

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素

冉宗信^{1,2}, 陈靖宇^{1,2}, 王亚婷³, 邢智⁴, 魏威^{1,2}, 余江^{1,2*}

(1. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065; 2. 四川大学新能源与低碳技术研究院, 成都 610065; 3. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072; 4. 四川省冶金地质勘查局六〇五大队, 眉山 620800)

摘要: 为完善我国典型工业区土壤多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 污染特征数据库, 系统采集了成都市 4 个典型石油加工类工业表层土壤样品, 采用高效液相色谱法分析 16 种美国环保署优先控制 PAHs 的含量和组分特征。结果表明, 4 个工业区表层土壤 (0~30 cm) 中多环芳烃总含量范围为 191.2~1 604.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量 (583.6 $\pm$ 365.6) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 各工业区土壤 PAHs 均主要以中环 PAHs 和高环 PAHs 为主, 各单体 PAHs 中以菲、芘、荧蒹和苯并[b]荧蒹为主要特征因子, 且均存在潜在的污染风险。同时, 采用数理统计方法分析土壤有机质及土壤颗粒粒径与 PAHs 含量的相关性, 并揭示土壤 PAHs 赋存影响因素。结果表明, 在土壤污染含量较高地块, 土壤有机质是 PAHs 较好的吸附剂, 能够在一定程度上预测土壤 PAHs 的迁移转化行为及土壤生态风险 (PAHs 致癌性); 与有机质相比, 土壤粒径与 PAHs 的相关性较低, 总体表现为砂粒与 PAHs 含量无显著相关性, 粉粒与之弱正相关, 黏粒与之弱负相关。通过本研究, 为此类区域的土壤修复实践或学术研究提供依据。

关键词: 工业土壤; 多环芳烃 (PAHs); 污染特征; 影响因素; 成都

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4594-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903088

Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu

RAN Zong-xin^{1,2}, CHEN Jin-yu^{1,2}, WANG Ya-ting³, XING Zhi⁴, WEI Wei^{1,2}, YU Jiang^{1,2*}

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Institute of New Energy and Low Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China; 4. Sichuan Metallurgical Geological Exploration Bureau 605 Brigade, Meishan 620800, China)

Abstract: To improve the pollution signature database for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in typical industrial areas in China, surface soil samples were collected from four typical petroleum-processing industrial areas of Chengdu. The concentration and composition of 16 PAHs listed for prior control by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) were determined using high-performance liquid chromatography (HPLC). The result showed that the concentration of PAHs in surface soils of the four industrial areas ranged from 191.2 to 1 604.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, with an average of (583.6 $\pm$ 365.6) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The PAHs in the present study were mainly composed of medium-molecular-weight PAHs and high-molecular-weight PAHs. Among the PAHs detected in the study soils, phenanthrene (PHE), pyrene (PYR), fluoranthene (FLT), and benzo[b]fluoranthene (BbF) were the major pollutants presenting a potential pollution risk. Selected mathematical statistical methods were used to analyze the relationship between soil organic matter (SOM), soil particle diameter and PAH content, and to simultaneously identify the factors influencing PAHs in the soils. SOM was shown to be a favorable absorbent, predicting the migration and transformation behavior of PAHs in surface soil and soil ecological risk (i.e., PAH carcinogenicity) to some extent. Compared with SOM, the correlation between PAHs and soil particle size was relatively low, showing a weak positive correlation with silt, a weakly negatively correlation with clay, and no significant correlation with sand. These results provide a basis for soil remediation practices and further research in such industrial areas.

Key words: industrial soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pollution characteristics; influencing factors; Chengdu

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于各类环境介质中的持久性有机污染物, 具有高致癌、致毒、致突变性和较强的生物毒性^[1], 因此受到国际社会的广泛关注^[2-4]。土壤作为重要的环境介质, 在近年来不断发展演变的工业化进程中已成为重要的 PAHs 汇, 且储存了环境中超过 90% 的 PAHs^[5]。相对于其他土壤污染物, PAHs 污染机制复杂, 作用方式隐蔽, 危害效应持久。由于其较低的水溶性、高脂溶性及难降解特性, 使得 PAHs 极易吸附于颗粒物上, 并在土壤介质中传递并累积, 加之来自大气干湿沉

降、污水灌溉, 尤其是工业有机废水跑冒滴渗等过程产生的 PAHs, 均易通过食物链进行生物累积和生物放大, 危害生物群落、植被及农作物, 并最终导致污染物直接或间接的人体暴露^[6,7], 极大地威胁着农作物生态安全和人体健康。因此, 研究土壤中 PAHs 污染特征及影响因素, 对于加强地域

收稿日期: 2019-03-10; 修订日期: 2019-04-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802605); 四川省科技重点研发项目 (19ZDZX011, 2017GZ0383, 2017SZ0181)

作者简介: 冉宗信 (1995~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤污染治理与修复技术, E-mail: 1026790082@qq.com

* 通信作者, E-mail: yujianggz@163.com

土壤污染防治,保障农业粮食安全和人群健康具有重大意义.目前,国内外学者通过开展大量研究,建立了 PAHs 实地不同污染特征的数据库,逐渐揭示了 PAHs 的环境行为和暴露机制^[8].我国涉足该领域的研究相对较为滞后,自 20 世纪 90 年代中期以来,我国逐渐深入研究环境中 PAHs 的污染途径及机制^[9~12],取得了一定研究成果,然而该部分研究主要集中在东部相对发达地区,对于生态环境较为脆弱的西南地区城市土壤中 PAHs 污染水平及机制的研究相对滞后^[13].

成都市地处亚热带湿润地区,地形地貌复杂,具有自己特有的气候资源,自然生态环境及土壤类型多样,生物资源十分丰富,是四川省的经济、文化中心.成都市工业企业众多,分布广泛,各类石油化工、焦炭生产、油的精炼、铝生产和铁金属的熔炼等生产经营活动是城市土壤中 PAHs 重要来源,此外,成都市作为我国重要的蔬菜品种资源库和商品蔬菜生产基地,其高达 $17 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 的种植面积是 PAHs 最为广泛的富集区.因此,本文选取成都市两类存在潜在 PAHs 污染的典型工业企业作为研究对象,对其表层土壤中 PAHs 的污染特征进行分析,探究地块土壤 PAHs 的影响因素,以期有效防治典型工业区土壤 PAHs 污染提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

16 种 PAHs 混合标样购于美国 AccuStandard,无水硫酸钠(400℃下干燥 4h)为分析纯,购置于成都科龙化工试剂厂,丙酮、甲醇、二氯甲烷、正己烷和乙腈为色谱纯,购于美国 AccuStandard,水为超纯水(WP-UP-II-10 超纯水机,四川沃特爾水处理设备有限公司).

1.2 样品的采集

根据土壤调查方案以及与 PAHs 污染相关工业类型筛选典型污染区域.成都市涉及 PAHs 污染的工业以重工业粗放型高耗能高污染的石油化工、煤电、焦化为主.因此,本研究选取成都市 2 个润滑油厂和 2 个沥青厂,均属于典型石油加工、炼焦及燃料加工行业企业.参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004),采用分区判断法和专业判断法方式,在 4 个企业的生产区、废水排放/处理区、固废贮存/处置区和疑似污染区域等重点区域分区布设共 4 个点位,同时每个企业选取远离厂区的林地/农用地布设 1 个参照点位,共计 20 个点位,每个点位采集约 2 kg 表层土壤(0~30 cm).各采样区的基本情况与采样点分布分别见表 1 和图 1.

表 1 采样区基本情况

Table 1 Characteristics of the different soil sites						
编号	采样区	采样区位置	土类	地貌特征	pH 值	特征有机污染物
I	润滑油厂 1	成都市金牛区	黏土/壤质黏土	平地/厂区	7.73~8.205	PAHs、苯系物、石油烃等
II	润滑油厂 2	成都市金牛区	黏土/壤质黏土	平地/厂区	5.89~8.22	PAHs、苯系物、石油烃等
III	沥青厂 1	成都市青白江区	黏土	平地/厂区	7.32~8.32	PAHs、苯系物、石油烃等
IV	沥青厂 2	成都市新津县	黏土/壤质黏土	平地/厂区	7.03~8.19	PAHs、苯系物、石油烃等

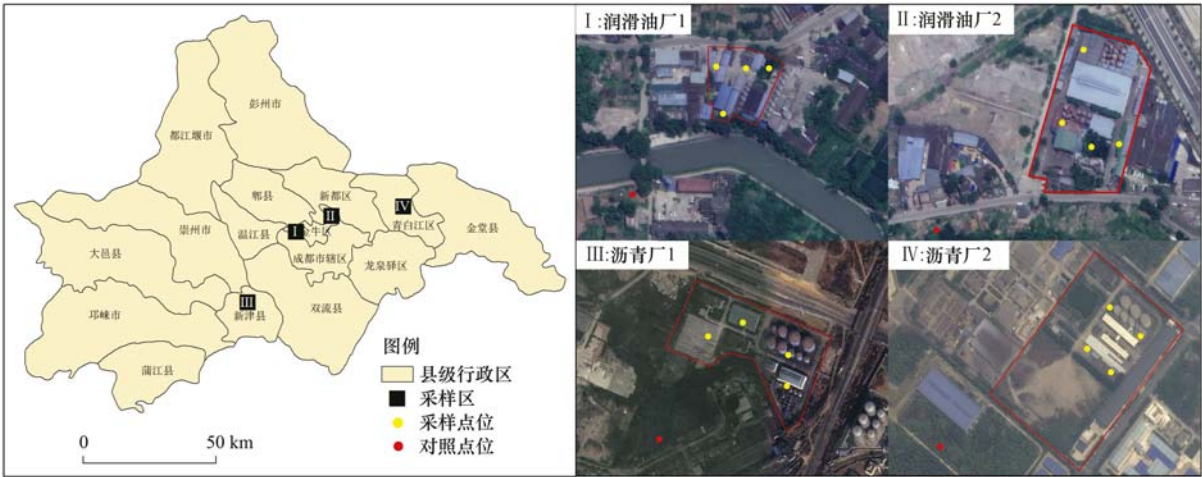


图 1 成都市表层土壤采样点分布示意
Fig. 1 Location of sampling sites in Chengdu

1.3 土壤样品预处理

采用加速溶剂萃取-固相萃取柱净化法对土壤

样品中 PAHs 进行提取与净化.采用万分之一天平准确称取 20 g 土壤样品、5 g 无水硫酸钠、1 μg

PAHs 混合标样于不锈钢冲洗管中,在 ASE 350 型快速溶剂萃取仪(美国 DIONEX 公司)中进 80 mL 二氯甲烷与丙酮(1:1, 体积比)的混合液连续提取 20 min, 采用自动氮吹仪(Models7910001 型, 美国 LABCONCO 公司)将提取液浓缩至约 1 mL, 再用 5 mL 正己烷洗涤器壁并重复浓缩 3 次至约 1 mL. 采用固相萃取柱(美国 Supelco 公司)对浓缩液进行净化, 用 4 mL 二氯甲烷冲洗净化柱, 再用 10 mL 正己烷平衡净化柱, 弃去流出液后, 将提取液转移至柱内, 用 3 mL 正己烷冲洗浓缩器皿并转移至柱内, 用 10 mL 二氯甲烷与正己烷(1:1, 体积比)混合液进行洗脱, 收集洗脱液于浓缩器皿中, 氮吹浓缩至约 1 mL, 加入约 3 mL 乙腈再浓缩至 1 mL 以下, 待溶剂全部转换为乙腈后将其准确定容至 1 mL 并转移至进样瓶中, 于 -4°C 冰箱中保存, 待测.

1.4 样品 PAHs 的分析及质量控制

样品 PAHs 的定量分析采用高效液相色谱仪(安捷伦 1260), 外标法定量. 色谱柱为 PAHs 专用柱(250 mm $\times$ 4.6 μm , 美国 Agilent 公司); 流速为 0.8 mL $\cdot$ min $^{-1}$; 柱温: 30°C ; 流动相为超纯水和乙腈, 采用梯度洗脱, 停止时间: 45 min, 后运行时间: 5 min.

质量保证与质量控制: 样品 PAHs 分析以色谱峰的保留时间定性, 外标峰面积定量. 为保证分析方法的合理性及实验数据的准确性, 对分析方法的检出限范围、标准曲线(方程及相关系数)进行测定, 同时通过加标空白、样品自检测定加标回收率及自检误差率. 在样品分析过程中, 每 20 个土壤样品增加 1 个 PAHs 混合标准样品, 样品自检重复率为 10%. 结果表明, 16 种 PAHs 标准曲线的 r 值范围为 0.999 5 ~ 0.999 7, 方法检出限范围为 0.3 ~ 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 16 种 PAHs 的加标回收率范围为 50% ~ 120%, 样品自检相对偏差小于 30%, 方法空白无目标物检出.

2 结果与讨论

2.1 工业区表层土壤中 PAHs 的残留及污染特征

16 种 PAHs 在 4 个工业区表层土壤样中除蒽烯外, 其余单体检出率均为 100%, 表明 PAHs 普遍存在于研究地块表层土壤中. 工业区表层土壤中 16 种 PAHs 含量的统计结果如表 2 所示, 从中可知, 润滑油厂 1 点位表层土壤中 16 种 PAHs 的标准差显著高于其他工业区($P < 0.05$); 润滑油厂 1 土壤 16 种 PAHs 的标准差最低, 且大部分 PAHs 的标准差相对较小, 表明各工业区点位表层土壤 PAHs 的组成比较稳定, 各 PAHs 含量数据变异度小.

由表 2 可知, 4 个工业区表层土壤(0 ~ 30 cm)中 PAHs 总含量 (total polycyclic aromatic hydrocarbons, TPAH) 范围为 191.2 ~ 1 604.2 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量 (583.6 ± 365.6) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 其中, 7 种致癌多环芳烃 (carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons, CPAH) 含量范围为 57.3 ~ 886.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 (290.5 ± 224.4) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占 TPAH 含量的 49.74%. 工业生产过程中的废气、废水及废渣是造成环境中 PAHs 污染的一个重要来源^[14]. 本研究选取各地块周边 1 km 范围内林地/农田土壤中 PAHs 含量作为参考(润滑油厂 1、润滑油厂 2、沥青厂 1 和沥青厂 2 含量分别为 911.3、693.2、255.6 和 213.1 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 其中润滑油厂 1 表层土壤 TPAH 与参考值相近, 润滑油厂 2 低于参考值, 结合欧洲和北美地区推荐的背景水平限值(约 100 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[15] 可看出, 研究区域表层土壤均受到 PAHs 污染, 且各工业区对周边农田/林地产生一定程度的污染. 从不同研究地块来看, 各地块表层土壤 TPAH 含量呈现较为明显的梯度差异 (ANOVA, $P = 0.035 < 0.05$), 平均含量呈现出润滑油厂 1 > 沥青厂 2 > 润滑油厂 1 > 润滑油厂 2 的分布趋势, 润滑油厂 1 表层土壤中 PAHs 含量高于其他工业区, 是因为该企业建厂时间早, 且未形成专有的废水、固废处理系统, 油品原料及成品非正规储放, 致使来自生产含油废水、罐装油品跑冒滴漏等环节的污染物未经有效处理直接进入并长期稳定赋存在土壤中. 其他三家企业建厂时间较晚, 企业具备废水、固体废物处理设施, 污染物排放得到一定程度的限制, 表层土壤受污染程度相对较低.

为研究多环芳烃在土壤中的迁移转化及风险评估, 国内外普遍依据多环芳烃性质和分子量的不同将其分为三类形态, 即含 2 ~ 3 环的低环多环芳烃 (low molecular weight PAHs, LMW PAHs)、含 4 环的中环多环芳烃 (medium molecular weight PAHs, MMW PAHs) 和含 5 ~ 6 环的高环多环芳烃 (high molecular weight PAHs, HMW PAHs), 其中低环 PAHs 易挥发, 对水生生物有一定的毒性, 而高环 PAHs 普遍具有强致癌、致突变性. 4 个工业区表层土壤中各环 PAHs 的相对丰度见图 2, 可见各工业区土壤 PAHs 均主要以中环 PAHs (MMW) 和高环 PAHs (HMW) 为主, 且各环 PAHs 含量分布总体呈现出高环 PAHs > 中环 PAHs > 低环 PAHs 的规律. 不同环数 PAHs 的相对丰度可以反映其污染源的相关信息^[16], 4 个工业区表层土壤中 4 环及 4 环以上 PAHs 含量 (75.74% ~ 82.40%) 明显高于低环

表 2 成都市不同工业区表层土壤中 PAHs 含量分布特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 2 Concentration of PAHs in the surface soil of different industrial areas from Chengdu/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

项目 ¹⁾	润滑油厂 1				润滑油厂 2			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差
萘	0.9	6.4	3.2	2.1	0.6	12.9	4.3	5.0
苣	0.1	4.3	1.8	1.5	0.3	1.9	1.2	0.7
芴	10.8	30.4	18.8	7.2	8.8	17.9	14.3	3.7
菲	79.8	220.4	135.1	52.3	78.9	91.7	87.5	5.2
蒽	12.1	26.1	18.1	5.1	11.9	17.3	13.6	2.2
荧蒽	43.0	104.0	76.1	22.5	35.8	99.5	61.1	23.6
芘	42.9	181.4	106.7	50.9	44.6	101.0	65.2	21.4
苯并[a]蒽 ^a	22.7	88.3	58.1	25.3	19.7	61.0	34.3	16.0
䓛 ^a	27.7	118.7	77.9	35.9	26.3	57.5	38.5	11.5
苯并[b]荧蒽 ^a	60.7	304.1	189.1	93.6	68.5	123.0	84.3	22.5
苯并[k]荧蒽 ^a	13.3	61.0	39.1	19.0	11.3	28.0	17.4	6.4
苯并[a]芘 ^a	18.4	91.6	57.8	28.7	18.8	48.9	29.6	11.5
二苯并[a,h]蒽 ^a	21.3	96.9	57.5	29.0	17.7	33.2	25.0	5.8
苯并[g,h,i]花	26.4	144.9	87.0	46.3	30.3	52.8	40.0	9.5
茚并[1,2,3-cd]芘 ^a	26.3	125.9	78.9	38.7	25.6	45.2	32.4	8.0
苣烯	n. d. ²⁾	n. d.	/ ³⁾	/	n. d.	n. d.	/	/
致癌 PAHs 残留量	190.4	886.4	558.5	269.7	77.1	233.4	178.7	60.6
PAHs 残留总量	407.2	1 604.2	1 005.2	450.5	191.2	471.9	369.8	107.9

项目 ¹⁾	沥青厂 1				沥青厂 2			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	最小值	最大值	平均值	标准偏差
萘	0.8	1.8	1.5	0.4	8.3	17.3	11.7	3.6
苣	0.1	1.3	0.7	0.5	1.1	3.5	1.8	1.0
芴	6.0	15.2	10.9	3.9	14.6	19.5	16.2	2.0
菲	43.3	81.4	67.5	15.6	69.4	128.4	94.1	22.7
蒽	5.4	11.6	9.2	2.5	9.5	23.7	14.2	5.6
荧蒽	18.7	42.5	33.6	9.4	21.4	108.1	50.4	33.9
芘	23.5	49.3	40.3	10.0	31.8	135.4	61.7	42.9
苯并[a]蒽 ^a	8.9	25.7	19.8	6.5	11.5	76.7	29.6	27.3
䓛 ^a	10.9	33.7	26.3	9.1	10.6	67.6	27.2	23.6
苯并[b]荧蒽 ^a	27.0	81.3	63.4	21.7	21.1	151.7	64.2	52.9
苯并[k]荧蒽 ^a	4.3	16.7	11.8	4.6	3.3	36.5	12.7	13.8
苯并[a]芘 ^a	6.9	23.8	17.4	6.6	6.0	75.1	24.9	29.1
二苯并[a,h]蒽 ^a	8.9	23.8	18.2	6.0	4.3	43.6	15.8	16.2
苯并[g,h,i]花	15.5	35.6	27.5	7.8	7.6	87.4	31.2	32.9
茚并[1,2,3-cd]芘 ^a	10.3	29.3	21.8	7.0	1.1	74.1	27.0	33.4
苣烯	n. d.	n. d.	/	/	n. d.	n. d.	/	/
致癌 PAHs 残留量	57.3	525.3	194.8	192.8	187.8	396.8	261.5	80.1
PAHs 残留总量	245.1	1 043.5	476.0	331.1	431.4	768.7	548.5	130.1

1) 萘(naphthalene, NAP); 苣(acenaphthene, ANA); 芴(fluorene, FLU); 菲(phenanthrene, PHE); 蒽(anthracene, ANT); 荧蒽(fluoranthene, FLT); 芘(pyrene, PYR); 苯并[a]蒽(benzo[a]anthracene, BaA); 䓛(chrysene, CHR); 苯并[b]荧蒽(benzo[b]fluoranthene, BbF); 苯并[k]荧蒽(benzo[k]fluoranthene, BkF); 苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, BaP); 二苯并[a,h]蒽(dibenzo[a,h]anthracene, DBA); 苯并[g,h,i]花(benzo[g,h,i]perylene, BPE); 茚并[1,2,3-cd]芘(indeno[1,2,3-cd]pyrene, IPY); 苣烯(acenaphthylene, ANY). 上标“a”标记 7 种致癌 PAHs. 2) “n. d.”表示未检出. 3) “/”表示无数据

PAHs, 表明研究区域土壤 PAHs 除了具有较强“三致效应”外, 还主要来源于化石燃料燃烧^[17]. 根据 Xu 等^[18]提出的全国 PAHs 排放清单, 低、中、高环 PAHs 排放量分别占比 70%、19% 和 11%. 此外刘伟亚等^[19]提出 2012 年上海市 PAHs 排放以低环 PAHs 为主, 占到总排放量的 71.10%. 本研究区域中低环 PAHs 占比远低于全国和上海排放的低环 PAHs 占比, 4 个工业区中环和高环 PAHs 占比分别高出全国排放清单的 1.67 ~ 1.71 倍和 3.23 ~ 4.61

倍, 这是由于相对于非工业区, 本研究区域中能源结构主要以煤炭、石油消耗为主, 产生的 PAHs 主要以高分子量 PAHs 为主, 此外 4 个工业区均属典型石油加工、炼焦及燃料加工行业企业, 污染渠道多、污染程度大, 且污染物主要以高环 PAHs 为主. 16 种 PAHs 在 4 个工业区表层土壤样品中检出情况差异性较大, 对比各工业区单体 PAHs 丰度呈现出一定的规律性, 总体表现为各工业区表层土壤单体 PAHs 以 PHE 和 BbF 赋存为主, 低环的 NAP、

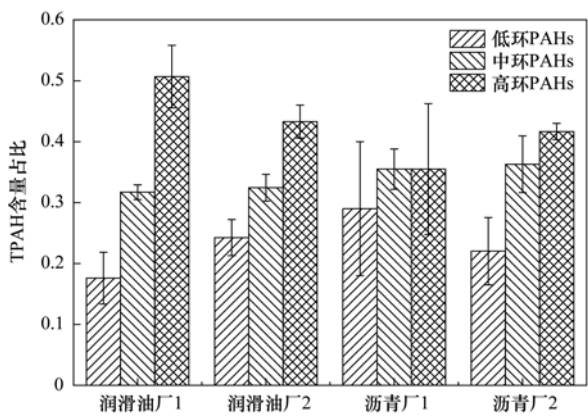


图2 各工业区表层土壤中各环PAHs百分含量对比
Fig. 2 Composition profiles of PAHs by ring size in the surface soils of industrial areas

ANA 及 FLU 含量相对较低(图3). 以单种 PAHs 的质量分数超过 10% 的组分为特征因子^[20], 则 4 个工业区表层土壤中 PAHs 的特征因子均为 PHE

(13.44% ~ 19.49%)、BbF(13.31% ~ 18.81%)和 PYR(10.61% ~ 12.79%), 此外两个沥青厂的特征因子外加 FLT(10.44% ~ 11.14%). 根据全国排放清单^[18], 全国排放的 PAHs 中单体含量比例最高的组分依次为: PHE(13.1%)、FLT(8.0%)和 PYR(6.0%). 本研究区域表层土壤中 3 种特征因子单体(PHE, PYR, FLT)与之全部匹配. 此外, 4 个工业区土壤 PAHs 主要单体新增了 BbF, 属于高环 PAHs, 具有一定的致癌性. Duval 等^[21]认为 PHE 是煤燃烧产生 PAHs 的主要组分, 化石燃料的燃烧也会产生一定量的 BbF 和 PYR^[22], FLT 属于中环 PAHs, 主要来源于石油产品的泄漏和燃烧^[23]. 各工业区表层土壤中 PAHs 的特征因子显示该研究区 PAHs 污染来源于化石燃料的燃烧, 沥青厂中石油产品泄漏及燃烧也是其主要污染源之一. 结合各工业区的工艺流程分析, 4 个研究地块主要从事润滑

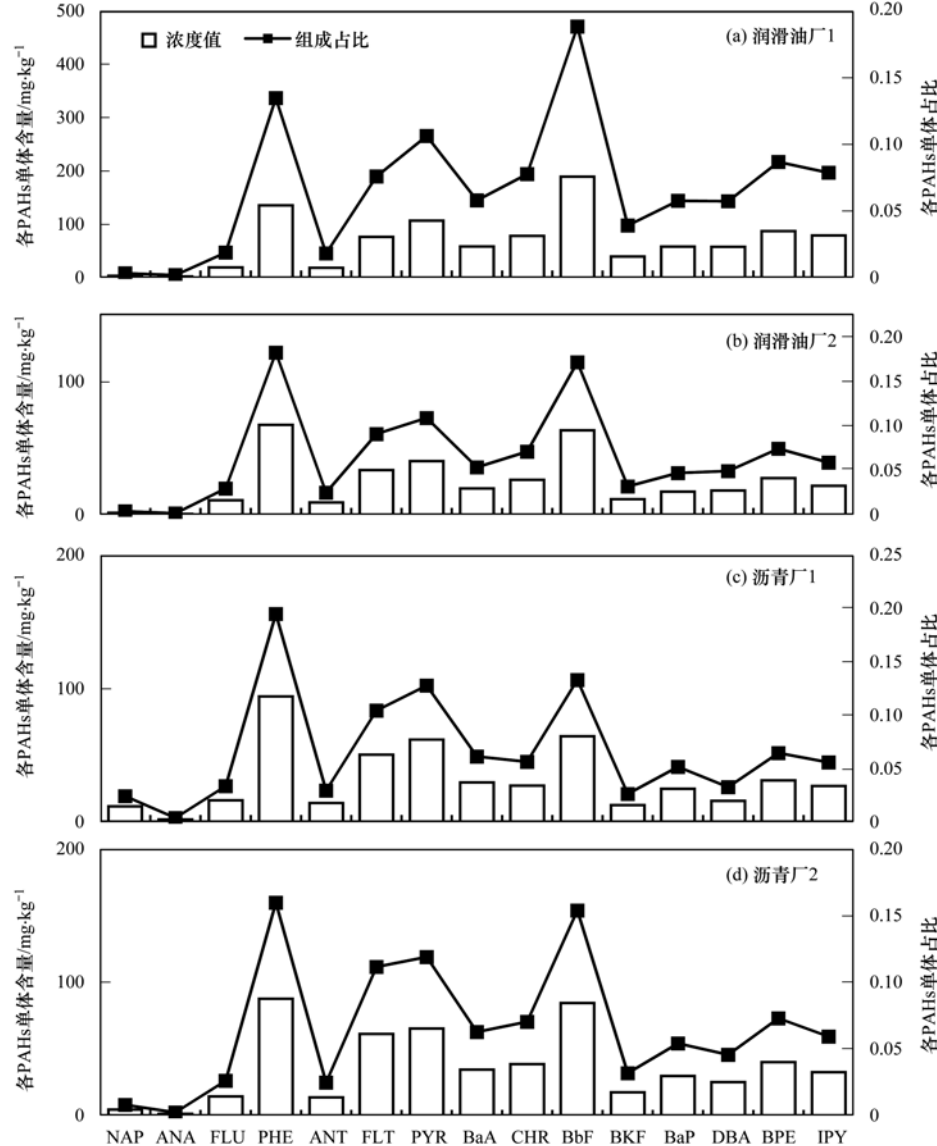


图3 各工业区表层土壤中 16 种 PAHs 单体含量及其组成占比

Fig. 3 Concentration and composition profiles for 16 PAHs in the surface soils of industrial areas

油生产加工、沥青产品生产销售，均属于石油加工、炼焦及燃料加工行业，生产原料及产品均以高附加油品为主，其生产废液、废渣输送及排放，以及废气沉降也是潜在的污染风险来源。

2.2 工业区表层土壤中 PAHs 污染评价与分析

参照国内外报道的结果(表 3)，4 个企业表层土壤 TPAH 平均含量介于 370 ~ 1 005 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，约为法国塞纳河流域工业土壤和美国新泽西州城区土壤的 8% ~ 20%，但与韩国炼钢厂附近土壤 TPAH 含量相近，略低于西班牙塔拉戈纳省化工区土壤中的含量。与国内工业区土壤中 PAHs 含量比较，4 个工业区表层土壤中 PAHs 污染程度与国内

同类经济发展较快的汕头工业区和中国香港工业区相接近，低于南京某工业区，与国内其他不同功能区土壤中 PAHs 含量相比，4 个工业区表层土壤中 PAHs 的含量明显低于南京农业区和大连城市公路边，造成这种差异的原因与该 4 个研究地块区域内的工业布局有关，也可能是由于成都市地处我国西南方，属于亚热带季风性气候，具有气温高、光照足，降水变化剧烈等气候特点，有利于土壤中 PAHs 的挥发、光解、生物降解和迁移转化。可见，该 4 个研究地块与已有报道相比，总体处于中等偏低的污染水平，但润滑油厂 1 中少量点位的 PAHs 污染相对较重。

表 3 相关研究及本研究区域土壤中 PAHs 残留含量对比分析/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 3 Comparison of PAHs in the study soils with other regions/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

研究区域	采样年份	含量范围	平均值	文献
法国塞纳河流域工业区	2000	3 390 ~ 5 650	4 520	[20]
美国新泽西州城区	2000	647 ~ 40 962	3 731	
西班牙塔拉戈纳省化工区	2002	/	1 002	
韩国炼钢厂	/ ¹⁾	105 ~ 2 833	578	
南京某工业区	/	288 ~ 17 638	3 111	
天津滨海工业区	2006	n. d. ~ 5 992	1 185	
汕头工业区	2002	373 ~ 1 257	579	
中国香港工业区	2003	n. d. ~ 2 790	590	
北京城区	2003	467 ~ 5 470	1 637	
南京农业区	/	312 ~ 27 581	4 292	
大连城市公路边	2005	/	6 506	本研究
润滑油厂 1	2018	407 ~ 1 604	1 005	
润滑油厂 2	2018	191 ~ 472	370	
沥青厂 1	2018	245 ~ 1 043	476	
沥青厂 2	2018	431 ~ 768	548	

1) “/”表示无数据

参考荷兰 Aannokkee 对土壤中 10 种 PAHs 治理和评价标准^[24] (即荷兰土壤多环芳烃 CA 标准值)，4 个研究地块表层土壤中单体 PAHs 污染超标倍数如表 4。从中可见，润滑油厂 1 表层土壤中 10 种 PAHs 除 NAP 和 ANT 外均有不同程度地超标，其中 FLT 污染超标最大，超标倍数达到 4.07，BKF 超标倍数最小，为 0.57；沥青厂 1 表层土壤中 10 种 PAHs 超标率达到 100%，超标倍数介于 0.04 ~ 6.85 之间，其中 NAP 超标最高，CHR 最低；沥青厂 2 表层土壤中 NAP、PHE 和 ANT 未超标，其余 7 种 PAHs 都超标，CHR 的超标倍数最大，为 0.42。润滑油厂 1 点位平均超标倍数较高，推测是由于其建厂时间较早，土壤中 PAHs 累积量较大，此外其排污及防治措施不健全也是造成其污染较重的原因之一。表 4 显示 NAP、FLT、BaA、CHR、BKF、BaP 和 BPE 在 4 个不同研究地块表层土壤中含量超标较高，最大超标倍数分别达到 6.85、4.07、1.19、2.89、0.57、1.31 和 3.35 倍，且 PAHs 超标严重大

多数出现在润滑油厂 1 中。在超标较重的 PAHs 中，BaA、CHR、BKF 和 BaP 均属于致癌性污染物，表明此类石油加工及炼焦企业存在一定的土壤 PAHs 生态风险。

表 4 4 个工业区表层土壤中 PAHs 污染评价
Table 4 Pollution assessment of PAHs in the surface soils of four industrial areas

PAH	标准值 ¹⁾ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	超标倍数/倍			
		润滑油厂 1	润滑油厂 2	沥青厂 1	沥青厂 2
NAP	15	— ²⁾	—	6.85	—
PHE	50	1.70	—	0.39	—
ANT	50	—	—	0.54	—
FLT	15	4.07	—	0.50	0.21
BaA	20	1.91	—	0.50	0.16
CHR	20	2.89	—	0.04	0.42
BKF	25	0.57	—	0.07	0.37
BaP	25	1.31	—	0.43	0.19
BPE	20	3.35	—	0.13	0.28
IPY	25	2.16	—	0.24	0.20

1) 标准值来自 Aannokkee 评价土壤 10 种 PAHs 所用荷兰标准中的 NA 目标值^[24]；2) “—”表示未超标

2.3 工业区表层土壤中 PAHs 赋存影响因素

2.3.1 土壤有机质(SOM)

土壤有机类指标如总有机碳(TOC)是环境介质中 PAHs 吸附、富集和迁移转化的重要因素,并且对于预测 PAHs 污染具有重要意义^[25]. 利用 SPSS “双变量相关分析”对不同研究地块中表层土壤 TPAH、低、中、高环 PAHs 及 SOM 之间的相关关系进行分析,分析结果见表 5. 4 个研究地块中,TPAH、低环 PAHs、中环 PAHs 和高环 PAHs 彼此呈正相关(r 为 0.457 ~ 0.999),其中高环 PAHs 与 TPAH 显著正相关(r 为 0.994 ~ 0.999, $P < 0.01$),表明高环 PAHs 含量最大程度地受 TPAH 含量的影响,因此通过分析土壤 TPAH 含量可间接表征由 7 种致癌性 PAHs(均为高环 PAHs)含量决定的土壤 PAHs 致癌性. 此外,观察土壤 SOM 与 PAHs 之间的相关性可以发现,润滑油厂 1 表层土壤中低环、中环和高环 PAHs 均与 SOM 呈正相关关系(r 为 0.808 ~ 0.933),其中低环 PAHs 与 SOM 显著正相关(r 为 0.933, $P < 0.05$),本研究结果与众多已有报道的结果类似^[26,27]. PAHs 与 SOM 之间较强的相关性表明 SOM 是城市土壤中 PAHs 富集的重要因

素,这也与以往由于 PAHs 是非极性疏水性化合物,易吸附在土壤有机质中的观点相吻合. 润滑油厂 2 表层土壤中 PAHs 与 SOM 之间没有较强的相关性,可能是由于其土壤 PAHs 含量较低,且表层土壤 PAHs 易挥发和降解,而土壤 SOM 性质比较稳定,其含量不会与 PAHs 含量相应降低^[26,28]. 此外,沥青厂 1 和沥青厂 2 表层土壤中 PAHs 与 SOM 之间无显著相关性,且点位 PAHs 含量与 SOM 之间大致呈现负相关关系,其中沥青厂 1: r 为 $-0.431 \sim -0.263$,沥青厂 2: r 为 $-0.853 \sim -0.439$. 这与润滑油厂 1 的研究结果及常规观点相违背,推测是由于润滑剂厂 1 生产过程中含油废水及油品桶不正规堆放导致污染物就地富集,而沥青厂 1 和沥青厂 2 中 PAHs 主要源自沥青烟气及油品挥发,主要通过远距离输送,共同迁移后通过大气沉降在地表富集,导致两个地块表层土壤 PAHs 含量较低,这与 Brändli 等^[29]的研究结果类似. 从而也证实了高含量的 PAHs 污染区域往往与 SOM 表现出更强的相关性^[30],当土壤中的 PAHs 含量较低时,由于受到自然环境和污染源强度的干扰,可能导致土壤 SOM 与 PAHs 两者不相关甚至呈现负相关关系.

表 5 4 个工业区表层土壤中 SOM 与 PAHs 相关性分析¹⁾

Table 5 Relationship between SOM and PAHs concentrations in the surface soils of four industrial areas

采样区位置	项目	TPAH	低环	中环	高环	SOM
润滑油厂 1	TPAH	1				
	低环	0.927 *	1			
	中环	0.999 **	0.926 *	1		
	高环	0.994 **	0.883 *	0.991 **	1	
	SOM	0.845	0.933 *	0.825	0.808	1
润滑油厂 2	TPAH	1				
	低环	0.908 *	1			
	中环	0.977 **	0.797	1		
	高环	0.998 **	0.932 *	0.961 **	1	
	SOM	0.035	0.335	-0.139	0.09	1
沥青厂 1	TPAH	1				
	低环	0.927 *	1			
	中环	0.995 **	0.891 *	1		
	高环	0.999 **	0.921 *	0.995 **	1	
	SOM	-0.286	-0.431	-0.269	-0.263	1
沥青厂 2	TPAH	1				
	低环	0.63	1			
	中环	0.978 **	0.457	1		
	高环	0.999 **	0.632	0.975 **	1	
	SOM	-0.836	-0.439	-0.823	-0.853	1

1) ** 表示双侧检验,相关显著性小于 0.01, * 表示双侧检验,相关显著性小于 0.05

2.3.2 土壤颗粒粒径

根据美国农业部土壤系统分类(2014)分析,不同工业区表层土壤质地为黏土或壤质黏土(图 4),其中润滑油厂 1 点位黏土与壤质黏土各占比 50%;

润滑油厂 2 点位表层土壤 75% 为壤质黏土;沥青厂 2 有 75% 为黏土;沥青厂 1 则全部为黏土.

土壤粒径是控制 PAHs 迁移的重要影响因子, Wilcke 等^[31]的研究表明,粉粒对 PAHs 具有最高的

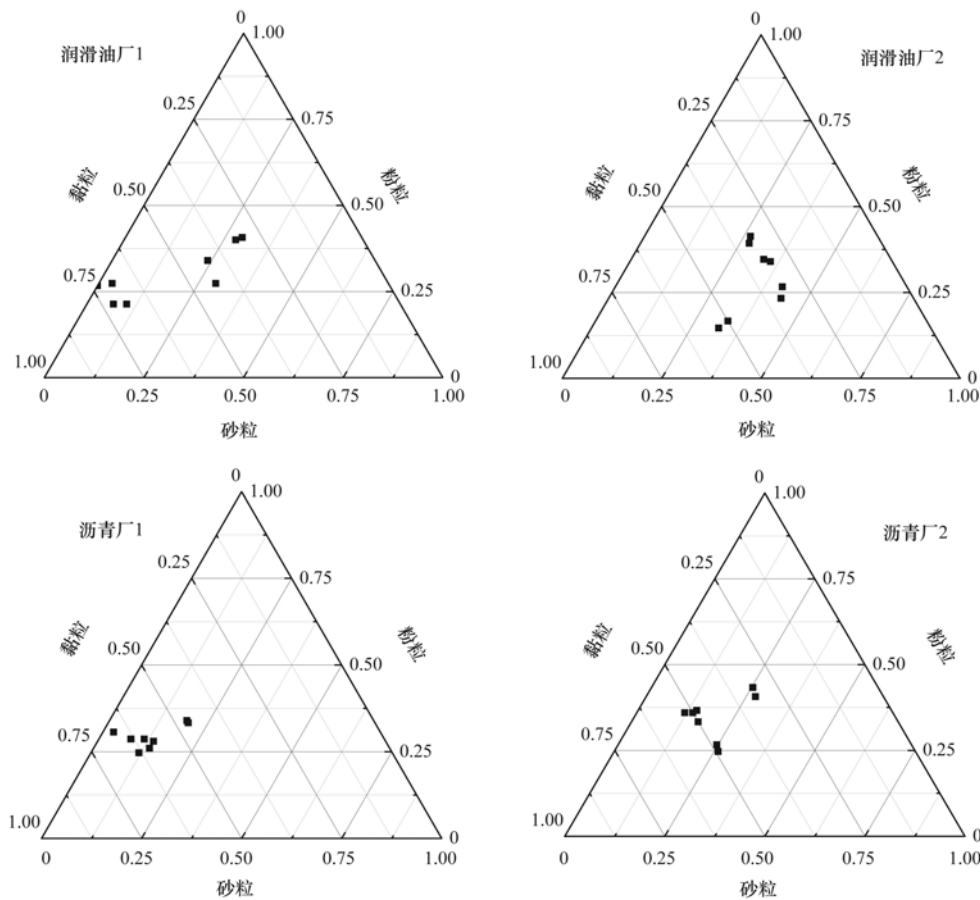


图4 4个工业区表层土壤粒径组成特征

Fig. 4 Characters of soil particle size distribution in the surface soils of four industrial areas

亲和力, 而 Li 等^[32] 通过研究炼焦厂不同粒径的表层土壤中的 PAHs 含量发现, 随着粒径的增大, PAHs 含量先增加后减少, 随后再次增加, 即 PAHs 含量与土壤粒径之间呈双峰分布. 通过对研究区域 4 个地块所有点位表层土壤 TPAH 总含量与土壤粒径进行一元线性拟合, 分析结果如图 5 所示, 各点位表层土壤 TPAH 含量与土壤砂粒含量之间无明显的相关关系; 点位表层土壤 TPAH 含量与土壤粉粒和黏粒含量之间分别呈现弱正相关与弱负相关关系.

利用 SPSS 对研究区域表层土壤粒径占比与 TPAH 含量进行双变量分析, 如表 6 所示. 从中可知, 土壤砂粒百分比与 TPAH 含量之间 Pearson 相关系数为 0.018, 无显著相关性; 土壤粉粒与 TPAH 含量之间的 Pearson 相关系数为 0.270, 呈弱正相关关系; 土壤黏粒与 TPAH 含量之间的 Pearson 相关系数为 -0.151, 呈弱负相关关系. 该分析结果与上述线性拟合结果相一致. 综上, 土壤粒径对 PAHs 的作用没有显著的相关性, 其中粉粒含量与

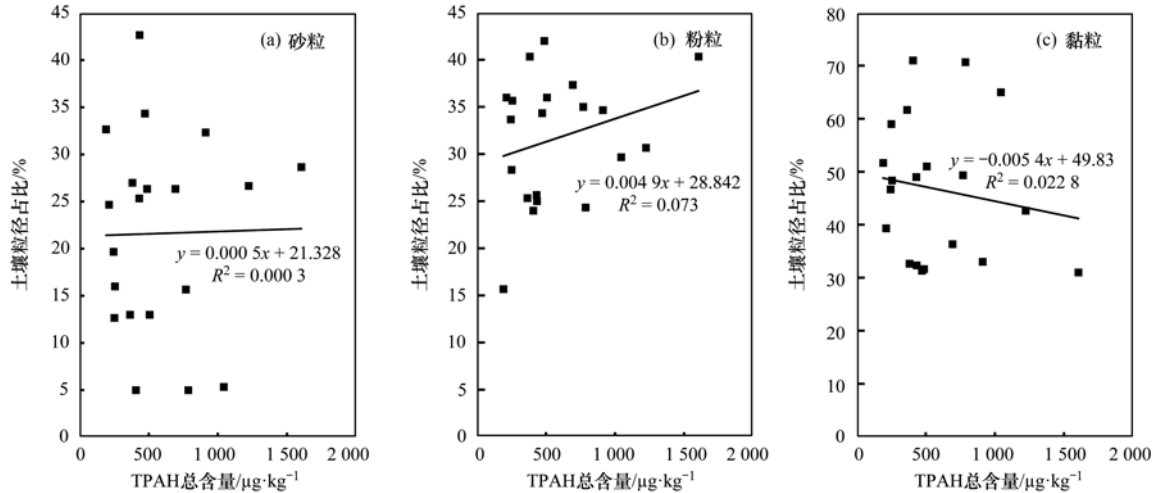


图5 研究区域表层土壤中 TPAH 总含量与土壤粒径相关性

Fig. 5 Relationships between TPAH concentrations and soil particle size in the surface soils of the study area

TPAH 之间存在弱正相关关系,黏粒含量与 TPAH 之间存在弱负相关关系,说明粉粒在土壤总的颗粒组成中比例越高,对 PAHs 的积累和吸附作用就越强. 这可能是因为粉粒相对砂粒的粒径较小,有着较大的比表面积、黏结性及保水保肥性,从而对 PAHs 含量起到间接的影响作用;而土壤黏粒含量与 PAHs 之间的相关性与王小龙^[33]的研究结论相反,推测可能是因为相比土壤粒径,TPAH 含量主

要受到土壤有机质的影响(土壤有机质双变量相关系数均大于不同粒径相关系数),而在土壤黏粒含量最大的沥青厂 1 土壤中有有机质含量相对较低,因此 TPAH 含量较低,这表明在此类工业区,土壤有机质由于受到自然环境和人为活动的干扰,可能导致土壤黏粒含量与有机质两者不相关甚至呈现负相关关系,最终导致土壤黏粒含量与 TPAH 之间不呈现正相关关系.

表 6 研究区域表层土壤 TPAH 含量与土壤颗粒粒径双变量相关性分析¹⁾

Table 6 Bivariate correlation analysis of TPAH concentrations and soil particle size in the surface soil of the study areas					
项目	类型	TPAH	砂粒含量	粉粒含量	黏粒含量
TPAH	Pearson 相关性	1	0.018	0.270	-0.151
	显著性(双侧)		0.942	0.249	0.525
	N	20	20	20	20
砂粒含量	Pearson 相关性	0.018	1	0.147	-0.865 **
	显著性(双侧)	0.942		0.537	0.000
	N	20	20	20	20
粉粒含量	Pearson 相关性	0.270	0.147	1	-0.624 **
	显著性(双侧)	0.249	0.537		0.003
	N	20	20	20	20
黏粒含量	Pearson 相关性	-0.151	-0.865 **	-0.624 **	1
	显著性(双侧)	0.525	0.000	0.003	
	N	20	20	20	20

1) * *表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

3 结论

(1)4 个工业区表层土壤(0~30 cm)中 TPAH 含量范围为 191.2~1 604.2 μg·kg⁻¹,平均含量(583.6±365.6)μg·kg⁻¹. 其中,7 种致癌多环芳烃(BaA、CHR、BbF、BkF、BaP、DBA 和 IPY)含量范围为 57.3~886.4 μg·kg⁻¹,平均含量为(290.5±224.4)μg·kg⁻¹,占 TPAH 含量的 49.74%. 各工业区土壤 PAHs 均主要以中环 PAHs 和高环 PAHs 为主,各单体 PAHs 中以 PHE、PYR、FLT 和 BbF 为主要特征因子,这源于该类工业区能源结构以煤炭石油为主,主要污染因子为高分子量 PAHs,且污染因素多,污染程度大,总体存在一定的土壤生态风险.

(2)依据国内外文献报道及荷兰土壤多环芳烃 CA 标准值,成都市 4 个工业区表层土壤均受到不同程度的污染,各 PAHs 单体含量均有一定程度的超标,地块土壤整体存在一定的生态风险,其中排污及防治体系不健全的润滑油厂 1 土壤 PAHs 污染的生态风险最大.

(3)在土壤污染含量较高地块,SOM 是 PAHs 较好的吸附剂,能够在一定程度上预测土壤 PAHs 的迁移转化行为及土壤生态风险(PAHs 致癌性). 与有机质相比,土壤粒径与 PAHs 的相关性较低,总体表现为砂粒与 PAHs 含量无显著相关性,粉粒

与之弱正相关,黏粒与之弱负相关.

致谢:贺玉龙、彭云霄、邓思维、谢世前、常家华等在采样和实验方面提供帮助,在此一并致谢!

参考文献:

[1] Huang D Y, Peng P A, Xu Y G, *et al.* Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(5): 654-660.

[2] 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.

[3] Chen J L, Wong Y S, Tam N F Y. Static and dynamic sorption of phenanthrene in mangrove sediment slurry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 1422-1429.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Thavamani P, Malik S, Beer M, *et al.* Microbial activity and diversity in long-term mixed contaminated soils with respect to polyaromatic hydrocarbons and heavy metals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **99**: 10-17.

[7] Martorell I, Nieto A, Nadal M, *et al.* Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using data from a

- duplicate diet study in Catalonia, Spain[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, **50**(11): 4103-4108.
- [8] 陶澍, 骆永明, 朱利中, 等. 典型微量有机污染物的区域环境过程[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(1): 168-171.
- [9] 刘瑞民, 王学军, 张巍. 天津地区表层土壤 PAHs 多尺度空间分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(3): 844-849.
Liu R M, Wang X J, Zhang W. Multi-scale spatial distribution characteristics of topsoil PAHs in Tianjin area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(3): 844-849.
- [10] 段永红, 陶澍, 王学军, 等. 天津表层土壤中多环芳烃的主要来源[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 524-527.
Duan Y H, Tao S, Wang X J, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Tianjin[J]. Environmental Science, 2006, **27**(3): 524-527.
- [11] 陈宇云, 朱利中. 杭州市多环芳烃的干、湿沉降[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(7): 1720-1723.
Chen Y Y, Zhu L Z. The dry, wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Hangzhou city [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, **19**(7): 1720-1723.
- [12] 罗孝俊, 陈社军, 余梅, 等. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配[J]. 环境科学, 2008, **29**(9): 2385-2391.
Luo X J, Chen S J, Yu M, *et al.* Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Pearl River estuary[J]. Environmental Science, 2008, **29**(9): 2385-2391.
- [13] 史兵方, 唐婧, 兰翠玲, 等. 土壤中多环芳烃的垂直分布特征及来源研究——以四川省南充市区为例[J]. 安全与环境学报, 2010, **10**(4): 73-77.
Shi B F, Tang J, Lan C L, *et al.* Vertical distribution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in industrial zone in Nanchong City[J]. Journal of Safety and Environment, 2010, **10**(4): 73-77.
- [14] 宋康, 孙健, 段永红. 工业园区周边土壤中多环芳烃的研究进展[J]. 山西农业科学, 2017, **45**(7): 1200-1204.
Song K, Sun J, Duan Y H. Research review on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil around industrial parks [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2017, **45**(7): 1200-1204.
- [15] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain [J]. Environmental Pollution, 2004, **132**(1): 1-11.
- [16] 史兵方, 杨秀培, 刘细祥. 土壤中多环芳烃的分布特征及其来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(5): 904-909.
- [17] Rappaport F, Fischl J, Pinto N. An improved method for the estimation of cholinesterase activity in serum [J]. Clinica Chimica Acta, 1959, **4**(2): 227-230.
- [18] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 702-708.
- [19] 刘伟亚, 刘敏, 杨毅, 等. 上海市多环芳烃排放清单构建及排放趋势预测[J]. 长江流域资源与环境, 2015, **24**(6): 1003-1011.
Liu W Y, Liu M, Yang Y, *et al.* Construction of the emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons of Shanghai and prediction of its emission trend[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2015, **24**(6): 1003-1011.
- [20] 史兵方, 吴启琳, 欧阳辉祥, 等. 百色市工业区表层土壤中多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(10): 2593-2601.
- Shi B F, Wu Q L, Ouyang H X, *et al.* Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil from industrial areas of Baise, Guangxi [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(10): 2593-2601.
- [21] Duval M, Friedlander S. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere: application of a chemical species balance method with first order chemical decay [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1981. 80.
- [22] Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, *et al.* Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, **52**(8): 942-956.
- [23] 段永红, 陶澍, 王学军, 等. 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源[J]. 土壤学报, 2005, **42**(6): 942-947.
Duan Y H, Tao S, Wang X J, *et al.* Spatial distribution and sources of PAHs in Tianjin's topsoil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, **42**(6): 942-947.
- [24] Aannokke G J. MT-TNO Research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and PAHs[A]. In: Wolf K (Ed.). Contaminated Soil[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 1990. 941-945.
- [25] Devi N L, Yadav I C, Qi S H, *et al.* Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from Himalayas, India: implications for spatial distribution, sources apportionment and risk assessment[J]. Chemosphere, 2016, **144**: 493-502.
- [26] Liu S D, Xia X H, Zhai Y W, *et al.* Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing, China: spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Chemosphere, 2011, **82**(2): 223-228.
- [27] Wang Q, Liu M, Yu Y P, *et al.* Black carbon in soils from different land use areas of Shanghai, China: level, sources and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Applied Geochemistry, 2014, **47**: 36-43.
- [28] Agarwal T. Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **171**(1-3): 894-900.
- [29] Brändli R C, Bucheli T D, Ammann S, *et al.* Critical evaluation of PAH source apportionment tools using data from the Swiss soil monitoring network [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2008, **10**(11): 1278-1286.
- [30] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada[J]. Science of the Total Environment, 1996, **181**(3): 265-278.
- [31] Wilcke W, Zech W, Kobza J. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient[J]. Environmental Pollution, 1996, **92**(3): 307-313.
- [32] Li H L, Chen J J, Wu W, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 729-734.
- [33] 王小龙. 南京城市林业土壤多环芳烃含量及分布研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015. 30-32.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)