

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (Nitrospira) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析

宋宁宁^{1,2}, 冯嘉申¹, 于洋¹, 李迎霞^{1*}

(1. 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 2. 德州学院资源环境与规划学院, 德州 253023)

摘要: 为研究不同环境介质中多环芳烃(PAHs)污染特征的异同, 对大庆市道路灰尘中多环芳烃的污染特征和来源进行研究, 在2012年10月采集了大庆市区23个道路灰尘样品和4个土壤样品。使用戴安 ASE300 快速溶剂萃取仪提取 PAHs, 净化浓缩后, 利用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)测定了美国环保署列为优先控制污染物的16种PAHs及总PAHs($\sum$ PAHs)的含量。结果表明, 道路灰尘中 $\sum$ PAHs含量的范围为579.5~4 656.7 ng·g⁻¹, 平均值为1839.7 ng·g⁻¹。大庆市不同功能区道路灰尘中PAHs占 $\sum$ PAHs的质量比例呈现大体相似的特征, 低环(2~3环)、中环(4环)、高环(5~6环)PAHs所占比例均值分别为37.9%, 37.3%和24.8%。与相关研究中大庆水体及湖泊沉积物中PAHs数据进行对比, 发现大庆土壤、湖泊沉积物、湖泊和水泡水体中均为低环PAHs占绝对主导优势, 其质量分数高达69.3%~99.97%。 $\sum$ PAHs含量的分布受功能区的影响并不显著, 与样点周围工厂的类型密切相关。特征化合物比值法表明, 研究区PAHs主要来自于石油类燃料的泄漏、石油燃料燃烧及煤炭/生物质燃烧的混合源。正定矩阵因子分解法(PMF)结果表明, 研究区道路灰尘中PAHs主要来源为煤炭燃烧、石油泄漏源、工业源以及交通源, 其贡献率分别为30.1%、26.9%、23.6%和19.3%, 与大庆地区其他环境介质中PAHs来源不完全相同。

关键词: 多环芳烃; 大庆; 道路灰尘; 源解析; PMF模型

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5272-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201704266

Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City

SONG Ning-ning^{1,2}, FENG Jia-shen¹, YU Yang¹, LI Ying-xia^{1*}

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. College of Resources, Environment and Planning, Dezhou University, Dezhou 253023, China)

Abstract: In order to investigate the various pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different environmental media, 23 street dust samples and four soil samples were collected in October 2012 in Daqing City. After extraction by Dionex ASE300 and purification, the content of the US EPA priority pollutants [16 individual PAH and total PAHs ($\sum$ PAHs)] was determined by using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The results showed that the range of $\sum$ PAHs content in street dust was 579.5-4 656.7 ng·g⁻¹, and the average content was 1 839.7 ng·g⁻¹. The mass percentage of PAHs in the street dust in different functional areas in Daqing showed a similar mass ratio range, with the average mass percentage of low ring (2-3 rings) PAHs of 37.9%, medium ring (4 rings) PAHs of 37.3%, and high ring (5-6 rings) PAHs of 24.8%. However, low ring PAHs, with mass ratios of 69.3%-99.97%, overwhelmingly dominated the Daqing soil, Daqing lake sediment, Daqing lakes, and Daqing ponds (data from literature). The distribution of $\sum$ PAHs content was not significant among different functional areas and was closely related to the type of the plants around the sampling sites. The isomer ratio method confirmed that the sources of PAHs in the street dust in the study area were mixed sources, including oil spills, fuel oil combustion, and coal/biomass burning. Positive matrix factorization (PMF) results showed that the PAHs in the street dust in the center of Daqing originated from coal combustion, oil spill sources, industrial sources, and traffic sources, with contribution rates of 30.1%, 26.9%, 23.6%, and 19.3%, respectively, which were not exactly the same trend as that in other media.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; Daqing; street dust; source apportionment; PMF model

收稿日期: 2017-04-26; 修订日期: 2017-06-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41530635); 国家自然科学基金创新研究群体科学基金项目(51421065); 国家自然科学基金项目(51278054); 中央高校基本科研业务费专项

作者简介: 宋宁宁(1981~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为非点源污染治理, E-mail: snnwww@163.com

* 通信作者, E-mail: yingxia@bnu.edu.cn

城市道路灰尘是城市中各种人类活动所产生的颗粒污染物的“汇”和“源”,多环芳烃(PAHs)在城市道路灰尘中普遍存在,具有类似于持久性有机污染物的毒性特征,是由两个或两个以上的苯环组成的碳氢化合物,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,具有很强的“三致效应”(致癌、致畸形、致基因突变),因此受到国内外的极大关注^[1~4].城市中各种人类活动包括化石燃料的燃烧、工业生产、煤炭燃烧等都会产生大量的PAHs,从而导致PAHs进入不同的环境介质.吸附于道路灰尘中的PAHs能够在自然挥发、风力搬运以及汽车尾气的席卷等作用下重新进入大气,成为大气环境的二次污染源^[5],与此同时,降雨时城市道路灰尘中的PAHs被径流冲刷进入水体,影响城市水体质量并且成为城市下游水体的重要污染源^[6],研究表明有的城市水体中高达36%的PAHs来自城市地表径流^[7].由于城市灰尘中的PAHs对大气和水环境的强烈影响,以及使暴露人群产生的癌症风险显著提高^[8],使得近年来对城市灰尘中PAHs的研究成为有机污染研究领域的热点之一,探究其与其他环境介质中PAHs污染特征的差异有助于了解PAHs在环境中的迁移转化过程.

大庆市位于黑龙江省西部,属于中温带大陆性季风气候区,年降雨量604.3 mm^[9].地理位置在东经123°45′~125°47′,北纬45°23′~47°29′之间,城区面积5 107 km²,2012年底全市人口达281.6万.大庆市是我国重要的石油化工基地,工业以石油开采、石化工业为主,全市油田面积达6 557.1 km²,原油储量67亿t.地区生产总值4 001.1亿元,第二产业所占比重高达80.9%,全市规模以上工业企业

数为413个,其能源消费量达3 599万t标准煤.机动车保有量为40.3万辆^[9].由于地处东北老工业基地,大庆市环境污染问题一直存在.目前已经有针对大庆地区如水体污染状况^[10~12]及湖泊沉积物中的污染研究^[13,14]和生态风险研究^[15],得出大庆地区水源水中PAHs类污染物占有机污染物总数的比例均达到10%,有一半超过20%,反映出该地区石油加工基地的有机污染特点^[12].目前针对大庆市道路灰尘中PAHs的研究鲜见报道,为了进一步明确大庆市区道路灰尘中PAHs的污染状况及来源,对大庆市区进行道路灰尘采样,分析PAHs的污染及分布特征,确定污染来源,并与前人研究中针对大庆其他环境介质中PAHs的研究进行对比,通过对大庆市多个环境介质中的污染状况进行深入探讨,以期为非点源污染的治理提供数据支持,也为大庆地区地表水的保护提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

在大庆市区均匀布设样点并着重覆盖不同的城市功能区(包括居住区样点5个,商业区样点4个,工业区样点5个,交通区样点7个,公园样点2个),于2012年10月采集23个道路灰尘样品和4个土壤样品(如图1).在每个灰尘采样点首先划定沿不透水路面的路缘石2 m~6 m×0.5 m的采样区域,如果道路灰尘明显较多则沿路缘2 m~3 m即可,然后在划定区域内用事先准备好的干净的毛刷来回反复仔细清扫3次,然后用铲子截取装入写好标签的聚乙烯自封袋,每个采样点收集灰尘的量不少于300 g.记录采样面积,用手持GPS记录每个

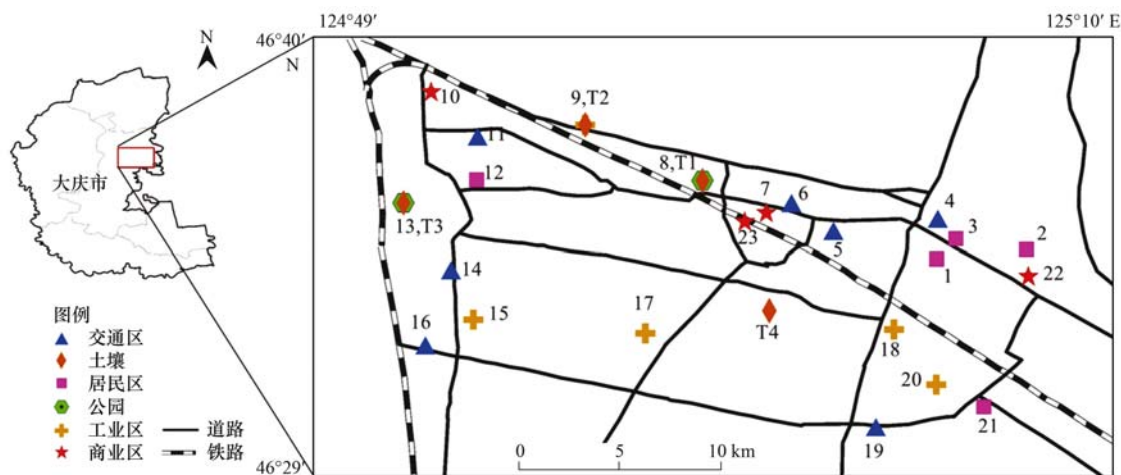


图1 大庆市区道路灰尘和土壤采样点示意

Fig. 1 Sampling sites in the center of Daqing city

采样点的地理位置. 用干净的铁铲采集土壤表层 0 ~ 15 cm 的土壤, 现场利用四分法混合成 1 个土壤样品. 土壤样点 T1、T2、T3 分别与道路灰尘采样点 8、9、13 相对应, 是在对应的道路灰尘采样点约 20 m 范围内的透水面采集的土壤, T4 为人烟稀少的区域, 不透水铺装道路面积较小, 在此区域采集土壤样品. 采样前两周及采样期均为晴朗天气. 样品均放到带冷藏功能的便携式保温箱中. 采样结束后, 立即送至实验室, 去除杂物和碎屑后, 过 500 μm 的筛子, 样品在 -4°C 下冷藏.

1.2 试剂与仪器

购置的试剂有美国环保署 (USEPA) 规定的 16 种 PAHs 混标液 ($200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 1 mL, AccuStandard, USA), 包括萘 (Nap)、苊 (Ace)、二氢苊 (Acy)、苊 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苯并(a)蒽 (BaA)、䓛 (Chr)、苯并(b)荧蒽 (BbF)、苯并(k)荧蒽 (BkF)、苯并(a)花 (BaP)、二苯并(a,h)蒽 (DbA)、茚并(1,2,3-cd)芘 (InD)、苯并(g,h,i)芘 (BghiP). 用作回收率指示物的氘代物混标 ($2000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, J&K chemical Ltd., USA), 包括萘- d_8 、苊- d_{10} 、菲- d_{10} 、䓛- d_{12} 和二萘嵌苯- d_{12} . 上机前所加的内标物为氘代三联苯 4-Terphenyl- d_{14} ($2000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, J&K chemical Ltd., USA). 正己烷、二氯甲烷、丙酮均为色谱级 (J. T. Baker Inc. USA) 以及铜粉 (分析纯), 硅藻土 (化学纯), 硅胶 (100 ~ 200 目, 国药集团化学试剂有限公司), 无水硫酸钠 (分析纯, 天津市化学试剂厂), 其中, 硅藻土、硅胶、无水硫酸钠用前先在 450°C 条件下活化 4 h, 冷却, 备用.

使用的仪器主要有加速溶剂萃取仪 ASE300 (Dionex Corp., USA), 旋转蒸发仪 (Eyela N-1001, Japan)、氮吹仪, 气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS, Varian 3800 气相色谱/4000 质谱). 实验过程中用到的所有器皿先用丙酮 (分析纯) 超声 10 min, 再用色谱纯丙酮润洗, 然后在马弗炉中以 450°C 烧 4 h (带刻度的离心管和容量瓶在干燥箱中以 50°C 风干).

1.3 PAHs 的提取、净化与仪器分析

样品提取方法参考 Guo 等^[16]和 Khairy 等^[17]的方法, 并稍作改动. 准确称取 1 g (精确至 0.001 g) 道路灰尘样品, 与灰尘等量的铜粉 (起脱硫作用) 混合, 置于有机溶剂润洗干净后的 ASE300 的萃取池中, 加入适量硅藻土以及回收率指示物. 用正己烷和丙酮 (体积比为 1:1) 作为萃取液, 萃取温度为

100°C , 压强为 103.42 kPa, 萃取 3 次, 每次 5 min. 将收集瓶中的萃取液转至旋蒸瓶中, 在旋转蒸发仪上浓缩至 2 mL, 将浓缩液过硅胶/无水硫酸钠 (质量比 2:1) 层析柱, 用二氯甲烷与正己烷 (体积比 3:7) 混合液淋洗净化, 将净化液在旋蒸仪上再次浓缩至 1 mL, 将浓缩液转入 KD 刻度量管中, 在氮吹仪上氮吹后过 0.22 μm 的有机相滤膜, 转入气相色谱专用进样瓶, 加内标指示物, 用正己烷定容至 1 mL, 在 -4°C 下保存, 待测.

PAHs 由配有 DB-5 色谱柱的 GC/MS 进行定量测定. 升温程序为: 初始温度 80°C , 保留 2 min, 以 $14^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 230°C , 保持 2 min, 以 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 290°C , 保留 5 min; 进样量 1 μL . 色谱条件: 进样口温度 280°C , 柱流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 载气为高纯氦气, 进样模式为不分流. 质谱条件: 电子轰击源 EI, 70 eV; 全扫描方式, 范围 (m/z) 为 35 ~ 500; SIM 模式下对样品定量, 通过检索 NIST 质谱谱库和色谱峰保留时间进行定量分析.

1.4 质量保证与质量控制

实验中所有玻璃器皿洗净后都用色谱纯丙酮润洗. 采用内标峰面积法、5 点校正曲线定量. 标准曲线拟合线性相关系数为 0.995 以上. 每 8 个样品中包括 1 个实验室空白样品、空白加标样品和 1 个平行样. 实验室空白样品中未检出待测物. 氘代物的回收率分别为: 萘- d_8 $66.0\% \pm 10.3\%$ 、苊- d_{10} $80.8\% \pm 15.0\%$ 、菲- d_{10} $86.3\% \pm 13.7\%$ 、䓛- d_{12} $80.9\% \pm 18.1\%$ 和二萘嵌苯- d_{12} $90.6\% \pm 19.4\%$. 空白加标样品平均回收率为 $60.3\% \sim 116.3\%$. 平行样品的相对标准偏差为 $1.1\% \sim 19.5\%$. 以 3 倍信噪比计算仪器的检出限为 $0.07 \sim 5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1.5 正定矩阵因子分解法 (PMF)

PMF 模型是 1993 年由 Paatero 等^[18]提出的多元因子分析工具, 由于对因子载荷做非负约束, 并且不需要源成分谱, 成为 USEPA 推荐使用的源解析模型之一, 已成功应用于大气气溶胶、土壤和沉积物中 PAHs 的来源解析^[17,19,20]. 利用 PMF 进行污染源解析存在一定的局限性, 但在条件有限的情况下, 可以为污染源解析提供参考. 本研究采用 EPA PMF5.0 模型, 其基本方程为: $X = GF + E$ 即矩阵 X ($n \times m$, n 代表样品的数目, m 代表物种的数目) 可以分解为贡献率矩阵 G ($n \times p$, p 代表来源的数目) 和源成分谱矩阵 F ($p \times m$). 残差矩阵 E 中的元素可以由式 (1) 得到:

$$e_{ij} = \chi_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$$

(1)

式中, e_{ij} 是第 i 个样品中 j 物种含量的残差, χ_{ij} 是第 i 个样品中 j 物种的含量, g_{ik} 是 i 样品中第 k 种来源的贡献, f_{kj} 是第 k 种来源中 j 物种的含量. PMF 模型的目标是得到最小的目标函数 Q .

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2$$

(2)

式中, u_{ij} 是 χ_{ij} 测量值的不确定性. 低于检测限的含量用 $1/2$ 检测限代替, 不确定性用 $5/6$ 检测限值代替^[21], 大于检测限的样品不确定性计算公式为 $\sqrt{(\text{标准偏差} \times \text{含量})^2 + (0.5 \times \text{检测限})^2}$, 也可以采用含量的 10% 或 20% 作为物种的不确定性^[22].

2 结果与讨论

2.1 大庆市不同环境介质中 PAHs 的含量与组成

大庆市道路灰尘中 16 种 PAHs 及总含量 ($\sum$ PAHs) 如表 1 所示. $\sum$ PAHs 的含量为 $579.5 \sim 4\,656.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $1\,839.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 7 种致癌性 PAHs (包括 BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IND 和 DbA) 的总含量 ($\sum$ carPAHs) 均值为 $650.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其中含量较高的为 Phe、Fla、Chr 和 Nap,

较低的为 Acy、Ace、Ant 和 Flu. 为了探索大庆市不同介质中 PAHs 的污染特征, 将大庆湖泊群水体中 PAHs^[10] 和大庆水泡 (大庆油田主要采油区的小水潭) 中 PAHs^[11] 以及湖泊沉积物中 PAHs 数据^[13,14] 与本研究不同功能区道路灰尘中 PAHs、土壤中 PAHs 进行对比分析, 如图 2 所示. 大庆道路灰尘中不同功能区 PAHs 所占总量的质量分数呈现大体相似的特征比例, 低环 (2~3 环)、中环 (4 环) 和高环 (5~6 环) PAHs 所占比例相当, 均值分别为 37.9%、37.3% 和 24.8%. 其中两个工业区采样点呈现出不同趋势, 样点 20 的低、中、高环 PAHs 质量比例分别为 31.6%、28.6% 和 39.8%, 而样点 9 的低、中、高环 PAHs 质量比例分别为 54.6%、33.0% 和 12.4%. 这可能是由于这两个样点独特的工业过程引起的. 样点 20 为大庆石化炼油厂, 其原油加工能力 650 万 t, 除生产汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡以外, 还为化工区提供原料^[9]. 在常减压装置、重油催化装置、延迟焦化装置、催化重整装置的加热、减渣、焦化、抽提等过程中都会有大量的 PAHs 产生, 以高环 PAHs 为主. 样点 9 为第一采油厂, 在进行钻井作业、原油、天然气开采及运输过程中不可避免地会有油气泄漏, 导致易挥发的低环 PAHs 释放, 最终沉降吸附在灰尘上.

表 1 大庆市道路灰尘中 PAHs 含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
Table 1 PAHs contents in street dust of Daqing City/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

PAHs	环数	均值	标准偏差	最小值	中值	最大值
Nap	2	177.1	93.0	6.4	161.8	493.2
Acy	3	17.4	11.8	3.2	15.2	61.1
Ace	3	17.6	11.1	7.5	14.5	61.0
Flu	3	41.8	32.3	0.7	32.5	150.4
Phe	3	409.6	317.8	90.5	306.3	1\,252.7
Ant	3	33.7	27.8	1.9	32.1	116.0
Fla	4	224.8	154.4	62.5	170.2	632.9
Pyr	4	159.8	108.2	32.0	111.3	386.7
BaA	4	76.9	53.4	10.9	61.7	234.2
Chr	4	225.2	130.1	66.8	181.5	571.9
BbF	5	67.8	42.7	20.4	56.0	200.9
BkF	5	44.1	27.8	13.3	36.5	130.7
BaP	5	58.1	44.0	14.8	44.6	193.6
IND	6	103.2	64.9	24.5	88.9	317.7
BghiP	6	107.1	67.1	21.8	87.9	262.7
DbA	5	75.6	65.5	11.1	45.3	242.9
$\sum$ carPAHs		650.9	388.9	177.9	506.6	1\,601.6
$\sum$ PAHs		1\,839.7	1\,094.0	579.5	1\,479.4	4\,656.7

大庆土壤中 PAHs 的低、中、高环质量比例均值分别为 69.3%、17.8%、13.0%, 湖泊沉积物中 PAHs 的低、中、高环质量比例均值分别为 72.3%、17.7%、10.0%^[13], 以及 76.7%、16.3%、6.1%^[14], 土壤和湖泊沉积物中的 PAHs 质量比例具有可比性, 而且其低环 PAHs 的富集程度都要高

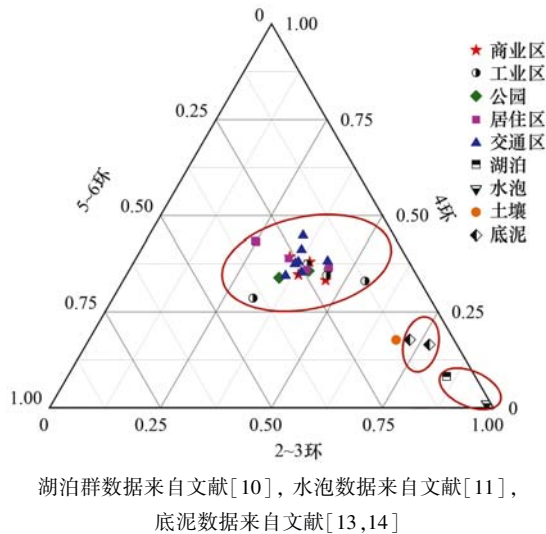


图2 大庆市道路灰尘、土壤、湖泊群和水泡中不同环数 PAHs 的比例

Fig. 2 Different PAHs ring ratios found in street dust, soil, lakes, and ponds in Daqing City

于道路灰尘. 大庆湖泊群水体中 PAHs 的低、中、高环质量比例分别为 85.4%、8.2%、6.4%. 位于石油开采基地的湖泊群, 其 PAHs 含量较高; 位于化工厂密集区域的湖泊, 呈现出 2 环 PAHs 所占比例较高的特征. 大庆水泡中 PAHs 的低、中、高环质量比例为 99.97%、0.01%、0.02%, 其中萘所占比例最高. 不同环境介质中 PAHs 的质量比例有所差异, 是由 PAHs 本身的理化性质和周围环境不同造成的^[23-25]. 低环 PAHs 在水中的溶解度高于高环 PAHs, 导致湖泊和水泡水体中低环 PAHs 质量比例较高; 而且水泡相对密闭, 流动性不够, 导致低环 PAHs 的质量比例高达 99.97%^[11]. 而沉积物和土

壤中的 PAHs 与有机质的含量有关, 存在吸附作用, 导致其高环 PAHs 的质量比例要高于湖泊和水泡水体. 道路灰尘相比于湖泊沉积物和土壤, 更易受到周围环境的扰动(交通、工业等的污染物直接排放), 导致道路灰尘中高环 PAHs 所占质量比例要高于土壤和湖泊沉积物.

2.2 大庆市不同环境介质中 PAHs 的空间分布

大庆市道路灰尘中 $\sum$ PAHs 含量的空间插值分布情况见图 3. 从中可知, 道路灰尘中 $\sum$ PAHs 含量的高值出现在工矿用地及石油开采、炼制加工的密集区. 西北部让胡路区石油化工业高度集中分布, 工业企业数达 213 个, 是大庆市重要的石油化工科研基地^[15]. 中部萨尔图区是大庆的政治、经济、文化中心, 人口密度大, 采油厂也很多. 东部龙凤区则是石油化工业和采油厂的集中分布地. 综上所述可以看出, 大庆的石油之城的城市特色, 以及采样区域内遍布的石油化学工业及采油厂, 导致 $\sum$ PAHs 的功能区分布特征减弱, $\sum$ PAHs 含量趋于一致, 且低、中、高环 PAHs 质量比例也大致相当(图 2). 图 3 中将采样区域内的能够造成 PAHs 排放的重点工厂进行位置标记. 可以看到与石油化工相关的工厂均匀遍布整个大庆市区, $\sum$ PAHs 含量的分布与样点周围工厂的类型密切相关, 在西北部的石油化工基地、东南部的大庆石化炼油厂处出现 $\sum$ PAHs 含量的高值, 呈现出与周围环境排放较吻合的特点. 大庆市湖泊中的 PAHs 虽然也主要由石油产业引起^[10], 但 $\sum$ PAHs 含量分布与道路

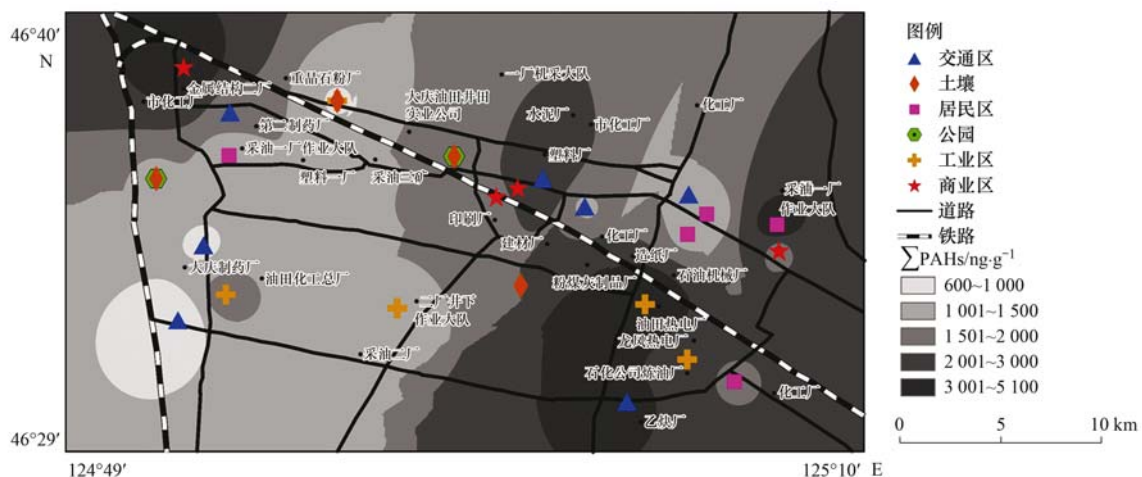


图3 大庆市道路灰尘中 $\sum$ PAHs 的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of $\sum$ PAHs in street dust of Daqing City

灰尘中呈现出不同的趋势, 表现为湖泊组和 PAH 物种含量差异显著. 考虑到介质特性、PAHs 吸附机理以及地理位置, 如水泡分布多离市区较远, 有些湖泊作为水源地受到更好的管理和保护等因素, 导致不同介质中 PAHs 含量的差异.

分析大庆市不同功能区道路灰尘中 $\sum$ PAHs 含量, 除公园中略低外 ($1\,361.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 其他功能区 ($1\,603.0 \sim 2\,336.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 差异并不明显. 工业区样点的 PAHs 含量见图 4. 可以看出, 第一采油厂、乘风燃气公司 (位于运输路的工业园区)、二厂一矿及油田热电厂的特征 PAHs 大体一致, 主要有 Phe、Nap、Fla、Chr 和 Pyr. 而石化炼油厂与其他工厂的差异较大, 特征 PAHs 为 Phe 和高环 PAHs 中的 BghiP 和 DbA, 这是由炼油工艺的

特点所决定的. PAHs 中易挥发的 Nap 在工业区样点含量较高, 也与大庆的主导工业为石油勘探、开采及石油加工业密切相关. 与大庆市湖泊中 PAHs 的分布^[10]对比, 发现湖泊通过聚类分析后, PAHs 分布也呈现出分组特性, 与地理位置及周围环境相关, 如西部及东北部的湖泊多为水源地, 离城区较远, 污染程度较轻; 在中部石油开采基地旁的湖泊中, $\sum$ PAHs 含量远高于其他湖泊样点. 由石油产业引起的污染区域中, 水体中的特征 PAHs 与道路灰尘中的类似, 在污染最重的湖泊中, 主要污染物为 Nap 和 Phe, 也表现出石油工业的特性. 从而可见大庆市 PAHs 污染在多种介质中都与周边环境排放相吻合, 同时与石油产业关联密切.

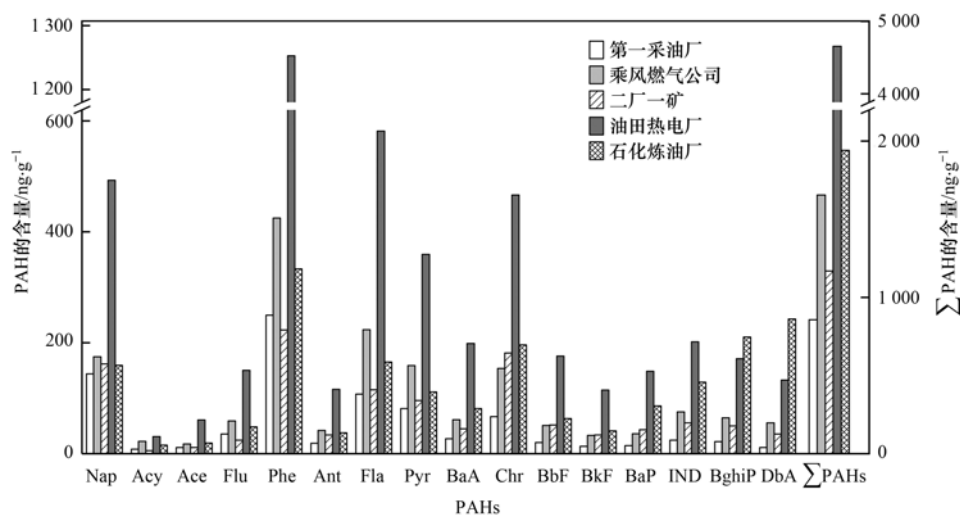


图 4 工业区 PAHs 的含量

Fig. 4 Content of PAHs at the industrial sampling site

2.3 大庆市不同环境介质中 PAHs 的来源分析

2.3.1 特征化合物比值法

城市道路灰尘中 PAHs 来源广泛、复杂, 目前常用的定性源解析方法是 PAHs 特征化合物比值法 (见表 2), 可用于鉴别石油源和燃烧源^[26]. 有研究表明 Fla、Pyr、IND、BghiP 在环境中降解速率相对较慢, 特征比值的变化幅度不大, 能较好地保存原始信息^[26], 是比较理想的源判别特征化合物. 本文选用 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 、 $\text{IND}/(\text{IND} + \text{BghiP})$ 和 BaP/BghiP 来分析 PAHs 的来源. 由图 5(a) 可以看出, 大庆市区大约 50% 的采样点, 道路灰尘中 PAHs 主要来源是煤炭/生物质燃烧和石油泄漏、石油燃烧的混合源, 其余约 50% 的采样点, 道路灰尘中 PAHs 主要来源是煤炭/生物质燃烧. 由图 5(b) 可以看出, 约 91% 的采样点, 其道路灰尘中 PAHs 的

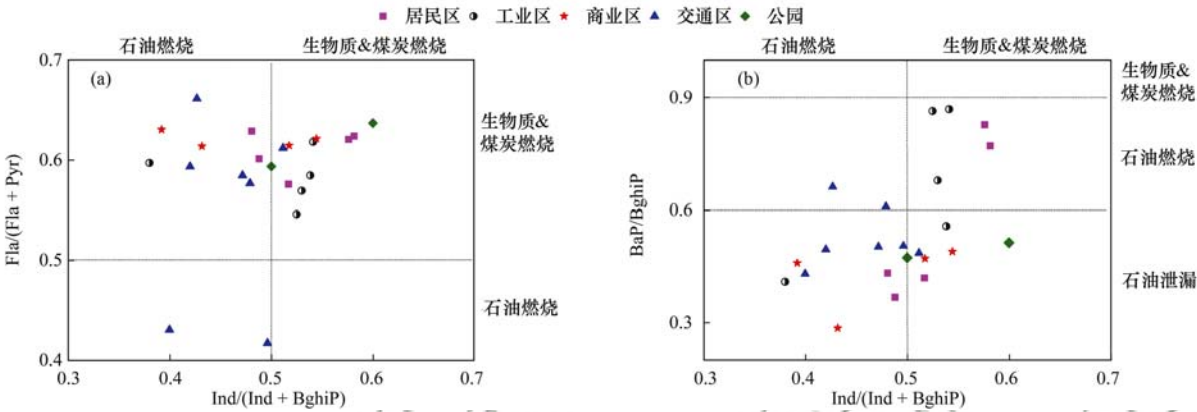
主要来源是煤炭/生物质燃烧和石油泄漏、石油燃烧的混合源. 而在文献^[10, 11, 13, 14]中, 同样利用比值法分析大庆地区水体中 PAHs 和湖泊沉积物中 PAHs 的来源, 发现大部分样点的 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 在 0.45 ~ 0.6 范围内, 即主要污染源为混合燃烧源, 与道路灰尘中的主要来源基本相同, 体现出不同介质在同一地区会受到相似污染源污染的情况. 从图 5 分析得到, 不同的比值判定也可能造成解析结果不同, 因此比值法必须结合其他方法综合判断污染来源.

2.3.2 PMF 模型

特征化合物比值法只能进行定性的污染源判断, 进一步采用 EPA PMF5.0 模型^[33]对大庆市区道路灰尘中 PAHs 进行定量源解析. 在 3 ~ 7 之间调整因子数, 使解析结果的残差数值在 -3.0 ~ 3.0 之

表 2 PAHs 分子化合物比值所指示的排放源

Table 2 Isomer ratios of PAHs used as emission source indicators					
项目	石油源	燃烧源	汽车尾气	煤、木、草燃烧	文献
Ant/(Ant + Phe)	<0.1	>0.2			[26]
Phe/Ant	>15	<10			[27]
Fla/(Fla + Pyr)	<0.4	0.4 ~ 0.5		>0.5	[28]
Fla/Pyr	<1	>1			[26]
BaA/(BaA + Chr)	<0.2	>0.35			[29]
IND/(IND + BghiP)	<0.2		0.2 ~ 0.5	>0.5	[30]
BaP/BghiP	<0.9			>0.9	[31]
LMW/HMW	>1	<1			[32]



(a) 茚并(1,2,3-cd)芘/(茚并(1,2,3-cd)芘 + 苯并(ghi)芘)与荧蒽/(荧蒽 + 芘);
(b) 茚并(1,2,3-cd)芘/(茚并(1,2,3-cd)芘 + 苯并(ghi)芘)与苯并(a)芘/苯并(ghi)芘

图 5 大庆市区道路灰尘中 PAHs 特征化合物比值

Fig. 5 Isomer ratios of PAHs in the street dust of Daqing City

间^[34]; Q_{Robust} 值接近于 $Q_{Theoretical}$ 值^[35]. 经过多次运行, 最终得到 4 类因子的贡献率和成分谱(本研究采用含量的 10% 作为最初不确定性参与计算, 模型整体不确定度为 10%, 初始运行次数设置为 100 次).

从图 6 各排放因子的成分谱图可以看出, 因子 1 中 BghiP、DbA 为特征元素, 其次 Chr、IND、Ant、BaP、BbF、BkF 等高环 PAHs 所占比重也较大, 这些高环 PAHs 很大程度上与重油的燃烧密切相关^[19,36], 与工业排放源相类似^[37]. 大庆主要的工业活动有石油化工、石油冶炼、金属加工、运输业, 这些工业活动均都会产生重油燃烧污染. 样点 20 的石化炼油厂的特征 PAHs 是 BghiP、DbA 和 IND, 这些均为重油燃烧的指示物^[36]. 工业生产过程中的柴油燃烧以及重型柴油机车均会排放出 BbF 和 BkF^[38]; BaP 是轻油燃烧的指示物^[39]. 石油炼化工艺过程中会产生许多高环 PAHs, 而石油工业和石油产品是大庆的支柱产业之一, 由此推断因子 1 代表工业源.

因子 2 中 Ant、Flu、Phe 为特征元素, Pyr、

BaA、Fla 所占比重也较大. 有研究表明, Ant、Phe、Fla、Pyr、BaA 的主要来源是煤炭燃烧^[40,41]. 大庆众多发电厂、化工厂等工业企业大量使用煤作为能源, 而且当地居民生活和冬季取暖的主要燃烧源之一也是煤^[10], 这些现状共同导致煤炭对大庆市道路灰尘的显著影响.

因子 3 中 Acy、BaP 为特征元素, BaA、IND、BbF、BkF 所占比重也较大, 显示出交通排放密切相关的特点. Acy 是交通排放源指示物^[38], BaP 是轻质油燃烧的指示物^[19], BaA 被认为主要来自于汽油和天然气燃烧排放^[42]; IND 为柴油燃烧指示物, 是典型的交通排放源指示物^[39,40,43]; BbF 和 BkF 的高载荷值与柴油发动机的尾气排放有关^[36,43], 综合分析认为因子 3 表征交通源.

因子 4 中 Nap 有最高载荷值, 推断因子 4 可能表征石油泄漏源. Nap 通常被认为与未燃烧的石油源有关^[17,37,44], 主要包括各种途径泄漏在地面上的燃料油, 以及在燃料装运和加油过程中挥发的油料^[45].

综上所述, 大庆市区道路灰尘中 PAHs 的主要

来源为煤炭燃烧、石油泄漏源、工业源以及交通源, 其贡献率分别为 30.1%、26.9%、23.6% 和 19.3%。

肖能文^[11] 对大庆水体中的 PAHs 使用因子分析/多元线性回归方法进行源解析, 得出污染源的比重为石油污染和焦炉燃烧源为 40.42%, 煤等化石燃料来源排放为 30.59%, 天然气和交通排放为

20.49%, 而柴油等燃烧贡献率为 8.49%。通过分析发现水体和道路灰尘中的污染源贡献比例表现出了更大的差异性, 其中燃烧源和交通源所占比例相近, 而石油污染和工业燃烧的差异则较大, 这可能与水体的分布距市区工厂污染源的距离更远有一定关系。文献[13,14]未对湖泊沉积物中 PAHs 的来源进行量化, 故未进行对比分析。

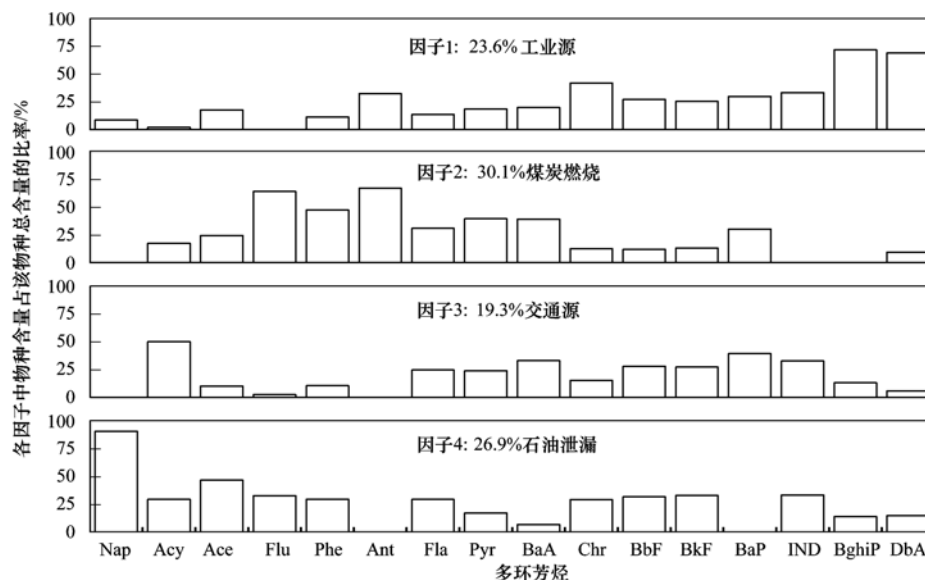


图6 PMF模型解析的各因子成分谱图

Fig. 6 Component composition identified by PMF model

3 结论

(1) 大庆市道路灰尘中含量较高的 PAHs 为 Phe、Fla、Chr 和 Nap, $\sum$ PAHs 含量的范围为 579.5 ~ 4 656.7 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 1839.7 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。大庆市道路灰尘中不同环数 PAHs 的质量比例分别为低环(2~3 环)37.9%, 中环(4 环)37.3%, 高环(5~6 环)24.8%, 呈现出与大庆土壤、大庆湖泊和大庆水泡不同的比例趋势(低环 PAHs 质量比例高达 69.3% ~ 99.97%, 占绝对主导优势)。

(2) $\sum$ PAHs 含量的分布在水体和道路灰尘中基本与样点周围工厂的类型及环境排放情况密切相关, 由于石化工厂与企业均匀分布在大庆市区, 导致不同功能区道路灰尘中 $\sum$ PAHs 含量差异并不显著, 这一特征不同于其他环境介质。

(3) PMF 模型的源解析结果明显要优于特征化合物比值法, 解析出研究区道路灰尘中 PAHs 主要来源有煤炭燃烧、石油泄漏源、工业源以及交通源, 其贡献率分别为 30.1%、26.9%、23.6% 和 19.3%, 与水体中各污染源的贡献比例有所差异。

参考文献:

- [1] Zhao H T, Yin C Q, Chen M X, *et al.* Size distribution and diffuse pollution impacts of PAHs in street dust in urban streams in the Yangtze River Delta [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(2): 162-167.
- [2] 向丽, 李迎霞, 史江红, 等. 北京城区道路灰尘重金属和多环芳烃污染状况探析[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 159-167.
Xiang L, Li Y X, Shi J H, *et al.* Investigation of heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in street dusts in urban Beijing [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 159-167.
- [3] Liu A, Ma Y K, Deilami K, *et al.* Ranking the factors influencing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) build-up on urban roads [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **139**: 416-422.
- [4] Li Y X, Song N N, Yu Y, *et al.* Characteristics of PAHs in street dust of Beijing and the annual wash-off load using an improved load calculation method [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **581-582**: 328-336.
- [5] Wijesiri B, Egodawatta P, McGree J, *et al.* Understanding the uncertainty associated with particle-bound pollutant build-up and wash-off: a critical review [J]. *Water Research*, 2016, **101**: 582-596.
- [6] Murakami M, Nakajima F, Furumai H. Modelling of runoff behaviour of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons

- (PAHs) from roads and roofs[J]. *Water Research*, 2004, **38** (20): 4475-4483.
- [7] Hoffman E J, Mills G L, Latimer J S, *et al.* Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, **18** (8): 580-587.
- [8] Williams E S, Mahler B J, Van Metre P C. Cancer risk from incidental ingestion exposures to PAHs associated with coal-tar-sealed pavement [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(2): 1101-1109.
- [9] 大庆市统计局. 大庆统计年鉴 2013[M]. 大庆:大庆市统计局, 2013.
- [10] 王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 等. 大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4291-4301.
- Wang X D, Zang S Y, Zhang Y H, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of PAHs in water and fishes from Daqing lakes[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4291-4301.
- [11] 肖能文, 赵彩云, 王学霞, 等. 大庆地区水体中 PAHs 分布及生态风险[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(5): 78-83.
- Xiao N W, Zhao C Y, Wang X X, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Daqing City[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(5): 78-83.
- [12] 董一佐, 董逢时, 李超群. 大庆地面水源水分析研究[J]. *油气田地面工程*, 2006, **25**(9): 28-29.
- [13] Sun L, Zang S Y, Sun H J. Sources and history of PAHs in lake sediments from oil-producing and industrial areas, northeast China[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, **11**(7): 2051-2060.
- [14] Sun L, Zang S Y, Xiao H F. Historical record and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lianhuan Lake sediments [J]. *Ecotoxicology*, 2011, **20** (5): 951-958.
- [15] 臧淑英, 梁欣, 张思冲. 基于 GIS 的大庆市土地利用生态风险分析[J]. *自然灾害学报*, 2005, **14**(4): 141-145.
- Zang S Y, Liang X, Zhang S C. GIS-based analysis of ecological risk on land-use in Daqing City[J]. *Journal of Natural Disasters*, 2005, **14**(4): 141-145.
- [16] Guo W, He M C, Yang Z F, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(1): 93-104.
- [17] Khairy M A, Lohmann R. Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt[J]. *Chemosphere*, 2013, **91** (7): 895-903.
- [18] 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.
- [19] Callén M S, Iturmendi A, López J M, *et al.* Source apportionment of the carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) associated to airborne PM₁₀ by a PMF model [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(3): 2064-2076.
- [20] Li C C, Huo S L, Yu Z Q, *et al.* Spatial distribution, potential risk assessment, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Lake Chaohu, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(20): 12028-12039.
- [21] Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, *et al.* Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, **103** (D15): 19045-19057.
- [22] Norris G, Vedantham R, Wade K, *et al.* EPA positive matrix factorization (PMF) 3.0 fundamentals & user guide [M]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency Office of Research and Development, 2008.
- [23] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 等. 岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 855-861.
- Lan J C, Sun Y C, Shi Y, *et al.* Contamination and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment in karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 855-861.
- [24] 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 等. 太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 172-178.
- Li J L, Zhang C X, Wang Y X, *et al.* Pollution characteristics and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 172-178.
- [25] Bayat J, Hashemi S H, Khoshbakht K, *et al.* Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons on agricultural lands surrounding Tehran oil refinery [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(7): 451.
- [26] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [27] Takada H, Onda T, Harada M, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area[J]. *Science of the Total Environment*, 1991, **107**: 45-69.
- [28] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(1-2): 85-97.
- [29] Fang G C, Chang C N, Wu Y S, *et al.* Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **327**(1-3): 135-146.
- [30] Yunker M B, Macdonald R W. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf[J]. *Arctic*, 1995, **48**(2): 118-129.
- [31] Peng C, Chen W P, Liao X L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(3): 802-808.
- [32] Soclo H H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**(5): 387-396.

- [33] Norris G, Duvall R, Brown S, *et al.* EPA/600/R-14/108. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development EPA/600/R-14/108, 2014.
- [34] Yakovleva E, Hopke P K, Wallace L. Receptor modeling assessment of particle total exposure assessment methodology data [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33** (20): 3645-3652.
- [35] Callén M S, López J M, Iturmendi A, *et al.* Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **183**: 166-174.
- [36] Lee J H, Gigliotti C L, Offenberg J H, *et al.* Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (35): 5971-5981.
- [37] Dong T T T, Lee B K. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea [J]. *Chemosphere*, 2009, **74** (9): 1245-1253.
- [38] Ravindra K, Benes L, Wauters E, *et al.* Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (4): 771-785.
- [39] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** (30): 5071-5079.
- [40] Larsen III R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (9): 1873-1881.
- [41] Tian F L, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43** (17): 2747-2753.
- [42] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29** (4): 533-542.
- [43] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30** (3): 825-832.
- [44] Hassanien M A, Abdel-Latif N M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust over Greater Cairo, Egypt [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151** (1): 247-254.
- [45] Mostafa A R, Wade T L, Sweet S T, *et al.* Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen [J]. *Journal of Marine Systems*, 2009, **78** (1): 1-8.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)