

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究	许稳, 金鑫, 罗少辉, 冯兆忠, 张霖, 潘月鹏, 刘学军 (1279)
兰州春夏季 PM ₁₀ 碳组分昼夜变化特征与来源分析	马丽, 余晔, 王博, 赵素平, 李刚 (1289)
海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征	王璐, 刘子锐, 温天雪, 苗红妍, 王跃思 (1298)
2015年北京城区大气 PM _{2.5} 中 NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 及前体气体的污染特征	丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 王焱, 张博韬, 石爱军, 杨懂艳, 常森 (1307)
北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险	齐丽, 任玥, 刘爱民, 黄业茹, 赵震, 王江, 李泓 (1317)
北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征	胡亚东, 马安周, 吕鹏翼, 张杨, 庄国强 (1327)
基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析	李笑语, 吴琳, 邹超, 张意, 毛洪钧, 荆博宇 (1340)
过渡金属掺杂对铜锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响	李曦峰, 孙宇琦, 王仲鹏, 牟宗刚, 崔兆杰 (1348)
南水北调中线北京段水质状况分析	徐华山, 赵磊, 孙昊苏, 任玉芬, 丁涛, 常帅, 王海东, 李森, 果钊 (1357)
三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征	杨兵, 何丙辉, 王德宝 (1366)
基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应	李琳琳, 张依章, 唐常源, 郑磊, 孟伟, 卢少勇, 敦宇 (1376)
抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征	王琳杰, 余辉, 牛勇, 牛远, 张有林, 刘倩, 吉正元 (1384)
千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素	俞焰, 刘德富, 杨正健, 张佳磊, 徐雅倩, 刘晋高, 严广寒 (1393)
高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征	王靖淇, 王书平, 张远, 林佳宁, 高欣, 臧小苗, 赵茜 (1403)
三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响	戴文芳, 郭永豪, 郁维娜, 熊金波 (1414)
沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化	金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 金漫彤, 李非里 (1423)
广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征	丁洋, 黄焕芳, 李绘, 罗杰, 郑煌, 孙焰, 杨丹, 张原, 祁士华 (1431)
太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价	边博, 周燕, 张琴 (1442)
锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果	朱广伟, 李静, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军, 张运林, 秦伯强 (1451)
超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除	杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 李冬平, 赵焱, 瞿芳术, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1460)
UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学	李青松, 李学艳, 姚宁波, 骆靖宇, 李国新, 陈国元, 高乃云 (1467)
真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素	韩慧丽, 王宏杰, 董文艺 (1477)
g-C ₃ N ₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸	李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 刘菲, 安晓强 (1483)
锆改性硅藻土吸附水中磷的研究	范艺, 王哲, 赵连勤, 吴德意 (1490)
3 种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较	郑吉, 周振超, 陈芳, 陈涛, 魏媛媛, 韩玥, 陈红 (1497)
典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1506)
SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响	吕文洲, 张树林, 乔宇祥, 刘英 (1513)
分散染料 neocron black (NB) 的生物降解特性	杨波, 丁凤友, 徐辉, 李方, 田晴, 马春燕 (1520)
多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能	南亚萍, 周国标, 袁林江 (1529)
生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程	付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 王会芳 (1536)
厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析	曹雁, 王桐屿, 秦玉洁, 韩彬, 任君怡 (1544)
内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响	何正坤, 宋博宇, 朱南文, 董军 (1551)
矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH ₄ 厌氧去除特性	王立立, 何婷, 龙焰, 刘常宝 (1558)
应用铅同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析	孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 苏光明, 王晓明 (1566)
畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异	何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 苏德纯 (1576)
山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析	葛蔚, 程琪琪, 柴超, 曾路生, 吴娟, 陈清华, 朱祥伟, 马东 (1587)
江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素	王建伟, 张彩香, 潘真真, 廖小平, 刘媛, 吕曲, 汤蜜 (1597)
基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析	蔡观, 胡亚军, 王婷婷, 袁红朝, 王久荣, 李巧云, 葛体达, 吴金水 (1606)
秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响	陈珊, 丁咸庆, 祝贞科, 王娟, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (1613)
生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响	张阳阳, 胡学玉, 邹娟, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (1622)
淹水水稻土消耗 N ₂ O 能力及机制	王玲, 邢肖毅, 秦红灵, 刘毅, 魏文学 (1633)
不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放	李惠娟, 彭党聪, 刘文博, 姚倩, 卓杨 (1640)
施用不同污泥堆肥品对土壤温室气体排放的影响	杨雨滢, 易建婷, 张成, 陈宏, 木志坚 (1647)
不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响	迟苏琳, 徐卫红, 熊仕娟, 王卫中, 秦余丽, 赵婉伊, 张春来, 李彦华, 李桃, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1654)
不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制	彭琴, 李哲, 梁东丽, 王梦柯, 郭璐 (1667)
褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用	刘仕翔, 黄益宗, 罗泽娇, 黄永春, 蒋航 (1675)
不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价	金彩霞, 司晓薇, 王万峰, 王春峰, 王子英, 张琴文, 王婉 (1683)
三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响	孙松, 李楚娴, 张成, 王永敏, 王定勇 (1689)
重庆市居民头发重金属富集特征及相关性分析	何明靖, 李琦, 王登祥, 赵佳渊, 杨婷 (1697)
16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (1704)
石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能	黄力华, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (1717)
美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定	容跃 (1726)
《环境科学》征稿简则 (1505)	
《环境科学》征订启事 (1682)	
信息 (1339, 1459, 1612)	

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析

葛蔚¹, 程琪琪², 柴超^{2*}, 曾路生², 吴娟², 陈清华², 朱祥伟², 马东²

(1. 青岛农业大学生命科学学院, 青岛 266109; 2. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛 266109)

摘要: 2015年7月采集山东省农田表层土壤, 采用高效液相色谱紫外/荧光检测器串联方法对美国环保署优先控制的16种多环芳烃(PAHs)进行检测, 分析了其含量和组成特点, 比较了种植粮食作物的大田土壤和蔬菜大棚土壤、点源污染和非点源污染大田土壤中PAHs的差异, 采用比值法和正定矩阵因子模型对PAHs来源进行解析, 并评价了其风险。结果表明, 16种PAHs总含量($\sum 16\text{PAHs}$)范围为111.5~2744.1 ng·g⁻¹, 均值为556.3 ng·g⁻¹, 与国内其他地区的农田土壤污染水平相比处于中等水平。组成上, 萘、芴、荧蒽的比例较高, 而茚并(1,2,3-cd)芘的比例较低。点源污染大田土壤中 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量和7种致癌PAHs的比例均显著高于非点源污染大田; 蔬菜大棚土壤与附近的大田土壤相比, $\sum 16\text{PAHs}$ 含量没有显著差异, 且均是3~4环PAHs比例较高。山东省农田土壤中的PAHs主要来自于燃烧源, 其中燃煤和生物质燃烧占42.7%, 交通产生的石油燃烧占19.3%, 此外炼焦排放占22.8%, 石油污染占15.2%。风险评估表明, 山东省非点源污染大田土壤和蔬菜大棚土壤中总毒性当量含量均未超过加拿大土壤环境质量标准, 但部分点源污染大田土壤超标, 具有潜在的风险。

关键词: 多环芳烃; 源解析; 风险; 土壤; 山东

中图分类号: X53; X833 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1587-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201608199

Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong

GE Wei¹, CHENG Qi-qi², CHAI Chao^{2*}, ZENG Lu-sheng², WU Juan², CHEN Qing-hua², ZHU Xiang-wei², MA Dong²

(1. College of Life Science, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental contaminants that originate mainly from anthropogenic sources. PAHs have elicited much concern because they exhibit strong toxic, carcinogenic, and mutagenic properties. Agricultural soil is at risk of PAH contamination mainly caused by atmospheric depositions, wastewater irrigation, or organic substances and biowaste applied as fertilizers. The surface agricultural soils were collected from Shandong in July 2015, and measured for 16 US EPA priority PAHs using high performance liquid chromatography with UV and fluorescence detector. The content and composition of PAHs were analyzed. The differences of PAHs between soils from the field for growing crops and from vegetable greenhouses, and between soils from point sources and from non-point sources were compared. The sources of PAHs were determined with methods of ratio between PAHs and positive matrix factorization (PMF), and the risks of PAHs were assessed. The results showed that the total content of 16 PAHs ($\sum 16\text{PAHs}$) ranged from 111.5 ng·g⁻¹ to 2744.1 ng·g⁻¹, with the mean of 556.3 ng·g⁻¹. The content of 3-ring PAHs was relatively high, with the mean of 201.5 ng·g⁻¹; while the contents of 2-ring and 6-ring PAHs were relatively low, with the mean of 39.3 ng·g⁻¹ and 43.4 ng·g⁻¹, respectively. According to the contamination classification in Poland, 71% of the samples in Shandong were weakly contaminated. Compared with other areas in China, the content of PAHs in the agricultural soils in Shandong was in the middle range. Acenaphthene, fluoranthene, and fluoranthene were the major PAH compounds, accounting for more than 10% of the total PAHs; while the contribution of indeno (1,2,3-cd) pyrene was low. The content of $\sum 16\text{PAHs}$ and contribution of 7 carcinogenic PAHs were significantly higher in soils polluted by point sources than those in soils from non-point sources. Moreover, the contribution of PAHs with 2-3 rings was significantly higher in soils from non-point sources, while the contribution of PAHs with 4-6 rings was significantly higher in soils polluted by point sources. There was no significant difference in soils from vegetable greenhouses and from adjacent field soils, and the contribution of PAHs with 3-4 rings was high. The PAH isomer pair ratios of Ant/(Ant + Phe), Flu/(Flu + Pyr), BaA/(BaA + Chr), and InP/(InP + BP) were utilized as molecular indices to elucidate the possible PAH sources, and the results suggested that the PAHs in the soils were mainly from combustion. To quantitatively assess the contribution of various sources to PAH contamination, PMF was used to analyze the sources. The sources of PAHs were combustion of coal biomass, oil combustion from traffic, coking, and petroleum pollution, with contribution of 42.7%, 19.3%, 22.8% and 15.2%, respectively.

收稿日期: 2016-08-30; 修订日期: 2016-10-29

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503107)

作者简介: 葛蔚(1971~), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为活性物质和环境生物学, E-mail: gwei2050@126.com

* 通信作者, E-mail: chaichao1999@126.com

Toxic equivalency factors were used to evaluate PAH contamination in the soils, and the carcinogenicity of other PAHs relative to BaP was quantified to estimate the BaP-equivalent concentration (TEQ_{BaP}). The TEQ_{BaP} of 16 PAHs ($\sum 16TEQ_{BaP}$) in soils from non-point sources and vegetable greenhouses was 31.69 and 44.47 $ng \cdot g^{-1}$, respectively, which were below the safe value in Canadian soil quality guidelines. However, the $\sum 16TEQ_{BaP}$ in some field soils from point sources exceeded the safe value, indicating that there were potential risks in the soils from point sources in Shandong.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); source analysis; risk; soil; Shandong

多环芳烃 (PAHs) 是一类广泛分布于环境中的有机污染物, 具有持久性和强烈的致癌、致畸、致突变性, 对生态环境和人体健康具有较大的威胁^[1]. 美国环保署将 16 种 PAHs 列为优先控制污染物, 我国也将 7 种 PAHs 列入中国环境优先监测黑名单.

PAHs 有自然源和人为源 2 种来源, 自然源包括森林火灾、火山喷发和植物分解等^[2], 对环境中 PAHs 的贡献非常小. 人为源是近代以来环境中 PAHs 严重污染的主要原因, 其中化石燃料和木材等的不完全燃烧和石油精炼等已经成为环境中 PAHs 的重要来源^[3]. 土壤是环境中 PAHs 的储库, 英国的研究发现, 土壤中 PAHs 占其所有储量的 90%^[4], 在 PAHs 迁移和转化过程中也起着重要的作用.

我国关于土壤中 PAHs 的含量组成和来源分析的研究较多, 但多数研究或仅针对某一地区开展, 未区分土地利用方式的差异^[5-8], 或仅针对某一种类型污染源, 如电子回收厂、焦化厂等周边土壤进行研究^[9,10], 而关注土地利用方式和污染源类型对同一地区农田土壤 PAHs 污染特征的影响较少. 此外, 在土壤中 PAHs 源解析研究中, 采用比值法等定性方法研究的相对较多^[8,11], 但定量分析农田土壤不同来源 PAHs 贡献率的研究较少.

山东省是我国农业大省, 同时工业发达、人口密集、交通便利, 是我国的经济第三大省、人口第二大省. 随着工农业的发展和人类活动的增加, 环境污染问题也受到关注^[12,13], 但关于山东省农田土壤中 PAHs 的研究极为有限. 此外, 除大田粮食作物外, 山东省是我国蔬菜大棚较为密集的地区, 而这两种土地利用方式是否可能导致土壤中 PAHs 出现不同的研究未见报道. 因此, 本文以山东省农田土壤为研究对象, 探究其 PAHs 的含量和组成特征, 比较大田和大棚、点源和非点源污染等不同来源农田土壤中 PAHs 的含量, 定量解析 PAHs 来源并进行风险评价, 以期为该地区农田土壤中 PAHs 的污染风险调控提供依据.

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集和保存

2015 年 7 月在山东省 16 个地级市采集农田土壤, 采样布点时主要考虑土壤类型、土地利用方式、污染源类型等因素. 本研究将污染源类型分为非点源污染和点源污染. 非点源污染指附近没有明确的排放污染源, 土壤中 PAHs 主要来自大气沉降. 点源污染指由于工业活动集中排放废气、废水或固体废物对土壤产生的污染. 本研究采集非点源污染的种植粮食作物的大田土壤样本 87 个和点源污染周边 50 ~ 100 m 处的大田土壤样本 10 个, 点源污染工业类型包括燃煤电厂、化肥厂和化工厂等. 为了比较不同土地利用方式的差异, 采集蔬菜大棚土壤样本 27 个, 并在每个蔬菜大棚附近对应采集 1 个大田土壤样本做对比研究. 采样点分布情况见图 1, 每个采样点在 500 m² 范围内, 用不锈钢铲采集 5 ~ 6 处 0 ~ 20 cm 表层土壤, 混合均匀. 土壤样品经冷冻干燥、磨细, 过 2 mm 筛, 于暗处 4℃ 贮存.

1.2 多环芳烃的提取和分析

PAHs 的提取和测定参考 Gao 等^[14]的方法并进行改进, 取 2 g 土壤样品于 30 mL 玻璃离心管中, 加入 10 mL 二氯甲烷, 盖紧后, 于超声水浴中超声萃取 1 h, 以 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 10 min, 收集提取液. 提取过程重复两次, 将提取液合并并浓缩, 利用层析柱净化 (上层 4 g 无水硫酸钠, 下层 4g 硅胶), 用 11 mL 1 : 1 (体积比) 的二氯甲烷和正己烷溶液洗脱. 洗脱液收集至旋转蒸发瓶, 40℃ 恒温下浓缩近干, 用甲醇定容到 2.0 mL, 过 0.22 μm 孔径滤膜后待分析.

采用高效液相色谱紫外/荧光检测器串联 (HPLC/UV-FLD) 的方法检测 PAHs, 色谱柱为 Inertsil ODS-P 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 粒径 3.5 μm , 孔径 1 000 nm), 流动相为甲醇-水, 采用梯度淋洗, 流速 1.0 mL $\cdot min^{-1}$, 柱温 40℃, 进样量 20 μL . 紫外检测器波长为 254 nm, 荧光检测采用程序定时控制荧光检测波长变化, 其中激发波长为 265、260、290 和 250 nm, 发射波长为 420、430 和 500 nm.

本研究检测了美国环保署优先控制的 16 种 PAHs, 分别是萘(Nap)、蒽(An)、芘(Py)、菲(Ph)、蒎(An)、荧蒹(Flu)、芘(Pyr)、苯并(a)蒎(BaA)、蒎(Chr)、苯并(b)荧蒹(BbF)、苯并(k)荧蒹(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并

(a,h)蒎(DBA)、茚并(1,2,3-cd)芘(InP)、苯并(g,h,i)芘(BP)。这 16 种 PAHs 中有 7 种属于致癌 PAHs, 包括: BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA 和 InP。PAHs 标准品购于美国 AccuStandard, 溶剂纯度为色谱纯。

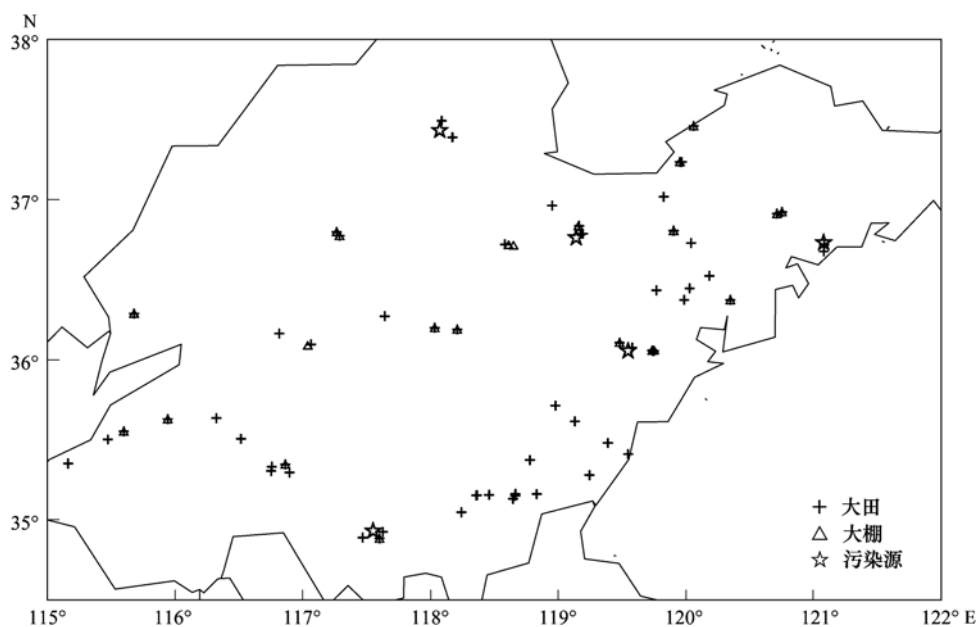


图1 山东省农田土壤采样点位置示意

Fig. 1 Geographic location of sampling sites of agricultural soils from Shandong

1.3 质量控制

采用方法空白、基质加标和样品双平行样控制质量。每 10 个样品做 1 个空白, 空白中未检出目标化合物。所有样品采用双平行样进行检测, 16 种 PAHs 的回收率为 60.9% ~ 104.2%, 相对标准偏差范围为 0.6% ~ 15.8%。采用外标法进行定量, 标准曲线浓度设置为 5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每 15 个样品做 1 次标准曲线, 用于校准仪器的稳定性。16 种 PAHs 的方法检出限为 0.07 ~ 2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.4 正定矩阵因子(PMF)模型

PMF 模型属定量源解析方法, 由 Paatero 等提出^[15], 此方法成功用于大气、土壤和沉积物中 PAHs 的源解析^[16], 模型原理见文献[6]。本研究采用美国环保署 PMF5.0 模型对 PAHs 的污染源进行解析, 模型的输入数据包括土壤中 PAHs 的含量数据(C)和含量数据的不确定度, 低于检出限(MDL)的含量用(1/2)MDL 代替。若含量低于 MDL, 其不确定度为(5/6)MDL; 若含量高于 MDL, 其不确定度为 $[(MU \times C)^2 + (MDL)^2]^{1/2}$, MU 为实际测量的不确定性, 取 10%^[17]。数据输入后, 模型采用“Robust”模式进行计算, 以消除个别极值的影响。模型的目标函数 $Q(E)$ 是模型的判据之一, 公式见

文献[6], 只有当 $Q(E)$ 收敛时才可进一步分析, 且多次运行, 选取 $Q(E)$ 较小的值来继续分析。PMF 主因子数目选择的主要依据是模型得到的 $Q(E)$ 与 $Q(E)$ 理论值较为接近, 此外, 截距、斜率、 R^2 等重要参数也可以用来评价 PMF 运行的效果。

1.5 风险评估方法

采用苯并(a)芘的毒性当量含量(TEQ_{BaP} , $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)评价 PAHs 的生态风险, 计算公式为:

$$\sum \text{TEQ}_{\text{BaP}} = \sum (C_i \times \text{TEF}_i)$$

式中, C_i 是第 i 个 PAHs 的含量, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; TEF_i 为第 i 个 PAHs 的毒性当量因子, 数据参考文献[18]。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 含量和组成

山东省农田土壤中 PAHs 的检出率较高, 除 DBA 和 BP 外, 其余 PAHs 的检出率均达到或超过 90% (表 1)。16 种 PAHs 总含量($\sum 16\text{PAHs}$)范围为 111.5 ~ 2744.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值为 556.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 3 环 PAHs 的含量较高, 达到 201.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 环和 6 环 PAHs 的含量较低, 分别为 39.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 43.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。7 种致癌 PAHs 的总含量

表 1 山东省农田土壤中 PAHs 的含量和检出率¹⁾

Table 1 Content and detectable ratio of individual and total PAHs in agricultural soils from Shandong province

项目	环数	含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$				检出率/%
		最小值	最大值	均值	中值	
Nap	2	ND	289.7	39.3	23.9	98
Acy	3	0.4	129.3	36.5	26.4	94
Ace	3	ND	214.6	53.0	37.3	95
Fl	3	ND	216.1	44.4	27.8	92
Phe	3	ND	232.4	40.0	31.5	99
Ant	3	0.4	409.8	27.6	10.5	100
Flu	4	0.1	417.8	56.5	39.1	99
Pyr	4	ND	358.6	38.2	22.0	95
BaA	4	ND	523.6	37.7	10.3	90
Chr	4	ND	418.3	31.3	17.4	92
BbF	5	ND	168.1	20.1	13.6	91
BkF	5	ND	377.2	27.2	5.4	95
BaP	5	ND	396.2	25.5	8.8	98
DBA	5	ND	480.3	36.8	2.8	78
InP	6	0.1	213.9	11.0	4.1	90
BP	6	ND	471.3	32.5	7.9	77
2 环 PAHs		ND	289.7	39.3	23.9	98
3 环 PAHs		41.7	604.2	201.5	175.1	100
4 环 PAHs		1.9	1 419.7	163.7	109.1	100
5 环 PAHs		3.9	839.7	109.7	41.1	100
6 环 PAHs		0.1	480.0	43.4	11.3	100
$\sum 16\text{PAHs}$		111.5	2 744.1	556.3	383.1	100
$\sum 7\text{cPAHs}$		11.1	1 416.2	189.7	78.7	100

1) ND 表示未检出

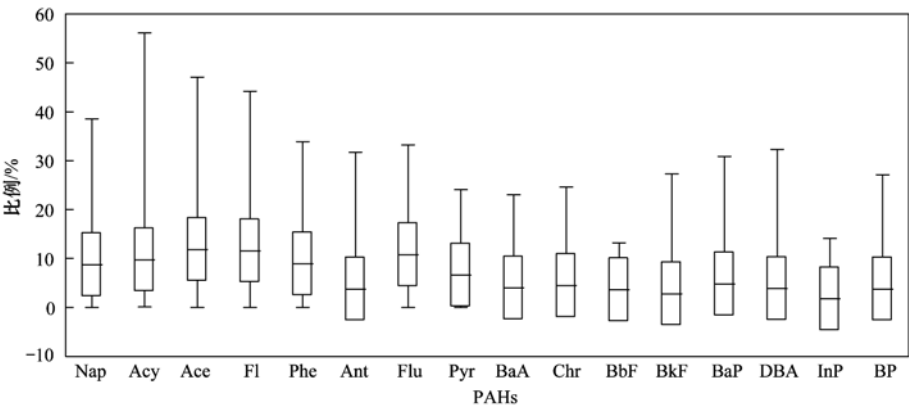
($\sum 7\text{cPAHs}$) 范围为 $11.1 \sim 1\,416.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 $\sum 16\text{PAHs}$ 的 $3\% \sim 82\%$, 表明农田土壤中 $\sum 7\text{cPAHs}$ 的占比差异较大。

Maliszewska-Kordybach 对土壤中 16 种优先控制 PAHs 污染程度建立了分级标准, $\sum 16\text{PAHs}$ 含量 $<200\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 为未污染、 $200 \sim 600\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 为轻度污染、 $600 \sim 1\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 为污染、 $>1\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 为重度污染^[19]。依据该标准, 山东省农田土壤中 71% 的样品呈轻度污染, 11% 和 10% 的样品分别呈污染和重度污染, 只有 8% 的样品未污染。

有研究发现, 我国表层土壤中 PAHs 含量的中位值为 $580\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20], 略高于本研究。这可能是由于之前的研究未区分土地利用方式, 且油田、化工厂、焦化厂、燃煤电厂、电子废物回收场地等污染区域的土壤样本占有较大比例。本研究主要是针对农田土壤, 一般农田距离工业区相对较远, 靠近点源污染的农田比例相对较低, 因此为了客观反映实际, 本研究采集了一部分点源污染周边的农田土壤, 但样本比例相对较低, 所以 PAHs 的中位值略低。

与国内其他地区的农田土壤相比, 山东省农田土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 与吉林 ($144.5 \sim 2\,355\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[21]、上海 ($92.2 \sim 2\,062.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22] 等地接近, 低于南京 ($21.5 \sim 3\,350\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]、广州和深圳 ($160 \sim 3\,370\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[23] 等地, 但高于大连 ($181 \sim 266\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24]、黄淮平原 ($15.7 \sim 1\,246\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[25]、汕头 ($22.1 \sim 1\,256.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[26]、南昌 ($75.2 \sim 422.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[27]、慈溪 ($70.4 \sim 325.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[28]、宜兴 ($93 \sim 267\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[29]、忻州 ($\text{ND} \sim 782\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[30] 等地。因此, 就农田土壤 PAHs 污染而言, 山东省处于中等水平。

山东省农田土壤中 PAHs 的组成见图 2, Ace、Fl、Flu 的平均比例最高, 均超过 10%, 其次是 Acy、Phe 和 Nap。相比而言, InP 的平均比例只有 1.7%, 显著低于其他 PAHs ($P < 0.05$)。此外, BkF、Ant、BaA、BbF、DBA 和 BP 等的比例也较低。研究者发现我国主要地区表层土壤中的 Phe、Flu 和 Pyr 的比例较高^[20], 但不同地区组成上存在一定的差异。例如, 黄淮平原农田中 PAHs 中比例较高的是 Phe、Pyr、BP、Flu、Nap^[31], 北京周边农田是 Flu、Pyr、



图内数据为平均值 $\pm$ SD, 上、下触须线为最大、最小值

图 2 每种 PAHs 占总含量的比例

Fig. 2 Relative contributions of individual PAH compounds to total PAHs

Nap、Phe、BkF 和 BP^[32], 而天津农田是 Nap、Phe、Flu、BkF、Pyr^[33,34]. 本研究与周边地区农田土壤有一定的共性, 均是 Flu、Phe 和 Nap 的比例较高.

本研究中 Acy、Ace、Fl 和 Phe 较高的贡献导致 3 环 PAHs 的比例最高, 占 45.6%, 其次是 4 环和 5 环 PAHs, 分别占 25.7% 和 14.8%, 但 2 环和 6 环 PAHs 的比例较低, 仅占 8.7% 和 5.4%. 对我国主要地区表层土壤中 PAHs 的分析也发现, 2 环和 6 环 PAHs 的比例较低, 约为 7% 和 9%^[20]. 和周边地区比较, 北京和黄淮平原农田土壤中 2 环 PAHs 的比例分别为 7.6% 和 8.3%, 6 环 PAHs 的比例分别为 7.8% 和 11.7%^[31,32], 因此, 本研究 2 环 PAHs 的比例与周边地区和我国的总体情况较为接近, 6 环 PAHs 比例略低于周边地区.

2.2 不同来源土壤中 PAHs 的比较

不同来源的大田土壤中 PAHs 含量和组成见图 3, 非点源污染和点源污染大田土壤中的 2 环 PAHs 含量没有显著差异 ($P > 0.05$), 但 3~6 环均是点源污染大田显著高于非点源污染大田 ($P < 0.05$), 点源污染大田的 $\sum 16\text{PAHs}$ 高达 $2035.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 $\sum 7\text{cPAHs}$ 占 53%, 而非点源污染大田的平均含量只有 $421.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 $\sum 7\text{cPAHs}$ 占 24%, 因此点源污染大田 $\sum 16\text{PAHs}$ 和 7 种致癌 PAHs 的比例均显著高于非点源污染大田 ($P < 0.05$). 对我国表层土壤的研究表明, 不同污染源类型对土壤 PAHs 含量的影响较大, 我国非点源和点源污染土壤中 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量的中位值分别为 $317.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1812.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20]. 相比而言, 山东省非点源污染大田土壤的 PAHs 略高于全国平均含量, 点源污染

大田与全国平均含量接近.

组成上, 非点源污染大田土壤中 Nap、Acy、Ace、Fl 等的比例均超过 10%, 因此 2~3 环 PAHs 的比例显著高于点源污染大田 ($P < 0.05$), 而点源污染大田土壤中 DBA、BaA、BkF 等的比例较高, 超过 10%, 导致点源污染大田土壤中 4~6 环 PAHs 比例显著高于非点源大田 ($P < 0.05$). 有研究发现, 土壤中 PAHs 的污染主要是由于点源污染产生的

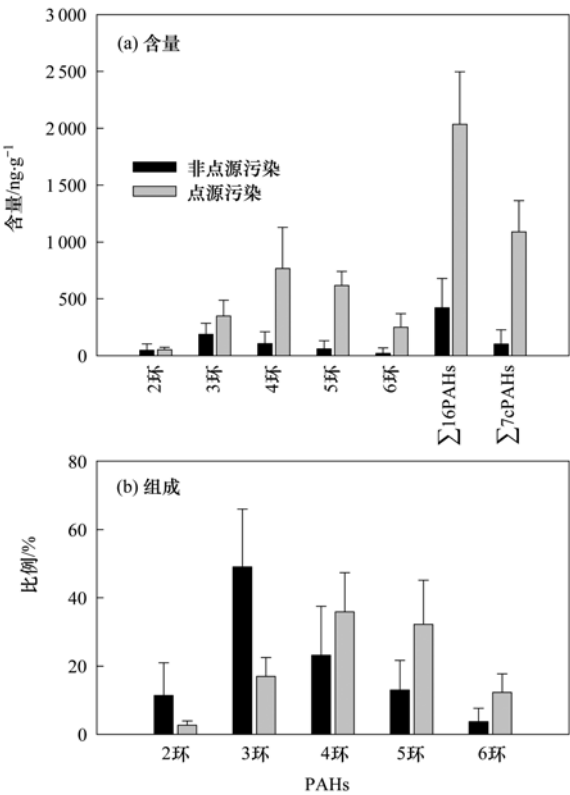


图 3 非点源污染大田和点源污染大田土壤中 PAHs 的含量和组成

Fig. 3 Content and composition of PAHs in general field soils and field soils polluted by point sources

PAHs 经大气输运所致^[35]. 由于不同 PAHs 的迁移能力存在差异,低环 PAHs 的分子量小,主要存在于气相中,长距离迁移能力强;而高环 PAHs 的分子量较大,且主要存在于大气颗粒相中,长距离迁移能力弱^[36],因此 PAHs 分子量的增加导致其在大气中迁移的能力降低^[37],这可能是点源污染大田土壤中高环 PAHs 比例较高的原因.

蔬菜大棚土壤和邻近的大田土壤相比(图 4),大棚中 2 环 PAHs 含量显著低于周边大田土壤($P < 0.05$),而 6 环显著高于大田土壤($P < 0.05$),但这两类 PAHs 的含量所占比例较低,含量相对较高的 3~5 环 PAHs 没有显著差异($P > 0.05$),所以 $\sum 16\text{PAHs}$ 和 $\sum 7\text{cPAHs}$ 也没有显著差异($P > 0.05$),这表明塑料大棚的遮挡并未降低大棚土壤中 PAHs 的总量. 同时,在组成上,均是 3~4 环 PAHs 的比例较高,两者没有显著差异($P > 0.05$). 这可能是由于蔬菜大棚种植过程中不是全年封闭,每年有一段间接棚通风,因此不能完全阻挡大气来源中的 PAHs. 而且,已有研究发现,肥料中普遍检出多种有机污染物,其中某些有机肥中的 PAHs 总量高达 $138\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[38]. 同时,山东省农田灌溉用水中地下水灌溉占有较大比例,而山东省的地下水中也发现 PAHs,其中 10 种 PAHs 总量的高值达 $172\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[39]. 蔬菜大棚种植过程中单位面积的灌溉水和肥料用量均高于大田,因此,即使大棚能够部分遮挡大气来源的 PAHs,但其他来源也可能导致 PAHs 含量与周边大田土壤没有显著差异. 虽然蔬菜大棚内的温度较高,有利于 PAHs 的挥发,而且大棚土壤中有有机质含量较高,可以为微生物提供更多的物质和能量,增强了微生物降解 PAHs 的能力,但有研究发现这些作用主要是针对低环 PAHs^[40],这可能是大棚土壤中 2 环 PAHs 的含量和组成均显著低于大田土壤的原因.

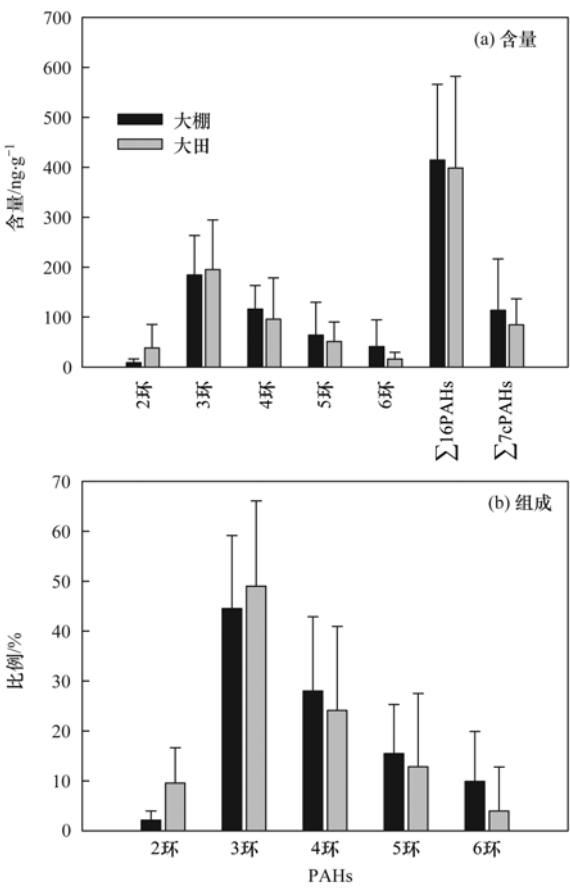


图 4 大棚和大棚附近大田土壤中 PAHs 的含量和组成
Fig. 4 Content and composition of PAHs in soil from vegetable greenhouses and field soil close to vegetable greenhouses

2.3 PAHs 的来源解析

不同 PAHs 之间的比值能够反映其来源, $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 、 $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BP})$ 等比值的标准值和山东省农田土壤的实测值见表 2. 山东省农田土壤中这 4 种 PAHs 比值的平均值分别为 0.35、0.60、0.42 和 0.40,对比标准值可知, $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 反映 PAHs 来源为生物质和煤的燃烧, $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BP})$ 反映来源为石油燃烧源, $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 反映

表 2 山东省农田土壤 PAHs 间的比值和来源判定

Table 2 Ratio between PAHs and source identification in agricultural soils from Shandong province							
项目	Ant/(Ant + Phe)		Flu/(Flu + Pyr)		BaA/(BaA + Chr)		InP/(InP + BP)
标准值	<0.1	石油源	<0.4	石油源	<0.2	石油源	<0.2
	>0.1	燃烧源	0.4~0.5	石油燃烧源	0.2~0.35	石油燃烧源	0.2~0.5
			>0.5	生物质和煤燃烧源	>0.35	生物质和煤燃烧源	>0.5
实测值	0.35	燃烧源	0.60	生物质和煤燃烧源	0.42	生物质和煤燃烧源	0.40

来源为燃烧源,因此总体上 4 种比值均反映出山东省农田土壤中的 PAHs 主要来自于燃烧.

采用 PMF5.0 模型对山东省农田土壤 PAHs 来

源进行定量分析,经多次运行,选取 4 个因子时,大多数 PAHs 的斜率接近 1, r^2 较大,模型拟合结果较好,4 个因子能够解释原始数据所包含的信息. 第 1

主因子在 Fl、Ace、BaP 有较高载荷(图 5),研究发现 Fl 是炼焦排放的特征化合物^[41],同时炼焦也会产生大量的 Ace^[42],因而第 1 主因子代表的是炼焦排放. 第 2 主因子在 DBA、Ant、InP 上具有较高的载荷,DBA 和 InP 是石油燃烧排放的重要化合物,而且 Ant 也和柴油机排放关联较大^[43],因此第 2 主因子主要与机动车尾气排放有关,代表交通源. 第 3 主因子 BbF、BkF、BP、Phe、Chr、Flu、BaA、Pyr 等具有较高的载荷,Phe、Flu、BaA、Pyr 是煤炭燃烧的代表化合物^[43],BbF、BkF 和 Chr 等也和煤炭燃烧的关联较大^[44],也有研究发现生物质燃烧主要产生 Flu、Pyr^[45],因此第 3 主因子代表燃煤和生物质燃烧. 第四主因子在 Nap 和 Acy 上具有较高的载荷,代表石油源. 因此 PMF 模型得到的来源贡献率依次是燃煤和生物质燃烧占 42.7%,炼焦排放占 22.8%,交通产生的石油燃烧占 19.3%,石油污染占 15.2%.

对我国主要地区表层土壤中 PAHs 的研究发现,北方地区土壤中 PAHs 的含量一般高于南方,可能与北方冬季燃煤供暖、重工业集中有较大关系^[20]. 山东省的工业发达,工业总产值及工业增加值居中国各省前三位,重工业发展迅速,包括石化、电力、海化、油田等. 据统计年鉴显示,山东省 2015 年能源消费量为 35363 万吨(标准煤),主要以煤炭为主,占比超过 80%,此外原油占比 14.9%^[46],因此煤炭和油品的燃烧排放是该地区 PAHs 污染的重要来源. 山东省内的胜利油田是我国第二大石油生产基地,多年的石油开采有可能对土壤环境造成污染,围绕油田建立的石化炼焦业也可能成为 PAHs 的来源. 此外,尽管我国多年前就禁止农作物秸秆露天焚烧,但秸秆焚烧屡禁不止,以 2015 年夏、秋为例,山东省秸秆焚烧点数量位居全国第 3~4 位,大量的秸秆焚烧也会释放 PAHs.

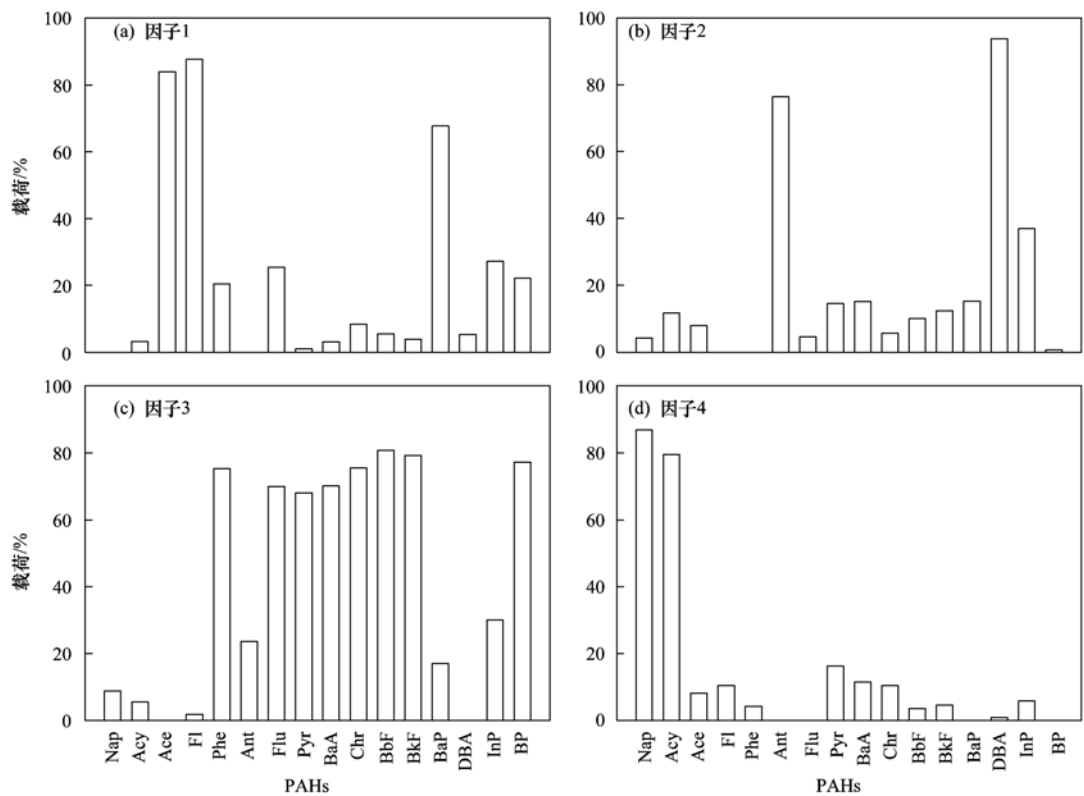


图 5 正定矩阵因子分解的源轮廓
Fig. 5 Source profiles obtained from PMF model

2.4 PAHs 的风险评价

非点源污染大田和蔬菜大棚土壤中 16 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} ($\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$) 均值分别为 40.02 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 40.63 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 3),两者没有显著差异 ($P > 0.05$),但是点源污染大田土壤中的

$\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 高达 427.61 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,显著高于非点源污染大田和蔬菜大棚 ($P < 0.05$). 7 种致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP} ($\sum 7\text{cTEQ}_{\text{BaP}}$) 在 $\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 中的比例均高达 95%,表明其毒性风险主要来自于 7 种致癌 PAHs,其中贡献率较高的是 BaP 和 DBA. 在加拿大

土壤环境质量标准中,土壤中的 $\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 安全值为 $600 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,炼焦厂等点源周边土壤的 $\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 乘以 3 倍系数进行评估^[47]. 依据该标准,山东省非点源污染大田和蔬菜大棚土壤中的

$\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 均未超标,但点源污染大田土壤 $\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 乘以 3 倍系数后平均值为 $1\,282.83 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中有 90% 的采样点超过了安全值,因此点源污染大田土壤具有潜在的风险.

表 3 山东省农田土壤中 PAHs 的毒性当量含量 $\text{TEQ}_{\text{BaP}}/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 TEQ_{BaP} of PAHs in the agricultural soils from Shandong province/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

PAHs	TEFs	非点源污染大田土壤		点源污染大田土壤		蔬菜大棚土壤	
		平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
Nap	0.001	0.05	0.06	0.05	0.02	0.01	0.01
Acy	0.001	0.04	0.03	0.08	0.00	0.01	0.02
Ace	0.001	0.05	0.05	0.04	0.02	0.05	0.05
Fl	0.001	0.05	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04
Phe	0.001	0.03	0.03	0.05	0.07	0.06	0.03
Ant	0.01	0.12	0.20	1.74	1.20	0.21	0.22
Flu	0.001	0.05	0.05	0.18	0.13	0.04	0.02
Pyr	0.001	0.02	0.02	0.17	0.12	0.04	0.02
BaA	0.1	1.34	2.43	29.63	14.66	1.44	1.27
Chr	0.01	0.23	0.49	1.17	1.03	0.22	0.21
BbF	0.1	1.53	1.64	5.29	3.29	1.82	1.63
BkF	0.1	1.02	2.39	20.29	13.00	1.20	1.64
BaP	1	21.23	28.01	52.64	121.19	24.96	33.99
DBA	1	13.66	35.45	308.54	130.93	8.94	21.54
InP	0.1	0.44	0.57	5.81	6.88	1.32	2.24
BP	0.01	0.16	0.45	1.92	1.58	0.28	0.45
$\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$		40.02	50.50	427.61	140.97	40.63	46.04
$\sum 7\text{cTEQ}_{\text{BaP}}$		39.45	50.03	423.36	141.24	39.89	45.94

3 结论

(1)山东省农田土壤中 PAHs 检出率较高,71% 的样品中呈轻度污染,Ace、Fl、Flu 的平均比例最高,InP 的平均比例最低. 与国内其他地区的农田土壤 PAHs 污染水平相比,山东省处于中等水平.

(2)点源污染大田 $\sum 16\text{PAHs}$ 和 7 种致癌 PAHs 的比例均显著高于非点源污染大田,非点源污染大田 2~3 环 PAHs 的比例较高,而点源污染大田中的 4~6 环 PAHs 较高. 蔬菜大棚和附近的大田土壤相比,PAHs 含量没有显著差异,且均是 3~4 环 PAHs 的比例较高.

(3) $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 、 $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BP})$ 等 4 种比值均反映出山东省农田土壤中的 PAHs 主要来自于燃烧源. PMF5.0 模型表明 PAHs 来源的贡献率是:燃煤和生物质燃烧占 42.7%,炼焦排放占 22.8%,交通产生的石油燃烧占 19.3%,石油污染占 15.2%.

(4)非点源污染大田和蔬菜大棚土壤中 $\sum 16\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 未超过加拿大土壤环境质量标准,但

点源污染大田土壤有部分样品超标,具有潜在的风险,其风险主要来自于致癌 PAHs,其中贡献率较高的是 BaP 和 DBA.

参考文献:

[1] Lynch S M, Rebbeck T R. Bridging the gap between biologic, individual, and macroenvironmental factors in cancer: a multilevel approach [J]. Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention, 2013, **22**(4): 485-495.

[2] Zhang Y X, Tao S, Shen H Z, *et al.* Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, **106**(50): 21063-21067.

[3] Zhang Y X, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(4): 812-819.

[4] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget[J]. Environmental Pollution, 1995, **88**(1): 91-108.

[5] Yin C Q, Jiang X, Yang X L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China [J]. Chemosphere, 2008, **73**(3): 389-394.

[6] Wang X T, Chen L, Wang X K, *et al.* Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 1224-1232.

- [7] 杜芳芳, 杨毅, 刘敏, 等. 上海市表层土壤中多环芳烃的分布特征与源解析[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(4): 989-995.
Du F F, Yang Y, Liu M, *et al.* Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils in Shanghai[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(4): 989-995.
- [8] 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强. 藏东南色季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2745-2775.
Luo D X, Zhang S J, Yang R Q. Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Shergyla Mountain, southeast Tibetan plateau[J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2745-2775.
- [9] Duan Y H, Shen G F, Tao S, *et al.* Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China[J]. Chemosphere, 2015, **127**: 64-69.
- [10] Wang Y, Tian Z J, Zhu H L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: concentration, distribution, source, and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2012, **439**: 187-193.
- [11] 朱媛媛, 田靖, 魏恩琪, 等. 天津市土壤多环芳烃污染特征、源解析和生态风险评价[J]. 环境化学, 2014, **33**(2): 248-255.
Zhu Y Y, Tian J, Wei E Q, *et al.* Characteristics, sources apportionment and ecological risks assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Tianjin, China[J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(2): 248-255.
- [12] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 507-515.
Dai B, Lü J S, Zhan J C, *et al.* Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong province, Eastern China[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 507-515.
- [13] Chai C, Cheng H Z, Ge W, *et al.* Phthalic acid esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China[J]. PLoS One, 2014, **9**(4): e95701.
- [14] Gao Y Z, Zeng Y C, Shen Q, *et al.* Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **172**(2-3): 897-903.
- [15] 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.
- [16] 孙海峰, 张勇, 解静芳. 正定矩阵因子分解模型在环境中多环芳烃源解析方面的应用[J]. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 25-33.
Sun H F, Zhang Y, Xie J F. Applications of positive matrix factorization (PMF) for source apportionment of PAHs in the environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, **10**(4): 25-33.
- [17] 廖书林, 郎印海, 王延松, 等. 辽河口湿地表层土壤中 PAHs 的源解析研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(3): 490-497.
Liao S L, Lang Y H, Wang Y S, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the topsoil of Liaohe estuarine wetlands[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(3): 490-497.
- [18] Suman S, Sinha A, Tarafdar A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India[J]. Science of the Total Environment, 2016, **545-546**: 353-360.
- [19] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(12): 3746-3753.
- [20] 曹云者, 柳晓娟, 谢云峰, 等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(1): 197-203.
Cao Y Z, Liu X J, Xie Y F, *et al.* Patterns of PAHs concentrations and components in surface soils of main areas in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(1): 197-203.
- [21] 陆继龙, 赵玉岩, 郝立波, 等. 吉林省中部农业土壤中 PAHs 的分布及风险评价[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, **40**(3): 683-688.
Lu J L, Zhao Y Y, Hao L B, *et al.* Distribution and risk evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons of agricultural soil in the middle Jilin province[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, **40**(3): 683-688.
- [22] Jiang Y F, Wang X T, Wu M H, *et al.* Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, **183**(1-4): 139-150.
- [23] Cai Q Y, Mo C H, Li Y H, *et al.* Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, South China[J]. Chemosphere, 2007, **68**(1): 159-168.
- [24] Wang Z, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: a case study in Dalian, China[J]. Chemosphere, 2007, **68**(5): 965-971.
- [25] 周玲莉, 薛南冬, 李发生, 等. 黄淮平原农田土壤中多环芳烃的分布、风险及来源[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(7): 1250-1256.
Zhou L L, Xue N D, Li F S, *et al.* Distribution, source analysis and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils in Huanghuai Plain[J]. China Environmental Science, 2012, **32**(7): 1250-1256.
- [26] Hao R, Wan H F, Song Y T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the southern Subtropics, China[J]. Pedosphere, 2007, **17**(5): 673-680.
- [27] 樊孝俊, 刘忠马, 夏新, 等. 南昌市周边农田土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. 中国环境监测, 2009, **25**(6): 109-112.
Fan X J, Liu Z M, Xia X, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of PAHs in farmland soil around Nanchang city[J]. Environmental Monitoring in China, 2009,

- 25(6): 109-112.
- [28] 李久海, 董元华, 曹志洪, 等. 慈溪市农田表层、亚表层土壤中多环芳烃 (PAHs) 的分布特征 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1909-1914.
- Li J H, Dong Y H, Cao Z H, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface and subsurface soils in Cixi County [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(11): 1909-1914.
- [29] 丁爱芳. 江苏省部分地区农田土壤中多环芳烃 (PAHs) 的分布与生态风险 [D]. 南京: 南京农业大学, 2007. 26-38.
- Ding A F. Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in farmland of parts of Jiangsu Province and its ecological risk [J]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2007. 26-38.
- [30] Zhao L, Hou H, Shangguan Y X, *et al.* Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108: 120-128.
- [31] Yang B, Xue N D, Zhou L L, *et al.* Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 84: 304-310.
- [32] Ma L L, Chu S G, Wang X T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1355-1363.
- [33] Tao S, Cui Y H, Xu F L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 320(1): 11-24.
- [34] Wang W T, Simonich S L M, Xue M, *et al.* Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1245-1251.
- [35] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, *et al.* A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects [J]. *Environment International*, 2013, 60: 71-80.
- [36] Yu X Z, Gao Y, Wu S C, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(9): 1500-1509.
- [37] Melnyk A, Dettlaff A, Kuklińska K, *et al.* Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 530-531(1-2): 18-27.
- [38] 莫测辉, 李云辉, 蔡全英, 等. 农用肥料中有机污染物的初步检测 [J]. 环境科学, 2005, 26(3): 198-202.
- Mo C H, Li Y H, Cai Q Y, *et al.* Preliminary determination of organic pollutants in agricultural fertilizers [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3): 198-202.
- [39] 朱恒华, 曾庆斌, 徐建国, 等. 淮河流域 (山东段) 南部平原区浅层地下水有机污染特征 [J]. 地质学刊, 2014, 38(3): 511-516.
- Zhu H H, Zeng Q B, Xu J G, *et al.* On organic pollution of shallow groundwater in southern plain of Huaihe River Basin (Shandong section) [J]. *Journal of Geology*, 2014, 38(3): 511-516.
- [40] 韩晓君, 潘根兴, 李恋卿. 长期不同施肥处理下有机质含量变化对土壤中多环芳烃降解的影响——以太湖地区黄泥土长期试验为例 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2533-2539.
- Han J X, Pan G X, Li L Q. Effects of the content of organic matter on the degradation of PAHs: a case of a paddy soil under a long-term fertilization trial from the Tai Lake region, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12): 2533-2539.
- [41] 刘春慧, 田福林, 陈景文, 等. 正定矩阵因子分解和非负约束因子分析用于大辽河沉积物中多环芳烃源解析的比较研究 [J]. 科学通报, 2009, 54(24): 3817-3822.
- Liu C H, Tian F L, Chen J W, *et al.* A comparative study on source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Daliao River, China: positive matrix factorization and factor analysis with non-negative constraints [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(10): 915-920.
- [42] Wang X T, Miao Y, Zhang Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 447: 80-89.
- [43] Wang C H, Wu S H, Zhou S L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528: 375-383.
- [44] Qin L, Han J, He X, *et al.* The emission characteristic of PAHs during coal combustion in a fluidized bed combustor [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2014, 36(2): 212-221.
- [45] Ma C L, Ye S Y, Lin T, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of wetlands in the Liao River Delta, Northeast China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 80(1-2): 160-167.
- [46] 山东省统计局. 山东省统计年鉴-2015 [EB/OL]. <http://www.stats-sd.gov.cn/col/col211/index.html>, 2015-10-26.
- [47] Canadian Council of Ministers of the Environment. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Canadian soil quality guidelines for protection of environmental and human health. Canadian soil quality guidelines. 2010 [EB/OL]. <http://ceqrcqce.cme.ca/>, 2014-01-15.

CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM _{2.5}) of Beijing and Baoding	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaoh River Through High-throughput Sequencing	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₃ ²⁻	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	RONG Yue (1726)