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

2020
Vol.41 No.11
第41卷 第11期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第11期
2020年11月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第11期2020年11月
Vol.41,No.11 Nov.,2020

嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价

杨延梅[1], 赵航晨[1,2], 孟睿[2*], 何连生[2], 赵昊[2,3], 杜士林[2], 丁婷婷[2]
(1. 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074; 2. 中国环境科学研究院环境分析技术测试中心, 北京 100012; 3. 华北理工大学建筑工程学院, 唐山 063000)

摘要: 为研究嘉兴市城市河网区水体中多环芳烃的污染水平和来源并进行生态风险评价,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对环境优控多环芳烃(PAHs)进行分析检测. 结果表明,枯水期和丰水期分别检测出10种和16种优控PAHs,质量浓度范围分别为77.32~283.76 ng·L^{-1}和13.05~133.02 ng·L^{-1}, 平均质量浓度分别为143.83 ng·L^{-1}和73.47 ng·L^{-1}; 枯水期低环(2环和3环)占比79.18%,丰水期低环占比73.60%; 嘉兴市河网区水体多环芳烃污染情况与国内外其他地区相比处于较低水平; 采用同分异构比值法和主成分分析法进行污染来源分析,结果表明嘉兴市枯水期和丰水期河网水体中多环芳烃污染主要来源为城市面源污染、燃烧源以及交通污染源; Kalf风险熵值法评价结果表明,枯水期:萘(Nap)、苊烯(Acy)、二氢苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)和苯并[a]蒽(BaA)以及 $\sum$PAHs为中等生态风险水平,丰水期:萘(Nap)、苊烯(Acy)、芴(Flu)、菲(Phe)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚苯[1,2,3-cd]芘(InP)和苯并[ghi]苝(BghiP)属于中等生态风险水平, $\sum$PAHs为低生态风险水平; 总体而言,嘉兴市河网水体中PAHs生态风险呈中等水平,有关部门需采取措施降低河网水体中PAHs的生态风险.

关键词:多环芳烃 (PAHs); 源解析; 同分异构比值法; 主成分分析; 生态风险评价
中图分类号: X52; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)11-4989-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202003134

Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network

YANG Yan-mei[1], ZHAO Hang-chen[1,2], MENG Rui[2*], HE Lian-sheng[2], ZHAO Hao[2,3], DU Shi-lin[2], DING Ting-ting[2]
(1. School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Environmental Analysis Technology Test Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Construction Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to study the pollution source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Jiaxing river network, PAHs were analyzed by GC-MS. The results show that with the influence of rainfall and surface runoff in the wet season, the types and mass concentrations of PAHs in the river network of Jiaxing differ from the dry season. Ten and 16 priority PAHs were detected in the dry season and wet season, respectively. The average mass concentration of PAHs in the dry season was 143.83 ng·L^{-1} and 73.47 ng·L^{-1} in the wet season. The range of mass concentration of PAHs in the dry and wet season was 77.32-283.76 ng·L^{-1} and 13.05-133.02 ng·L^{-1}, respectively, and 2-ring and 3-ring PAHs accounted for 79.18% in the dry season and 73.60% in the wet season. PAHs pollution in the river network of Jiaxing was at a low level compared with the domestic and foreign areas. The isomer ratio and principal component analysis found that the PAHs in the Jiaxing river network mainly come from urban non-point source pollution, combustion source, and traffic pollution in the dry season and wet season. The results of the Kalf risk entropy method show that in the dry season, naphthalene(Nap), acenaphthylene(Acy), acenaphthene(Ace), fluorene(Flu), phenanthrene(Phe), anthracene(Ant), fluoranthene(Fla), pyrene(Pyr), and benzo(a)anthracene(BaA) are at moderate ecological risk. In the wet season, Nap, Acy, Flu, Phe, Fla, Pyr, BaA, benzo(b)fluoranthene(BbF), benzo(k)fluoranthene(BkF), benzo(a)pyrene(BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene(InP), and benzo(g,h,i)perylene(BghiP) are at moderate ecological risk. In the dry season, $\sum$PAHs are at moderate ecological risk, and low in the wet season. On the whole, PAHs pollution in the Jiaxing river network presents moderate ecological risk levels, and measures to reduce the ecological risk of PAHs in the river network should be taken by the Departments concerned.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); source apportionment; isomer ratio; principal component analysis; ecological risk assessment

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指由2个或2个以上苯环或环戊二烯以稠

收稿日期: 2020-03-11; **修订日期**: 2020-05-13
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07206-003)
作者简介: 杨延梅 (1975~),女,博士,教授,主要研究环境污染和固体废弃物污染控制技术,E-mail:390644309@qq.com
* 通信作者,E-mail:815243@163.com

环相连的一种芳香族化合物,具有致癌、致突变和致畸变的作用[1],主要来源于石油、煤和生物质等的燃烧、城市面源污染、汽车尾气和石油泄漏等过程,可通过大气干湿沉降、地表径流、工业废水和生活污水等途径进入环境[2],在大气-水体-沉积物之间进行转化,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能通过饮水和暴露接触对人类健康和生态环境造成极大的危害[3~5]. 20 世纪 80 年代,美国环保署(USEPA)将未带分支的 16 种 PAHs 列为环境中的优先控制污染物.

近年来国内外学者对多环芳烃在环境中的分布、来源及生态风险等做了大量的研究. 何书海等[6]应用同分异构体比值分析得到三亚河表层沉积物中 PAHs 主要来源于木柴、煤炭等燃烧; 王伟权等[7]研究 16 种优控多环芳烃发现,廉州湾和三娘湾海水中多环芳烃单体平均质量浓度总体上与其溶解度和极性呈正相关关系,源解析显示夏季为燃烧源和石油源混合来源,冬季为燃烧源; 汪慧娟等[8]采用气相色谱-质谱法对海洋中 33 种生物体内 16 种优先控制 PAHs 含量调查发现,生物体内 PAHs 来源主要为燃烧源和石油源; Nagy 等[9]在多瑙河匈牙利上端及其支流地表水中多环芳烃的研究发现,水中多环芳烃总质量浓度在 67 ~96 ng·L^{-1},以 2 环和 3 环为主,沉积物中多环芳烃质量浓度在 35.2 ~288.3 ng·L^{-1},PAHs 特征比反映多环芳烃主要为热源输入.

嘉兴是浙江省地级市,位于浙江省东北部、长江三角洲杭嘉湖平原的腹心地带,是长江三角洲重要城市之一. 随着城市化、工业化的快速发展,嘉兴市城市河网区受到了来自上游城市及自身生产生活产生的不同程度的污染. 工业生产过程中煤和石油等能源的燃烧及农业产生的生物质燃烧均可造成河网水体中多环芳烃的污染; 同时嘉兴市水上交通发达,航道和港口众多,船舶和汽车的尾气排放及石油泄漏等城市面源污染均可导致河网受纳水体中多环芳烃质量浓度升高,对城市生态环境和居民健康造成威胁. 近年来针对长三角地区多环芳烃的研究逐渐增加[10,11],有关嘉兴市的污染情况却鲜见报道. 因此,本文以嘉兴市城市河网区为研究对象,对河网水体中 16 种优控 PAHs 的质量浓度、组成、污染水平和污染来源进行了研究和探讨,并对其生态风险进行了评价,以期为嘉兴市开展多环芳烃的源头管理和污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样点布设

课题组于 2019 年 3 月(枯水期)和 7 月(丰水期)对嘉兴市城市河网进行了水样的采集,分别布设了共 20 个点位(图 1),位于嘉兴市河网区的各条主干河流,覆盖嘉兴市南湖区和秀洲区.

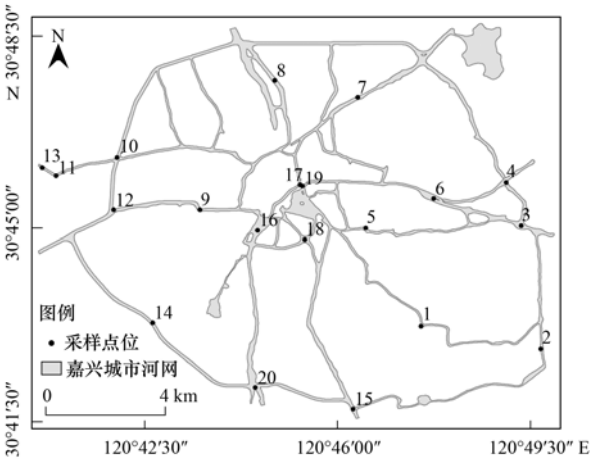

图 1 嘉兴市河网采样点示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the Jiaxing river network

1.2 样品采集与保存

采集河网表层水样,使用 2 L 棕色磨口瓶储水,采至瓶口溢流,顶部完全充满不留空隙. 现场加入硫代硫酸钠排除余氯干扰,使用铝箔纸包覆的瓶塞封瓶,样品运输过程中保持 4℃避光.

1.3 样品前处理

自然水体中 PAHs 含量较低,检测前采用固相萃取法进行富集. 该方法有机溶剂使用量小,污染小,且安全性较高,不易在富集过程中出现乳化现象. 2 L 水样通过 0.45 μm 滤膜,加入 5 μL 回收率指示物(2-氟联苯、对三联苯-D14),用 BUCHI 公司 E-916 型快速固相萃取装置对水样中 PAHs 进行富集,SPE 小柱采用 C18(500 mg, 6 mL)与 HLB(200 mg, 6 mL)串联,萃取前分别用二氯甲烷、甲醇和去离子水各 5 mL 洗涤浸泡,萃取结束后使用二氯甲烷与正己烷混合液(1∶1, 体积比)洗脱 3 次,每次 4 mL,收集洗涤液并将 C18 和 HLB 小柱洗涤液混合.

1.4 仪器分析与试剂标准

采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent GC-MS 7890B-5977B MSD)对水样中 16 种 EPA 优控 PAHs 进行分析检测, 2 ~3 环 PAHs:萘(Nap)、苊烯(Acy)、二氢苊(Ace)、芴(Flu)、蒽(Ant)和菲(Phe); 4 环 PAHs:荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)和䓛(Chry); 5 环 PAHs:苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)和二苯并[a,h]蒽(DahA); 6 环 PAHs:茚并[1,2,3-cd]芘(InP)和苯并[g,h,i]苝(BghiP). GC-MS 使用 DB-5MS 熔融石英毛细柱(柱长 30 m,内径 250 μm,液膜厚度 0.25 μm),初始 80℃ 升温,速率 20

℃·min^{-1}升温至 180℃，保持 5 min，再以 10 ℃·min^{-1}的速率升至 290℃，保持 10 min；进样口温度为 320℃，载气为氦气，流速为 1 mL·min^{-1}，不分流，EI 电离方式，离子源温度 300℃，电子能量 70 eV. 通过 16 种 PAHs 标准液进行全扫（SCAN），PAHs 各单体经谱库检索定性分析，锁定各单体保留时间与特征离子，采用 SCAN 模式对样品浓缩液进行测定分析.

本研究使用标准品由美国 o2si 公司提供，有机试剂正己烷和二氯甲烷（色谱纯）由美国 Tedia 公司提供.

1.5　质量控制与质量保证

处理过程中通过设置平行样、程序空白与方法空白来进行质量控制与质量保证. 平行样分析 PAHs 相对偏差小于 7%，为允许误差，方法空白中无目标化合物检出. 回收率指示物 2-氟联苯与对三联苯-D14 的平均回收率分别为 76% ± 6% 和 91% ± 10%，数据监测结果经回收率校正.

1.6　数据分析

1.6.1　多环芳烃污染来源解析

PAHs 进入环境中的方式主要有：①石油源，包括石油泄漏及城市面源污染；②燃烧源，包括城市交通的汽车尾气，煤炭、石油等化石燃料和木材等生物质的燃烧[12]. 不同种类的多环芳烃挥发性、吸附性及溶解性不同，受环境影响易发生迁移转化，故通常选择其同分异构特征比值来判断其来源[13]，常用的有 Ant/（Ant + Phe）、BaA/（BaA + Chry）和 Fla/（Fla + Pyr）；其不同的比值范围表示 PAHs 的不同来源，如表 1 所示.

表 1　同分异构比值法鉴定 PAHs 污染来源

Table 1　Identification of PAHs pollution sources by the isomeric ratio method

比值	石油源	燃烧源	
		石油燃烧	煤/生物质燃烧
Ant/（Ant + Phe）	< 0.1	> 0.1	> 0.1
BaA/（BaA + Chry）	< 0.2	0.2 ~ 0.35	> 0.35
Fla/（Fla + Pyr）	< 0.4	0.4 ~ 0.5	> 0.5

通常该方法判断污染来源具有一定局限性，可结合其他方法估算出各污染源中的多环芳烃污染贡献.

1.6.2　主成分分析

主成分分析能够从高维变量系统中筛选出主要独立的综合因子，既保留原始主要信息，也使彼此互不相关[14]. 该方法应用于水环境质量评价中，具有较高实用性，能客观、准确和全面地评价水环境质量，基本公式为：

$$D = C \times R$$

$$(m \times r) = (m \times n) \times (n \times r) \qquad (1)$$

式中，D 是由 m 个样品对 r 个变量观测结果组成的矩阵；C 是因子载荷矩阵，表示源成分谱；R 是因子得分矩阵，表示污染源的贡献率. 本研究采用软件 IBM SPSS 22 进行污染源分析.

1.6.3　生态风险评价

本研究采用 Kalf 风险熵值法[15]对嘉兴市城市河网中多环芳烃进行生态风险评价：

$$RQ = c_{PAHs}/c_{QV} \qquad (2)$$

$$RQ_{NCs} = c_{PAHs}/c_{QV(NCs)} \qquad (3)$$

$$RQ_{MPCs} = c_{PAHs}/c_{QV(MPCs)} \qquad (4)$$

式中，RQ 为风险熵值，c_{PAHs} 为水中某一 PAHs 单体的质量浓度；c_{QV} 为某一 PAHs 单体所对应的风险标准值；RQ_{NCs} 为最低风险浓度风险熵值，$c_{QV(NCs)}$ 为最低风险标准值；RQ_{MPCs} 为最高风险质量浓度风险熵值，$c_{QV(MPCs)}$ 为最高风险标准值. RQ 值适用于其中 10 种 PAHs 单体的生态风险评价，其余 6 种 PAHs（Ace、Acy、Fla、Pyr、BbF 和 DahA）单体使用毒性等效因子来推断其 RQ_{NCs} 和 RQ_{MPCs}，Ace、Acy、Pyr 和 Fla 使用 Ant 的风险标准值，BbF 使用 BaA 的风险标准值，DahA 使用 BaP 的风险标准值[16]；当 RQ_{NCs} 小于 1 表示风险较低，可以忽略；RQ_{NCs} 大于 1 且 RQ_{MPCs} 小于 1 时，表示处于中等风险，应采取措施防止进一步污染；RQ_{MPCs} 大于 1 表示可能已经造成了严重污染，需要引起重视，积极治理污染，风险等级分级情况见表 2[17].

表 2　单体 PAHs 与 ∑PAHs 风险等级分级1)

Table 2　Risk grading of monomeric PAHs and ∑PAHs

单体 PAHs			∑PAHs		
风险等级	RQ_{NCs}	RQ_{MPCs}	风险等级	$RQ_{\sum PAHs(NCs)}$	$RQ_{\sum PAHs(MPCs)}$
极低风险	< 1		极低风险	0 ~ 1	
			低风险	[1,800]	0
中等风险	≥1	< 1	中等风险 1	≥800	0
			中等风险 2	< 800	≥1
高风险		≥1	高风险	≥800	≥1

1）部分位置无对应值表示只满足两个条件中的一种即可

2 结果与讨论

2.1 嘉兴市河网多环芳烃的污染水平

嘉兴市枯水期与丰水期城市河网中 PAHs 质量浓度情况如表 3 所示:①枯水期,嘉兴市河网水体中共检测出 10 种优控 PAHs,各点位 $\sum$PAHs 质量浓度范围 77.32 ~ 283.76 ng·L^{-1},平均质量浓度为 143.83 ng·L^{-1}. 10 种多环芳烃中 Nap 和 Phe 污染分布较为广泛,检出率均为 100%. 枯水期河网中 9 号点位 10 种 PAHs 均有检出,总质量浓度最高,为 283.76 ng·L^{-1},该点位于嘉兴市河网京杭运河航段,处于多港交汇处,航运过程中的尾气排放及港口石油、燃料泄漏等情况均可造成该处 PAHs 质量浓度较高,同时受两岸密集生活区影响,来自城市面源的多环芳烃污染物通过干湿沉降汇入河网,使该点位 PAHs 污染情况突出;②丰水期,嘉兴市降雨频率、雨量及地表径流量增加,促进了包括交通污染在内的城市面源污染向河网水体中输入,导致丰水期 16 种 PAHs 均有检出. 与枯水期相比,丰水期河网中 PAHs 浓度较低, $\sum$PAHs 质量浓度范围为 13.05 ~ 133.02 ng·L^{-1},平均质量浓度 73.47 ng·L^{-1},约为枯水期平均浓度 50%. 其中 2 号点位 $\sum$PAHs 为 20 个采样点中质量浓度最高点,为 133.02 ng·L^{-1},该点位远离城市人口密集区,受工业生产、农业废弃物燃烧影响比重较大. ③丰水期嘉兴市河网水体中部分点位检测出高毒性多环芳烃苯并[a]芘(BaP),我国集中式生活饮用水地表水源地 BaP 限值为 2.8 ng·L^{-1}[18],丰水期嘉兴市 BaP 质量浓度的超标率为 10%,当地有关部门应当予以重视.

表 3 嘉兴市枯水期和丰水期河网中 PAHs 质量浓度情况1)

Table 3 PAHs mass concentration in the Jiaxing river network in the dry season and wet season

PAHs	环数	枯水期			丰水期		
		质量浓度范围 /ng·L^{-1}	平均质量浓度 /ng·L^{-1}	检出率 /%	质量浓度范围 /ng·L^{-1}	平均质量浓度 /ng·L^{-1}	检出率 /%
萘(Nap)	2	28 ~ 62.65	39.69	100	ND ~ 47.44	25.29	85
二氢苊(Ace)	3	ND ~ 27.75	12.16	45	ND ~ 7.83	0.44	15
苊烯(Acy)	3	ND ~ 25.74	5.02	20	ND ~ 5.71	1.34	45
芴(Flu)	3	ND ~ 27.93	15.05	55	ND ~ 24.14	5.71	95
菲(Phe)	3	17.9 ~ 26.04	21.90	100	4.5 ~ 33	20.68	100
蒽(Ant)	3	ND ~ 27.24	20.06	85	ND ~ 6.95	0.61	15
荧蒽(Fla)	4	ND ~ 32.03	15.55	65	0.95 ~ 9.7	4.57	100
芘(Pyr)	4	ND ~ 29.33	12.24	55	0.89 ~ 36.83	7.88	100
苯并[a]蒽(BaA)	4	ND ~ 31.36	1.57	5	ND ~ 13.82	1.27	45
䓛(Chry)	4	ND ~ 11.67	0.58	5	0.24 ~ 15.39	1.95	100
苯并[b]荧蒽(BbF)	5	ND	—	0	ND ~ 8.22	0.54	20
苯并[k]荧蒽(BkF)	5	ND	—	0	ND ~ 8.31	0.62	25
苯并[a]芘(BaP)	5	ND	—	0	ND ~ 9.3	0.64	15
二苯并[a,h]蒽(DahA)	5	ND	—	0	ND ~ 4.53	0.44	10
茚并[1,2,3-cd]芘(InP)	6	ND	—	0	ND ~ 8.26	0.70	20
苯并[g,h,i]苝(BghiP)	6	ND	—	0	ND ~ 8.48	0.80	20
$\sum$PAHs	—	77.32 ~ 283.76	143.83	—	13.05 ~ 133.02	73.47	—

1)"ND"表示未检出;"—"表示无对应值

根据枯水期和丰水期各相对分子质量 PAHs 组成可以看出(图 2):①枯水期嘉兴市城市河网水体中多环芳烃主要以 2 环和 3 环为主,其中低环(2 ~ 3 环)占比为 79.18%,中环(4 环)占比 20.82%, 20 个采样点中高环 PAHs(5 ~ 6 环)浓度均低于检测限;枯水期低环 PAHs 中 Nap 所占比重较大,平均占比约为总 PAHs 的 30%,其次为 Ace、Acy、Ant 和 Fla 等,表明嘉兴市枯水期河网水体中多环芳烃污染与石油泄漏和化石燃料等的燃烧有关. ②丰水期嘉兴市河网水体中多环芳烃以 2、3 和 4 环为主,中低环(2 ~ 4 环)占总 PAHs 比例为 94.94%;其中低环(2 ~ 3 环)的比例为 73.60%;丰水期高环 PAHs(5 ~ 6 环)占比较枯水期有明显上升,可能由于丰水期雨量及降雨频率的提高,包括交通尾气排放、餐饮和地表沉积物等城市面源污染产生的 PAHs 以及冶炼、窑炉和热力公司等有燃煤需要企业的 PAHs 排放经降雨和地表径流输入到水体中,增加了可检测 PAHs 的种类,同时中低环 PAHs(2 ~ 4 环)仍为主要相对分子质量组成成分,表明丰水期河网水体中多环芳烃污染与石油泄漏、煤等化石燃料燃烧和汽车尾气排放有关.

为进一步了解嘉兴市河网水体中多环芳烃的污染水平,将其与国内外水体多环芳烃污染情况对比可以看出(表 4),嘉兴市枯水期和丰水期多环芳烃

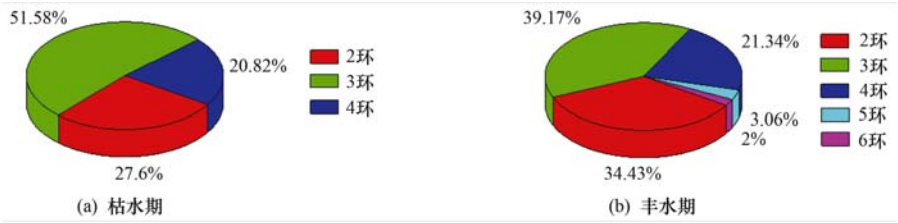

图 2　枯水期和丰水期各相对分子质量 PAHs 组成

Fig. 2　Composition of PAHs in the dry season and wet season

平均质量浓度低于银川市、温州市、西安市和马鞍山市；高于长江重庆段、大冶湖、美国 Narragansett 海湾、加拿大 Athabasca 区地表水、印度 Ganges 河和美国密西西比河. 其中，嘉兴市枯水期、丰水期多环芳烃污染水平远低于同省的温州市，可能由于嘉兴市人口数量及工业发展规模与温州不同导致[19]；与发达国家相比，如美国 Narragansett 海湾河密西西比河，嘉兴市丰水期水体中多环芳烃平均质量浓度与其较为接近. 与国内外不同地区水质情况相比嘉兴市河网水体中多环芳烃污染水平低于国内大部分地区且与国外部分地区多环芳烃污染水平较为接近.

表 4　嘉兴市河网多环芳烃与国内外其他地区比较1)

Table 4　Comparison of PAHs in the Jiaxing river network with other regions at home and abroad

位置	质量浓度范围/ng·L^{-1}	平均质量浓度/ng·L^{-1}	文献
中国嘉兴市枯水期	77.32 ~ 283	143.83	本研究
中国嘉兴市丰水期	13.05 ~ 133.02	73.74	本研究
中国银川市丰水期	818.69 ~ 1 582.14	1 235.04	[20]
中国银川市枯水期	1 455.38 ~ 2 538.84	2 011.24	[20]
中国大冶湖	27.94 ~ 242.95	107.77	[21]
中国长江重庆段	6.44 ~ 109.39	41.83	[22]
中国温州城市河流(春)	1 100.93 ~ 3 047.89	1 897.46	[23]
中国温州城市河流(夏)	146.74 ~ 1 672.08	562.1	[23]
中国西安城郊地表水	357.24 ~ 2 015.57	823.9	[24]
中国马鞍山市内河流	555.7 ~ 33 690.2	6 766.25	[25]
美国 Narragansett 海湾	3.75 ~ 340.84	77.26	[26]
加拿大 Athabasca 区地表水	ND ~ 91.90	33.70	[27]
印度 Ganges 河	3.60 ~ 61.45	31.89	[28]
美国密西西比河	22.20 ~ 163.40	86.50	[29]

1)“ND”表示未检出

2.2　嘉兴市河网多环芳烃源解析

2.2.1　同分异构体比值法

同分异构比较结果显示(图 3)，枯水期 85% 的 Ant/(Ant + Phe)值分布于 0.1 ~ 0.6 之间，15% 处于 0 ~ 0.1 区间，且 Fla/(Fla + Pyr)值均在 0.5 ~ 0.8 之间，表明嘉兴市城市水体中 PAHs 主要是来自于石油、煤炭和生物质等的燃烧，同时 BaA/(BaA + Chry)值均处于 0.35 ~ 0.8 之间，表明枯水期嘉兴市河网水

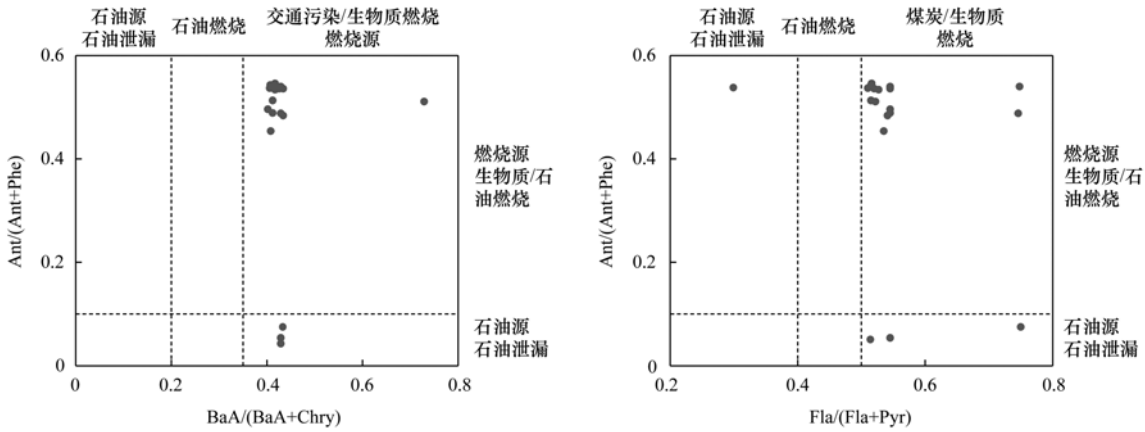

图 3　枯水期嘉兴市河网 PAHs 来源

Fig. 3　PAHs source of the Jiaxing river network in the dry season

体中除部分点位 PAHs 污染受石油源影响外,大部分 PAHs 污染来自于包括交通污染在内的燃烧源. 枯水期 20 个采样点中,石油源和燃烧源的混合污染源占比为 15% ~ 20%,煤炭和生物质燃烧源占比 80% ~ 85%,表明嘉兴市河网水体中多数 PAHs 来源与煤/生物质等的燃烧以及交通污染有关.

丰水期特征比值结果显示(图 4),BaA/(BaA + Chry)值在石油源、石油燃烧和交通污染源/生物质燃烧源 3 个区间内具有点位分布,且 Ant/(Ant + Phe)在 0 ~ 0.1 区间点位较枯水期数量增加,表明丰水期由于雨量及降雨频率的增加,在地表径流的影响下水体中 PAHs 来源增多,其中以石油源为主的城市面源污染 PAHs 输入提高; 丰水期 20 个采样点中,石油源和燃烧源的混合污染源占比为 30% ~ 70%,石油燃烧和煤/生物质燃烧源和交通污染源占比为 20% ~ 55%,表明丰水期嘉兴市河网水体中石油源多环芳烃环境输入量较枯水期明显提高,同时燃烧源和交通污染源仍为 PAHs 主要来源.

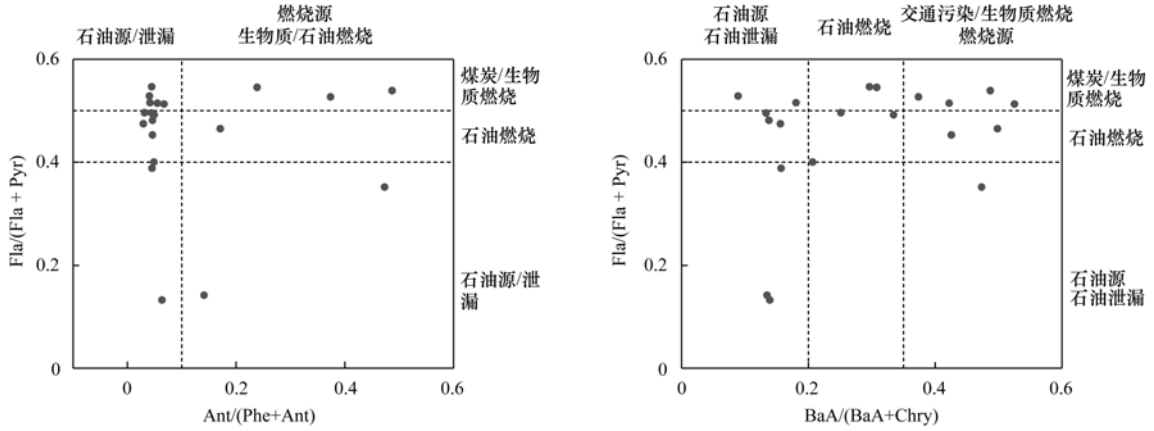

图 4 丰水期嘉兴市河网 PAHs 来源

Fig. 4 PAHs source of the Jiaxing river network in the wet season

2.2.2 主成分分析法

采用 IBM SPSS 22 软件进行主成分分析,通过主因子载荷识别 PAHs 的来源类型,再根据污染源贡献率判定其来源. 一般情况下,环境中 PAHs 源可分为以下几类,中低环 PAHs 主要来源于石油产品的泄漏、生物质和化石燃料的燃烧; 中高环 PAHs 由煤、石油和木材等高温燃烧以及交通污染产生.

将 20 个点位的优控 PAHs 进行主成分分析,结合极大值旋转,抽取特征值大于 1 的因子,通过 PAHs 主成分分析可知(表 5),枯水期提取到的前 4 个因子特征值均大于 1,累计方差为 79.089%,其中因子 1 为石油源,解释了总方差的 24.704%,结合多环芳烃载荷可以看出(图 5),因子 1 主要载荷为 Nap、Ace、Flu 和 Phe,其中 Nap 为石油源污染,Ace 和 Flu 属于低环 PAHs,主要来自于石油的泄漏与挥发[30],Phe 为煤燃烧指示物; 因子 2 可作为燃气/生物质燃烧源,解释了总方差的 23.603%,主要载荷为 Acy、BaA 和 Chry,其中 Acy 为木材燃烧的标志物,代表生物质燃烧源,研究表明 BaA 是天然气燃烧指示物[31],Chry 可作为煤燃烧指示物; 因子 3 为燃煤/焦炉源,解释了总方差 19.118%,主要载荷为 Fla 和 Pyr,二者均为煤等化石燃料燃烧指示物,其中 Fla 可作为工业焦炉指示物[20]; 因子 4 为燃煤源,解释了总方差的 11.664%,主要载荷 Ant 属于低环多环芳烃,属于煤燃烧指示物[32]. 综合来看,枯水期嘉兴市城市河网 PAHs 污染主要来源为煤、石油的燃烧以及石油源污染.

丰水期提取到前 3 个特征值大于 1 的因子,累计方差为 88.100%,因子 1 属于交通污染源,解释了总方差的 57.767%(表 5),结合 PAHs 载荷可直观地看出因子 1 主要载荷为 Ant、BaA、Chry、InP、BbF、BkF、BaP、DahA 和 BghiP(图 5),其中,Ant 和 Chry 为燃料、煤燃烧指示物,InP、DahA 和 BghiP 等高环 PAHs 为柴油燃烧及汽车尾气的交通污染源的指示物[33]; 因子 2 为石油源,解释了总方差的 16.17%,主要载荷为 Ace、Acy 和 Flu,Ace 和 Flu 与因子 2 相关性较高,二者主要来源于石油泄漏与挥发; 因子 3 为燃煤/焦炉源,解释了总方差的 14.163%,主要载荷为 Phe、Pyr 和 Fla,其中 Phe 和 Pyr 是煤燃烧指示物,Fla 也可指示工业焦炉污染来源. 综合来看,丰水期嘉兴市城市河网中 PAHs 主要来源为交通污染,同时石油源和煤的燃烧仍然是水中 PAHs 的重要来源.

嘉兴市作为典型的平原河网区城市,水运交通发达,港口数量多,在航运工具运输的过程中,存在石油类燃料泄漏的情况,可对航道水体中 PAHs 含量产生影响; 工业作为嘉兴市的第二产业,石油、煤炭和生物质等能源的燃烧不可避免地增加了生产过

表 5　枯水期和丰水期嘉兴市河网水体中 PAHs 主成分分析[1)]

Table 5　Principal component analysis of PAHs in the river network of Jiaxing in the dry season and wet season

PAHs	枯水期因子				丰水期因子		
	1	2	3	4	1	2	3
Nap	0.365	−0.115	−0.100	0.304	−0.095	0.007	0.179
Acy	0.105	0.359	−0.324	−0.119	−0.022	0.269	0.182
Ace	0.355	−0.008	−0.097	−0.024	0.061	0.397	−0.111
Flu	0.299	−0.157	0.146	−0.193	0.050	0.394	−0.099
Phe	0.356	0.048	−0.157	−0.054	−0.038	0.094	0.386
Ant	−0.002	−0.028	−0.071	0.851	0.112	0.016	−0.024
Fla	−0.040	−0.065	0.502	−0.114	−0.014	−0.071	0.391
Pyr	−0.130	0.024	0.468	0.036	−0.040	−0.106	0.295
BaA	−0.128	0.399	0.106	0.023	0.109	0.009	−0.014
Chry	−0.128	0.399	0.106	0.023	0.111	0.025	−0.017
BbF	—	—	—	—	0.099	0.012	0.032
BkF	—	—	—	—	0.106	0.020	0.013
BaP	—	—	—	—	0.100	0.002	0.026
InP	—	—	—	—	0.108	0.016	0.004
DahA	—	—	—	—	0.111	0.032	−0.025
BghiP	—	—	—	—	0.112	0.022	−0.018
方差贡献率/%	24.704	23.603	19.118	11.664	57.767	16.170	14.163
累计方差贡献率/%	24.704	48.307	67.425	79.089	57.767	73.937	88.100
源指示意义	石油源	燃气/生物质燃烧源	燃煤/焦炉源	燃煤源	交通污染源	石油源	燃煤/焦炉源

1）“—”表示无对应值

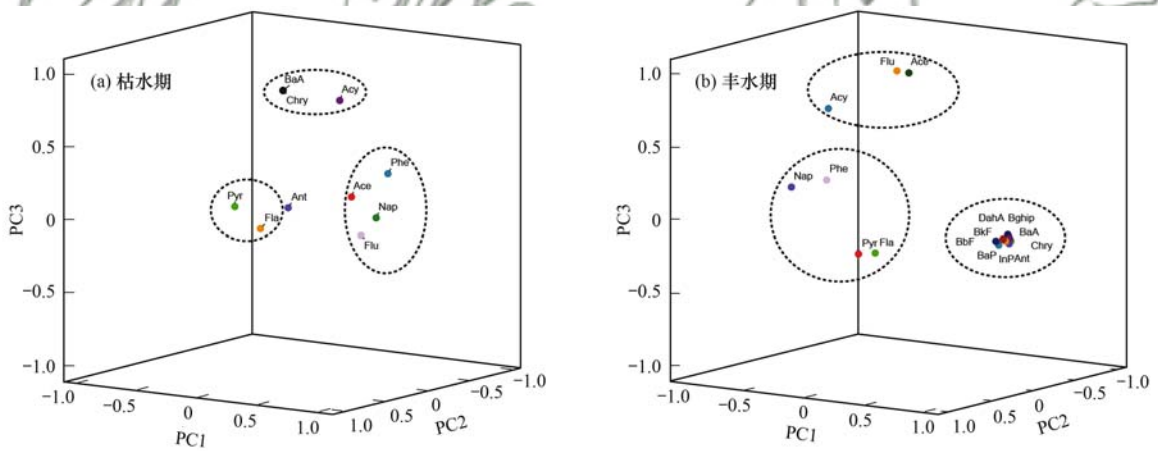

图 5　枯水期和丰水期 PAHs 载荷

Fig. 5　Loading diagram of PAHs in the dry season and wet season

程中多环芳烃的环境输入，且随着经济的迅速增长，汽车保有量增加[34]，以尾气排放等形式为主的交通污染源 PAHs 贡献量增加；丰水期降雨量、降雨频率提高，城市面源污染及交通污染产生的多环芳烃随地表径流向城市河网汇集，导致丰水期水体中多环芳烃的交通污染来源所 占比例较枯水期有所增加.

2.3　嘉兴市河网多环芳烃生态风险评估

多环芳烃生态风险评估结果表明（表 6），单体 PAHs 生态风险情况为：枯水期中 Chry 以及丰水期中 Ace、Ant、Chry 和 DahA 等物质的 $RQ_{NCs}<1$，处于低风险状态；枯水期 Nap、Acy、Ace、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr 和 BaA，丰水期 Nap、Acy、Flu、Phe、Fla、Pyr、BaA、BbF、BkF、BaP、InP 和 BghiP 等物质的 $RQ_{NCs}>1$ 且 $RQ_{MPCs}<1$，表明这几类 PAHs 在河网水体中存在中等程度上的风险，需要采取进一步措施来控制其在河网中的污染，防止对生态环境和居民健康带来不利影响；枯水期嘉兴市河网水体中 $\sum$PAHs 生态风险熵值 $RQ_{NCs}<800$，且 $RQ_{MPCs}>1$，表明嘉兴市河网水体中多环芳烃生态风险在枯水期属于中等水平；丰水期 $\sum$PAHs 生态风险熵值 RQ_{NCs} 在 [0,800] 内，且 $RQ_{MPCs}<1$，表明嘉兴市河网水体中多环芳烃在丰水期处于低生态风险水平.

表 6 嘉兴市水体 PAHs 生态风险评价[1)]

Table 6 PAHs ecological risk assessment of the Jiaxing river network

PAHs	风险标准值/ng·L^{-1}		枯水期			丰水期		
	NCs	MPCs	平均值/ng·L^{-1}	RQ_{NCs}	RQ_{MPCs}	平均值/ng·L^{-1}	RQ_{NCs}	RQ_{MPCs}
萘(Nap)	12	1 200	39.69	3.31	0.03	25.29	2.11	0.02
苊烯(Acy)	0.7	70	5.02	7.17	0.07	1.34	1.91	0.02
二氢苊(Ace)	0.7	70	12.16	17.37	0.17	0.44	0.63	0.01
芴(Flu)	0.7	70	15.05	21.50	0.22	5.71	8.16	0.08
菲(Phe)	3	300	21.90	7.30	0.07	20.68	6.89	0.07
蒽(Ant)	0.7	70	20.06	28.66	0.29	0.61	0.87	0.01
荧蒽(Fla)	3	300	15.55	5.18	0.05	4.57	1.52	0.02
芘(Pyr)	0.7	70	12.24	17.49	0.17	7.88	11.26	0.11
苯并[a]蒽(BaA)	0.1	10	1.57	15.70	0.16	1.27	12.70	0.13
䓛(Chry)	3.4	340	0.58	0.17	0.00	1.95	0.57	0.01
苯并[b]荧蒽(BbF)	0.1	10	ND	—	—	0.54	5.40	0.05
苯并[k]荧蒽(BkF)	0.4	40	ND	—	—	0.62	1.55	0.02
苯并[a]芘(BaP)	0.5	50	ND	—	—	0.64	1.28	0.01
茚并[1,2,3-cd]芘(InP)	0.4	40	ND	—	—	0.70	1.75	0.02
二苯并[a,h]蒽(DahA)	0.5	50	ND	—	—	0.44	0.88	0.01
苯并[g,h,i]苝(BghiP)	0.3	30	ND	—	—	0.80	2.67	0.03
∑PAHs	—	—	—	123.85	1.24	—	60.15	0.60

1)“ND”表示未检出;“—”表示无对应值

3 结论

(1)嘉兴市城市河网水体中枯水期和丰水期分别检测出 10 种和 16 种优控 PAHs,质量浓度范围分别为 77.32 ~ 283.76 ng·L^{-1} 和 13.05 ~ 133.02 ng·L^{-1},平均质量浓度分别为 143.83 ng·L^{-1} 和 73.47 ng·L^{-1};枯水期和丰水期水体中 PAHs 主要以低环(2~3 环)为主;嘉兴市城市河网水体中多环芳烃污染与国内外其他地区相比处于较低水平.

(2)枯水期与丰水期污染源解析结果表明,嘉兴市水体中 PAHs 污染主要来自城市面源污染以及石油、煤的燃烧和交通污染.

(3)生态风险评估结果表明,嘉兴市城市河网水体 PAHs 总体上呈中度生态风险,从饮用水源和暴露接触的角度出发,有关部门需要采取措施降低河网水体中 PAHs 生态风险水平.

参考文献:

[1] 付璐婧, 李一兵, 乔梦, 等. 多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 256-262.
Fu L J, Li Y B, Qiao M, *et al*. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in waste water-receiving rivers in Beijing[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 256-262.

[2] 贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 等. 长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(5): 2221-2228.
Jia T Q, Lei R R, Wu X L, *et al*. Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tributary waters of the lower reaches of the Yangtze river, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(5): 2221-2228.

[3] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2101-2114.
Fan B, Wang X N, Huang Y, *et al*. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water bodies in seven basins of China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2101-2114.

[4] Ke C L, Gu Y G, Liu Q, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine organisms from south China sea: occurrence, sources, and human health implications[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, **117**(1-2): 507-511.

[5] Sun R X, Lin Q, Ke C L, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and marine organisms from the Daya bay, south China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **103**(1-2): 325-332.

[6] 何书海, 曹小聪, 李腾崖, 等. 三亚河表层沉积物中多环芳烃分布、来源解析及生态风险评价[J]. 环境化学, 2019, **38**(4): 967-970.
He S H, Cao X C, Li T Y, *et al*. Distribution, source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Sanya river [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(4): 967-970.

[7] 王伟权, 张瑞杰, 余克服, 等. 广西廉州湾和三娘湾表层水体中多环芳烃的时空分布与来源解析[J]. 热带地理, 2019, **39**(3): 337-346.
Wang W Q, Zhang R J, Yu K F, *et al*. Occurrence, distribution and source analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface waters of the Lianzhou bay and Sanniang bay, Guangxi[J]. Tropical Geography, 2019, **39**(3): 337-346.

[8] 汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 等. 海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(6):2542-2950.
Wang H J, Kuang Z X, Zhou X, *et al*. Characteristics, source analysis and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in marine organisms from

estuaries of Changhua river in Hainan province [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6):2542-2950.

[9] Nagy A S, Szabó J, Vass I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube river and its tributaries, Hungary[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2014, **49**(10): 1134-1141.

[10] 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 长三角背景点夏季大气 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ at background site of Yangtze river delta [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 554-563.

[11] 杨海君, 张海涛, 刘亚宾, 等. 洞庭湖沉积物中持久性有机有毒物质的分布、评价与源解析[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(4): 1530-1539.
Yang H J, Zhang H T, Liu Y B, *et al*. Distribution, assessment and sources analysis of persistent organic toxic chemicals in sediments of Dongting lake[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(4): 1530-1539.

[12] 贾瑞. 渭河水体多环芳烃(PAHs)的分布、来源、风险评价及吸附行为[D]. 西安: 长安大学, 2017. 1-4.
Jia R. Distribution, source, risk evaluation and adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Weihe river[D]. Xi'an: Chang'an University, 2017. 1-4.

[13] Rocha A C, Palma C. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: application of different methods [J]. Science of the Total Environment, 2019, **652**: 1077-1089.

[14] 刘潇, 薛莹, 纪毓鹏, 等. 基于主成分分析法的黄河口及其邻近水域水质评价[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(10): 3187-3192.
Liu X, Xue Y, Ji Y P, *et al*. An assessment of water quality in the Yellow river estuary and its adjacent waters based on principal component analysis[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(10): 3187-3192.

[15] Adeleye A O, Jin H Y, Di Y N, *et al*. Distribution and ecological risk of organic pollutants in the sediments and seafood of Yangtze estuary and Hangzhou bay, east China sea [J]. Science of the Total Environment, 2016, **541**: 1540-1548.

[16] 杜士林, 丁婷婷, 董淮晋, 等. 沙颍河流域水环境中多环芳烃污染及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(3): 601-611.
Du S L, Ding T T, Dong H J, *et al*. Pollution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water environment of Shaying river basin, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(3): 601-611.

[17] 张玉凤, 吴金浩, 宋永刚, 等. 辽东湾海水中 PAHs 分布与来源特征及风险评估[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(6): 892-901.
Zhang Y F, Wu J H, Song Y G, *et al*. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater in Liaodong Bay, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(6): 892-901.

[18] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].

[19] 温州市统计局, 国家统计局温州调查队. 2017 年温州市国民经济和社会发展统计公报[N]. 温州日报, 2018-03-20(12).

[20] 田大年, 党丽慧, 丁润梅, 等. 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[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3068-3077.
Tian D N, Dang L H, Ding R M, *et al*. Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface waters of the Yinchuan wetlands [J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3068-3077.

[21] 张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 等. 大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 170-179.
Zhang J Q, Hu T P, Xing X L, *et al*. Distribution, sources and risk assessment of the PAHs in the surface sediments and water from the Daye lake[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 170-179.

[22] 王超, 谭丽, 吕怡兵, 等. 长江重庆段表层水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 环境化学, 2015, **34**(1): 18-22.
Wang C, Tan L, Lyu Y B, *et al*. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Chongqing section of the Yangtze river [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(1): 18-22.

[23] 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 等. 温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源[J]. 环境科学, 2012, **33**(12): 4226-4236.
Zhou J C, Chen Z L, Bi C J, *et al*. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rivers of Wenzhou city [J]. Environmental Science, 2012, **33**(12): 4226-4236.

[24] 王文岩, 张娟, 李雪芳, 等. 西安城郊水体中多环芳烃污染特征及来源辨析[J]. 干旱地区农业研究, 2015, **33**(5): 201-206.
Wang W Y, Zhang J, Li X F, *et al*. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in water of Xi'an outskirt regions[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2015, **33**(5): 201-206.

[25] 胡文, 张海婷, 张永敏, 等. 马鞍山市内河沉积物中多环芳烃分布特征、来源及生态风险[J]. 环境科技, 2018, **31**(3): 50-56.
Hu W, Zhang H T, Zhang Y M, *et al*. Distribution characteristics, sources and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rivers of Ma'anshan city [J]. Environmental Science and Technology, 2018, **31**(3): 50-56.

[26] Zhao W L, Cai M G, Adelman D, *et al*. Land-use-based sources and trends of dissolved PBDEs and PAHs in an urbanized watershed using passive polyethylene samplers [J]. Environmental Pollution, 2018, **238**: 573-580.

[27] Birks S J, Cho S, Taylor E, *et al*. Characterizing the PAHs in surface waters and snow in the Athabasca region: implications for identifying hydrological pathways of atmospheric deposition[J]. Science of the Total Environment, 2017, **603-604**: 570-583.

[28] Sharma B M, Melymuk L, Bharat G K, *et al*. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges river basin [J]. Science of the Total Environment, 2018, **627**: 1495-1504.

[29] Zhang S Y, Zhang Q, Darisaw S, *et al*. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA [J]. Chemosphere, 2007, **66**(6): 1057-1069.

[30] 徐红, 汪青, 华德武, 等. 芜湖市景观水体多环芳烃的含量特征、来源与生态风险评价[J]. 水土保持学报, 2018, **32**(2): 321-328, 348.
Xu H, Wang Q, Hua D W, *et al*. The concentration characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons

and its ecological risk assessment in landscape water of Wuhu, China[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, **32**(2): 321-328, 348.

[31] 吴杰, 熊丽君, 吴健, 等. 上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2240-2248.
Wu J, Xiong L J, Wu J, *et al*. Comparison and source apportionment of PAHs pollution of runoff from roads in suburb and urban areas of Shanghai[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2240-2248.

[32] 黄宏, 魏青青, 赵旭, 等. 嵊泗海域表层沉积物中多环芳烃污染水平、分子组成及源识别[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(1): 183-191.
Huang H, Wei Q Q, Zhao X, *et al*. Contamination level, composition and source appointment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Shengsi sea area[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, **33**(1): 183-191.

[33] 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 等. 2017 年秋季长春市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 564-573.
Zhang Y X, Cao F, Zheng H, *et al*. Source apportionment and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ in Changchun city, Autumn of 2017[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 564-573.

[34] 嘉兴市统计局, 国家统计局嘉兴调查队. 2018 年嘉兴市国民经济和社会发展统计公报[N]. 嘉兴日报, 2019-03-22(7).

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 11
Environmental Science (monthly) Nov. 15, 2020

CONTENTS