

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022030504

武言恒, 范莹, 蓝靖, 等. 城市化进程中天津市近郊区土壤多环芳烃的污染特征变化及健康风险[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2779-2789.

WU Yanheng, FAN Ying, LAN Jing, et al. Urbanization-driven changes in contamination and human health risks of pahs in soils from suburban Tianjin, China[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (8): 2779-2789.

城市化进程中天津市近郊区土壤多环芳烃的 污染特征变化及健康风险*

武言恒¹ 范莹^{2,3} 蓝靖¹ 王萍⁴ 师荣光⁵ 李晓华⁶ 赵宗山^{1**}

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛, 266071; 2. 江西省大气污染成因与控制重点实验室, 东华理工大学, 南昌, 330013; 3. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌, 330013; 4. 青岛大学商学院, 青岛, 266071; 5. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津, 300191; 6. 农业农村部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 北京, 100125)

摘要 多环芳烃 (PAHs) 是城市主要污染物之一, 对居民健康构成了巨大的威胁. 然而, 探讨城市化与区域 PAHs 污染特征及其健康风险的关系的研究却很少. 基于正定矩阵因子分解 (PMF) 模型和终身累积癌症风险 (ILCR) 模型, 本文对比了 2008 年和 2012 年天津市近郊地区土壤中 PAHs 的含量、组成、来源及其导致的生态风险. 结果表明, 土壤中 PAHs 的浓度增加了 1 倍, 低分子量组分比例由 28.6% 上升到 34.8%, 优势化合物由苯并 (b) 荧蒽、荧蒽和苯并 (g,h,i) 芘转变为菲、萘和荧蒽. 土壤 PAHs 主要来源由 2008 年的燃煤源 (51.3%)、机动车排放 (23.1%) 和生物质燃烧排放 (14.5%) 转变为 2012 年的燃煤源 (41.0%)、机动车排放 (28.4%) 和石油源 (22.3%), 排放源的变化与区域工业能源结构调整以及居民日常生活习惯改变有着密切的关联. 机动车排放源贡献率增加导致当地居民的土壤 PAHs 暴露风险上升, 皮肤接触是主要的暴露途径, 儿童是对暴露风险最敏感的亚群体.

关键词 城市化, 多环芳烃, 土壤, 终身累积癌症风险模型, 正定矩阵因子分解模型, 健康风险评估, 天津.

Urbanization-driven changes in contamination and human health risks of pahs in soils from suburban Tianjin, China

WU Yanheng¹ FAN Ying^{2,3} LAN Jing¹ WANG Ping⁴ SHI Rongguang⁵
LI Xiaohua⁶ ZHAO Zongshan^{1**}

(1. Environmental Science and Engineering College, Qingdao University, Qingdao, 266071, China; 2. Jiangxi Province Key Laboratory of the Causes and Control of Atmospheric Pollution, East China University of Technology, Nanchang, 330013, China; 3. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang, 330013, China; 4. Business School, Qingdao University, Qingdao, 266071, China; 5. Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin, 300191, China; 6. Rural Energy & Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing, 100125, China)

Abstract Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), one of the key pollutants in urban areas, have presented a great risk to the resident health. However, few studies have explored the linkage between

2022年3月5日收稿(Received: March 5, 2022).

* 国家自然科学基金(21976185)和东华理工大学博士启动基金(DHBK2019257)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976185) and Doctor Fund of East China University of Technology (DHBK2019257).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhaos@qdu.edu.cn

urbanization and regional PAH pollution and incurred health risks. Based on results calculated by the positive matrix factorization (PMF) and lifetime cumulative cancer risk (ILCR) model, we compared the levels, composition, sources and ecological risks of soil PAHs in suburban Tianjin between 2008 and 2012 to investigate their changes related to urbanizations. The concentrations of soil PAHs increased remarkably, with the proportion of low molecular weight components increasing from 28.6% to 34.8%. Phenanthrene, naphthalene and fluoranthene became the dominated compounds, which was related to changes of the PAH sources. Results of the PMF model suggest that the major PAH sources change from coal combustion (51.3%), traffic sources (23.1%), and biomass combustion (14.5%) in 2008 to coal combustion (41.0%), traffic sources (28.4%) and petroleum sources (22.3%) in 2012. This change should be closely related to the optimization and adjustment of energy structure and changes of human lifestyle. According to the ILCR model, dermal contact was the prevailing pathway of PAH exposure, and children were classified as the most sensitive subpopulation. The increased contribution of traffic sources led to the increase in human cancer risks.

Keywords urbanization, polycyclic aromatic hydrocarbon, soil, incremental lifetime cancer risk, positive matrix factorization, risk assessment, Tianjin.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类环境中广泛存在的有机污染物,主要来自于人为源,如石油泄漏、汽车排放、化石燃料和生物质燃烧、工业过程以及化学制造,也有部分来自火山活动、森林火灾和成岩作用等自然源^[1-2]. 这类污染物因其分布广、生物累积性和对人类的潜在生态风险^[3]而受到广泛关注. 16种PAHs被美国环境保护署(USEPA)列为优先控制的污染物^[4]. 其中,含有2—3个苯环的低分子量PAHs被认为是非致癌物,而含有4—6个环的7个高分子量PAHs被列为致癌物^[5]. PAHs一旦释放到环境中,能够通过水和空气进行长距离的迁移,扩散到全球范围的土壤^[6-7]、沉积物^[8-9]、水^[10]和大气^[11-12]中. PAHs不易降解,容易被土壤颗粒吸附^[13-14],因此土壤埋藏了环境中90%以上的PAHs,是一个重要的汇^[15].

尽管存在一些自然来源,造成全球范围内PAHs污染的主要原因仍是与城市化密切相关的人为排放^[16]. 许多发展中国家,尤其是中国,正处于城市化兴起与快速发展的过渡时期. 由于大规模的城市化和工业化,我国城市地区大量人口密集,随之出现工业活动加剧、汽车使用激增等现象,从而导致大量PAHs通过大气沉降进入城市土壤^[17-18]. 此外,PAHs在城市土壤中的分布主要归因于其释放源的类型和位置^[19-20]. 因此,加剧的人类活动可能会改变城市土壤环境中PAHs的组成和分布. 基于不同PAH毒性的差异性,组成的改变也可能会引起暴露人群健康风险的变化. 然而,这个问题迄今为止较少引起关注^[21].

研究表明,城市化可能是影响城市土壤中PAHs环境行为的关键因素. Wang等^[22]通过分析土壤PAHs浓度、城市化指标以及土壤理化性质之间的相关性,提出人口密度是影响南京城市土壤PAHs含量的关键因素之一. Cao等^[21]基于苏南一个快速发展的城镇土壤中2009年和2014年PAHs的浓度,将其含量、组成和来源的变化归因于城市化进程. Jensen等^[23]发现挪威南部邻近奥斯陆的地区,因其人口较多和城市化程度较高,土壤中PAHs浓度高于位于挪威北部,人口较少的地区. 此外,也有一些学者^[19,24-26]利用湖泊和水库中的柱状沉积物,以及不同城市化阶段或不同深度的土壤样品,探讨PAHs的环境行为与城市化过程之间的关系. 然而,深入探讨某个特定时期城市化进程对城市土壤中PAHs浓度、来源和暴露风险影响的研究却很少.

2008年至2012年,天津市处在城市化最快的时期^[27],且2012年以前,全市生产总值(GDP)增速均保持在16%以上,为近15年来最高水平^[28]. 本研究基于天津市近郊地区(包括西青区、津南区、北辰区和东丽区)土壤中的16种优先控制PAHs的浓度数据,利用正定矩阵因子分解(positive matrix factorization, PMF)模型和终身累积癌症风险(incremental lifetime cancer risk, ILCR)模型定量解析出2008年和2012年天津市近郊地区土壤中PAHs的来源组成以及人体暴露风险,并将两个年份的解析结果进行对比分析. 旨在通过定点定期的监测结果,探讨在经济高速发展的背景下,快速城市化过程中

区域土壤中 PAHs 排放源的变化及其引起的浓度、组成和生态风险的变化, 进而揭示人类活动对城市环境的影响.

1 材料和方法(Material and methods)

1.1 样品采集

2008 年 8 月^[29] 和 2012 年 10 月^[30] 在天津市近郊地区(西青区、津南区、北辰区和东丽区)使用不锈钢勺分别采集获得 83 个和 60 个土壤样品(表层 0—10 cm, 各 1 kg), 并储存在聚乙烯密封袋中. 每个样品由 10—20 个采自于站位点周边 10×10 m² 范围内的子样品混合而成. 每次采样之前使用丙酮冲洗不锈钢勺防止沾污. 所有土壤样品均放置在暗处, 并尽快运送到实验室, 经风干、研磨、过筛(50 目)之后, 于-20 °C 环境下保存.

1.2 PAHs 的测定

采用加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)对土壤样品进行萃取. 取 16 g 冻干土壤样品和 5 g 二氧化硅混匀后倒入 34 mL ASE 样品瓶, 以丙酮与二氯甲烷(1:1 体积比)混合溶液为萃取溶剂, 将样品在温度和压力分别为 120 °C 和 1500 psi 的条件下萃取 2 次, 每次 5 分钟, 所得的提取液蒸发至近干, 加入 9 mL 环己烷与丙酮(1:1 体积比)的混合溶液. 替换溶剂之后的提取液依次使用凝胶色谱(LCTech Germany)和弗罗里硅固相萃取柱进行纯化, 所得洗脱液经氮吹浓缩至 1 mL 转入棕色安捷伦进样瓶中上机分析. 采用 GC-MS 方法对 PAHs 进行定量分析, 仪器参数和分析方法的质量控制见文献[29]. 16 种 PAHs 包括萘(NAP)、苊(ACE)、芴(FLO)、二氢苊(ACY)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、蒾(CHR)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a, h)蒽(DahA)、苯并(g, h, i)芘(BghiP)和茚苯(1, 2, 3-cd)芘(IcdP). PAHs 加标回收率和指示物回收率分别为 62.2%—116.7% 和 70.6%—119.1%.

1.3 PMF 源解析

PMF 是由 Paatero 和 Tapper^[31] 开发的, 基于主成分分析的非负约束受体模型, 常用于环境中 PAHs 的源解析^[32]. 该模型的矩阵方程式为:

$$X = G \times F + E$$

式中, X 代表由 n 个样品的 m 种化合物的浓度组成的样品浓度数据矩阵; G 代表主要源的贡献率矩阵($n \times p$, p 为源的个数); F 代表主要源的成分谱矩阵($p \times m$); E 代表残差矩阵($n \times m$), 定义为:

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

式中, e_{ij} 、 x_{ij} 、 g_{ik} 和 f_{kj} 分别为 E 、 X 、 G 和 F 中的对应元素. 在对 F 和 G 进行非负约束的同时, 对每个数据点的不确定性进行加权. Q 是模型的判据之一, 当其收敛时才可进一步分析, 且多次运行选 Q 较小的值来继续分析. Q 的计算公式为:

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

式中 σ_{ij} 为第 i 个样品中第 j 种化合物的不确定性, 其他项含义如前文所述.

本研究利用 USEPA 开发的 PMF 模型软件 5.0, 基于 83(样品)×16(PAHs)数据集和 60(样品)×16(PAHs)数据集, 分别对 2008 年和 2012 年天津市近郊地区土壤中 PAHs 来源进行识别. 模型解析目标设置为计算出 3 到 6 个因子, 且每次运行都用不同的起始点进行初始化. 对于每次运行, 正定矩阵因子分解模型的样品数符合模型对最少样本量的需求, 即样本数大于物种数的 3 倍^[33].

1.4 风险评估

利用 ILCR 模型可定量评估城市居民通过摄入、皮肤接触和吸入 3 种方式暴露于土壤 PAHs 的潜在健康风险^[34-35]. 基于 USEPA 标准模型计算潜在癌症风险的方程式^[36-37] 如下.

$$\text{ILCR}_{\text{ingestion}} = \frac{\text{CS} \times (\text{CSF}_{\text{ingestion}} \times \sqrt[3]{\text{BW}/70}) \times \text{IR}_{\text{ingestion}} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times 10^6}$$

$$\text{ILCR}_{\text{dermal}} = \frac{\text{CS} \times (\text{CSF}_{\text{dermal}} \times \sqrt[3]{\text{BW}/70}) \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times 10^6}$$

$$\text{ILCR}_{\text{inhalation}} = \frac{\text{CS} \times (\text{CSF}_{\text{inhalation}} \times \sqrt[3]{\text{BW}/70}) \times \text{IR}_{\text{inhalation}} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times 10^6}$$

其中, CS 是土壤中 PAHs 基于 BaP 的毒性当量^[1](toxic equivalency factor, TEF)计算的转换浓度之和 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); CSF 是致癌物斜率因子 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)⁻¹, 根据 BaP 的致癌能力进行测定; BW 是体重; $\text{IR}_{\text{ingestion}}$ 和 $\text{IR}_{\text{inhalation}}$ 人体土壤摄入效率和吸入效率; EF 代表暴露频率; ED 是暴露时长; SA 是皮肤表面积; AF 是真皮粘附因子; ABS 为真皮吸附因子; AT 为平均寿命; PEF 为颗粒释放因子(见表 1)。BaP 的 $\text{CSF}_{\text{ingestion}}$ 、 $\text{CSF}_{\text{dermal}}$ 和 $\text{CSF}_{\text{inhalation}}$ 分别为 7.3、25、3.85 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)⁻¹[38]。

表 1 ILCR 评估模型参数值^[39]

Table 1 Parameters used in the ILCR assessment^[39]

暴露参数 Exposure parameter	单位 Unit	儿童 Child	青少年 Adolescent	成人 Adult
BW	kg	13.95	46.75	58.78
$\text{IR}_{\text{ingestion}}$	$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	200	100	100
$\text{IR}_{\text{inhalation}}$	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	10.9	17.7	17.5
EF	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	350	350	350
ED	a	6	14	30
SA	cm^2	2800	2800	5700
AF	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.2	0.2	0.07
ABS	—	0.13	0.13	0.13
AT	d	25550	25550	25550
PEF	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	1.36×10^9	1.36×10^9	1.36×10^9

1991 年 USEPA 发布的指南指出^[37], 百万分之一的癌症发病几率 ($\text{ILCR} = 10^{-6}$) 是可接受的阈值。因此, 依据 ILCR 的判断标准如下: $\text{ILCR} \leq 10^{-6}$ 时代表可忽略风险; $10^{-6} < \text{ILCR} < 10^{-4}$ 表示低风险; $\text{ILCR} \geq 10^{-4}$ 表示癌症高风险, 需要特别关注。在本研究中, 依据年龄将居民分为儿童(0—10 岁)、青少年(11—18 岁)和成人(19—70 岁)的 3 个群体进行癌症风险评估。

1.5 数据分析

利用 Origin2019 软件进行数据记录、数据处理以及表格制作; 利用 USEPA PMF 5.0 软件进行 PAHs 来源识别及贡献计算。天津市及其区县社会经济发展的数据分别引自 2009 年、2013 年、2014 年和 2015 年天津统计年鉴^[28]。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PAHs 含量及组成的变化趋势

2008 年至 2012 年, 天津市近郊地区表层土壤中 16 种 PAHs 浓度呈倍数增长, 7 种致癌 PAHs 浓度也呈上升趋势。如表 2 所示, 五环化合物的浓度占比大幅度下降, 而二环和四环化合物的占比均显著增加, 低分子量组分的比例由 28.6% 上升到 34.8%。优势化合物由苯并(b)荧蒹、荧蒹和苯并(g, h, i)芘转变为菲、萘和荧蒹。萘、二氢萘、菲等低分子量 PAHs 的浓度明显增加。虽然 PAHs 被认为是持久性有机污染物能长期存在于环境中, 但其仍可通过光化学降解、生物降解和挥发作用从土壤中去^[40]。以往的研究发现^[21, 41], PAHs 在土壤中长期埋藏后, 浓度会显著下降。另外, 具有不同个数苯环的 PAHs 在土壤中表现出不同的环境行为^[15]。高分子量的 PAHs 通常能在土壤中埋藏较长时间, 其降解速率随着分子量的增加而降低^[42], 而低分子量的更容易被光降解或生物降解。因此, 总浓度以及低分子量组分占

比的增加,表明土壤环境中存在持续不断的 PAHs 输入,且污染状况趋于严重,这与该地区 5 年内经济高速发展,城市化进程加快有着密切的关系. 2008 年西青区、津南区、北辰区和东丽区的常住人口总计 228.59 万,区县生产总值(GDP)共计 1336.66 亿元^[28]. 2012 年,4 个区的常住人口增加到 283.03 万,区县生产总值(GDP)增加了近一倍,达到 2552.27 亿元^[28]. 通常来说,人为源是环境中 PAHs 急剧增加的主要原因. 城市土壤中的 PAHs 主要来源于工业活动、机动车排放以及居民烹饪和取暖,因此,其受到区域经济发展水平、人口和工业化程度的影响^[22, 43].

表 2 天津市近郊区土壤中 PAHs 毒性当量因子、含量及组成

Table 2 Toxic equivalent factors, composition, and concentrations of PAHs in surface soils from suburban Tianjin in 2008 and 2012

PAHs	环数 Aromatic ring	毒性当 量因子 TEF	2008(<i>n</i> = 83)			2012(<i>n</i> = 60)		
			均值/(ng·g ⁻¹) Mean	范围/(ng·g ⁻¹) Range	组成占比/% Proportion	均值/(ng·g ⁻¹) Mean	范围/(ng·g ⁻¹) Range	组成占比/% Proportion
萘	2	0.001	18.7	2.72—133	6.0	68.2	ND—441	10.8
二氢萘	3	0.001	3.96	ND—42.6	1.0	35.2	ND—697	4.1
芴	3	0.001	3.10	ND—19.2	1.3	4.44	ND—31.0	0.5
芘	3	0.001	17.0	1.23—86.5	8.4	12.8	ND—78.0	2.0
菲	3	0.001	36.5	1.98—336	8.4	131	7.45—1091	16.4
蒽	3	0.01	16.6	0.502—306	3.6	11.6	0.450—107	1.0
荧蒽	4	0.001	63.4	2.39—792	9.4	255	ND—3278	15.6
芘	4	0.001	56.9	1.17—728	8.0	154	1.00—1977	9.0
苯并(a)蒽*	4	0.1	33.1	0.225—386	5.2	68.7	0.470—841	3.9
蒽*	4	0.01	46.1	0.717—506	6.4	97.9	0.850—1210	6.7
苯并(b)荧蒽*	5	0.1	103	ND—1010	13.6	118	1.38—1362	8.1
苯并(k)荧蒽*	5	0.1	43.6	ND—669	5.5	43.3	0.230—549	2.6
苯并(a)芘*	5	1	52.2	ND—728	6.8	86.6	0.370—1118	4.8
二苯并(a, h)蒽*	5	1	22.9	ND—252	4.0	33.4	ND—348	2.4
茚并(1, 2, 3-cd)芘*	6	0.1	23.3	ND—244	3.1	106	2.37—1237	7.1
苯并(g, h, i)芘	6	0.01	66.3	ND—886	9.2	70.0	1.23—775	4.9
二环化合物	—	—	18.7	2.72—133	6.0	68.2	ND—441	10.8
三环化合物	—	—	77.2	6.34—701	22.6	195	7.90—1586	24.0
四环化合物	—	—	199	8.53—2413	29.1	575	2.32—7306	35.2
五环化合物	—	—	221	ND—2445	30.0	281	1.98—3377	17.9
六环化合物	—	—	89.6	ND—1129	12.3	176	4.90—2012	12.0
Σ _{7-car} PAHs	—	—	324	5.03—3582	44.7	554	7.98—6666	35.6
Σ ₁₆ PAHs	—	—	606	29.7—6705	100	1296	22.9—14722	100

注: “*”代表7种具有致癌作用的PAHs; “ND”代表未检出; “Σ_{7-car}PAHs”代表7种具有致癌作用PAHs总含量; “Σ₁₆PAHs”代表16种PAHs总含量.

* stands for 7 carcinogenic PAHs, ND stands for not detected, Σ_{7-car}PAHs stands for total concentrations of 7 carcinogenic PAHs, Σ₁₆PAHs stands for total concentrations of 16 PAHs.

2.2 PAHs 的来源

2008 年 PAHs 来源成分谱如图 1 所示, 模型筛选出 5 个因子. 因子 1 中表征炼焦生产的芘^[44] 占比达到 71.2%, 推断该因子代表炼焦排放, 其贡献为 6.0%. 因子 2 中蒽和菲的占比较高, 分别为 61.6% 和 52.5%, 符合生物质燃烧的排放特征^[16, 45], 推断因子 2 为生物质燃烧排放, 其贡献为 14.5%. 因子 3 中优势组分为萘、芴和二氢萘, 占比分别为 54.6%、63.9% 和 66.9%. 萘是原油和石油产品的重要组成部分^[46-48], 并且二环和三环 PAHs 多与石油类来源有关^[49-51]. 因此, 因子 3 表示石油源, 其贡献为 5.1%. 因子 4 中荧蒽 (69.5%)、芘 (70.8%)、蒽 (56.2%)、苯并(a)蒽 (72.9%)、苯并(b)荧蒽 (67.1%)、苯并(k)荧蒽

(55.6%)和苯并(a)芘(70.7%)占比较高,符合煤燃烧排放特征^[16, 52-55].因此,因子4表示燃煤源,其贡献为51.3%.因子5中表征汽车尾气^[16, 56-57]的二苯并(a, h)蒽、茚苯(1, 2, 3-cd)芘和苯并(g, h, i)芘占比较高,分别为94.6%、51.2%和71.0%,推断该因子代表机动车排放,其贡献为23.1%.

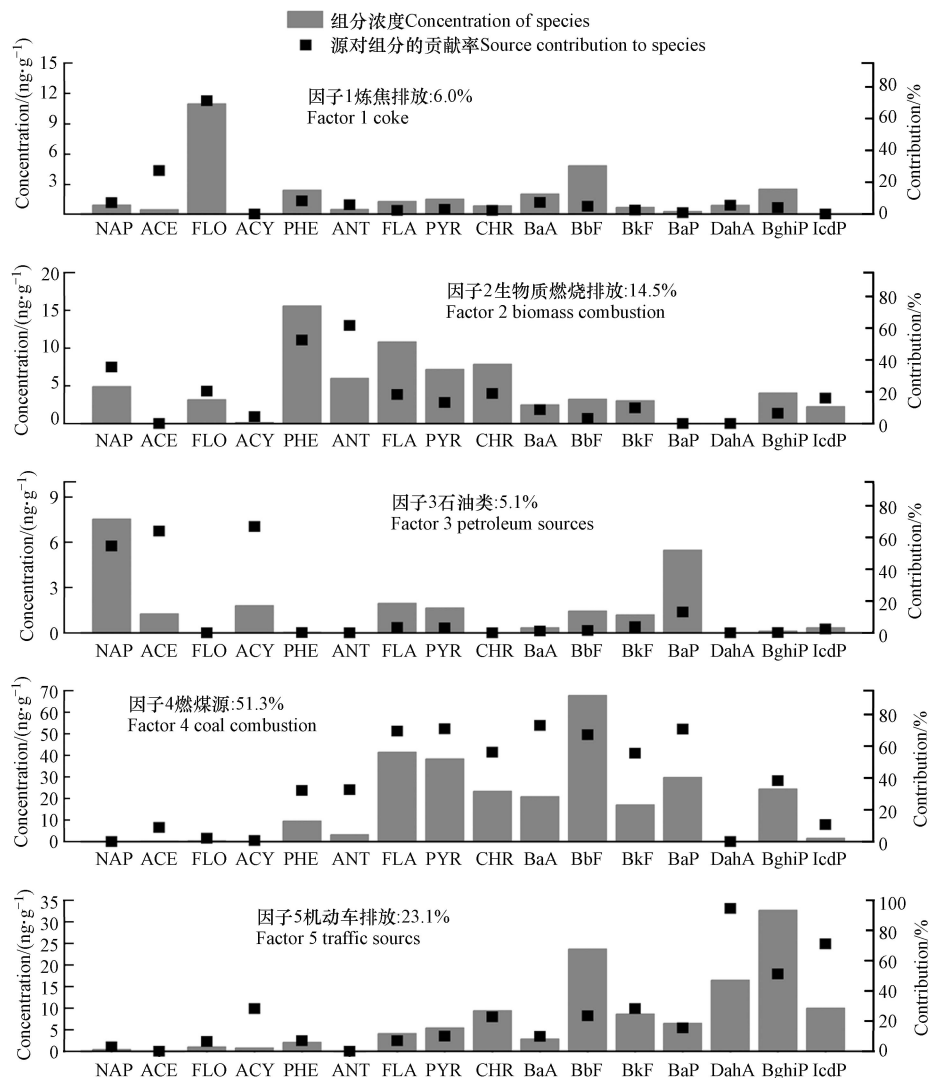


图1 2008年天津市近郊区土壤中PAHs来源成分谱

Fig.1 Profiles of each deductive source in 2008 obtained from PMF model

2012年PAHs来源成分谱如图2所示,模型也筛选出5个因子.因子1中茈萸、芘、蒽、苯并(a)蒽、苯并(b)茈萸、苯并(k)茈萸和苯并(a)芘占比较高,分别为61.1%、56.8%、52.0%、57.5%、52.4%、55.0%和59.6%,符合煤燃烧排放特征^[16, 52-55].因此,因子1表示燃煤源,其贡献为41.0%.因子2中表征原油和石油产品的萘^[46-48]占比达83.2%,推断该因子为石油源,其贡献为22.3%.因子3中茈、芘和菲占比相对较高,其中芘和菲的占比分别为42.6%和26.8%,是炼焦生产的表征化合物^[44, 55].因此,因子3应该与焦炭的生产密切相关,其贡献为4.7%.因子4中生物质燃烧过程排放的优势化合物二氢茈^[44-45]占比高达91.8%,推断该因子代表生物质燃烧排放,其贡献为3.6%.因子5中的优势组分为二苯并(a, h)蒽、茚苯(1, 2, 3-cd)芘和苯并(g, h, i)芘,占比分别为78.7%、38.3%和33.2%,符合汽车尾气排放特征^[16, 56-57].因此,推断该因子代表机动车排放,其贡献为28.4%.

基于上述PMF的解析结果发现,天津市近郊区域土壤中PAHs来源贡献率变化较大的是燃煤源、生物质燃烧排放和石油源.其中,燃煤源和生物质燃烧排放的贡献率分别由2008年的51.3%和14.5%下降到2012年的41.0%和3.6%(图3).虽然煤炭是天津市工业的主要能源,但是燃煤源的贡献率在5年内下降了10.3%.此外,根据地理位置和居民的生活习惯,调查区域的生物质燃烧应与露天焚烧秸秆和居民烹饪有关.2008年天津市启动生态城市建设行动计划,包括生态区县建设,改善水、空

气、生态环境质量,提升固体废物综合利用水平,加强农村环境污染防治,发展循环经济等 7 个方面。为了实现节能减排、改善城市环境质量,很多企业在生产过程中使用电力、天然气等清洁能源取代了煤炭,到 2012 年,天津市单位工业增加值能耗由 2008 年的 1.16 吨标准煤每万元下降到 0.95 吨标准煤每万元。因此,燃煤源贡献率的下降可能与该区域工业化发展过程中能源结构的变化、装备和技术的不断发展有关。另一方面,生物质燃烧排放贡献率的下降则可能与禁止露天生物质燃烧,以及电力和液化石油气取代了生物质作为烹饪燃料有关。

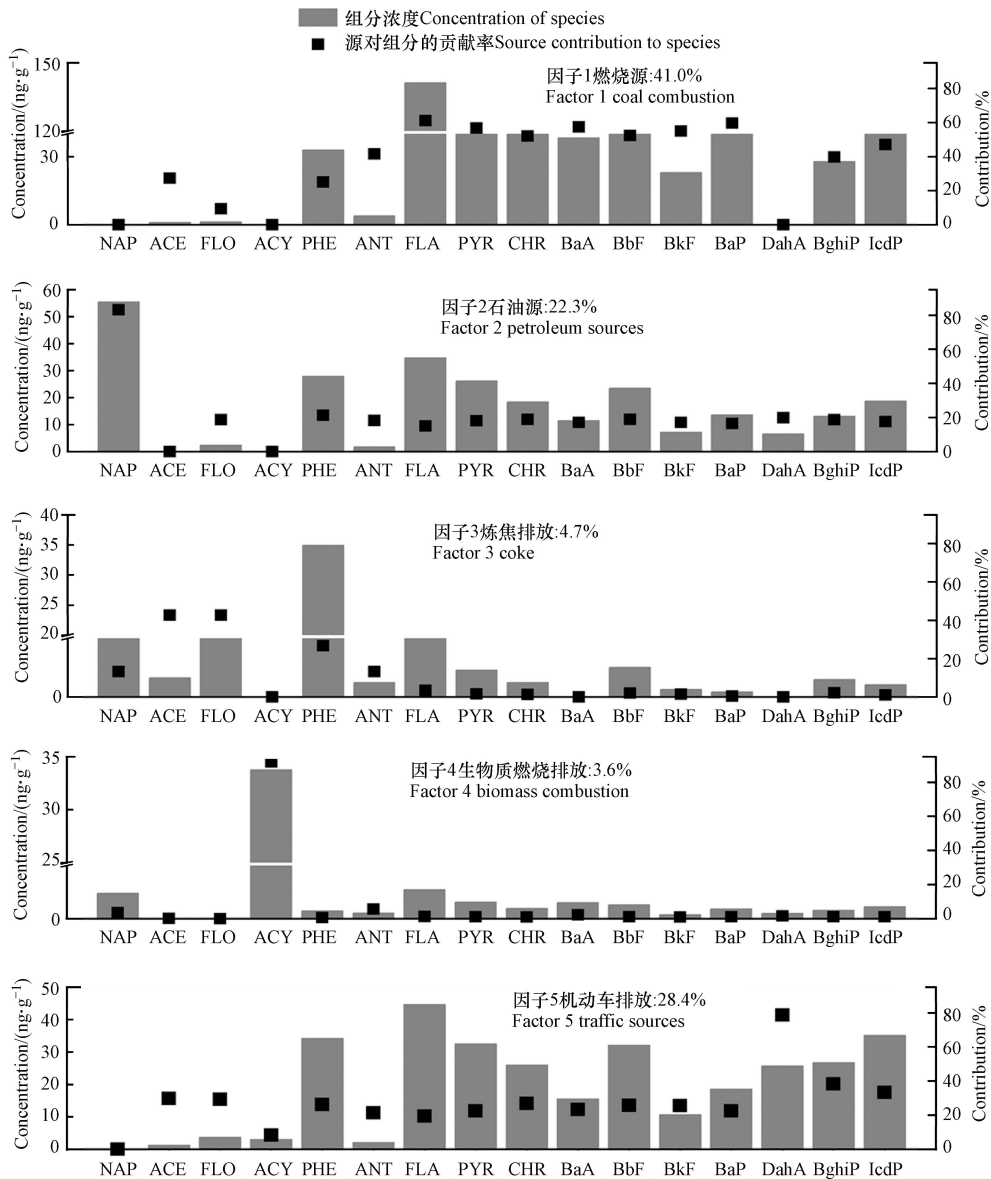


图 2 2012 年天津市近郊区土壤中 PAHs 来源成分谱

Fig.2 Profiles of each deductive source in 2012 obtained from PMF model

但是,5年内石油源的贡献率却由 5.1% 上升到 22.3%。天津作为我国北部重要的工业城市,石油化工是其优势产业之一。2008 年天津市石油化工联合其他五大优势产业完成工业总产值 8323.89 亿元,而到 2012 年仅石油化工这一项优势产业就完成产值 3626.63 亿元。2017 年发布的天津市石油和化学工业发展“十三五”规划纲要指出,2015 年全市拥有石化企业 711 家,资产总额 3756.57 亿元,全年实现产值 4024.32 亿元,约占全市规模以上工业的 15%。到 2020 年,石油化工产业总产值将超过 6000 亿元。同时,天津市也因天津港成为我国北部最重要的国际航运物流中心之一。2020 年天津港口货物吞吐量突破 5 亿吨,集装箱吞吐量突破 1800 万标准箱,均在全国港口中居第六位,“十三五”时期集装箱吞吐量年均增长 5.4%,稳居全球集装箱港口十强。因此,石油化工产业和航运物流产业的快速扩张与发展可能是石油源贡献率迅速增长的一个重要原因。

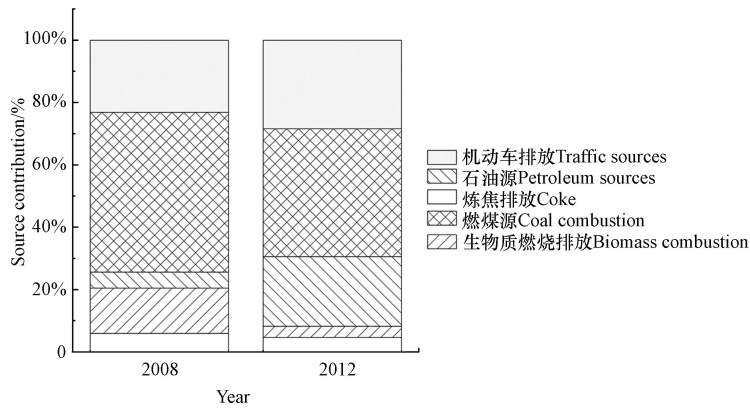


图 3 PAHs 来源贡献率变化趋势

Fig.3 Comparison of the source contributions for 2008 and 2012

2.3 健康风险评估

ILCR 模型解析结果表明, 2008 年和 2012 年天津市近郊地区居民土壤 PAHs 暴露风险值 $ILCR_{s_{inhalation}}$ 的数量级在 10^{-14} — 10^{-10} 之间, 远低于 10^{-6} . 因此, 居民通过吸入方式接触到土壤中 PAHs 而导致的健康风险可以忽略.

如表 3 所示, 2008 年近郊地区居民土壤 PAHs 暴露风险值 $ILCR_{s_{ingestion}}$ 和 $ILCR_{s_{dermal}}$ 的范围分别为 1.19×10^{-9} — 5.89×10^{-6} 和 2.84×10^{-9} — 1.00×10^{-5} , 它们最大值分别出现在儿童和成人. 根据不同年龄段暴露人群的统计结果, 分别有 32.5%、24.1% 和 36.1% 的土壤样品的儿童、青少年和成人暴露总风险值 $ILCR_{s_{total}}$ 处于低风险判定区间内. 2012 年居民各暴露途径的风险值 $ILCR_{s}$ 均高于 2008 年, $ILCR_{s_{ingestion}}$ 的范围为 2.84×10^{-9} — 9.51×10^{-6} , $ILCR_{s_{dermal}}$ 的范围为 6.79×10^{-9} — 1.62×10^{-5} , 两者最大值出现的年龄段和 2008 年一致. 儿童、青少年和成人暴露总风险值 $ILCR_{s_{total}}$ 大于 10^{-6} 的土壤样品比例分别为 41.7%、36.7% 和 45.0%, 较 2008 年均有一定程度的增长. 值得注意的是, 2008 年和 2012 年居民土壤 PAHs 暴露风险值 $ILCR_{s_{dermal}}$ 均高于 $ILCR_{s_{ingestion}}$, 并且 2012 年青少年和成人暴露风险值 $ILCR_{s_{dermal}}$ 的均值较 2008 年增长了一个数量级. 上述结果表明, 2008 年到 2012 年, 天津市近郊地区居民土壤 PAHs 暴露风险在不断增加, 且皮肤接触是主要的暴露途径; 儿童因其对致癌物的高敏感性应归为最敏感的亚群体. 人群暴露风险的增加可能与机动车排放源贡献率增加有关. 根据 PMF 解析结果, 虽然 2012 年机动车排放贡献率较 2008 年仅增加了 5.3%, 但是其估算排放量是 2008 年的 2.6 倍. 机动车排放量大幅度的增加导致更多的具有强致癌效力的特征组分^[1, 56-57], 如苯并(a)芘、二苯并(a, h)蒽和茚并(1, 2, 3-cd)芘进入到土壤中, 增加暴露人群的健康风险. 另一方面, 石油源的贡献率和估算排放量的增幅虽然最大, 但其排放至环境中的组分主要是致癌效力较低的低分子量 PAHs.

表 3 不同群体暴露于土壤 PAHs 的潜在癌症风险

Table 3 Age-specific potential cancer risk via exposure to soil PAHs in 2008 and 2012

人群 Population		2008			2012		
		均值 Mean	最小值 Min	最大值 Max	均值 Mean	最小值 Min	最大值 Max
儿童 Child	$ILCR_{s_{ingestion}}$	4.87×10^{-7}	2.28×10^{-9}	5.89×10^{-6}	7.84×10^{-7}	5.45×10^{-9}	9.51×10^{-6}
	$ILCR_{s_{dermal}}$	6.07×10^{-7}	2.84×10^{-9}	7.34×10^{-6}	9.78×10^{-7}	6.79×10^{-9}	1.19×10^{-5}
	$ILCR_{s_{total}}$	1.09×10^{-6}	5.12×10^{-9}	1.32×10^{-5}	1.76×10^{-6}	1.22×10^{-8}	2.14×10^{-5}
青少年 Adolescent	$ILCR_{s_{ingestion}}$	2.53×10^{-7}	1.19×10^{-9}	3.07×10^{-6}	4.09×10^{-7}	2.84×10^{-9}	4.95×10^{-6}
	$ILCR_{s_{dermal}}$	6.32×10^{-7}	2.96×10^{-9}	7.65×10^{-6}	1.02×10^{-6}	7.08×10^{-9}	1.24×10^{-5}
	$ILCR_{s_{total}}$	8.85×10^{-7}	4.14×10^{-9}	1.07×10^{-5}	1.43×10^{-6}	9.92×10^{-9}	1.73×10^{-5}
成人 Adult	$ILCR_{s_{ingestion}}$	4.66×10^{-7}	2.18×10^{-9}	5.65×10^{-6}	7.52×10^{-7}	5.22×10^{-9}	9.11×10^{-6}
	$ILCR_{s_{dermal}}$	8.28×10^{-7}	3.88×10^{-9}	1.00×10^{-5}	1.34×10^{-6}	9.28×10^{-9}	1.62×10^{-5}
	$ILCR_{s_{total}}$	1.29×10^{-6}	6.06×10^{-9}	1.57×10^{-5}	2.09×10^{-6}	1.45×10^{-8}	2.53×10^{-5}

注: $ILCR_{total} = ILCR_{ingestion} + ILCR_{dermal}$

3 结论(Conclusions)

2008 年至 2012 年, 天津市近郊地区城市化发展在一定程度上改变了土壤中 PAHs 的来源、含量和组成。

(1) 土壤中 16 种 PAHs 的总含量均值增加了 1 倍, 菲、萘和荧蒽取代苯并(b)荧蒽、荧蒽和苯并(g, h, i)芘成为优势组分, 萘、二氢萘、菲等低分子量 PAHs 的浓度明显增加。

(2) 五环化合物占比大幅度下降, 而二环和四环化合物占比均显著增加。

(3) PMF 解析结果表明, 燃煤源和生物质燃烧排放的贡献率均减少 10% 以上, 石油源的贡献率增加 17.2%。

(4) 当地居民土壤 PAHs 暴露风险在不断增加, 儿童作为最敏感的亚群体应受到关注, 皮肤接触是主要的暴露途径。机动车排放源贡献率的增加可能的导致暴露风险上升的重要原因。

参考文献 (References)

- [1] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [2] ZHANG Y, PENG C, GUO Z H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of China: Distribution, influencing factors, health risk and regression prediction [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112930.
- [3] YU H Y, LI T J, LIU Y, et al. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in urban soil of China [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 498-509.
- [4] HAN J, LIANG Y S, ZHAO B, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) geographical distribution in China and their source, risk assessment analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 312-327.
- [5] WAQAS M, KHAN S, CHAO C, et al. Quantification of PAHs and health risk via ingestion of vegetable in Khyber Pakhtunkhwa Province, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 497/498: 448-458.
- [6] DREIJ K, LUNDIN L, LE BIHANIC F, et al. Polycyclic aromatic compounds in urban soils of Stockholm City: Occurrence, sources and human health risk assessment [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 108989.
- [7] 曹云者, 柳晓娟, 谢云峰, 等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(1): 197-203.
CAO Y Z, LIU X J, XIE Y F, et al. Patterns of PAHs concentrations and components in surface soils of main areas in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(1): 197-203(in Chinese).
- [8] 黄亮, 张经, 吴莹. 长江流域表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源解析 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 566-572.
HUANG L, ZHANG J, WU Y. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 566-572(in Chinese).
- [9] LV M, LUAN X L, LIAO C Y, et al. Human impacts on polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in Chinese intertidal zones [J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3(10): 878-884.
- [10] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2101-2114.
FAN B, WANG X N, HUANG Y, et al. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water bodies in seven basins of China [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2101-2114(in Chinese).
- [11] SULONG N A, LATIF M T, SAHANI M, et al. Distribution, sources and potential health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} collected during different monsoon seasons and haze episode in Kuala Lumpur [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 1-14.
- [12] 张莉, 张原, 祁士华, 等. 武汉市洪山区春季PM_{2.5}浓度及多环芳烃组成特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(8): 2319-2325.
ZHANG L, ZHANG Y, QI S H, et al. Characteristics of atmospheric PM_{2.5} and the variation of PAHs in PM_{2.5} during spring in Hongshan district, Wuhan [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(8): 2319-2325(in Chinese).
- [13] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils: A review [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(1): 17-26.
- [14] WILCKE W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil [J]. *Geoderma*, 2007, 141(3/4): 157-166.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] BOZLAKER A, MUEZZINOGLU A, ODABASI M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1093-1102.
- [18] 张俊叶, 俞菲, 俞元春. 中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来源解析 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(6): 1059-1067.
ZHANG J Y, YU F, YU Y C. Content and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in major areas of China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(6): 1059-1067 (in Chinese).
- [19] LIU S D, XIA X H, YANG L Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 1085-1092.
- [20] PENG C, WANG M E, ZHAO Y, et al. Distribution and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in suburban and rural soils of Beijing with various land uses [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(3): 162.
- [21] CAO H B, CHAO S H, QIAO L, et al. Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 692-700.
- [22] WANG C H, ZHOU S L, SONG J, et al. Human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban soils of Nanjing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 750-757.
- [23] JENSEN H, REIMANN C, FINNE T E, et al. PAH-concentrations and compositions in the top 2 cm of forest soils along a 120 km long transect through agricultural areas, forests and the city of Oslo, Norway [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(3): 829-838.
- [24] NI H G, QIN P H, CAO S P, et al. Fate estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in a rapid urbanization region, Shenzhen of China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(2): 313-318.
- [25] CHANG J, ZHANG E L, LIU E F, et al. A 60-year historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in lake sediment from Guangxi Province, Southern China [J]. *Anthropocene*, 2018, 24: 51-60.
- [26] 韩玲, 高照琴, 白军红, 等. 城市化背景下珠江三角洲典型湿地土壤多环芳烃(PAHs)的含量、来源与污染风险评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 609-617.
HAN L, GAO Z Q, BAI J H, et al. PAHs in surface wetland soils of the Pearl River Delta affected by urbanization: Levels, sources, and toxic risks [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 609-617 (in Chinese).
- [27] 吴怡, 高源, 张鑫. 2006—2015年天津城市化进程与土地利用变化的关系分析 [J]. *环境科学导刊*, 2018, 37(5): 1-6.
WU Y, GAO Y, ZHANG X. Analysis of the relationship between urbanization process and land utilization in Tianjin from 2006 to 2015 [J]. *Environmental Science Survey*, 2018, 37(5): 1-6 (in Chinese).
- [28] 天津市统计局. 天津统计年鉴[M]. 天津: 中国统计出版社. 2009, 2013, 2014, 2015.
Tianjin Municipal Bureau of Statistics. Tianjin statistical yearbook[M]. Tianjin: China Statistics Press. 2009, 2013, 2014, 2015 (in Chinese).
- [29] LV J G, SHI R G, CAI Y M, et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in soil of suburban areas in Tianjin, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 85(1): 5-9.
- [30] SHAO X L, XU Y P, ZHANG W, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in agricultural soil in Tianjin, China [J]. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2015, 24(3): 343-351.
- [31] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [32] 孙海峰, 张勇, 解静芳. 正定矩阵因子分解模型在环境中多环芳烃源解析方面的应用 [J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(4): 25-33.
SUN H F, ZHANG Y, XIE J F. Applications of positive matrix factorization(PMF) for source apportionment of PAHs in the environment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(4): 25-33 (in Chinese).
- [33] REFF A, EBERLY S I, BHAVE P V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: Review of existing methods [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, 57(2): 146-154.
- [34] 蓝家程, 孙玉川, 胡宁, 等. 岩溶槽谷区土壤多环芳烃健康风险评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(9): 1973-1981.
LAN J C, SUN Y C, HU N, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Karst trough valley in Chongqing [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(9): 1973-1981 (in Chinese).
- [35] 黄应平, 金蕾, 朱灿, 等. 三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3808-3819.
HUANG Y P, JIN L, ZHU C, et al. Temporal-spatial distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of Xiangxi Bay in Three Gorges reservoir area [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3808-3819 (in Chinese).
- [36] JIA J P, BI C J, GUO X, et al. Characteristics, identification, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dusts and agricultural soils from industrial sites in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 605-615.
- [37] Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Human Health Evaluation Manual[M]//USEPA. Washington DC. 1991.
- [38] KNAFLA A, PHILLIPPS K A, BRECHER R W, et al. Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]Pyrene [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2006, 45(2): 159-168.

- [39] CHEN Y N, ZHANG J Q, ZHANG F, et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in farmland soils of the Yinma River Basin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 383-390.
- [40] HARITASH A K, KAUSHIK C P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 1-15.
- [41] CHOI S D. Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 1441-1449.
- [42] SUN G D, JIN J H, XU Y, et al. Isolation of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading strain and its enhancing the removal of HMW-PAHs from heavily contaminated soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 90: 23-28.
- [43] PENG C, OUYANG Z Y, WANG M E, et al. Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 426-432.
- [44] 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.
- [45] JENKINS B M, JONES A D, TURN S Q, et al. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2462-2469.
- [46] CHEN M, HUANG P, CHEN L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Urumqi, China: Distribution, source contributions, and potential health risks [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 5639-5651.
- [47] DAHLE S, SAVINOV V M, MATISHOV G G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 306(1/2/3): 57-71.
- [48] SAHA M H, TOGO A, MIZUKAWA K, et al. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(2): 189-200.
- [49] HU N J, HUANG P, LIU J H, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(2): 1031-1040.
- [50] OLAJIRE A A, ALTENBURGER R, KÜSTER E, et al. Chemical and ecotoxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon—contaminated sediments of the Niger Delta, Southern Nigeria [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 340(1/2/3): 123-136.
- [51] WANG X T, MIAO Y, ZHANG Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 447: 80-89.
- [52] LI W H, TIAN Y Z, SHI G L, et al. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 75: 198-206.
- [53] QU Y J, GONG Y W, MA J, et al. Potential sources, influencing factors, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soil of urban parks in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114016.
- [54] LARSEN R K 3rd, 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.
- [55] SIMCIK M F, EISENREICH S J, LLOYD 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.
- [56] FRASER M P, CASS G R, SIMONEIT B R T, et al. Air quality model evaluation data for organics. 4. C₂-C₃₆ Non-Aromatic Hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(8): 2356-2367.
- [57] MOTELAY-MASSEI A, HARNER T, SHOEIB M, et al. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5763-5773.