡献率范围是 95.65%~99.22%. 其中 DEHP 是贡献率最高的 PAEs 单体, 贡献率范围高达 42.28%~77.85%; 而 DBP 和 DMP 的贡献率范围也分别达到 8.40%~36.09% 和 6.60%~35.03%. DEP 贡献率范围低于前三者, 仅为 0.61%~4.12%. 然而 BBP 和 DNOP 这 2 种单体的总含量贡献率范围也仅为 0.06%~0.52%.

本文研究结果与其他城市土壤 PAEs 组成相似, 在重庆市土壤中 DEHP 也是贡献率最高的 PAEs 单体, 平均值为 52.40%, 其次是 DBP 贡献率平均值占到 23.10%, 而 DMP 含量仅占 2.16%, 不

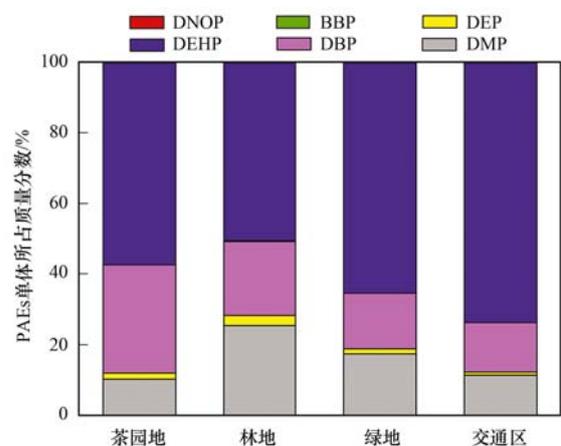


图 2 西湖景区不同土地利用类型土壤中 PAEs 质量分数组成

Fig. 2 Mass fraction of individual PAEs in soils from different land uses in the West Lake scenic area

作为 PAEs 主要污染物<sup>[16]</sup>. DEHP 和 DBP 也是天津市城市公园土壤主要污染物质, 两者之和贡献率为 82.73%~96.39%<sup>[24]</sup>. 与农业土壤相比, 珠三角地

区以 DEHP 和 DBP 含量较高, 贡献率范是 5.66% ~ 61.7% 和 8.05% ~ 26.6% [25]; 其他大部分地区, 如江苏省不同地区设施菜地和汕头市蔬菜产区土壤中 DBP 所占质量分数最高, 其次是 DEHP, 有研究表明农业土壤中 PAEs 主要来源为化肥、农药和农用塑料薄膜等 [26, 27]. 可见 DEHP 与 DBP 是我国土壤受 PAEs 污染的主要成分, 这与我国每年 DEHP 和 DBP 的大量使用有着密切的关系 [1].

### 2.3 西湖景区土壤中 PAEs 的可能来源分析

为了解西湖景区土壤中 PAEs 的可能来源, 对所有采样点进行主成分分析 ( $KMO = 0.765 > 0.6$ ,  $Sig. = 0.000 < 0.05$  Bartlett's 球状检验显著), 并计算了各点观测值的因子得分 (图 3). 观察图 3 发现, 同一种土地利用类型土壤采样点出现聚集的现象, 林地采样点集中位于置信椭圆左上方, 茶园地采样点集中位于置信椭圆左下方, 交通区采样点与景区绿地采样点交错分布于置信椭圆中右侧. 由此推测出, 西湖景区土壤中 PAEs 的来源与土壤利用的类型有关.

对 4 种不同土地利用类型土壤中的 PAEs 污染情况分别进行主成分分析 ( $KMO$  值均大于 0.6,  $Sig.$  均小于 0.05 Bartlett's 球状检验显著), 得到 4 种不同土地利用类型土壤中的 PAEs 主成分分析载荷 (图 4). 其中, 茶园地 [图 4(a)] 土壤中 DBP 与 DEHP 在第一主成分上荷载均较高, 有研究表明 DBP 与 DEHP 可以作为助剂在农药制剂生产加工

和应用过程中使用 [28], 化肥中也含有较高的 DBP 与 DEHP [29]. 茶园地样采集时间正值夏秋茶打药时期, 两者可能来源于农药与化肥的使用. 然而 DMP、DEP 与 BBP 在第二主成分荷载较高, 其来源与前两者不同, 可能来源于茶农的非农业活动和大气干湿沉降.

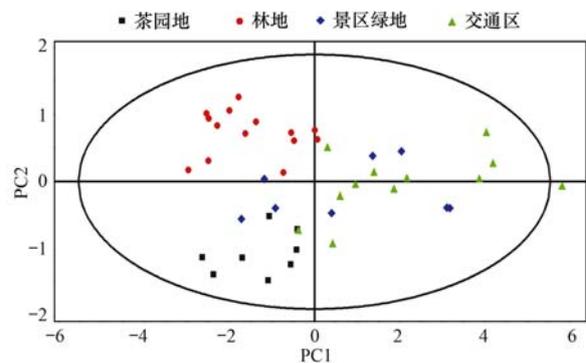


图 3 各土壤采样点 PAEs 主成分得分

Fig. 3 Plot of principal components scores of PAEs in soils from each sampling points

林地 [图 4(b)] 土壤 6 种 PAEs 在第一主成分上均相对较高, 除 BBP 外其他 5 种 PAEs 位置相对集中, 表明他们均有可能有相似的来源. 因为林地采样点距离人口和交通密集区域较远, 且周围没有工业区, 所以受人为活动影响较少. 已有研究显示, 广州室内外灰尘中 16 种 PAEs 总含量为 121 ~ 3 223  $mg \cdot kg^{-1}$ , 以 DBP 与 DEHP 为主 [30]. 北京室内外  $PM_{2.5}$  中 6 种 PAEs 总含量为 4.08 ~ 4 790.00

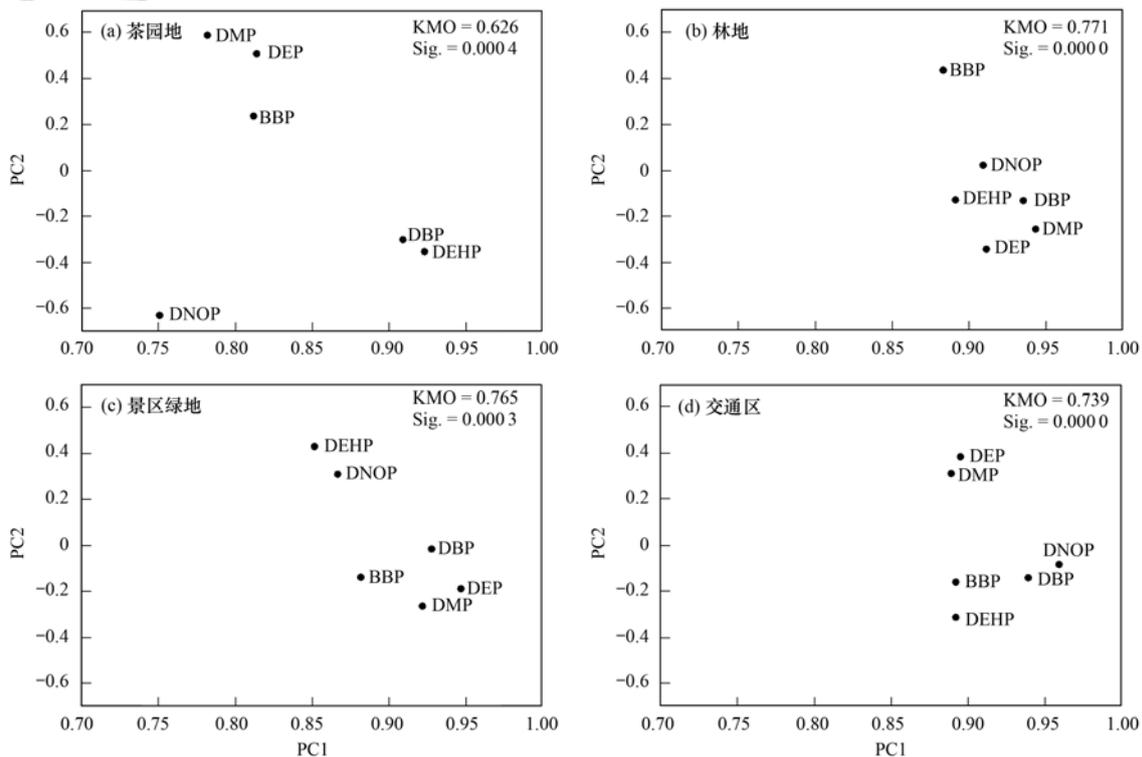


图 4 土壤中的 PAEs 主成分分析载荷

Fig. 4 Principal component analysis for PAEs in soils from different land uses

$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其中 DBP 和 DEHP 两者贡献率之和达 76.3%~97.7%<sup>[31]</sup>. 杭州市  $\text{PM}_{2.5}$  中 PAEs 总量范围为 683.50~3 062.98  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 冬季浓度高于春夏秋三季, 以 DBP 与 DEHP 为主, BBP 和 DNOP 的浓度较低<sup>[32]</sup>, 这与西湖景区林地土壤中 PAEs 组成相似. 因此考虑林地土壤 PAEs 主要来源于大气中 PAEs 污染物(涂料喷涂、塑料垃圾焚烧和农用薄膜增塑剂挥发等的产物)的干湿沉降和远距离迁移<sup>[16, 33]</sup>.

近年来西湖景区内的年均客流量已经接近景区总体规划确定的客流量<sup>[34]</sup>, 超高密度的人群活

动成为景区内绿地土壤中 PAEs 的主要污染源. 从图 4(c)中可以看出, 景区绿地土壤中较小分子量的 DMP、DBP 和 DEP 在第一个主成分上荷载较高, 而较大分子量的 DEHP 与 DNOP 在第二主成分上的荷载较高. 较低分子量的 PAEs, 广泛用于化妆品和个人护理产品中<sup>[35, 36]</sup>, 例如分子质量较小的 DMP 和 DEP 可用于用于香水中以延长香味的保持时间<sup>[16]</sup>; 高分子量的 PAEs, 如 DNOP 和 DEHP 已被广泛使用在工业中作增塑剂以改善产品的可塑性<sup>[30]</sup>. 因此推测景区绿地主要受到大量游客所使用的化妆品和护理用品的污染, 其次是塑料制品随

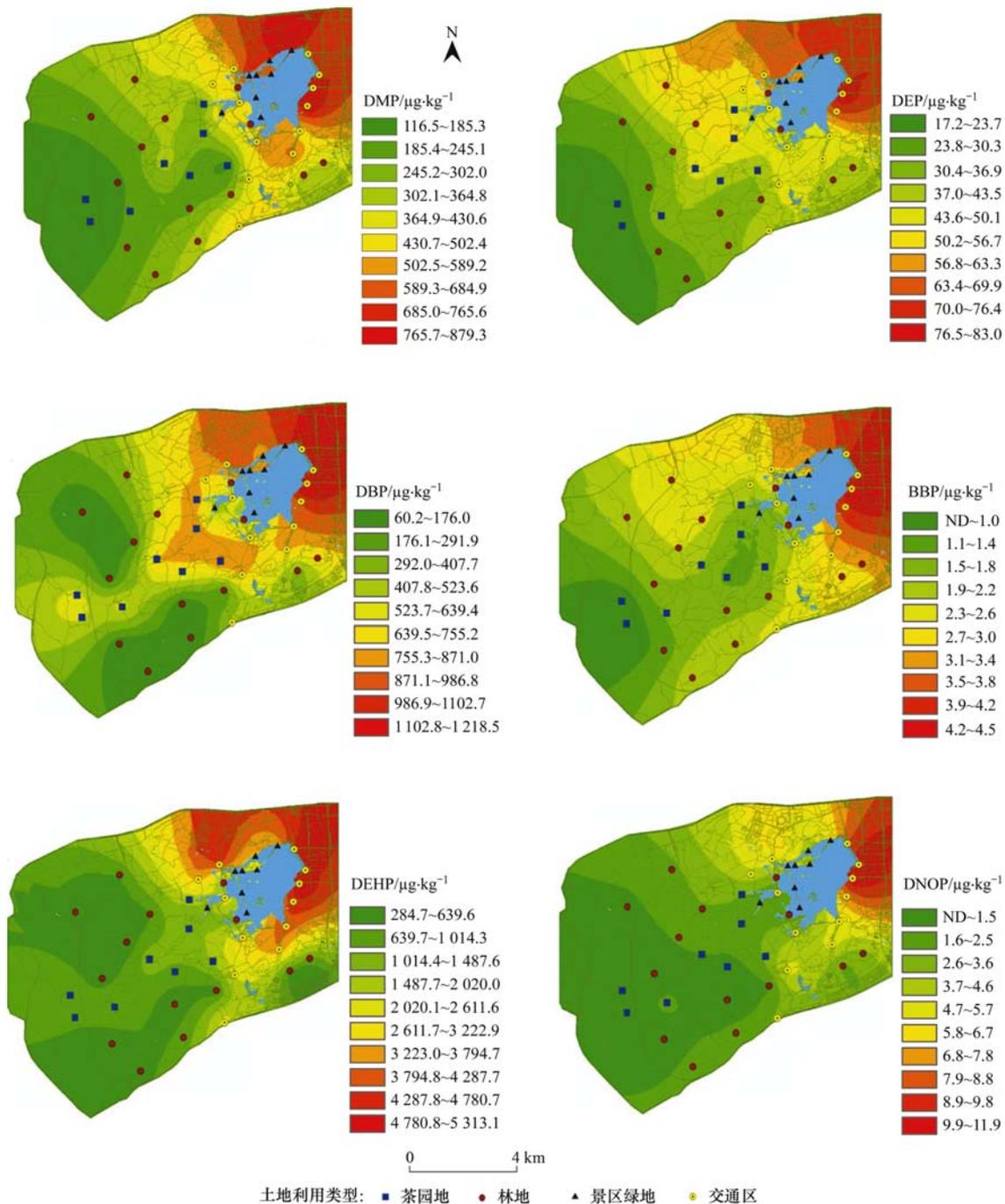


图 5 西湖风景区 6 种 PAEs 空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of 6 PAEs in soils in the West Lake Scenic Area

意丢弃的污染。

交通区[图 4(d)]土壤中 DNOP 与 DBP 在第一主成分上荷载相对较高,其次是 DEP、DMP、DEHP 与 BBP 也均在 0.90 左右。DNOP、DEHP 和 DBP 主要作为增塑剂被用于汽车轮胎、表面油漆、道路沥青材料中<sup>[37~39]</sup>。可见第一主成分代表了交通密度较高区域汽车等运输工具在运输过程中,尾气排放、轮胎磨损、塑料部件、表面的油漆和道路材料等带来的 PAEs 污染。第二主成分较高的是 DEP 与 DMP,由于交通区与景区绿地距离较近,也有游客活动,初步认为第二主成分与景区绿地第一主成分来源相同。

#### 2.4 西湖景区土壤 6 种 PAEs 污染物的空间分布特征

地统计学中的普通克里金插值法实质上是利用区域化变量的原始数据和变异函数的结构特点,在考虑了样点的形状、大小和空间相互位置关系后,对包含未采样点的区域进行线性无偏最优估计的一种方法。利用 ArcGIS 10.2 地理统计模块中普通克里金插值法绘制西湖风景区 6 种 PAEs 空间分布(图 5)。从图 5 中可以看出 6 种 PAEs 严重污染区域均分布在西湖景区的东北区域,此区域靠近杭州市中心武林广场,是杭州市目前规模最大的商业区,绿地与林地面积比例较小,周围高楼林立,布满多条城市交通主干道,交通活动和人口数量极为密集。可见,西湖景区 PAEs 污染主要来源于交通运输及人类活动影响。景区西南西北部 PAEs 污染普遍较轻,考虑此区域城市化程度较低,无重要的交通道路,大多以群山林地为主,高低起伏的群山阻碍了污染物借助风力和干湿沉降向西南西北部迁移。

其中 DMP 和 DEP 空间分布状况较为相似,主要分布在北山景区、环湖景区和吴山景区,其次是植物园景区、龙井虎跑景区和凤凰山景区,以上 6 个景区年规划游客占西湖景区年总体规划游客人数的 68.19%<sup>[40]</sup>。由此推测较低分子量的 DMP 和 DEP 与景区大量游客活动密切相关。DBP 除了在景区东北部区域污染较严重外,相比于其他 PAEs 其在景区中部与西部含量也相对较高,龙井村和梅家坞村茶园地集中于此,农业活动成为影响 DBP 空间分布的因素之一。BBP 污染较轻,景区内 85% 以上的区域低于  $3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,梯度分布较为均匀,考虑以干湿沉降向西南方向迁移。DEHP 大于  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  区域占景区总面积 50% 以上,污染较为严重,高含量区域分布在交通活动密集的北山景区、环湖景区和吴山景区,低含量区域集中于五云景

区、灵竺景区和钱江景区。DEHP 在空间分布上,南北差距与东西差距极大,最大差距高于 18 倍。DNOP 含量在最低范围  $\text{ND} \sim 1.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  区域面积最大,低于含量平均值面积超 70%,严重污染区域面积相对较小,整体污染程度较低。

### 3 结论

(1) 西湖景区共 42 个土壤样品均检测出了  $\sum$  PAEs,表明 PAEs 在景区内土壤中已普遍存在, $\sum$  PAEs 含量范围为  $597.6 \sim 7360.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值和中位数分别为  $2963.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $2481.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中 6 种 PAEs 和  $\sum$  PAEs 含量呈现非正态分布,表明人类活动对其分布有较大干扰。

(2) 西湖景区中 PAEs 单体含量排序为:DEHP > DBP > DMP > DEP > DNOP > BBP。其中 DMP、DBP 和 DEHP 是西湖景区土壤中 PAEs 污染物的主要组成部分,总含量贡献率范围 95.65% ~ 99.22%。DEHP 是最主要的污染物,单体贡献率为 42.28% ~ 77.85%。

(3) 不同土地利用类型土壤中  $\sum$  PAEs 含量有较大差别,其顺序为:交通区 > 景区绿地 > 茶园地 > 林地,PAEs 的质量分数组成也有差异,利用主成分分析得出不同土地利用类型土壤中的 PAEs 主要来源不尽相同:交通区密集交通运输、景区内大量游客游玩、茶园地季节性农业活动以及林地大气干湿沉降。

(4) 西湖景区 PAEs 的空间分布与其来源有着密切联系,景区土壤中 PAEs 污染主要集中于东北区域,呈现出由北向南、自东向西递减趋势。东北区域的环湖景区与北山景区邻近多条城市主干道和城市商业中心,交通活动和人口数量极为密集,距离主要污染源较近,因此成为西湖景区土壤 PAEs 严重污染区。

#### 参考文献:

- [1] Lü H X, Mo C H, Zhao H M, et al. Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: a review[J]. *Environmental Research*, 2018, **164**: 417-429.
- [2] 刘成,孙翠竹,张翥,等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1-18. Liu C, Sun C Z, Zhang G, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in surface water of Jiaozhou Bay[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1-18.
- [3] Wang L J, Zhang W J, Tao W D, et al. Investigating into composition, distribution, sources and health risk of phthalic acid esters in street dust of Xi'an city, Northwest China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, **39**(4): 865-877.

- [ 4 ] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, **56**(2): 181-189.
- [ 5 ] Huang Y F, Pan W C, Tsai Y A, *et al.* Concurrent exposures to nonylphenol, bisphenol a, phthalates, and organophosphate pesticides on birth outcomes: a cohort study in Taipei, Taiwan [J]. Science of The Total Environment, 2017, **607-608**: 1126-1135.
- [ 6 ] Sun J Q, Wu X Q, Gan J. Uptake and metabolism of phthalate esters by edible plants [ J ]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(14): 8471-8478.
- [ 7 ] Horn O, Nalli S, Cooper D, *et al.* Plasticizer metabolites in the environment[J]. Water Research, 2004, **38**(17): 3693-3698.
- [ 8 ] Park M A, Hwang K A, Lee H R, *et al.* Cell growth of BG-1 ovarian cancer cells is promoted by di-n-butyl phthalate and hexabromocyclododecane via upregulation of the cyclin D and cyclin-dependent kinase-4 genes [ J ]. Molecular Medicine Reports, 2012, **5**(3): 761-766.
- [ 9 ] Barlow N J, McIntyre B S, Foster P M D. Male reproductive tract lesions at 6, 12, and 18 months of age following in utero exposure to di (n-butyl) Phthalate [ J ]. Toxicologic Pathology, 2004, **32**(1): 79-90.
- [ 10 ] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究, 1991, **4**(6): 9-12.  
Zhou W M, Fu D Q, Sun Z G. Determination of black list of China's priority pollutants in water [ J ]. Research of Environmental Sciences, 1991, **4**(6): 9-12.
- [ 11 ] Jin Z F, Chen L X, Li F L, *et al.* Effects of water transfer on water quality and estimation of the pollutant fluxes from different sources into West Lake, Hangzhou city, China [ J ]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(3): 1091-1101.
- [ 12 ] 施伊丽, 万瑜, 金赞芳. 杭州西湖底泥氮释放通量及影响因素研究[J]. 环境科技, 2016, **29**(1): 46-50.  
Shi Y L, Wan Y, Jin Z F. Study on release of Nitrogen from sediment and its influencing factors in Hangzhou West Lake[J]. Environmental Science and Technology, 2016, **29**(1): 46-50.
- [ 13 ] 张海珍, 唐宇力, 陆骏, 等. 西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征 [ J ]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1516-1522.  
Zhang H Z, Tang Y L, Lu J, *et al.* Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu Scenic Area [ J ]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1516-1522.
- [ 14 ] 赵赞. 西湖景区植物—土壤系统重金属的空间分布特征及其影响因子 [ D ]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
Zhao Y. Spatial distribution and impact factors of heavy metals in plant-soil system in West Lake scenic area [ D ]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [ 15 ] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, *et al.* Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 1171-1178.
- [ 16 ] 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 等. 邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 [ J ]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3358-3364.
- Yang Z H, He M J, Yang T, *et al.* Occurrence and distribution of phthalate esters in urban soils of Chongqing city [ J ]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3358-3364.
- [ 17 ] Wang L J, Liu M M, Tao W D, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi'an, Northwest China [ J ]. Chemosphere, 2018, **191**: 467-476.
- [ 18 ] 徐雪, 王利军, 卢新卫. 咸阳市郊菜地土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染研究 [ J ]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(10): 1912-1919.  
Xu X, Wang L J, Lu X W. Pollution of phthalic acid esters (PAEs) in vegetable soils in Xianyang suburbs, Northwest China [ J ]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(10): 1912-1919.
- [ 19 ] Wang J, Chen G C, Christie P, *et al.* Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses [ J ]. Science of the Total Environment, 2015, **523**: 129-137.
- [ 20 ] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评估 [ J ]. 环境科学学报, 2018, **38**(9): 3703-3713.  
Liang H H, Wang Y J, Tao H, *et al.* Pollution characteristics of phthalate esters (PAEs) in soils of facility vegetable bases and health risk assessment in eastern suburb of Yinchuan [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3703-3713.
- [ 21 ] Gibson R, Wang M J, Padgett E, *et al.* Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids [ J ]. Chemosphere, 2005, **61**(9): 1336-1344.
- [ 22 ] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils [ J ]. Science of the Total Environment, 2002, **296**(1-3): 105-116.
- [ 23 ] Škričić B D, Ji Y Q, Đurišić-Mladenović N, *et al.* Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **312**: 272-279.
- [ 24 ] Zhao J, Ji Y Q, Zhu Z Y, *et al.* PAEs occurrence and sources in road dust and soil in/around parks in May in Tianjin, China [ J ]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **147**: 238-244.
- [ 25 ] 鲁磊安, 陈学斌, 赵海明, 等. 珠三角地区稻田土壤和谷粒中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的分布特征及人体健康暴露风险 [ J ]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(7): 1242-1248.  
Lu L A, Chen X B, Zhao H M, *et al.* Distribution of phthalic acid esters (PAEs) in paddy soil and grains of rice in the Pearl River Delta region and the health risk assessment [ J ]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(7): 1242-1248.
- [ 26 ] 冯艳红, 张亚, 郑丽萍, 等. 江苏省不同地区设施菜地土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯分布特征 [ J ]. 生态与农村环境学报, 2017, **33**(4): 308-316.  
Feng Y H, Zhang Y, Zheng L P, *et al.* Distribution characteristics of phthalic acid esters in soil and vegetables under greenhouse in different areas of Jiangsu province, China [ J ]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, **33**(4): 308-316.
- [ 27 ] 吴山, 李彬, 梁金明, 等. 汕头市蔬菜产区土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征研究 [ J ]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(10): 1889-1896.  
Wu S, Li B, Liang J M, *et al.* Distribution characteristics of phthalic acid esters in soils and vegetables in vegetable producing areas of Shantou city, China [ J ]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(10): 1889-1896.
- [ 28 ] 李辉. 邻苯二甲酸酯类和吡咯烷酮类高风险农药助剂检测方法研究 [ D ]. 北京: 中国农业科学院, 2018.  
Li H. Study on the detection technology of two types of high risk pesticide adjuvants: phthalate acid esters and pyrrolidons [ D ]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation,

- 2018.
- [29] Niu L L, Xu Y, Xu C, *et al.* Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **195**: 16-23.
- [30] Lan Q, Cui K Y, Zeng F, *et al.* Characteristics and assessment of phthalate esters in urban dusts in Guangzhou city, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184** (8): 4921-4929.
- [31] Chen Y, Lv D, Li X H, *et al.* PM<sub>2.5</sub>-bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: seasonal distributions and human exposure via inhalation [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 369-377.
- [32] 陈金媛, 徐圣辰. 杭州市 PM<sub>2.5</sub> 中 PAEs 污染现状与特征分析 [J]. *浙江工业大学学报*, 2015, **43**(6): 600-606.  
Chen J Y, Xu S C. Analysis of seasonal variation and source identification of phthalates in PM<sub>2.5</sub> of Hangzhou[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2015, **43**(6): 600-606.
- [33] 关卉, 王金生, 万洪富, 等. 雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26** (2): 622-628.  
Guan H, Wang J S, Wan H F, *et al.* PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou peninsula[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, **26**(2): 622-628.
- [34] 张征. 基于 GIS 和 RS 的西湖风景名胜区生态敏感分析[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015.  
Zhang Z. Evaluation of eco-environmental sensitivity in West Lake scenic area based on GIS & RS[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang university, 2015.
- [35] International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, some industrial chemicals (Lyon 77) [EB/OL]. <https://monographs.iarc.fr/iarc-monographs-on-the-evaluation-of-carcinogenic-risks-to-humans-44>, 2000.
- [36] Daïem M M A, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, *et al.* Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies-a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **109**: 164-178.
- [37] Sarkar J, Chowdhury P P, Dutta T K. Complete degradation of di-*n*-octyl phthalate by *Gordonia* sp. strain Dop5 [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(10): 2571-2577.
- [38] 刘雨童, 李田, 彭航宇. 城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5007-5014.  
Liu Y T, Li T, Peng Y H. Characteristic of phthalic acid esters pollution in urban surface runoff in Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5007-5014.
- [39] Huo C Y, Liu L Y, Zhang Z F, *et al.* Phthalate esters in indoor window films in a Northeastern Chinese urban center: film growth and implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (14): 7743-7751.
- [40] 杭州西湖风景名胜区管理委员会. 杭州西湖风景名胜区总体规划(2002-2020)[R]. 2002.

## CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China .....	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing .....	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Zhengzhou .....	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM <sub>2.5</sub> Concentrations and Distributions .....	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method .....	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China .....	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area .....	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project .....	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau .....	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes .....	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir .....	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir .....	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands .....	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing .....	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River .....	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir .....	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River .....	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus .....	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater .....	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes .....	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater .....	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene .....	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu <sup>2+</sup> on Denitrification Using NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> as an Electron Acceptor .....	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor .....	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment .....	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System .....	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions .....	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria .....	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A <sup>2</sup> O-MBR System .....	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge .....	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China .....	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes .....	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing .....	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants .....	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region .....	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge .....	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge .....	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes .....	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi .....	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City .....	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil .....	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China .....	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan .....	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System .....	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat .....	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper .....	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N <sub>2</sub> O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils .....	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland .....	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization .....	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area .....	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil .....	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)