

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O₃ 浓度变化 王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)

南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何镓祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)

电镀厂周边大气 PM₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)

广西玉林市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)

青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)

大气环境分区管理: 以广东省为例 杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)

基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例 温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁潇蕾, 苗松 (57)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)

程河流域非点源污染负荷估算及其控制对策 陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)

陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)

天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)

西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌, 肖 (109)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)

黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)

淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)

磷酸盐对铁锰复合氧化物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)

K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 Cu(CN)₂ 并同步回收 Cu 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)

氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)

铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)

水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)

阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)

典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)

水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响 许雯佳, 戚小英 (202)

环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)

AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 曹特特, 王林, 李咏梅 (219)

磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)

碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)

容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)

DNBF-O₃-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)

交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)

纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)

高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)

浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)

去除城市生活污水中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)

污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)

初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH₄ 和 N₂O 通量日变化特征 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)

3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 排放的影响 侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)

拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³C-CO₂ 脉冲标记 陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)

陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)

不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)

秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)

县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)

基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)

沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)

磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)

控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)

典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)

松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)

硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响 代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)

长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)

海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较 张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈焯, 付璐璐, 王勋功 (438)

鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系 袁丽娟, 廖且根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)

畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征 张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)

烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析

李嘉康¹, 宋雪英^{1*}, 魏建兵¹, 王颖怡², 李玉双¹, 郑学昊¹

(1. 沈阳大学区域污染生态环境修复教育部重点实验室, 沈阳 110044; 2. 西南大学药学院, 重庆 400715)

摘要: 采用均匀网格布点法采集沈阳市沈北新区不同土地利用类型 101 个表层(0~20 cm)土壤样品, 开展土壤中美国环保署优先控制的 16 种多环芳烃(PAHs)的含量空间分布特征、成分谱分析和污染物来源解析研究. 结果表明, 沈北新区土壤中 16 种 PAHs(\sum PAHs)总含量为 123.7~932.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; PAHs 组分以 3~4 环的中、低环组分为主, 其中 3 环 PAHs 比例最高; \sum PAHs 的空间分布特征明显, 呈现出由南向北、自东向西逐渐递减的趋势. 在研究区域所涉及的 5 种土地利用类型土壤中, 土壤 \sum PAHs 含量的高值主要集中在城区绿地和人工绿化林地, 其次为设施菜地, 水稻田和玉米田中 \sum PAHs 含量相对较低且无明显空间分布差异. 利用特征比值分析和因子分析/多元线性回归分析进行土壤中 PAHs 的污染源解析, 初步确定沈北新区表土中 PAHs 的主要污染源为燃烧源和石油源的混合源, 其中, 工业燃煤和机动车尾气是 PAHs 的主要污染源, 其贡献率达 79.6%, 石油泄漏和焦炉排放贡献率约为 16.2%, 生物质燃料的燃烧贡献率占 4.2%.

关键词: 沈北新区; 土壤; 多环芳烃; 空间分布; 源解析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0379-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201704040

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area

LI Jia-kang¹, SONG Xue-ying^{1*}, WEI Jian-bing¹, WANG Ying-yi², LI Yu-shuang¹, ZHENG Xue-hao¹

(1. Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. School of Pharmaceutical Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Topsoil (0-20 cm) samples ($n = 101$) in 5 different land use types in Shenyang North New Area (SNNA), Shenyang, China were collected using the uniform grid layout method to investigate the spatial distribution characteristics, composition spectrum, and source analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) listed as priority pollutants by the Environmental Protection Agency of the United States. Results showed that the total concentration of the 16 PAHs (\sum PAHs) in soils of SNNA ranged from 123.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 932.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The PAH components were mainly dominated by 3-ring and 4-ring PAHs, of which the proportion of 3-ring PAHs was the highest. The spatial distribution of the \sum PAHs concentration was obvious, showing a decreasing tendency from south to north and from east to west. In the five soil types, the average concentrations of the \sum PAHs were relatively higher in the urban green space and the artificial forest, followed by the vegetable land, while the total PAH concentrations in paddy fields and corn fields were relatively lower and had no obvious spatial distribution differences. Source apportionment results studied using characteristic ratio analysis and factor analysis/multivariate linear regression showed that the main sources of PAHs in the topsoil of SNNA were mixed sources. Industrial coal combustion and motor vehicle exhaust were the main PAH contributors, with a combined contribution rate of 79.6%. The oil spill and coke oven contribution rate was about 16.2%, and the biomass fuel combustion was about 4.2%.

Key words: Shenyang North New Area; soil; PAHs; spatial distribution; source apportionment

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于各种自然环境介质中的持久性有机污染物, 由于其具有致癌、致畸、致突变性和较强的生态毒性, 美国环保署 (USEPA) 早在 1976 年就将 16 种 PAHs 列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中. 化石燃料和木材等的不完全燃烧是环境介质中 PAHs 的主要来源. 随着我国工业化、城市化的快速发展, 土壤 PAHs 污染问题越来越严重^[1-3], 大气干湿沉降、污水灌溉等过程使得土壤成为 PAHs 污染物的重要汇集地, 同时挥发、

地表径流等再释放过程又使土壤成为 PAHs 的污染源^[4,5]. 近年来国内外有关土壤 PAHs 污染的调查研究逐渐增多, 且调查区域类型多样, 包括工业用地、农用地、工矿区和各类城市用地等^[6-8], 然而,

收稿日期: 2017-04-06; 修订日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377139, 41771200, 41101289); 沈阳市科学事业费竞争性选择项目 (城市生态环境风险管理与修复技术); 辽宁省教育厅高校杰出青年学者成长计划项目 (LJQ2013121)

作者简介: 李嘉康 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: lijiaakang1993@163.com

* 通信作者, E-mail: songxy2046@163.com

针对快速城市化过程中的典型区域土壤 PAHs 空间分布及源解析研究则鲜见报道。

沈北新区地处沈阳市北郊,是 2006 年国务院批准成立的享有市级经济管理权的国家级开发新区。10 年来,该地区的工业开发和城市建设发展迅速,城市化率已达到近 60%,同时,沈北新区的西北部规划为现代都市型农业产业基地,农业集约化经营力度不断加大,设施农业面积已占农田总面积的 70%,机械总动力、化肥、农药和农膜投入都不同程度地提高^[9]。2011 年经科技部和环保部共同批准,沈北新区获批建设“国家可持续发展实验区”和“国家生态建设示范区”,社会经济的快速发展与生态环境保护需求的矛盾日渐突出,生态环境的维护和改善面临迫切的需求^[10]。

沈北新区发达的工业、密集的交通网、高强度的加工制造业、农林废弃物的焚烧等可能会导致土壤中 PAHs 含量增加^[11]。为此,本研究对沈北新区这一典型快速城市化区域不同土地利用类型土壤中 PAHs 的组成特征与空间分布进行调查,并探讨 PAHs 的污染源及相应的污染贡献率,以查明沈北新区土壤的 PAHs 污染概况及来源,以期为进一步

开展潜在风险分析和对 PAHs 污染排放控制提供数据支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 采样点的布置和样品采集

本次调查采样时间为 2015 年 9~10 月,采用均匀网格布点法在沈北新区共设置 101 个采样点,采样点的设置如图 1 所示。在 101 个采样点中 21 个采样点为水稻田,主要分布在北部水稻种植密集的兴隆台锡伯族镇、石佛寺朝鲜族锡伯族乡和黄家锡伯族乡;34 个采样点为玉米田,集中分布在中部玉米种植密集的尹家乡、财落堡镇、清水台镇、马刚乡和蒲河镇;14 个林地采样点主要分布在东部的马刚乡林场及周边;并且设置 9 个设施菜地和 23 个人工绿地采样点,集中分布于新城子乡和南部道义、虎石台、辉山街道人口交通密集区。采样方法为梅花布点法,将土壤表层(0~20 cm)5 个位置的土样混合均匀后去除杂草砾石,取 2 kg 左右装入棕色玻璃瓶中带回实验室。将部分土壤样品冷冻干燥处理后,研磨过 100 目筛,并于冰箱中冷冻保存。



图 1 沈北新区土壤采样点分布示意

Fig. 1 Location of sampling sites in Shenyang North New Area

1.2 试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷均为分析纯;乙腈为色谱纯;硅胶(80~100 目)在 120℃ 条件下活化 5 h;无水硫酸钠(分析纯)在 500℃ 条件下灼烧 4 h;16 种 PAHs 标准样品[萘/Nap、苊烯/Acy、苊/Ace、芘/Flu、菲/Phe、蒽/An、荧蒽/Fla、芘/Pyr、蒾/Chy、苯并(a)蒽/BaA、苯并(k)荧蒽/BkF、苯并(b)荧蒽/BbF、苯并(a)芘/BaP、二苯并(a,h)蒽/DahA、

茚并(1,2,3-cd)芘/InP、苯并(g,h,i)芘/BghiP]购自美国 AccuStandard 公司。主要仪器包括真空干燥冷冻系统(FDV-1100,日本)、超声波清洗仪(KQ-250,昆山舒美)、旋转蒸发器(RE-52AA,上海亚荣)和高效液相色谱仪[Agilent 1100 型,配有荧光检测器(FLD)和二级阵列检测器(DAD)]。

1.3 土壤样品 PAHs 的提取与净化

采用超声提取-硅胶柱净化法对土壤样品进行

前处理^[12]:用万分之一电子天平称取 5 g 土壤样品,置于 150 mL 三角瓶中,加入 15 mL 二氯甲烷浸泡 12 h 后,利用超声清洗仪超声提取 20 min(控制水浴温度不超过 20℃),将上清液经盛有无水硫酸钠的漏斗过滤至 150 mL 鸡心瓶,重复超声提取步骤 3 次,合并提取液,使用旋转蒸发仪浓缩至近干,待净化. 净化柱为硅胶层析柱,正己烷湿法装柱,层析柱内依次装入脱脂棉、无水硫酸钠(高约 1 cm)、硅胶(约 12 cm)、无水硫酸钠(约 1 cm). 将提取液用 2 mL 正己烷充分润洗并转移至净化柱,弃去滤液;再利用 8 mL 洗脱液(正己烷:二氯甲烷 = 1:1)分 4 次淋洗出 PAHs,并接收于 20 mL 鸡心瓶中,旋转蒸发至近干,加入 1 mL 乙腈,充分润洗后转移至进样瓶中,于 -4℃ 冰箱中保存,待测.

1.4 PAHs 的测定与质量控制

采用高效液相色谱仪(HPLC)进行 PAHs 分析测试,色谱柱为 PAHs 专用柱(250 mm × 4.6 μm, 美国 Agilent 公司);流速 0.8 mL·min⁻¹;柱温 25℃;流动相:超纯水和乙腈,梯度洗脱,停止时间:28 min,后运行时间:3 min;DAD 检测器条件(只检测 InP):检测波长 254 nm、带宽 4 nm,参比波长为 360 nm、带宽 100 nm;FLD 检测器条件(检测除 InP 外的其余 15 种化合物)见表 1.

表 1 PAHs 测定的荧光(FLD)波长检测程序
Table 1 Fluorescence wavelength detection programs

时间 /min	发射波长 /nm	激发波长 /nm	时间 /min	发射波长 /nm	激发波长 /nm
0.0	280	330	15.4	270	390
12.2	246	370	17.0	265	380
13.5	250	406	20.0	290	430
14.4	280	450	23.5	290	410

质量保证与控制:以色谱峰的保留时间定性、外标法峰面积定量,在前述的测试条件下,对实验方法的最低检出限、标准溶液线性方程、相关系数等进行了测定,同时进行了方法空白、加标空白、基质加标回收率的测定. 在样品测定过程中,每测定 10 个土壤样品,加测 1 次 PAHs 混合标准样品以准确定性,样品重复率为 20%. 结果表明,16 种 PAHs 化合物的标准曲线相关系数 r 值均大于 0.999,方法检出限范围为 0.1 ~ 0.3 ng·L⁻¹,16 种 PAHs 的回收率为 46.3% ~ 101.8%,平均回收率为 85.9%,本文结果未对 PAHs 回收率进行折算.

1.5 土壤有机质含量分析

采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定土壤有机质(SOM)^[13].

1.6 数据处理

使用 SPSS 17.0 软件对 PAHs 各组分含量进行相关性分析,对 PAHs 含量进行因子分析/多元线性回归来识别 PAHs 主要污染源及各污染源的贡献率;利用 ArcGIS 10.2 绘制采样点位图及 PAHs 含量分布图等.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 含量特征及其与有机质相关性

在沈北新区 101 个采样点中,共检测到 USEPA16 种优控 PAHs 中的 15 种(萘烯未被检出). 沈北新区表土中 PAHs 总含量(\sum PAHs 干重,下同)范围为 123.7 ~ 932.5 μg·kg⁻¹(表 2), \sum PAHs 含量平均值为(281.8 ± 136.1) μg·kg⁻¹. 其中设施菜地、人工林地、城区绿地、水稻田和玉米田土壤中 \sum PAHs 含量平均值分别为(291.1 ± 70.5)、(375.3 ± 132.6)、(326.7 ± 191.3)、(209.9 ± 74.8)和(254.8 ± 96.9) μg·kg⁻¹.

与国内其他地区土壤 PAHs 含量相比(表 3),沈北新区城郊绿地土壤中 \sum PAHs 含量低于福州公园绿地土壤^[14]且低于北京城区绿地土壤^[15],由于城区、公园绿地土壤累积的 PAHs 可能主要为汽车尾气等石油燃料的燃烧,土壤中积累的 PAHs 总含量相对较高,而本研究绿地土壤主要采自研究区域南部临近市区范围,其车辆、交通网密集度均不及福州、上海地区,因此 PAHs 含量相对较低. 研究区玉米田和水稻田虽集中分布于远离城市中心的北部、中部地区,但周边存在个别化工厂,会有一定量的 PAHs 扩散并累积到玉米田和水稻田中,因此研究区玉米田和水稻田土壤 PAHs 略高于上海崇明岛、武汉市郊农田土壤^[16,17]. 研究区菜地大多为蔬菜大棚,土壤中可能会累积较多来自冬季烧煤取暖产生的 PAHs,因此设施菜地土壤 PAHs 含量高于北京官厅水库周边露天菜地^[18]. 林地土壤 PAHs 含量略高于南京市近郊和远郊林地土壤^[19],这主要是因为研究区域林地多集中分布于东南部,而该地区分布着水泥制造厂和密集的小型煤窑,它们可能是该区域 PAHs 的主要贡献者. 沈北新区土壤中 \sum PAHs 含量与其他城市、农村地区相比有一定差异性,但总体来看与全国表土中 \sum PAHs 含量均值(1462.6 μg·kg⁻¹)和东北地区(2301.2 μg·kg⁻¹)相比^[20], \sum PAHs 含量处于中等偏低的

表 2 沈北新区不同土壤中 15 种 PAHs 的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
 Table 2 Concentrations of PAHs in the different soils of Shenyang North New Area/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

化合物	菜地 ($n=9$)		林地 ($n=14$)		绿地 ($n=23$)		水稻田 ($n=21$)		玉米田 ($n=34$)	
	含量范围 (平均值)	均值占比 /%								
萘	1.0~4.5 (2.1)	0.7	0.0~10.6 (2.9)	0.8	0.7~13.1 (3.0)	0.9	0.0~5.4 (2.1)	1.0	0.9~13.7 (3.6)	1.4
苊	37.2~54.2 (44.5)	15.3	17.7~90.5 (44.9)	12.0	27.8~188.3 (48.2)	14.8	28.0~72.4 (48.8)	23.2	19.9~96.2 (45.6)	17.9
芴	34.9~59.3 (47.4)	16.3	27.1~84.1 (50.3)	13.4	30.7~56.6 (42.0)	12.9	32.8~65.7 (50.9)	24.3	3.1~76.6 (46.5)	18.2
菲	26.0~46.9 (39.7)	13.6	31.1~88.5 (49.8)	13.3	21.6~84.7 (41.5)	12.7	26.8~58.3 (39.9)	19.0	22.7~62.1 (39.8)	15.6
蒽	1.0~4.4 (2.8)	1.0	1.0~7.1 (3.4)	0.9	0.7~10.9 (3.4)	1.0	0.9~5.2 (2.1)	1.0	1.1~4.4 (2.0)	0.8
荧蒽	5.1~46.5 (29.6)	10.2	9.9~94.7 (43.3)	11.5	6.0~151.8 (38.2)	11.7	6.4~67.7 (16.2)	7.7	0.0~108.1 (22.5)	8.8
芘	1.5~21.5 (11.3)	3.9	3.1~35.1 (15.6)	4.2	1.8~56.7 (13.6)	4.2	1.7~26.3 (5.0)	2.4	2.4~43.2 (8.9)	3.5
蒾	0.3~4.2 (2.0)	0.7	0.5~5.9 (2.8)	0.7	0.3~10.3 (2.6)	0.8	0.2~4.0 (0.8)	0.4	0.6~7.1 (1.5)	0.6
苯并(a)蒽	8.1~94.9 (61.0)	21.0	19.0~177.4 (87.2)	23.2	15.9~272.6 (74.5)	22.8	2.3~117.5 (24.0)	11.4	21.4~192.1 (48.8)	19.1
苯并(b)荧蒽	2.0~29.1 (14.7)	5.1	6.4~46.0 (22.9)	6.1	2.9~66.2 (18.4)	5.6	2.0~24.9 (6.3)	3.0	5.6~45.6 (11.7)	4.6
苯并(k)荧蒽	1.0~16.9 (7.7)	2.7	2.9~22.8 (10.7)	2.8	1.3~35.1 (9.1)	2.8	0.7~13.9 (2.7)	1.3	2.6~26.6 (5.8)	2.3
苯并(a)芘	1.1~17.8 (7.6)	2.6	1.9~22.7 (9.8)	2.6	1.2~39.1 (9.5)	2.9	0.5~16.1 (2.7)	1.3	0.1~24.3 (5.2)	2.0
二苯并(a,h)蒽	0.0~4.7 (1.9)	0.6	1.1~4.0 (2.3)	0.6	0.5~14.4 (2.8)	0.9	0.2~3.0 (1.2)	0.6	0.0~5.2 (1.8)	0.7
苯并(g,h,i)芘	4.4~19.3 (9.1)	3.1	4.3~26.9 (12.8)	3.4	1.5~37.5 (9.8)	3.0	1.0~14.9 (3.3)	1.5	2.9~29.0 (6.6)	2.6
茚并(1,2,3-cd)蒽	0.0~20.8 (9.6)	3.3	0.0~36.0 (16.6)	4.4	0.0~43.6 (10.3)	3.1	0.0~39.8 (3.8)	1.8	0.0~37.9 (4.5)	1.8
Σ PAHs	146.8~375.5 (291.1)	100.0	174.9~748.1 (375.3)	100.0	124.6~932.5 (326.7)	100.0	123.7~512.8 (209.9)	100.0	127.2~682.2 (254.8)	100.0

表3 相关研究区土壤中 PAHs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 3 Concentrations of PAHs in other studies/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

研究区域	土地利用类型	含量范围	平均值	文献
福州	公园绿地	— ¹⁾	536.2	[14]
北京	城区绿地	194.0 ~ 6988.0	1637.0	[15]
沈北新区	城区绿地	124.6 ~ 932.5	326.7	本研究
上海崇明岛	农田	24.9 ~ 1014.6	192.8	[16]
武汉	远郊农田	12.9 ~ 876.8	122.6	[17]
沈北新区	玉米田、水稻田	123.7 ~ 682.2	232.4	本研究
北京	露天菜地	—	139.6	[18]
沈北新区	菜地	146.8 ~ 375.5	291.1	本研究
南京	远/近郊林地	156.7 ~ 1523.3	293.8	[19]
沈北新区	人工林地	174.9 ~ 748.1	375.3	本研究

1) 表示文章中没有相关数据

污染水平.

在沈北新区 5 种类型土壤中 3 环和 4 环 PAHs 所占比例较大, 为 80.1% ~ 90.4%, 是最主要的 PAHs 污染物; 2 环的 Nap 由于相对分子质量较小、易挥发且辛醇-水分配系数相对较低的原因, 在土壤中含量很低; 5 环和 6 环 PAHs 所占比例约为 8.6% ~ 19.2%. 其中, 林地和绿地土壤中高环 PAHs 比例较高也反映出这两类土壤中的 PAHs 可能来源于周边工厂的化石燃料燃烧; 菜地、水稻田和玉米田中低环 PAHs 占比相对较高, 可能是由于这 3 种土地利用类型的样点分布于农村周边区域, 土壤中 PAHs 主要来源于秸秆等家用生物质燃料的不完全燃烧.

PAHs 是非极性疏水化合物, 它们易于吸附在土壤有机质中, 土壤有机质 (SOM) 含量是影响 PAHs 含量的一个主要因素^[21], 本研究利用 SPSS 统计软件考察了沈北新区表土中 PAHs 各组分及 \sum PAHs 与 SOM 之间的相关性. 结果表明沈北新区表土中 \sum PAHs 与 SOM 含量呈现极显著的正相关关系 ($r = 0.393$, $P < 0.01$). 不同 PAHs 单体与 SOM 含量的相关性存在差异, 主要表现为 Nap、Ace、Flu、DahA 与 SOM 含量的相关性均不显著 ($P > 0.05$), 而其余 11 种 PAHs 单体与 SOM 含量则均呈极显著相关 ($P < 0.01$). 可见, 总体来看中、高环 PAHs 含量与 SOM 含量有较强相关性, 其原因可能是低环 PAHs 分子量较低、易挥发, 因而分子量大的高环 PAHs 更易吸附在有机质中而累积于土壤.

2.2 土壤中 PAHs 污染状况及空间分布

在我国现行的《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 中尚未制定土壤中 PAHs 的质量标准,

国际上也没有统一的评价体系. Maliszewska-Kordybach 对土壤中 16 种优控 PAHs 污染程度分级提出了建议^[22], 即 \sum PAHs 含量低于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为未污染, $200 \sim 600 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为轻度污染, $600 \sim 1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为污染, 大于 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为重度污染. 根据这一分级标准, 总体上沈北新区土壤样品处于轻度污染水平 (\sum PAHs 平均值为 $281.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 其中 25.7% 的样品 \sum PAHs 含量低于 $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 属于未污染; 69.3% 的样品 \sum PAHs 含量在 $200 \sim 600 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 属于轻度污染; 其余 4.9% 的样品 \sum PAHs 含量范围在 $600 \sim 1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间属于污染级别.

且根据上述污染分级标准, 不同利用类型土壤中各污染等级所占比例如图 2 所示. 其中菜地和水稻田中土壤样品 \sum PAHs 含量均较低, 多属于未污染或轻度污染状态, 土壤中 \sum PAHs 含量平均值分别为 $291.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $209.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在林地和玉米田中, 均仅有 1 个样点 \sum PAHs 含量高于 $600 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 属于污染级别, 占比分别为 7.1% 和 2.9%, 未污染样点占比低于菜地和水稻田土壤, 绝大部分样点属于轻度污染级别, 因此土壤中 \sum PAHs 平均含量高于水稻田土壤, 分别为 $375.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $254.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 属于污染级别的样点多分布于绿地土壤, 土壤样点中 \sum PAHs 含量平均值为 $326.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 且最高达 $932.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 绿地土壤中污染级样点 (3 个) 占比为 13.0% 也是最高. 在 5 种利用类型土壤中水稻田土壤污染程度最轻, 其次为玉米田、菜地和林地, 绿地土壤污染程度相

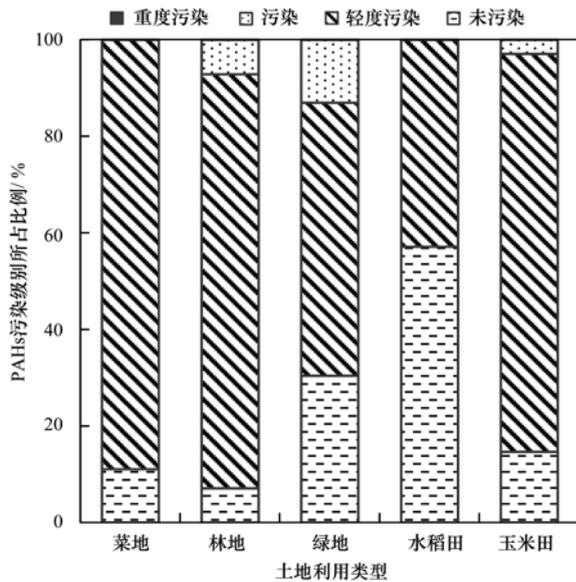


图2 不同类型土壤 PAHs 污染等级所占比例

Fig. 2 PAHs pollution degree ratio for the different land use types

对较高。

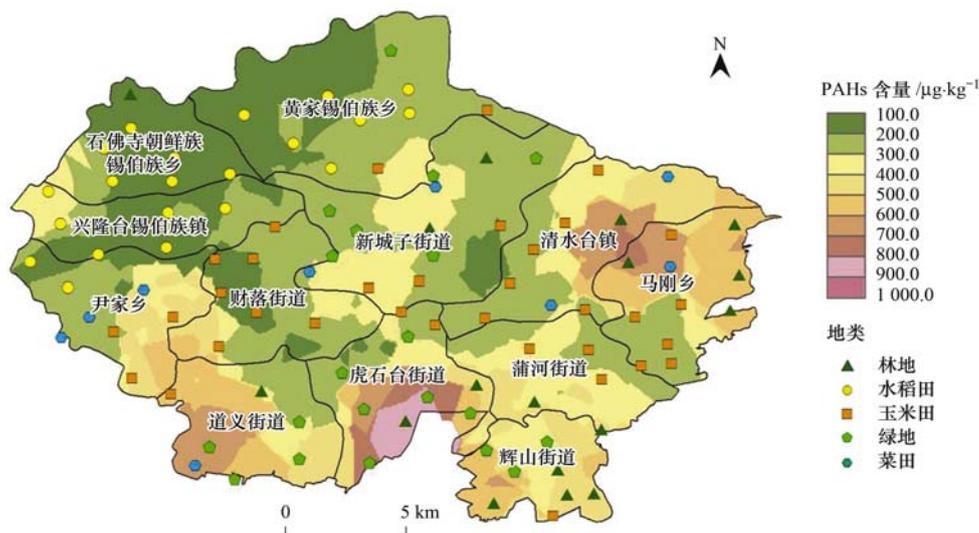
利用 ArcGIS 10.2 软件地统计分析模块, 将沈北新区 101 个采样点的 \sum PAHs 含量数据进行普通 Kriging 插值(图3), 采用交叉验证法检验空间插值的精度, 均方根误差(RMSE)为 1.195, 插值结果符合精度要求^[23], 可用于评估污染程度的空间分布趋势, 对区域未来风险管理或修复实践优先区的选择有参考价值。从图3可以看出 \sum PAHs 含量在沈北地区的分布情况, 含量最高的区域集中在研究区的东部和南部, 总体上, 沈北新区土壤中 \sum PAHs 含量从南向北、自东向西呈递减分布。

研究区南部的虎石台街道、辉山街道、道义街道和中部新城子街道属于人口、商业密集区, 居民日常生活使用的煤制品和生物质燃料是 PAHs 的来源之一, 工业燃煤产生了大量 PAHs, 发达的物流货运也导致机动车尾气排放较多, 因此, 以上区域的绿地(包括人工绿化林地)土壤中的 \sum PAHs 含量较高。东部马刚乡的林地采样点含量异常高于其他林地样点, 采样调研时发现该区域存在数个小型煤窑和 1 个大型水泥厂, 煤产品的大量燃烧是该区域 PAHs 含量较高的主要原因。中部的财落堡镇、清水台镇和蒲河镇是沈北新区主要的玉米产地, 尹家乡是主要的蔬菜生产地, 北部的兴隆台锡伯族镇、石佛寺朝鲜族锡伯族乡和黄家锡伯族乡是主要的水稻生产基地, 以上区域工业活动相对稀少主要以第一产业为主, 加之地势开阔、大气扩散条件好, 因此土壤中 PAHs 含量相对较低, 尤其是沈北新区的北部部分区域作为风景生态区, 土壤中 PAHs 含量均偏低。总体来看, 土壤中 \sum PAHs 含量分布与沈北新区由南向北的第三、第二、第一产业布局有较强关联性。

2.3 土壤中 PAHs 来源解析

2.3.1 多特征比值分析

由于燃烧源的种类和燃烧条件的不同, 其所生成 PAHs 的相对含量和组分也不完全相同, 因此通过 PAHs 成分谱中的特征污染物之间含量的比值可以识别出 PAHs 的污染来源^[24]。有研究表明^[25,26], 多种特征 PAHs 比值联合使用的双比值法能在两个

图3 沈北地区土壤中 \sum PAHs 含量空间分布特征Fig. 3 Spatial distribution characteristics of the \sum PAHs in soils of Shenyang North New Area

甚至两个以上的方向上对污染源做出识别, 将进一步增加判别结果的现实意义. 如当 $BaA/(BaA + Chy)$ 的值大于 0.35, 表明主要来自于燃烧源, 小于 0.20 时, 表明主要是石油源, 介于 0.20 与 0.35 之间时, 则是混合源; 当 $Fla/(Fla + Pyr)$ 大于 0.50 时, 表明主要来源于生物质和煤的燃烧, 小于 0.40 则为石油源, 介于 0.40 与 0.50 之间时则属于油类燃烧来源^[27]. 此外, 当 $Flu/(Flu + Chy)$ 的值大于 0.50 时, 表明主要来源于木材和煤的燃烧, 当小于 0.50 时表明来源于石油燃烧; 当 $InP/(InP + BghiP)$ 大于 0.40, 表明主要来源是木材和煤的燃烧, 当小于 0.20 时, 表明主要来源是石油挥发, 介于 0.20 与 0.40 之间时则主要来源是石油的燃烧^[28]. 本研究分别选用 $BaA/(BaA + Chy)$ - $Fla/(Fla + Pyr)$ 和 $Flu/(Flu + Chy)$ - $InP/(InP + BghiP)$ 的双比值图识别沈北地区土壤中 PAHs 的主要污染来源, 各采样点双比值图如图 4 所示.

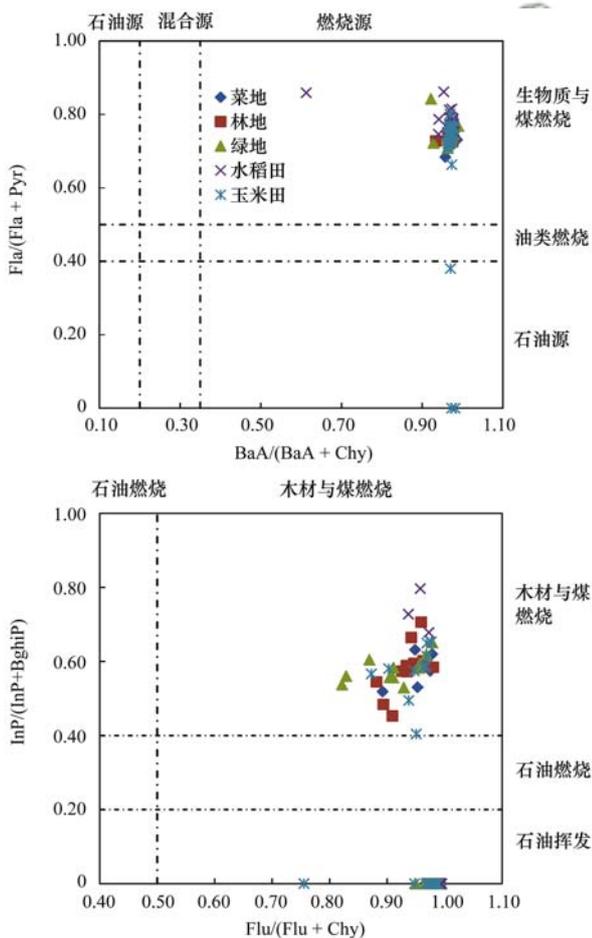


图 4 PAHs 多特征比值

Fig. 4 Concentration ratios of PAHs in the soil samples

从图 4 可看出, 经 $BaA/(BaA + Chy)$ 值判别, 所有采样点均落在 >0.35 区域, 表明其来源是燃烧

源; $Fla/(Fla + Pyr)$ 比值判断结果显示绝大部分样点落在 >0.50 区域, 表明其来源是生物质和煤燃烧^[29], 有 3 个玉米田土壤采样点落在 <0.40 区域识别为石油源, 可能是由于受到农田中农用机械的燃油泄漏影响. 经 $Flu/(Flu + Chy)$ 值判断, 所有点均落在 >0.50 区域, 表明其来源是木材和煤的燃烧; $InP/(InP + BghiP)$ 比值判断结果显示大部分点落在 >0.40 区域, 识别为木材和煤的燃烧来源, 另有少量玉米田和水稻田采样点落于 <0.20 区域, 判断为石油产品的挥发泄漏. 两种双比值法得出了较为一致的判断结果, 即沈北新区土壤中 PAHs 主要来自燃烧源, 大部分样点表现出以化石燃料和生物质燃料燃烧为来源的特征, 这与沈北新区工业生产以煤为主要能源、农村地区多使用以木材等生物质燃料的特点吻合, 同时个别区域也存在交通尾气和石油泄漏所带来的 PAHs 污染.

2.3.2 因子分析/多元线性回归

特征比值分析只能定性识别出 PAHs 污染源, 在此基础上, 又选取因子分析/多元线性回归分析以定量地考察各种污染源对土壤中 PAHs 的贡献率. 因子分析是指对原数据进行降维转换, 将原始变量重新组合为几个具有代表性和特征明显的变量因子, 通过分析转换后变量因子的特征达到对 PAHs 源解析的目的. 进一步结合多元线性回归分析, 可以对各主要污染来源的贡献率进行定量描述.

因子分析之前, 需要先进行 KMO 抽样适度性检验和 Bartlett 球形检验. KMO 抽样适度测定值结果为 0.904, 远大于 0.5, Bartlett 球形检验值为 2914.6, P 值小于显著性水平 0.05, 所以本研究数据适用于因子分析. 对经方差极大标准化转化的沈北新区不同类型土壤中 PAHs 含量进行因子分析, 提取特征根大于 1 的因子, 经旋转后主成分矩阵见表 4, 原来 15 种 PAHs 包含的信息可以集中在 2 个或 3 个主成分来反映, 且 5 种类型土壤中所提取的主成分总方差贡献均超过 80%.

因子 1 在 An、Fla、Pyr、Chy、BaA、BbF、BkF、BaP、BghiP 和 InP 这 10 种组分上有较大载荷, 载荷量均超过 0.75, 根据相关研究^[30], 高环 PAHs 化合物主要来源于化石燃料的燃烧, 这可能是与研究区中部工业集群化有关, 如水泥制造厂的大量燃煤会产生 Fla、Pyr、Chy 和 BaA 这些 4 环 PAHs 化合物^[31], 因此初步判断该因子代表的是 PAHs 燃烧源. 道路周边绿地土壤中 5 环和 6 环 PAHs 在因子

1 上载荷超过 0.990, 其中 BghiP 被认为是汽车尾气污染的示踪剂^[32], 因为在交通线路密集的周边有大量灰尘, 其可能吸附了大量 BghiP 和 BaP 等高环 PAHs 化合物; 与其它 PAHs 相比, BkF 的高含量表明 PAHs 主要源于柴油机排放的废气^[33], 以上结果与沈北新区近年来交通线路的增加和物流产业的快速发展相符. 因此, 可以认为因子 1 代表 PAHs 燃煤和交通污染的混合源.

因子 2 在 Nap、Ace、Flu 和 Phe 上有较大载荷, 载荷量均超过 0.750, 低环 PAHs 化合物的主要污染源为石油产品, 这表明可能存在输入性石油源 PAHs, 例如研究区内的橡胶制造加工等企业在对石化产品的生产、运输和储备等过程中的挥发和泄漏都会产生 2 环的 Nap 和 Ace^[34]; 此外, 焦炉排放物中含有 Flu 和 Phe 等污染物^[35], 因此因子 2 反映了 PAHs 的石油源和焦炉排放. 另外, 因子 3 在 An 上

有较高的载荷, An 是木材、秸秆等不完全燃烧的代表性物质^[35], 说明因子 3 可能代表了生物质燃料的低温燃烧所产生的 PAHs 污染, 研究区内部分居民日常采用木材等作为取暖、烹饪材料, 以及农村周边的垃圾回收站对日常垃圾的焚烧等均与此有关联.

综合以上分析, 因子 1 主要代表了燃烧源, 包括煤制品的燃烧和交通源污染; 因子 2 主要代表了 PAHs 的石油源(包括石油制品的挥发和泄漏)和焦炉排放的混合源; 而因子 3 主要代表了生物质(如木柴、秸秆、日常垃圾等)的不完全燃烧. 因子分析所解析出的不同类型土壤中 PAHs 来源与特征比值分析结果类似, 均显示出沈北新区 PAHs 污染源主要来自煤和石油制品(例如煤焦油、柴油、汽油等)的燃烧, 主要集中于城区绿地及周边区域; 此外菜地和农田土壤中也存在一定量由石油产品挥发、泄漏或生物质燃烧造成的 PAHs 污染.

表 4 沈北地区土壤中 15 种 PAHs 旋转后主成分矩阵¹⁾

Table 4 Factor loadings of PAHs in the different soils of Shenyang North New Area based on principal component analysis

PAH	成分(菜地)			成分(林地)			成分(绿地)		成分(水稻田)			成分(玉米田)	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2
Nap	0.375	0.705	-0.037	0.503	0.757	0.097	0.147	0.649	-0.155	0.773	0.380	-0.012	0.664
Ace	-0.242	0.511	-0.803	0.083	0.981	-0.152	-0.058	0.304	0.081	0.782	-0.486	-0.113	0.908
Flu	-0.367	0.725	-0.381	-0.137	0.956	-0.131	0.117	0.770	0.034	0.911	-0.269	-0.045	0.914
Phe	-0.090	0.935	0.194	0.597	0.777	0.120	0.869	0.421	0.446	0.860	0.109	0.557	0.758
An	0.216	0.232	0.914	0.786	0.486	0.467	0.957	0.204	0.686	0.589	0.182	0.801	0.330
Fla	0.917	0.228	0.265	0.968	0.213	-0.037	0.989	0.022	0.956	0.261	0.014	0.894	-0.004
Pyr	0.947	0.032	0.236	0.969	0.216	-0.022	0.989	-0.043	0.949	0.246	0.007	0.987	0.023
Chy	0.849	-0.187	0.259	0.961	0.177	-0.088	0.987	-0.043	0.982	0.035	0.128	0.978	0.039
BaA	0.903	0.246	0.349	0.986	0.095	0.022	0.822	0.065	0.925	0.248	0.033	0.978	0.098
BbF	0.966	-0.011	0.206	0.973	0.110	-0.126	0.991	-0.065	0.970	0.036	0.173	0.989	0.038
BkF	0.978	-0.079	0.142	0.978	0.157	-0.121	0.992	-0.057	0.973	0.140	0.070	0.993	0.010
BaP	0.980	-0.121	0.123	0.965	0.201	-0.097	0.990	-0.093	0.971	0.143	0.066	0.971	0.040
DahA	0.639	0.407	0.140	0.614	-0.284	0.869	0.264	-0.647	0.237	-0.052	0.833	0.411	-0.062
BghiP	0.946	-0.285	-0.001	0.966	0.177	-0.158	0.993	-0.074	0.955	-0.039	0.147	0.992	-0.007
InP	0.902	0.091	0.024	0.889	0.238	-0.029	0.932	-0.141	0.853	-0.231	0.021	0.933	-0.067
贡献率/%	71.5	26.2	2.3	84.4	12.2	3.4	91.3	8.7	75.1	18.1	6.8	75.9	24.1

1) 提取方法为主成分法; 旋转法为具有 Kaiser 标准化的正交旋转

在因子分析的基础上, 将各因子得分变量作为自变量, 以 PAHs 标准化总量为因变量, 进行多元线性回归, 得到各用地类型土壤中 PAHs 主成分回归方程(表 5), 及各个主要因子的相对贡献率(表 4). 由表 5 可以看出, 沈北新区各种用地类型的标准化多元线性回归模型的所有方程均具有统计学意义, 可决系数 r^2 大于 0.970, 说明方程能够较好地拟合, 各因子所占总来源百分比的计算公式为:

$$W = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\%$$

表 5 不同土地类型土壤中 PAHs 主成分回归方程¹⁾

Table 5 Regression equations of PAHs via PCA

in the soils of various functional zones

土地类型	回归方程	可决系数 r^2
菜地	$Y = 0.932X_1 + 0.341X_2 + 0.030X_3$	0.987
林地	$Y = 0.986X_1 + 0.143X_2 - 0.040X_3$	0.995
绿地	$Y = 0.981X_1 + 0.094X_2$	0.971
水稻田	$Y = 0.966X_1 + 0.233X_2 - 0.088X_3$	0.994
玉米田	$Y = 0.947X_1 + 0.301X_2$	0.988

1) Y 表示标准化后的 \sum PAHs 含量值; X_n 表示标准化后的主成分因子

式中, A_i 为标准化后的回归系数. 根据表 4 不同利用类型土地中各因子的污染贡献率可以看出, 因子 1 所代表的煤制品燃烧和交通尾气贡献率为 71.5% ~ 91.3%, 是最主要的污染源; 因子 2 所代表的石油源和焦炉排放混合源贡献率为 8.7% ~ 26.2%; 因子 3 所代表的生物质燃烧污染贡献率仅占 2.3% ~ 6.8%.

3 结论

(1) 沈北新区表土中 PAHs 总含量范围为 123.7 ~ 932.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 (281.8 ± 136.1) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中, 人工林地和城区绿地土壤中 PAHs 总含量相对较高. 土壤 PAHs 污染状况整体较轻, 只有约 4.9% 的土壤样品属于污染级别, 其余 95.1% 的样点均属于轻度污染或未污染状态.

(2) 沈北新区表土中 PAHs 空间分布整体特征明显, 表现出与研究区由北向南工业化逐渐递增的分布有较强相关性; 土壤中 SOM 与中环和高环 PAHs ($n \geq 4$) 表现为极显著相关 ($P < 0.01$), 而低环 PAHs ($n < 4$) 与 SOM 含量无显著相关性 ($P > 0.05$).

(3) 采用多特征比值分析和因子分析/多元线性回归分析进行的土壤 PAHs 污染源解析, 结果表明, 土壤中 PAHs 主要来源为燃烧源, 包括煤和石油燃料的燃烧 (贡献率 79.6%), 在部分区域则是燃烧源和石油源的混合源, 包括石油产品的挥发泄漏、焦炉燃烧和木材等生物质燃烧 (贡献率分别为 16.2% 和 4.2%).

参考文献:

- [1] Dudhagara D R, Rajpara R K, Bhatt J K, *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **213**: 338-346.
- [2] 吴迪, 汪宜龙, 刘伟健, 等. 河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 740-749.
Wu D, Wang Y L, Liu W J, *et al.* Concentrations and component profiles PAHs in surface soils and wheat grains from the cornfields close to the steel smelting industry in Handan, Hebei province [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 740-749.
- [3] Jiang Y F, Wang X T, Wang F, *et al.* Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(8): 1112-1118.
- [4] Moore F, Akhbarizadeh R, Keshavarzi B, *et al.* Ecotoxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soil of Isfahan metropolis, Iran [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(4): 207.
- [5] Song X Y, Hu X J, He M M, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water of Taizi River, Northeast of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(10): 8375-8382.
- [6] Sun L N, Geng Y, Sarkis J, *et al.* Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a Chinese brownfield redevelopment site: the case of Shenyang [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **53**: 115-119.
- [7] 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.
- [8] 李静雅, 吴迪, 许芸松, 等. 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 253-261.
Li J Y, Wu D, Xu Y S, *et al.* Recent distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 253-261.
- [9] 张建军, 宫远山, 王玲, 等. 沈北新区转型发展战略实施路径研究 [J]. *规划师*, 2014, **30**(S1): 57-62.
Zhang J J, Gong Y S, Wang L, *et al.* Method research of North Shenyang New District transformation development [J]. *Planners*, 2014, **30**(S1): 57-62.
- [10] 王柄荃, 王玲, 李佳阳. 基于城市转型背景下的沈北新区战略发展研究 [J]. *价值工程*, 2016, **35**(10): 5-9.
Wang B Q, Wang L, Li J Y, *et al.* Strategic development research of Shenbei New District based on the urban transformation [J]. *Value Engineering*, 2016, **35**(10): 5-9.
- [11] Kwon H O, Choi S D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 1494-1501.
- [12] Cao X F, Liu M, Song Y F, *et al.* Composition, sources, and potential toxicology of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in Liaoning, People's Republic of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(3): 2231-2241.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 234-236.
- [14] 江淼华, 徐素云, 许辰森, 等. 城市绿地表层土壤中 PAHs 的来源及风险评估——以福州市鼓楼区为例 [J]. *亚热带资源与环境学报*, 2015, **10**(3): 11-16.
Jiang M H, Xu S Y, Xu C S, *et al.* Sources and risk assessment of PAHs in surface soil from urban green lands: a case of Gulou District, Fuzhou, China [J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2015, **10**(3): 11-16.
- [15] 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 等. 北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 592-598.
Peng C, Wang M E, Ouyang Z Y, *et al.* Characterization and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in green space soils of educational areas in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 592-598.
- [16] 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4270-4275.

- Lü J G, Bi C J, Chen Z L, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of the Chongming island in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(12): 4270-4275.
- [17] 贺小敏, 李爱民, 吴昊, 等. 武汉市远城区农田土壤中多环芳烃的分布特征、来源和风险评价[J]. *环境化学*, 2015, **34**(11): 2139-2141.
- [18] 李新荣, 赵同科, 刘宝存, 等. 官厅水库周边蔬菜地表土中多环芳烃的污染[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(7): 1492-1498.
- Li X R, Zhao T K, Liu B C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soils of vegetable plots around the Guanting reservoir [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(7): 1492-1498.
- [19] 杨靖宇, 俞元春, 王小龙. 南京市不同功能区林业土壤多环芳烃含量与来源分析[J]. *生态环境学报*, 2016, **25**(2): 314-319.
- Yang J Y, Yu Y C, Wang X L. Characterization and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban forestry soil from different functional areas of Nanjing City [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, **25**(2): 314-319.
- [20] 邓绍坡, 吴运金, 龙涛, 等. 我国表层土壤多环芳烃(PAHs)污染状况及来源浅析[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, **31**(6): 866-875.
- Deng S P, Wu Y J, Long T, *et al.* PAHs contamination in the surface soil of China and its sources[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, **31**(6): 866-875.
- [21] Richnow H H, Eschenbach A, Mahro B, *et al.* The use of ¹³C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil[J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(10): 2211-2224.
- [22] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, **11**(1-2): 121-127.
- [23] Cambardella C A, Moorman T B, Parkin T B, *et al.* Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, **58**(5): 1501-1511.
- [24] Yunker M B, Backus S M, Pannatier E G, *et al.* Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **55**(1): 1-31.
- [25] Sofowote U M, McCarry B E, Marvin C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(16): 6007-6014.
- [26] Li G C, Xia X H, Yang Z F, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 985-993.
- [27] Retnam A, Zakaria M P, Juhair H, *et al.* Chemometric techniques in distribution, characterisation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquaculture sediments in Malaysia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **69**(1-2): 55-66.
- [28] Jautzy J, Ahad J M E, Gobeil C, *et al.* Century-long source apportionment of PAHs in Athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6155-6163.
- [29] 周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 等. 温州城市河流河岸带土壤中PAHs的污染特征与来源[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4237-4243.
- Zhou J C, Bi C J, Chen Z L, *et al.* Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in riparian soils along urban rivers of Wenzhou City[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(12): 4237-4243.
- [30] Kamal A, Malik R N, Martellini T, *et al.* Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab province (Pakistan) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 562-570.
- [31] Ribeiro J, Silva T, Mendonca Filho J G, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **199-200**: 105-110.
- [32] 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.
- [33] Venkataraman C, Lyons J M, Friedlander S K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(4): 555-562.
- [34] Soclo H H, Garrigues P H, 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.
- [35] 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.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>	(1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>	(9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>	(18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>	(27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>	(49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>	(57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>	(68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>	(77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>	(89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>	(109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>	(117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>	(123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>	(130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i>	(137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>	(145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>	(152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>	(161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>	(170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>	(179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>	(187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>	(195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>	(202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>	(212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>	(219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>	(232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>	(239)
Combined Process of DNBf-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>	(247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>	(256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>	(269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>	(276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>	(284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>	(292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>	(300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>	(310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>	(321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>	(331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>	(348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>	(355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>	(363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>	(371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>	(389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>	(399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>	(406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>	(415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>	(438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>	(450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>	(460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>	(467)