

北京地区表土中多环芳烃的源解析

沈亚婷, 王开颜, 张树才, 叶友斌, 沈 琼, 胡俊栋, 王学军

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要:采用网格法均匀布点采集了北京地区 161 个表土样品,测定了其中 15 种多环芳烃(PAHs)的浓度。利用因子分析-多元线性回归法解析出北京地区表土中 PAHs 的 3 种来源,并定量计算了 3 种源的贡献量。结果表明,北京地区表土中 PAHs 的特征污染源为煤炭燃烧/交通排放、焦炉及石油,3 种源基于多元线性回归法的贡献率分别为 48%、28%和 24%,对 15 种 PAHs 总量的贡献量均值分别为 16.36、4.63 和 3.70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。燃煤/交通源表现为市中心源强高于郊区,焦炉源在大部分区县中存在单一高值点,石油源在市中心及五环外环带呈点状分布。据此推断,北京地区 PAHs 的源贡献与北京地区能源结构和功能区划有关,能源结构和功能区划的改善是控制北京地区表土中多环芳烃的有效途径。

关键词:多环芳烃;表土;因子分析;多元线性回归;北京

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)02-0549-06

Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of Beijing, China

SHEN Ya-ting, WANG Kai-yan, ZHANG Shu-cai, YE You-bin, SHEN Qiong, HU Jun-dong, WANG Xue-jun

(MOE Laboratory of Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Factor analysis and multiple linear regression were applied to apportion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in surface soil of Beijing, China, based on the measured PAHs concentrations of 161 surface soil samples. Three factors were identified representing coal combustion /vehicle exhaust, coking and petroleum, respectively. The contributions based on multiple linear regression of major sources were quantified as 48% from coal/vehicle, 28% from coking, and 24% from petroleum, the mean contributions of the three sources were 16.36 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 4.63 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 3.70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, which were compatible with PAHs emissions estimated based on coal consumption. High contributions of coal/vehicle source were found in the center of the city and petroleum source had a high contribution in and around the center of the city. The contribution of coking industry had a high point in almost every district, while punctual distribution was found in the center and out of the fifth round road for petrol source. It is concluded that PAHs in the surface soil have close relations with the structure of fuel consumption and the distribution of function zones, which means the improvement of the energy structure and the function zoning are the keys to reduce the PAHs pollution in surface soil of Beijing area.

Keywords: PAHs; surface soil; factor analysis; multiple linear regression; Beijing

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是目前较受关注的一类致癌、致畸、具有内分泌干扰作用的有机污染物^[1]。我国 PAHs 来源广泛,包括木材、煤炭、汽油、柴油等含碳燃料的燃烧以及石油工业、金属冶炼、炼焦、秸秆燃烧等^[2]。

PAHs 在环境中存在广泛的迁移,很多环境介质

中都已检测到 PAHs。PAHs 性质稳定、难降解,在土壤环境中呈不断积累的趋势^[3],严重危害了土壤的生产和生态功能、农产品质量和人类健康。研究表明,土壤承载了 90%以上的 PAHs 负荷^[4],所以土壤中 PAHs 的来源、分布和迁移行为一直受到学者关注^[3,5,6]。土壤中的 PAHs 受多种环境因素影响,源汇关系复杂,因此土壤中 PAHs 的源解析工作仍是环境中 PAHs 行为研究的难点之一。

目前土壤中 PAHs 的源解析方法尚不成熟,通常借鉴颗粒物的源解析方法来实现^[7]。目前国内已经开展了一些源解析的工作,如段永红等将样点分成 3 个

收稿日期:2007-06-07

基金项目:教育部科学研究重大项目(306019);国家自然科学基金(40525003)

作者简介:沈亚婷(1983—),女,云南曲靖人,硕士研究生。

E-mail: always1204@163.com

通讯作者:王学军 E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

不同空间区域后解析天津地区表土中 PAHs 的主要来源为燃煤和炼焦^[7], Zuo 等计算天津地区表土中 PAHs 的来源为:煤炭、炼焦和秸秆燃烧、石油源,其贡献分别为 41%、39%、20%^[8]。本文采用大气颗粒物源解析中一种较成熟的方法——因子分析-多元线性回归法^[9],对北京地区表土中 PAHs 的来源进行分析,并尝试定量描述各主要源的贡献量,为区域环境治理和规划提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

预先采用经纬向相距均为 10 km 的网格布点,于 2004-04—2004-06 在北京全市范围内采集了 161 个样点的表土(约 10 cm 深)样品。实际采样位置根据实际情况作适当调整,采样点分布如图 1 所示。采样前预先去除地表砾石及动植物残体,采用 5 点法采样,将 5 点土样均匀混合,作为该样点的代表性样品。土壤样品于室温(20 ℃)风干,研磨过 20 目筛,低温(-18 ℃)保存至分析。

1.2 样品前处理及分析方法

将 10.0 g 土壤和 10.0 g 无水硫酸钠均匀混合后填入加速溶剂提取仪(ASE300, Donex)的萃取池中,用正己烷与二氯甲烷(1:1, 体积比)的混合溶剂进行提取;提取液经硅胶层析柱净化,先后用 25、50 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(3:2)淋洗硅胶柱;淋洗液旋蒸至 3 mL 左右,转移至指管,氮吹,用正己烷定容至 1.0 mL,转移至样品瓶,并封存于-18 ℃冰箱直至测定。测定方法回收率在 69%~130%之间,样品测定重复率为 20%。

利用 GC-MS(Agilent GC 6890/5973N MSD)测定 1979 年美国环保局公布的优先监测污染物中的 16 种 PAHs,由于萘的测定背景值高,在源解析中不予考虑。15 种 PAHs 为萘(acenaphthene, ACE),二氢萘(acenaphthylene, ACY),芴(fluorine, FLO),菲(phenanthrene, PHE),蒽(anthracene, ANT),荧蒽(fluoranthene, FLA),芘(pyrene, PYR),苯并[a]蒽(benz(a)anthracene, BaA),蒽(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),茚并(1,2,3-cd)芘(indeno(1,2,3-cd)pyrene, IcdP),二苯并(a,h)蒽(dibenz(a,h)anthracene, DahA),苯并(ghi)芘(benzo(g,h,i)perylene, BghiP)。

1.3 数据处理方法

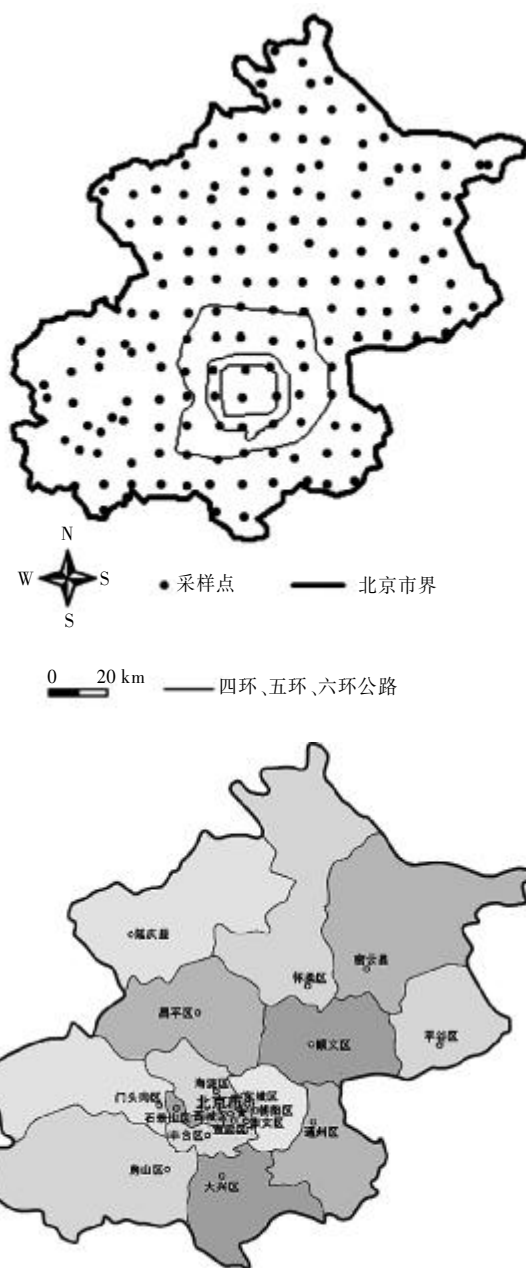


图 1 样点分布图及北京地区行政区划图

Figure 1 Sampling locations of surface soils and administrative divisions in Beijing

运用 SPSS13.0 和 surfer8.0 等软件,对预处理后 161 个样点的 15 种 PAHs 数据进行因子分析、多元线性回归分析和空间克里格分析等多种数据分析。

2 结果与讨论

2.1 数据预处理

161 个样点的 15 种 PAHs 的浓度接近对数正态分布,进行对数变换后用五点概括法剔除异常值,剩余的 138 个样点 PAHs 浓度值能通过 SPSS 中 Kol-

mogorov-Smirnov 正态分布检验。15 种 PAHs 的均值和标准差见表 1。

2.2 PAHs 来源的初步识别

主成分分析和因子分析是进行数据降维的常用方法,主成分分析可直接将数据映射到惟一正交坐标系,因子分析可以进一步通过旋转坐标系,使得被提取出来的因子具有最小的协方差,使每个因子代表的变量更明显,从而支持污染源识别。

对 138 个样点的 15 种 PAHs 的对数浓度数据采用主成分提取法提取因子并结合方差极大旋转进行因子分析,提取特征根大于 1 的因子共 3 个,方差贡献率依次为 50.595%、21.501%、20.162%,包含了原始数据信息的 90% 以上,因此用这 3 个因子来分析

PAHs 的来源是可行的。图 2 中同时列出了 15 种 PAHs 的因子载荷结果。

根据 PAHs 组分在 3 个因子中的载荷将其分为 3 类,如图 2 所示。分子量在 FLA 和 BghiP 之间的 10 种 PAHs 为第 1 类,第 2 类为 ACE、FLO 和 PHE,第 3 类为 ACY 和 ANT。3 个类别与 PAHs 环数和分子量有关;第 1 类为分子量较大的 4~6 环;第 2、3 类为分子量较低的 2、3 环。因子分析将高环和低环分离,表明土壤中 PAHs 的环境行为与分子量和环数有关。图 2 中黑色柱表示 3 个因子中高载荷的 PAHs。

第一因子中高载荷的 FLA、PYR、CHR、BkF 是煤炭燃烧指纹物质^[10,11],CHR、BbF、BkF、BaP、IcdP、DahA 和 BghiP 为交通排放源的主要指示物^[12,13]。因此判断

表 1 15 种 PAHs 的均值和标准差($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) $n=138$

Table 1 The mean and standard deviation of 15 PAHs($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) $n=138$

PAHs	均值	标准差	PAHs	均值	标准差	PAHs	均值	标准差
ACE	4.14	4.52	FLA	15.44	14.82	BkF	12.88	15.87
ACY	2.18	2.02	PYR	12.24	12.57	BaP	39.66	52.50
FLO	5.68	4.70	BaA	10.62	12.62	IcdP	31.57	35.60
PHE	11.44	10.83	CHR	23.55	23.06	DahA	8.72	11.14
ANT	2.37	2.46	BbF	32.48	31.49	BghiP	49.32	56.59

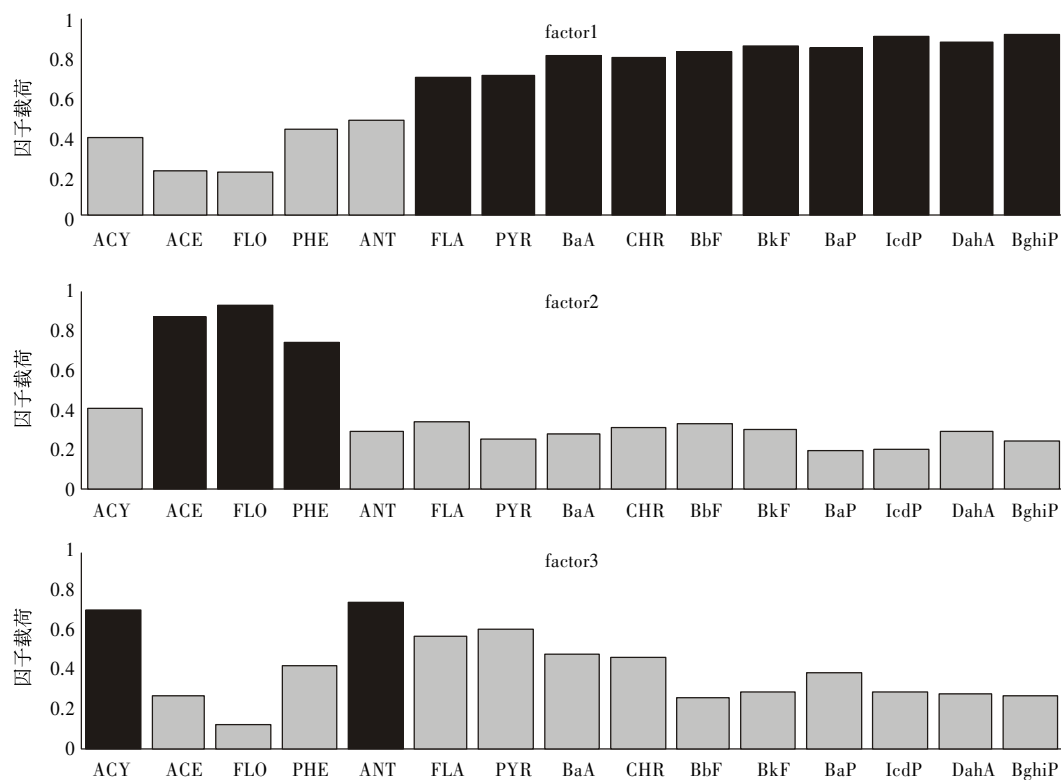


图 2 15 种 PAHs 因子分析 3 个因子载荷

Figure 2 Factor loadings of factor analysis based on the measured soil PAHs in Beijing

该因子主要指示了煤炭燃烧和交通排放的混合源。据统计,2003年北京市燃料消费量为3 417.73万t标煤,煤炭占46.8%,主要用于发电、终端消费和供热^[14]。北京地区能源结构中煤炭的大量使用是北京地区表土中PAHs的重要贡献源之一,交通源的高贡献也契合了近年来北京地区机动车保有量大幅度升高,排放总量难控制的状况。

第二因子载荷较高的ACE、FLO为焦炉的主要指示物^[12,15],判断该因子为焦炉源。北京地区由于煤气供应的需求,存在如北京焦化厂、首钢炼焦厂等大型焦炉源,成为该地区重要的PAHs污染源。

第三因子中占优势权重的ANT是石油源的主要指示物^[13],表征了石油生产、运输等过程中的PAHs泄漏和排放。该源在PAHs控制时容易被忽视,所以作为北京地区的特征污染源之一,在区域管理中需要给予足够重视。

2.3 多元线性回归估算源贡献率

利用SPSS进行多元线性回归进一步估算每种PAHs源的贡献率,将回归变量标准化后采用逐步回归法得回归方程 $\sum \ln \text{PAHs} = 0.797f_1 + 0.449f_2 + 0.385f_3$ 。

利用 $i\% = 100 \times (Bi / \sum_{i=1}^3 Bi) \%$ 计算每种源的贡献率,其中 Bi 为每个因子的回归系数,结果如图3(A)。

图3表明燃煤和交通排放是北京地区PAHs的主要来源。天津表土中燃煤贡献率小于北京地区,炼焦和秸秆燃烧的总量高于北京地区焦炉源,燃煤和炼焦均为两个地区的主要PAHs源,说明两地区能源结构具有相似性。

多元线性回归中,SPSS默认对每个变量中的数据标准化后再进行逐步回归,在各种源贡献量未知的情况下,利用回归方程中各因子的回归系数之间的比例估算出该区域每种源对总PAHs的贡献率。

2.4 源贡献空间分布特征的定量描述

为了定量表征三种特征PAHs源在北京地区的空间分布情况,利用方程 $G = \text{mean_PAH}_{15} (Bi / \sum Bi) + \delta Bi \cdot fi$ 计算每个采样点的源对总的对数PAHs的贡献量,其中, G 为源贡献量, mean_PAH_{15} 为所有样点的15种PAHs总量值对数变换以后的均值, Bi 为回归方程中每个因子的回归系数, δ 为15种PAH总量值对数变换以后的标准差^[16]。计算结果经过反对数换算,得出每种源对每个样点PAHs总量的贡献量。这种方法可以进一步估算每种源在每个样点的贡献量,是一种定量估算法。

3种特征源对北京地区表土中15种PAHs贡献量的均值为16.36、4.63、3.70 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,利用 $i\% = 100 \times (Bi / \sum_{i=1}^3 Bi) \%$ 计算每种源的贡献率,其中 Bi 为每种源对北京地区表土中15种PAHs贡献量的均值,经过定量法计算的3种源的贡献率与2003年北京地区PAHs源排放估算贡献率结果^[2]比较如图4所示。北京地区表土中PAHs含量和PAHs排放总量中的源结构相似,燃煤是PAHs的重要来源。由于因子分析法在对未知源进行源解析时存在局限性,难以同时解析出木材燃烧、秸秆燃烧等来源。北京地区2003年煤炭燃烧和汽柴油用量为1 600.1万t标准煤和419.7万t标准煤^[14]。控制交通用气煤柴油量,增加清洁能源比重,可以大幅度减少PAHs总量,尤其是高环PAHs的量,继续缩减煤炭在北京地区能源结构中的比重,加强石油贮藏、运输过程中的管理,可以有效地缩减低环PAHs的排放。

将每个样点的PAHs源贡献量进行克里格插值,可以描述北京地区主要的源贡献分布情况,如图5(A-C)所示。图5(A)表征的燃煤和交通源主要存在于市中心,这和北京市中心作为重要的商业、科技、金

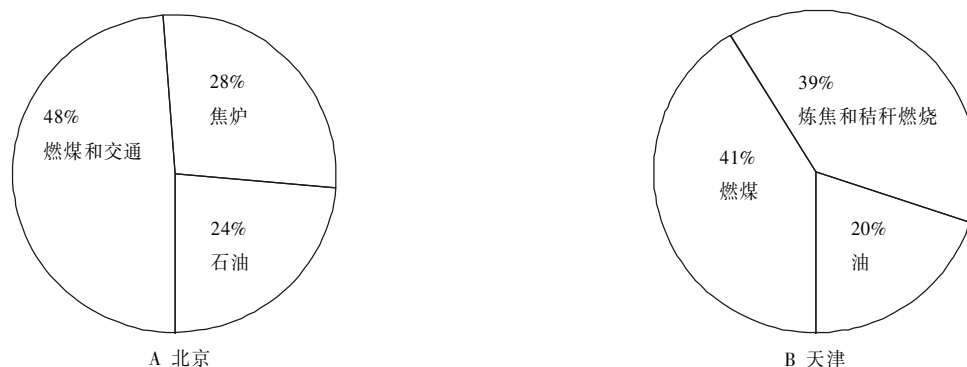


图3 基于多元线性回归的北京地区和天津地区表土中PAHs源贡献率^[8]

Figure 3 The contribution percentage of main PAHs sources in surface soil, Beijing and Tianjin^[8] based on multiple linear regression

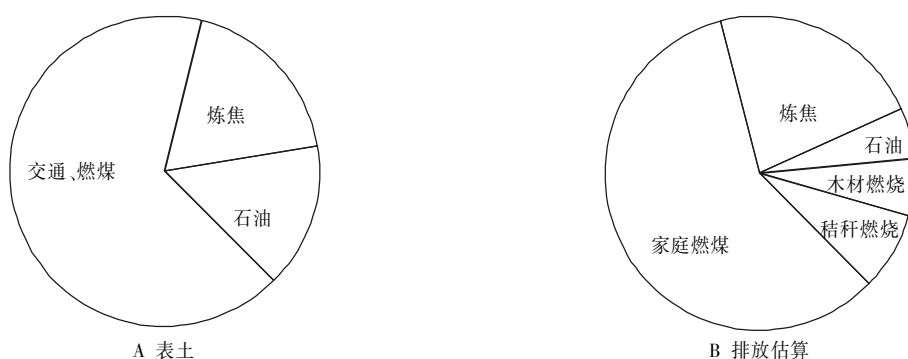


图 4 基于定量法的北京地区表土中 PAHs 特征来源贡献率与北京地区 2003 年 PAHs 排放估算^[2]比较

Figure 4 Contribution of main PAHs sources in surface soil based on quantitative method and PAHs emission profile in Beijing (2003)^[2]

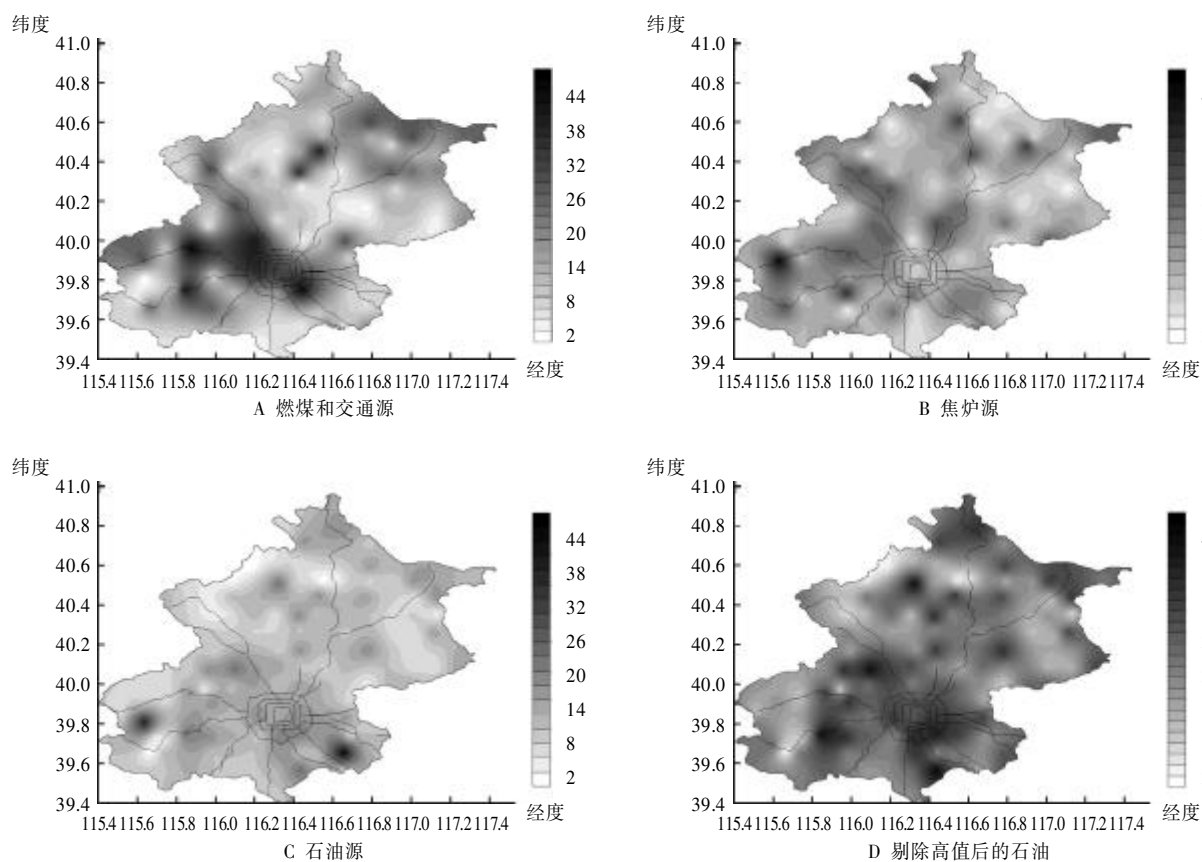


图 5 北京地区表土中 PAHs 3 个主要来源分布的克里格插值($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

(“—”为北京地区 2~5 环公路和主要国道)

Figure 5 The kriging maps of three main PAHs sources in surface soil in Beijing($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

(“—”the main roads of the center and the national highway of Beijing)

融、商务中心,具有大密度人口、高交通流量有关,另一个高值区为房山区东北部-怀柔南部,该区域可能有很多燃煤源存在。可见城市的功能区划直接影响其地域土壤中 PAHs 的浓度。张树才等解析北京东南郊大气 TSP 中 PAHs 的主要来源为汽油、柴油、煤炭燃烧^[17],从图 5(A)中看出东南郊表土中交通和煤炭源均相对较大,表土中 PAHs 源贡献和大气 TSP 中 PAHs

来源的相似性表明 TSP 是土壤中 PAHs 的重要输入途径之一。图 5(B)指示焦炉源,该源对北京地区 PAHs 总量的贡献表现为几个重要的高值点,对应于北京地区的北京焦化厂、首钢焦化厂、北京市朝阳区双桥煤厂、怀柔县霍各庄炭厂、通州焦化厂、北京市西潞园燃气供应中心、北京市平谷福华焦化厂等煤气集中生产和供应地。位于北京东南郊的通州地区处于朝阳区北京

焦化厂的下风方向,存在小区域性污染,这也解释了通州大气 TSP 中焦炉外来源^[17]。近年来北京地区鼓励使用煤气,鉴于炼焦对北京地区污染严重,很多炼焦大企业目前已经开始搬迁,如北京焦化厂。随着煤气使用的调整,北京地区焦炉源带来的 PAHs 污染会逐渐减少。第3个因子指示石油源。由图5(C)可见,通州区和房山区各有一个高值石油源点,为防止高值点掩盖低值分布信息,剔除这两个高值点后重新作克里格插值图,石油源在北京市中心以及五环以外环带地区且呈点状分布,如图5(D),说明石油源更容易以点源的形式污染当地表土。

土壤 PAHs 源解析和大气、颗粒物源解析有一定差异,土壤中 PAHs 来源复杂,存在积累、挥发、水解、淋溶、降解等行为。Jones 等研究了10年的土壤中 PAHs 变化情况^[3],发现土壤中 PAHs 的总量呈上升趋势,不同的 PAHs 在土壤中时间序列变化趋势不同,BbF、BkF、BaP、PYR、BaA 随时间推移表现出增加趋势;PHE、ANT、FLO、CHR、BghiP、ACE、ACY 等随时间变化改变很少。土壤中非生物丢失对不同的 PAHs 不同,低分子量的 PAHs(NAP、PHE、ANT、FLO 等)能很快被降解,在环境中存在时间较短,高分子量的 PAHs 则难以降解,在环境中较稳定。用因子分析-多元线性回归法进行源解析,一定程度上因为高环、低环 PAHs 降解、挥发、淋溶等过程中的环境行为不同而引入不确定性,为该方法带来一定局限性。在后续研究中如何校正土壤中 PAHs 的生物和非生物丢失,进一步保证源解析结果的准确性仍然是土壤中 PAHs 源解析方法探究的关键。

3 结论

通过因子分析-多元线性回归法解析北京地区表土中 PAHs 污染的主要来源为煤炭燃烧/交通排放、焦炉和石油。3种污染源的贡献率分别为48%、28%和24%,对总体 PAHs 的平均贡献量分别为16.36、4.63和3.70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

北京地区表土中 PAHs 污染来源和北京地区整体能源结构以及功能区划有关。城区 PAHs 污染严重,郊区 PAHs 污染相对较小。燃煤和交通排放为市中心 PAHs 的主要污染源,焦炉源在各县区呈点状分布,石油源在整个地区呈广泛点源污染。缩减北京地区燃煤量,控制汽车保有量、市中心汽车排放和炼焦工业,重视石油贮存、运输环节可以减少北京地区表土中的 PAHs 污染。

参考文献:

- [1] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(4):835-848.
- [2] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(3):702-708.
- [3] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23(1):95-101.
- [4] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1):91-108.
- [5] 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.
- [6] Masih A, Taneja A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(3):449-456.
- [7] 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.
- [8] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2):303-310.
- [9] Wilcke W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in terrestrial environment—a review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 163(3):229-248.
- [10] 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 and Technology*, 1996, 30(3):825-832.
- [11] Mastral A M, Callen M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables[J]. *Fuel Processing Technology*, 1996, 75(13):1533-1536.
- [12] Simcik M F, Eisenreich S J, Liou 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.
- [13] Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, et al. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy[J]. *Chemosphere*, 2007 67(2):312-321.
- [14] 徐铤明. 中国能源年鉴[M]. 北京:中国石化出版社, 2005. 760.
- [15] 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.
- [16] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(9):1873-1881.
- [17] 张树才,张 巍,王开颜,等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃的源解析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3):452-458.