

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016011801

丁晴晴, 李科, 董黎明.北京市冬季道路沉积物中多环芳烃的污染特征和源解析[J].环境化学,2016,35(9):1903-1912

DING Qingqing, LI Ke, DONG Liming. Pollution characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road sediments of Beijing in winter[J].Environmental Chemistry,2016,35(9):1903-1912

北京市冬季道路沉积物中多环芳烃的污染特征和源解析^{*}

丁晴晴 李 科^{**} 董黎明

(北京工商大学环境科学与工程系, 北京, 100048)

摘 要 在北京城区四环以内采集了 33 个冬季道路沉积物样品,分析其中多环芳烃(PAHs)的含量、分布特征、来源和生态风险.结果表明,16 种多环芳烃(PAHs) Σ_{16} PAHs 的浓度范围为 931.0—2668.7 ng·g⁻¹干重,平均浓度为 1602.4 ng·g⁻¹干重,污染物的组成以 4 环和 3 环 PAHs 为主.通过 LMW/HMW(低分子量与高分子量 PAHs 的比值)法、特征比值法和主成分分析得出,道路沉积物中 PAHs 主要来自于煤、化石燃料的燃烧以及交通尾气的排放.由 TEQ_{BaP} 分析结果可知,33 个采样点 PAHs 的 Σ_{16} TEQ_{BaP} 范围为 58.2—324.4 ng·g⁻¹干重,平均值为 139.3 ng·g⁻¹干重;所有采样点的 Σ_{10} TEQ_{BaP} 范围为 33.1—266.8 ng·g⁻¹干重,平均值为 95.0 ng·g⁻¹干重,均超过荷兰土壤的目标参考值,说明北京市冬季道路沉积物中 PAHs 存在潜在的生态风险;其中 7 种致癌性 PAHs(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IPY 和 DBA)的 TEQ_{BaP} 占 Σ_{16} TEQ_{BaP} 的 96.1%—99.3%,平均值为 98.5%,是 Σ_{16} TEQ_{BaP} 的主要贡献者,并且 BaP 的贡献率最大.

关键词 道路沉积物, 多环芳烃, 源解析, 生态风险评价.

Pollution characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road sediments of Beijing in winter

DING Qingqing LI Ke^{**} DONG Liming

(Department of Environmental Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing, 100048, China)

Abstract: Thirty-three road sediment samples within the Fourth Ring of Beijing were collected in the winter, the concentrations, distribution characteristics, sources and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analysed. Results showed that the total concentrations of 16 PAHs in the road sediments ranged from 931.0 ng·g⁻¹ to 2668.7 ng·g⁻¹ dry weight, and the average concentration was 1602.4 ng·g⁻¹ dry weight. The composition characteristics of pollutants showed that 4- and 3-ring PAHs were the dominant compounds. The LMW/HMW (Ratio of low molecular weight to high molecular weight PAHs), characteristics ratios and principal component analysis indicated that PAHs in the road sediments mainly derived from coal, and fossil fuel combustion and automobile emission. Based on PAHs toxic equivalent concentration (TEQ_{BaP}), the total TEQ_{BaP} of 16 PAHs in 33 road sediment samples ranged from 58.2 ng·g⁻¹ to 324.4 ng·g⁻¹ dry weight, and the average value was 139.3 ng·g⁻¹ dry weight. The total TEQ_{BaP} of 10 PAHs in all samples ranged from 33.1 to 266.8 ng·g⁻¹ dry weight, and the average value was 95.0 ng·g⁻¹ dry weight, which all exceeded the reference value of Holland soil, suggesting that there was a potential

2016 年 1 月 18 日收稿(Received: January 18, 2016).

^{*} 环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2015-02)资助.

Supported by the State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecological Toxicology (KF2015-02).

^{**} 通讯联系人, Tel: 010-68984448, E-mail: like@th.btbu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 010-68984448, E-mail: like@th.btbu.edu.cn

ecological risk of PAHs in road sediments of Beijing. Seven highly carcinogenic PAHs (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IPY and DBA) were the main contributors to the total TEQ_{BaP} of 16 PAHs, which accounted for 96.1% to 99.3%, with an average value of 98.5%, and the contribution rate of BaP was the most.

Keywords: road sediments, polycyclic aromatic hydrocarbons, source apportionment, ecological risk assessment.

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs) 是由 2 个及 2 个以上苯环连接而成的一类具有致癌、致畸、致突变作用的持久性有机污染物^[1], 其中有 16 种 PAHs 被美国环境保护局列为优先控制污染物^[2] (分别为萘 (Nap)、苊烯 (Any)、苊 (Ana)、苊 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Flt)、芘 (Pyr)、苯并 (a) 蒽 (BaA)、蒽 (Chr)、苯并 (b) 荧蒽 (BbF)、苯并 (k) 荧蒽 (BkF)、苯并 (a) 芘 (BaP)、茚并 (1,2,3-cd) 芘 (IPY)、二苯并 (a,h) 蒽 (DBA)、苯并 (g,h,i) 芘 (BPE)). PAHs 有持久性、生物积累性、生物高毒性、半挥发和长距离迁移性^[3], 能在不同环境介质中不断积累、迁移^[4].

城市道路沉积物是指城市道路表面积累的灰尘颗粒物^[5], 主要来源于城市大气降尘和路面磨损、汽车携带、周边裸地及建筑灰尘^[5]等过程, 主要成分有无机离子、有机物和微量元素等^[6], 其中 PAHs 类物质对人类和环境毒害作用较大, 研究表明交通运输工具排放的尾气颗粒物中含有大量 PAHs^[7-9], 进而加重了道路沉积物中 PAHs 的污染, 使得道路沉积物成为环境中 PAHs 的主要汇聚地之一. 道路沉积物中的 PAHs 还能通过降雨、降雪和地表径流的冲刷作用, 成为水体和其他环境介质中 PAHs 的重要污染源^[10], 特别是在人口稠密、交通繁忙的城市, 这些 PAHs 类物质因其生物积累性、生物毒性、难降解等特性, 长期存在于环境中将对环境和人体健康产生威胁.

本文以北京市为研究区域, 在城区四环路以内根据交通污染评价点和城区环境评价点布点采样, 调查冬季道路沉积物中 16 种 PAHs 污染状况和特征, 解析污染来源并进行生态风险评价. 其研究结果可为城市道路沉积物 PAHs 的污染来源及防治提供技术支持, 具有重要的理论及现实意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集与预处理

结合 2012 年发布的北京城区四环路以内的 5 个交通污染监测点 (分别为: 前门东大街、永定门内大街、西直门北大街、南三环西路和东四环北路)、6 个城区环境评价点 (分别为: 东城东四、东城天坛、西城官园、万寿西宫、农展馆和海淀植物园), 以及西三环中路、东南四环和南四环, 共计 14 个采样区域, 共布设 33 个采样点 (表 1). 样品于 2014 年冬季 (2014 年 11 月—12 月), 在风速小于 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 天气晴好的条件下采集, 采样前 3 d 内无降水、无灰霾天气. 在每个采样点处, 选取一定道路区域面积 ($4\text{--}6 \text{ m}^2$), 用干净的塑料毛刷和铲子收集道路沉积物样品约 500 g. 样品采集完成后, 用真空冷冻干燥机冷冻干燥, 用研钵研磨并通过 200 目尼龙筛, 混匀后保存备用.

1.2 实验药品与仪器

16 种 PAHs 混合标准溶液购自 AccuStandard Inc, 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 甲苯、正己烷、二氯甲烷、丙酮均为农残级, 美国 J.T.Baker 公司. 无水硫酸钠, 优级纯, 天津市津科精细化工研究所. 高纯氮气 (99.99%), 北京市北温气体制造厂. 柱层析用硅胶 (100—200 目), 青岛海洋化工厂分厂, 使用前用二氯甲烷和无水甲醇淋洗, 马弗炉 $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下活化 6 h.

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (电离源 (EI)), 美国 Agilent 公司; SCIENTZ-II D 超声波细胞粉碎仪, 新芝生物科技股份有限公司; PE-2000 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; SE812 氮吹仪, 北京帅恩科技有限责任公司.

1.3 样品中 PAHs 的提取

称取土壤样品 2.5 g (干重, 准确至 0.001 g), 用 20 mL 正己烷和 20 mL 二氯甲烷混合液进行超声提取 3 min , 离心, 收集上清液. 重复 3 次. 提取液合并后经旋转蒸发仪浓缩至 $1\text{--}2 \text{ mL}$, 过硅胶层析柱净化,

分别用 15 mL 正己烷和 10 mL 二氯甲烷混合液淋洗出 PAHs 组分,收集至 KD 浓缩管中. 将淋洗液氮吹浓缩后转入进样瓶,用正己烷定容至 100 μL ,待 GC-MS 仪器分析 PAHs.

1.4 仪器条件

色谱柱: DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm).离子源:EI 源;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;电子能量:70 eV.进样口温度 265 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:70 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 285 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min.不分流进样,进样量 0.5 μL .选择离子监测模式,特征离子和保留时间定性,外标法定量.

1.5 质量控制与质量保证

为确定测定方法的准确度和精确度,进行了方法的质量控制与质量保证研究.以 3 倍信噪比作为检测限,PAHs 的方法检测限($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重)为:萘(Nap)2.55、苊烯(Any)0.30、苊(Ana)0.45、芴(Flu)1.35、菲(Phe)6.3、蒽(Ant)7.53、荧蒽(Flt)2.85、芘(Pyr)1.95、苯并(a)蒽(BaA)1.05、蒽(Chr)1.31、苯并(b)荧蒽(BbF)0.90、苯并(k)荧蒽(BkF)0.30、苯并(a)芘(BaP)0.75、茚并(1,2,3-cd)芘(IPY)0.60、二苯并(a,h)蒽(DBA)0.45、苯并(g,h,i)芘(BPE)0.60.为控制实验过程中可能存在的污染,每 12 个样为 1 批,以无水硫酸钠代替样品进行方法的全程空白实验,目标化合物均未检出,证明实验过程中无污染物引入,实验结果可采纳.为检测方法的准确度和精密度进行了基质加标实验,PAHs 各单体基质加标回收率在 70%—110%,相对标准偏差分别为:萘(Nap)2.5%、苊烯(Any)8.6%、苊(Ana)6.4%、芴(Flu)7.6%、菲(Phe)3.9%、蒽(Ant)1.2%、荧蒽(Flt)5.6%、芘(Pyr)5.7%、苯并(a)蒽(BaA)8.0%、蒽(Chr)8.5%、苯并(b)荧蒽(BbF)4.1%、苯并(k)荧蒽(BkF)9.2%、苯并(a)芘(BaP)8.8%、茚并(1,2,3-cd)芘(IPY)7.1%、二苯并(a,h)蒽(DBA)8.2%、苯并(g,h,i)芘(BPE)8.1%.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 道路沉积物中 PAHs 污染水平

对北京市冬季道路沉积物样品中 PAHs 的含量进行了分析测定,全部样品中均检测出 16 种 PAHs,结果如表 1 所示.33 个采样点中 Σ_{16} PAHs 浓度范围为 931.0—2668.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重,平均浓度为 1602.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重.PAHs 含量较高的点为西直门北大街、东三环北路和前门东大街,均为主干路.其中西直门北大街采样点处 PAHs 浓度最高,可能因为周边分布着密集的环线高架桥,又临近北京北站,人为活动频繁,出租车停靠点多,采样时车流量约为每分钟 115 辆;东三环北路采样点处 PAHs 的浓度较高的原因为,东三环北路与首都机场高速专线交叉,附近有多个国外驻华大使馆、酒店、购物中心等,来往车辆较多,采样时车流量约为每分钟 220 辆.前门东大街位于天安门正南方,周边有人民大会堂、毛主席纪念堂、正阳门箭楼、交通银行旧址等旅游景点,来往人流、车流量较大,采样时该点的车流量约为每分钟 55 辆.PAHs 含量较低的两个点分别是仓南北巷和桦皮厂胡同,均为支路, Σ_{16} PAHs 浓度都在 1000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重以下.其中,仓南北巷连接仓南胡同、南门仓胡同,道路两侧多为居民楼,且道路狭窄,为双向单行道,车流量约为每分钟 5 辆;桦皮厂胡同南起西直门内大街,北至二环线辅路,与玉芙胡同、前桃园胡同、后桃园胡同相连,周围多为密集型居民楼,道路较窄,车流量约为每分钟 9 辆.相比其他采样点,仓南北巷和桦皮厂胡同的车流量明显减少.

通过分析各采样点处实测车流量数据得出,车流量大的采样点处 Σ_{16} PAHs 的浓度要明显高于车流量小的采样点处的浓度,且同一采样地区不同采样点之间 Σ_{16} PAHs 的浓度也会不同.其中前门东大街、西直门北大街、西城官园、万寿宫和东城东四这 5 个采样地区不同采样点之间 Σ_{16} PAHs 的浓度差别稍大,原因可能为前门东大街、西直门北大街、车公庄、右安门内大街和朝阳门内大街这 5 条道路为主干路,道路宽阔,车流量大,且周围建筑密集,道路绿化面积较少;正义路、西直门内大街、平安里西大街和朝阳门内北大街这 4 条道路为次干路,车流量要少于主干路,周围建筑较集中;东交民巷、桦皮厂胡同、樱桃二条和仓南北巷这 4 条路为支路,道路狭窄,车流量较少,且周边居民楼较多,绿化面积较大.东四环北路、海淀植物园、西三环中路、东南四环和南四环这 5 个采样地区各采样点间 Σ_{16} PAHs 的浓度差别不大,可能因为这 5 个采样地区各采样点均分布在环线周围,采样时各采样点间车流量无明显差别,且

道路周围建筑物密集度相似.东城天坛采样地区的天坛东路和体育馆路交叉,靠近天坛公园,道路两侧植被较多,绿化面积较大,两个采样点处距离较近,采样时车流量差别较小,且周围建筑物类型分布相近,可能导致两个采样点间的 Σ_{16} PAHs 的浓度差别不大.

与国内外其他城市冬季道路沉积物相比,如上海市^[11](Σ_{16} PAHs=9176—32573 ng·g⁻¹干重),新西兰达尼丁^[12](Σ_{16} PAHs=1.20—11.6 μg·g⁻¹干重),泰国曼谷^[13](Σ_{16} PAHs=1.1±0.8 μg·g⁻¹干重),韩国蔚山^[14](Σ_{16} PAHs=45.75—112.13 μg·g⁻¹干重),北京市冬季道路沉积物中 PAHs 远低于上海、韩国蔚山和达尼丁,略高于曼谷.说明与其他城市相比,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的污染程度相对较轻.

目前,我国尚未制定道路沉积物中 PAHs 的相关标准,本研究中选择与国外土壤中 PAHs 的标准进行比较,来反映北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的污染程度.根据荷兰 Maliszew-Kordybach^[15]在 1996 年对土壤中 PAHs 污染的分类标准(PAHs<200 ng·g⁻¹为未污染,200—600 ng·g⁻¹为轻度污染,600—1000 ng·g⁻¹为中度污染,>1000 ng·g⁻¹为重度污染),87.9%的采样点 PAHs 达到重度污染水平,12.1%的采样点为中度污染水平.

表 1 各采样点中 PAHs 的含量 (ng·g⁻¹干重)
Table 1 PAHs contents from different sampling sites (ng·g⁻¹ dry weight)

采样地区 Sampling areas	采样点 Sampling points	质量浓度 Mass concentration	采样地区 Sampling areas	采样点 Sampling points	质量浓度 Mass concentration
前门东大街	1 前门东大街	2520.7	农展馆	18 东三环北路	2590.2
	2 正义路	1559.2		19 东直门外大街	1255.1
	3 东交民巷	988.0		20 三里屯中路	1027.6
永定门内大街	4 永定门内大街	2080.0	东城天坛	21 天坛东路	1791.2
	5 永定门内街	1589.6		22 体育馆路	1615.5
西直门北大街	6 西直门北大街	2668.7	东城东四	23 朝阳门内大街	1982.7
	7 西直门内大街	1495.6		24 朝阳门内北大街	1029.5
	8 桦皮厂胡同	938.1		25 仓南北巷	931.0
南三环西路	9 南三环西路	2220.6	海淀植物园	26 北四环西路	1854.0
	10 右安南街	1088.8		27 苏州街	1271.1
东四环北路	11 东四环北路	1911.2	西三环中路	28 阜成路	2053.2
	12 霄云路	1094.5		29 增光路	1740.3
	13 芳园南街	1047.6	东南四环	30 东南四环	1589.9
西城官园	14 车公庄	2424.0		31 成寿寺路	1365.5
	15 平安里西大街	943.0	南四环	32 南四环	1626.8
万寿西宫	16 右安门内大街	2301.6		33 宝隆路	1120.4
	17 樱桃二条	1143.1			

2.2 道路沉积物中 PAHs 污染组成特征

对北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的污染组成进行分析,如图 1 所示,4 环 PAHs 含量最高(含量为总 PAHs 含量的 26.5%—51.5%,平均值为 38.6%),其次为 3 环 PAHs(含量范围为 19.0%—41.1%,平均值为 29.1%)和 5 环 PAHs(含量范围为 16.6%—35.0%,平均值为 23.3%),2 环 PAHs 含量最低(0.2%—4.6%,平均值为 1.7%).组成特征显示北京市冬季道路沉积物中的 PAHs 以 3、4 环组分为主,其中 3 环的 Phe(20.3%)和 4 环的 Flt(13.9%)含量最高.

2.3 道路沉积物中 PAHs 污染源解析

2.3.1 LMW/HMW

LMW/HMW(Low molecular weight PAHs/High molecular weight PAHs)指低分子量与高分子量 PAHs 的比值.低分子量 PAHs(2、3 环的 PAHs)主要来源于石油类泄漏等,高分子量 PAHs(4 环及以上 PAHs)主要来源于化石燃料的高温燃烧,可以作为机动车尾气或煤燃烧排放的特征指示物.低分子量 PAHs 与高分子量 PAHs 的比值(LMW/HMW).可以用来定性判别环境介质中 PAHs 的主要来源^[16-18].根

据 Soclo 等^[16]的研究,当 LMW/HMW 的比值小于 1 时,表明 PAHs 主要来自于燃烧源;LMW/HMW 比值大于 1 时,则表明 PAHs 主要来源于石油类污染^[19].

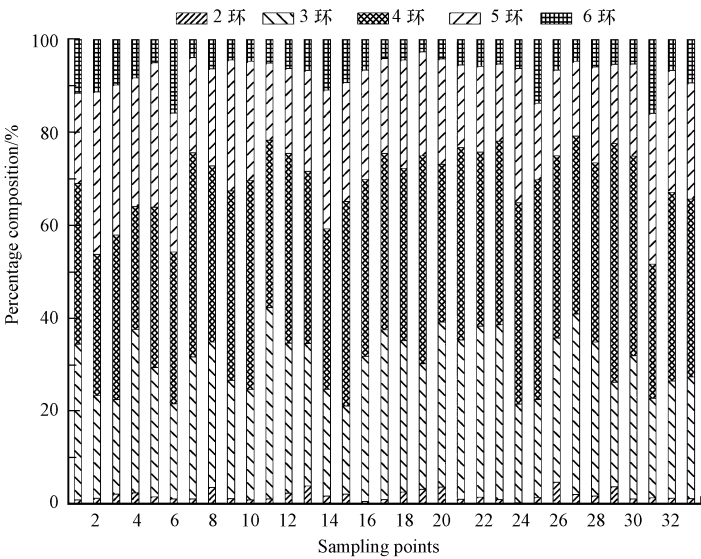


图 1 北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的组成特征
Fig.1 Composition of PAHs in road sediments of Beijing in winter

北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的 LMW/HMW 的分布范围如图 2 所示.从图 2 中可以看出,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的 LMW/HMW 数基本分布在 0.3—0.7 的范围内,均小于 1,表明北京市冬季道路沉积物中 PAHs 主要来源于燃烧排放污染.

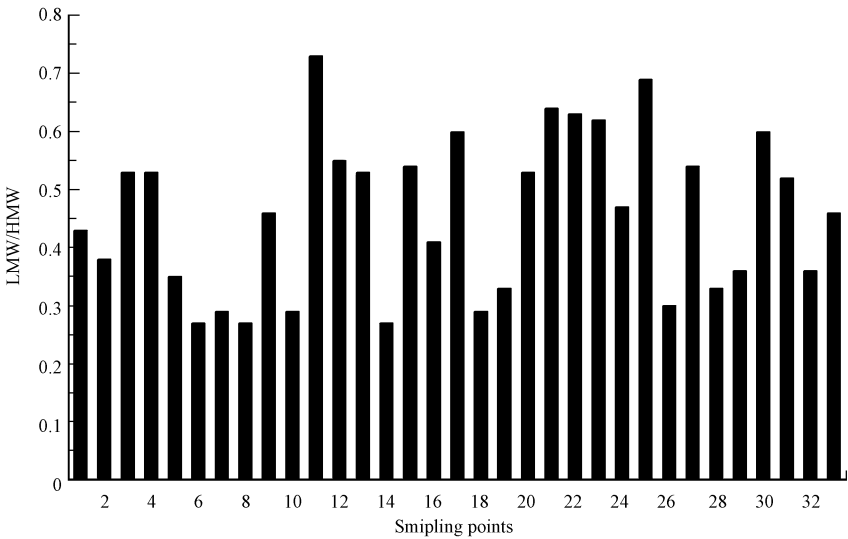


图 2 北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的 LMW/HMW
Fig.2 Distribution of LMW/HMW of PAHs in road sediments of Beijing in winter

2.3.2 特征比值法

特征比值法是判断 PAHs 来源的常用方法.Yunker 等人认为,不同来源 PAHs 的特征比值 (Ant/(Ant+Phe)、Flt/(Flt+Pyr)、BaA/(BaA+Chr)、IPY/(IPY+BPE)、BaA/BPE) 能够在一定程度上反映 PAHs 的来源^[16-17,20]:①当 Ant/(Ant+Phe)<0.1 时表示主要来源于石油,Ant/(Ant+Phe)>0.1 时表示主要来源于燃烧^[21].②当 BaA/(BaA+Chr)<0.2 时表示主要为石油源,0.2<BaA/(BaA+Chr)<0.35 时为混合源;BaA/(BaA+Chr)>0.35 时表示主要为燃烧源.③当 IPY/(IPY+BPE)<0.2 时表示主要为石油类来源,当 0.2<IPY/(IPY+BPE)<0.5 时表示主要为液化化石燃料的不完全燃烧,当 IPY/(IPY+BPE)>0.5

时表示主要来源于木材、煤炭和生物质的不完全燃烧^[16].④当 BaP/BPE<0.6 时表示主要为非交通源, BaP/BPE>0.6 时表示主要为交通源污染.⑤Flt、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、IPY、DBA、BPE 等 9 种 PAHs 通常是由高温燃烧过程产生的,因此它们的总量与采样点所有 PAHs 的总含量的比值可以用来判断 PAHs 是否来源于高温燃烧的主要指标^[22].

特征比值法分析结果表明:①一半以上的采样点处的 Ant/(Ant+Phe) 比值大于 0.1,表示北京市道路沉积物中 PAHs 除了主要来源于燃烧,还来源于石油类污染.②33 个采样点中有 18 个点的 BaA/(BaA+Chr) 比值在 0.2—0.5 之间,14 个点的比值大于 0.35,说明主要来源为混合源和燃烧源.③几乎所有的 IPY/(IPY+BPE) 比值在 0.2—0.5 范围内,显示出 PAHs 主要来源为液化化石燃料的燃烧.④BaP/BPE 比值除了两个点的值小于 0.6 之外,其余的值均大于 0.6,表示 PAHs 主要来源于交通源污染.⑤9 种主要由高温燃烧产生的 PAHs 的总量与 16 种 PAHs 含量的比值范围为 54.8%—76.4%,平均值为 65.0%,该比值越大,说明高温燃烧过程产生的 PAHs 就越多,因此北京市冬季道路沉积物中 PAHs 由高温燃烧过程所产生的比重较大.

北京市冬季的供暖方式主要为燃气供暖、燃煤锅炉供暖和空调式采暖等,煤炭燃料在不完全燃烧过程中会向空气中释放 PAHs 等污染物.而且北京市交通运输繁忙,汽油、柴油等液化化石燃料大量使用,在燃烧过程中也会排放大量的污染物.综上所述,可以初步得出,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 主要来源于石油类、化石燃料的高温燃烧和汽车尾气的排放.

但是,由于不同 PAHs 组分在实际环境中的降解速率不同,观察到的道路沉积物中 PAHs 各组分的比值很难准确反映来源情况,其准确性仍然需要进一步改善.

2.3.3 主成分分析法

主成分分析法(Principal compoment analysis,PCA)常用来对 PAHs 进行来源解析,主要用于降低维数、信息集中和特征值提取,通过推求出的若干个综合特征指标,对环境样品进行分类和识别^[23],以推测出有关污染源的信息.

本文采用 PCA 和最大方差旋转法对道路沉积物中 16 种 PAHs 的来源进行因子分析,只有前 4 个提取因子的初始特征值大于 1,而这 4 个因子的方差贡献率累积为 75.6%,可作为主成分进行因子提取.16 种PAHs 旋转后的主成分因子载荷矩阵见表 2.

表 2 道路沉积物中 16 种 PAHs 旋转后主成分载荷矩阵
Table 2 Rotated component matrix of 16 PAHs from road sediments

PAHs	成分 Components			
	PC1	PC2	PC3	PC4
Nap	-0.005	0.033	0.728	-0.144
Any	0.016	0.226	0.695	0.602
Ana	0.354	-0.385	0.617	-0.042
Flu	0.277	-0.031	0.759	0.328
Phe	0.884	0.141	-0.050	0.045
Ant	0.133	-0.188	0.015	0.912
Flt	0.823	0.318	-0.022	0.170
Pyr	0.832	0.333	0.305	-0.011
BaA	0.688	0.304	0.294	0.107
Chr	0.737	-0.018	0.554	0.087
BbF	0.864	0.174	0.099	-0.009
BkF	0.036	0.816	0.148	-0.101
BaP	0.374	0.730	-0.074	-0.055
IPY	0.203	0.783	-0.193	0.074
DBA	0.190	0.807	0.071	-0.087
BPE	0.248	0.825	-0.029	0.012
方差贡献率 Variance contribution rate/%	38.3	20.1	10.0	7.2
PAHs 来源	煤、化石燃料燃烧	交通源	石油源	燃烧源

从表 2 中可知,4 个主成分体现了 75.6%的 PAHs 原始数据的变化.PC1 解释了 38.3%的总变化,在 Phe、Flt、Pyr、Chr 和 BbF 组分上有较大的载荷(>0.737).PC2 解释了 20.1%的总变化,在 BkF、BaP、IPY、DBA、BPE 组分上有较大载荷(>0.730).PC3 解释了 10.0%的总变化,在 Nap、Flu、和 Any 组分上有较大载荷(>0.695%).PC4 解释了 7.2%的总变化,在 Ant 组分上有较大载荷(>0.912).PC1 对应第一主群,主要组分有 4—5 环 PAHs,并且 Phe、Flt、Chr 和 BbF 分别是煤、化石燃料燃烧的特征指示物^[24-26],所以 PC1 可以代表 PAHs 的煤和化石燃料的燃烧来源. PC2 对应第二主群,均为 5—6 环 PAHs,其中 BaP、IPY、DBA 和 BPE 等常被看作为交通燃油尾气排放的主要指示物^[27-29],因此 PC2 可以表示交通源污染. PC3 对应第三主群,主要为 2—3 环 PAHs,Nap、Any 和 Flu 通常大量存在于石油中,主要来源于石油产品的泄露^[30],因此 PC3 代表石油源. PC4 对应第四主群,主要为 Ant 组分,而 Ant 通常存在于燃烧源中^[25],因此 PC4 对应燃烧源.主成分分析结果表明,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 主要来源于煤、化石燃料的燃烧以及交通尾气的排放等,还有少量来源于石油源的泄漏,这与特征比值法结果一致.

2.4 道路沉积物中 PAHs 的生态风险评价

PAHs 具有亲脂性强、水溶性差的特点,其亲脂性会随着苯环数量的增加而增强,并通过食物链的富集作用,威胁人类健康^[31].PAHs 的毒性主要表现为致癌性,其差异较大,一般而言,低分子量 PAHs 的致癌性较低^[32-33],而某些高环 PAHs(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IPY 和 DBA)具有较强的致癌性.关于 PAHs 类化合物的致癌风险评价是基于苯并(a)芘(BaP),将 BaP 的致毒因子定义为 1,其它 PAHs 单体根据致癌性和毒性强弱转换为 BaP 当量致毒因子(Toxic equivalent factor,TEF)^[34],用毒性当量因子将其他 PAHs 单体的质量浓度转化为相当于 BaP 的毒性当量浓度(TEQ_{BaP}),计算样品的 PAHs 毒性当量浓度.计算公式如下^[35]:

$$TEQ_{BaP} = \sum (C_i \cdot TEF_i)$$

式中,TEQ_{BaP}是基于 BaP 的毒性当量浓度; C_i 是第 i 个 PAHs 的含量,ng·g⁻¹干重;TEF _{i} 是第 i 个 PAHs 的毒性当量因子.其中,TEF 越小,致癌性越弱;TEF 越接近于 1,致癌性越强.北京市冬季道路沉积物中 PAHs 风险分析见表 3.

表 3 北京市冬季道路沉积物中 PAHs 风险分析
Table 3 Risk analysis of PAHs in road sediments of Beijing in winter

组分 Components	TEF	TEQ _{BaP} /(ng·g ⁻¹)			平均贡献率/% Average contribution rate
		最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average value	
Nap	0.001	0.0	0.1	0.0	0.0
Any	0.001	0.0	0.3	0.0	0.0
Ana	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0
Flu	0.001	0.0	0.1	0.1	0.0
Phe	0.001	0.1	0.6	0.3	0.2
Ant	0.01	0.2	3.8	0.7	0.5
Flt	0.001	0.1	0.4	0.2	0.2
Pyr	0.001	0.1	0.3	0.1	0.1
BaA	0.1	2.9	32.6	9.4	6.8
Chr	0.01	0.3	3.5	1.7	1.2
BbF	0.1	10.9	49.8	22.6	16.2
BkF	0.1	1.7	19.0	6.1	4.4
BaP	1	12.2	228.0	70.4	50.5
IPY	0.1	1.9	24.5	5.6	4.0
DBA	1	1.6	62.4	21.6	15.5
BPE	0.01	0.2	1.4	0.6	0.4
Σ ₇ PAHs	—	55.9	322.2	137.2	98.6
Σ ₁₀ PAHs	—	33.1	266.8	95.0	68.2
Σ ₁₆ PAHs	—	58.2	324.4	139.3	100.0

TEQ_{BaP} 分析结果如表 3 所示.33 个采样点的 $\sum_{16} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 范围为 58.2—324.4 ng·g⁻¹干重,平均值为 139.3 ng·g⁻¹干重,明显低于西北地区重要的工业基地和综合交通枢纽的兰州(112—817 μg·kg⁻¹干重)^[36]、西南地区陆路交通枢纽的贵阳市(1551.2 μg·kg⁻¹干重)^[37]、道路密度低以及交通拥挤的越南河内(14—858 ng·g⁻¹干重)^[38]. $\sum_{10} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ (Nap、Phe、Ant、Flt、BaA、Chr、BkF、BaP、IPY 和 BPE 等 10 种 PAHs 的 TEQ_{BaP}之和)的范围为 33.1—266.8 ng·g⁻¹干重,平均值为 95.0 ng·g⁻¹干重,均超过荷兰土壤标准中 $\sum_{10} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 的目标参考值 33.0 ng·g⁻¹干重,这表明北京市冬季道路沉积物中 PAHs 存在潜在的生态风险.其中 $\sum_7 \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ (BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IPY 和 DBA 等 7 种强致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP}之和)的范围为 55.9—322.2 ng·g⁻¹干重,平均值为 137.2 ng·g⁻¹干重,占 $\sum_{16} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 的 96.1%—99.3%,平均值为 98.6%,说明这 7 种 PAHs 是 $\sum_{16} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 的主要贡献者,其贡献率由大到小为:BaP (50.5%)>BbF (16.2%)>DBA (15.5%)>BaA (6.8%)>BkF (4.4%)>IPY (4.0%)>Chr (1.2%).

3 结论 (Conclusion)

- (1) 北京城区四环以内 33 个采样点中 16 种 PAHs 含量范围为 931.0—2668.7 ng·g⁻¹干重,与其他城市相比,北京市冬季城市道路沉积物的污染程度相对较轻,说明北京冬季供暖期阶段产生的 PAHs 污染水平相对较低.
- (2) 从 PAHs 的苯环数组成来看,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 的浓度大小顺序为:4 环>3 环>5 环>6 环>2 环.
- (3) LMW/HMW 法、特征比值法和主成分分析法结果表明,北京市冬季道路沉积物中 PAHs 主要来源于煤、化石燃料的燃烧以及交通尾气的排放等,还有少量来源于石油源的泄漏.
- (4) 33 个采样点 PAHs 的 $\sum_{16} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 范围为 58.2—324.4 ng·g⁻¹干重,平均值为 139.3 ng·g⁻¹干重;所有采样点 $\sum_{10} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 的值均超过荷兰土壤目标参考值,说明北京市冬季道路沉积物中 PAHs 存在潜在的生态风险;其中 7 种高环致癌性 PAHs 是 $\sum_{16} \text{TEQ}_{\text{BaP}}$ 的主要贡献者,并且 BaP 的贡献率最大.

参考文献 (References)

[1] DURANT J L, BUSBY W F, LAFLEUR A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1997, 371 (3): 123-157.

[2] 王桂山,仲兆庆,王福寿. PAH(多环芳烃)的危害及产生途径[J]. 山东环境, 2001, 41(20): 41-46.

WANG G S, ZHONG Z Q, WANG F S. Hazards of PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) and the way of production[J]. Shandong Environment, 2001, 41(20): 41-46 (in Chinese).

[3] 彭驰,王美娥,廖晓兰. 城市土壤中多环芳烃分布和风险评价研究进展[J]. 应用生态学报, 2010, 21(2): 514-522.

PENG C, WANG M E, LIAO X L. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils: A review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(2): 514-522 (in Chinese).

[4] 赵靖宇,王文涛,王伟,等. 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1358-1362.

ZHAO J Y, WANG W T, WANG W. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in cities and towns of Northern Chinese[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(7): 1358-1362 (in Chinese).

[5] 冯精兰,刘书卉,申君慧,等. 新乡市道路灰尘中 PAHs 的污染特征和来源解析[J]. 环境化学, 2013, 32(4): 630-639.

FENG J L, LIU S H, SHEN J H, et al. Pollution characteristics and sources of PAHs in road dust in Xinxiang City[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4): 630-639 (in Chinese).

[6] BERGER J, DENBY B. A generalised model for traffic induced road dust emissions. Model description and evaluation[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45 (22): 3692-3703.

[7] HASSANIEN M A, ABDEL-LATIF N M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust over Greater Cairo, Egypt[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 247-254.

[8] BOONYATUMANOND R, MURAKAMI M, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand[J]. Science of the Total Environment, 2007, 384(1-3): 420-432.

- [9] ZHANG W, ZHANG S, WANG C, et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(3):594-601.
- [10] WATANABE H, NAKAJIMA F, KASUGA I, et al. Toxicity evaluation of road dust in the runoff process using a benthic ostracod *Heterocypris incongruens*[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(12):2366-2372.
- [11] 程书波,刘敏,欧冬妮,等.上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析[J]. *中国环境科学*,2007,27(5):589-593.
CHENG S B, LIU M,OU D N, et al. Source identification of PAHs in road dusts from Shanghai city[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 589-593 (in Chinese).
- [12] BROWN J N, PEAKE B M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 359: 145-155.
- [13] RUCHAYA B, MICHIO M, GULLAYA W, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 348(1-3): 420-432.
- [14] DONG T T T, LEE B K. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 1245-1253.
- [15] MALISZEW-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, 11:121-127.
- [16] SOCLO H H, GARRIGUES P, EWALD M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in costal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40:387-396.
- [17] ROCHER V, AZIMI S, MOILLIERON R, et al. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): Stocks,distributions and origins[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323:107-122.
- [18] WILCKE W, AMELUNG W, MARTIUS C, et al. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Amazonian rain forest[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163(1):27-30.
- [19] 李勇,董娟,张颂富,等.百花湖水库表层沉积物中 PAHs 生态风险评价[J]. *湖北农业科学*,2013,52(6):1281-1283.
LI Y, DONG X, ZHAN S F, et al. Ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from baihua reservoir, Guizhou Province[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2013, 52(6): 1281-1283 (in Chinese).
- [20] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic geochemistry*, 2002, 32:489-515.
- [21] 张天彬,万洪富,周健民,等.深圳表层土壤中多环芳烃的污染特征及来源[J]. *生态环境*,2008,17(3):1032-1036.
ZHANG T B, WAN H F, ZHOU J M, et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of Shenzhen[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1032-1036 (in Chinese).
- [22] HWANG H M, WADE T L, SERIEANO J L. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(16):2259-2267.
- [23] 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.
- [24] DUVAL M M, FRIENDLANDER S K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmospheres: Application of a CMB with first order decay [R]. U.S. EPA report EPA-600/2-81-161, Washington, DC.
- [25] ZAKARIA M P, TAKADA H,TSUTSUMI S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine and estuarine in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(9): 907-1918.
- [26] BOONYATUMANOND R, WATTAYAKOM 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.
- [27] FRASER M P, CASS G R, SIMONEIT B R T, et al. Air quality model evaluation data for organics.4.C2-C36non-aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(8):2356-2367.
- [28] GUO H, LEES, HO K, et al. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(38):5307-5317.
- [29] RAVINDRA K, SOKHI R, VAN GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13):2895-2921.
- [30] 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 surface soils of Tianjin[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6): 942-947 (in Chinese).

- [31] DOUBEN P E T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective[M]. New York: Wiley, 2003:377.
- [32] 于国光,叶雪珠,赵首萍,等.杭州市郊区表层土壤中多环芳烃的风险分析[J]. 生态环境学报,2011,20(5):966-969.
YU G G, YE X Z, ZHAO S P, et al. Risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Hangzhou suburbs[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(5): 966-969 (in Chinese).
- [33] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31(4/12): 237-248.
- [34] 王伟.鞍山市大气中多环芳烃健康影响评价[J]. 环境科学与管理,2013,38(6):192-194.
WANG W. Health Impact Assessment of PAHs on atmosphere of Anshan[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(6): 192-194 (in Chinese).
- [35] WANG Z, CHEN J W, YANG P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils:Distribution and toxicity assessment[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2007, 9(2):199-204.
- [36] JIANG Y F, HU X F, UWAMUNGUJ.YVES, et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 106:11-18.
- [37] 王娅,贺华中,林野,等.贵阳市道路地表灰尘中多环芳烃的分布特征及生态风险评估[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2012, 46(4):483-487.
WANG Y, HE H Z, LIN Y, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road surface dust in Guiyang City[J]. Journal of Central China Normal University(Natural Sciences), 2012, 46(4): 483-487 (in Chinese).
- [38] LE H T, NGUYEN M T, GO S et al. Aryl hydrocarbon receptor mediated activities in road dust from a metropolitan area, Hanoi-Vietnam: Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and human risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 491-492:246-254.