

天津表层土壤中多环芳烃的主要来源

段永红^{1,2}, 陶澍^{1*}, 王学军¹, 李本纲¹, 朱利中³, 骆永明⁴

(1. 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; 2. 山西农业大学资源环境学院, 山西 太谷 030801; 3. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310028; 4. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 用主成分分析和多元线性回归分析方法研究了天津 3 个不同空间区域表土中 PAHs 的来源及其相对贡献。结果表明: 燃煤和炼焦是各区最重要的 PAHs 释放源。塘沽汉沽高值区尤其如此, 其燃煤和炼焦二者合计占总排放贡献的 79%, 交通源仅占 21%。市中心及近郊区交通来源上升到与燃煤来源相当的水平(约各占 35%), 此外, 焚烧产生的 PAHs 也占很高比例(21%)。农村低值区则呈现出更多多源特点; 秸秆燃烧是本区独有的, 约占总贡献的 11%。根据源解析得到的结果与根据燃料用量和排放因子计算的排放结果有一定可比性。

关键词: 多环芳烃; 主成分分析; 多元线性回归; 源解析; 土壤

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0524-04

Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Topsoil of Tianjin

DUAN Yong-hong^{1,2}, TAO Shu¹, WANG Xue-jun¹, LI Ben-gang¹, ZHU Li-zhong³, LUO Yong-ming⁴

(1. Laboratory of Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. College of Resource and Environment, Shangxi Agricultural University, Taigu Shangxi 030801, China; 3. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 4. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The sources of PAHs in the topsoil were apportioned using principal component analysis with multiple linear regression. Three sub-regions with significant differences in PAH levels and profiles were investigated individually. The results indicated that coal combustion and coking production were the dominate PAH source for the entire Tianjin, particularly for Tanggu-Hangu region with the highest PAH level, to which 79% of PAHs came from coal combustion and coking industry and 21% was from vehicles. For the city center and outskirts, vehicles and coal burning contributed 35% each, while incineration provided 21% of the total. Sources of PAHs in rural soil with relatively low level of PAHs were more diverse. In addition to coal, vehicles, and coking, straw burning added 11% to the total. The results based on the source apportionment were compared with those from emission modeling.

Key words: PAHs; principal component analysis; multiple linear regression; source apportionment; soil

土壤是多环芳烃(PAHs)的储库。由于其中 PAHs 来源广泛, 且经历了复杂的迁移转化过程, 源解析比大气更加困难。目前土壤中 PAHs 的源解析主要沿用大气颗粒物的源解析方法, 其中因子分析和多元线性回归方法在不了解研究区域特征源谱的情况下不失为可行的手段^[1,2]。

前期研究发现, 天津可分为塘沽汉沽高值区、市中心近郊次高值区和农村低值区等 3 个在 PAHs 含量和谱特征等方面具有显著差异的区域, 其平均含量与标准差分别为 2 430 ng/g $\pm$ 1 780 ng/g、1 840 ng/g $\pm$ 925 ng/g 和 469 ng/g $\pm$ 168 ng/g^[3]。本研究则在此基础上探讨使用主成分分析和多元线性回归方法, 在缺乏完整 PAHs 排放源谱特征的条件对不同空间区域 PAHs 来源进行识别, 并尝试半定量描述各主要源的相对贡献, 为区域环境治理和规划提供科学依据。

1 研究方法

研究中用于源解析的资料包括 2 部分数据: ①天津地区 188 个表土样点中 16 种优控 PAHs 的定量测定结果, 详细的样品采集、前处理和测定方法见文献[4]; ②用 Scan 模式对 188 个样品测定得到的部分其它典型分子标志物(3,2,9,1 位取代的 4 种甲基菲和蒽烯等)峰面积的计算结果。虽然后者为半定量数据, 由于可提供重要的源信息^[2], 且计算中进行了数据标准化, 第 2 类数据的使用是对前者的重要补充。实际应用中, 则根据不同区域的特征确定

收稿日期: 2005-01-05; 修订日期: 2005-03-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004); 国家自然科学基金项目(40332015, 40021101); 教育部重点项目

作者简介: 段永红(1967~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: yhduan@pku.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn

是否加入这类数据. 譬如, 对塘沽汉沽高值区就没有使用甲基菲和蒽烯; 市中心及近郊高值区只用了 4 种甲基菲的总和; 农村低值区则用了 4 种甲基菲的总和与蒽烯 2 个变量. 原则是在源相对确定的情况下避免使用此类数据.

分别对经方差极大标准化转换的天津 3 个区域的多环芳烃含量数据进行主成分分析, 主成分提取原则为使累计方差达 75% 以上. 据主成分上各 PAHs 载荷高低推断来源, 并以标准化主成分得分变量为自变量, 以 16 种 PAHs 标准化总含量为因变量, 进行多元线性回归(逐步回归). 获得的标准化回

归系数即反映各类源贡献相对大小. 逐步回归用 0.05 为缺省的显著水平. 新变量的参与可能导致原变量损失部分可解释信息, 故参与回归变量的相伴概率高于 0.10 者从回归方程中删去.

2 结果与讨论

2.1 天津表土 PAHs 的主要来源

表 1 列举了天津地区 3 个区域表土中 16 种 PAHs 4 种甲基菲总量和蒽烯的主成分因子载荷计算结果.

与其它源比, 煤燃烧排放较多烷基 PAHs^[2],

是否加入这类数据. 譬如, 对塘沽汉沽高值区就没有使用甲基菲和蒽烯; 市中心及近郊高值区只用了 4 种甲基菲的总和; 农村低值区则用了 4 种甲基菲的总和与蒽烯 2 个变量. 原则是在源相对确定的情况下避免使用此类数据.

分别对经方差极大标准化转换的天津 3 个区域的多环芳烃含量数据进行主成分分析, 主成分提取原则为使累计方差达 75% 以上. 据主成分上各 PAHs 载荷高低推断来源, 并以标准化主成分得分变量为自变量, 以 16 种 PAHs 标准化总含量为因变量, 进行多元线性回归(逐步回归). 获得的标准化回

归系数即反映各类源贡献相对大小. 逐步回归用 0.05 为缺省的显著水平. 新变量的参与可能导致原变量损失部分可解释信息, 故参与回归变量的相伴概率高于 0.10 者从回归方程中删去.

2 结果与讨论

2.1 天津表土 PAHs 的主要来源

表 1 列举了天津地区 3 个区域表土中 16 种 PAHs 4 种甲基菲总量和蒽烯的主成分因子载荷计算结果.

与其它源比, 煤燃烧排放较多烷基 PAHs^[2],

phe fla pyr 和 ant 的排放也是煤燃烧源的重要特征^[5,6]. 虽然柴油燃烧也产生相对高浓度的烷基 PAHs^[7], 但同时会产生另外 1 种更为重要的指示物, 即 ilp^[8]. 汽油不完全燃烧释放的烷基 PAHs 同样较多^[9,10], 但其 bbf bbf bkp 和 cor(晕苯)等高分子 PAHs 也有高负荷量^[2]. 本研究中第 2 区第 1 主成分 phe fla pyr 和 ant 载荷较高, 突出反映了 4 环以下中低环 PAHs 的释放, 而作为油燃烧源特征指示的 ilp 和 bgp 相对较低, 显然反映燃煤释放. 该主

表 1 天津 3 典型区域表土中 PAHs 方差极大标准化旋转后主成分因子载荷¹⁾

Table 1 Factor loadings for PAHs in topsoil of 3 subregions of Tianjin based on principal component analysis with varimax rotation

多环芳烃		第 1 区(市中心及近郊区)				第 2 区(塘沽汉沽区)			第 3 区(农村低值区)			
中文名称(英文简写)	环数	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
萘(nap)	2	0.161	0.835	0.015	0.073	0.307	0.910	0.253	0.019	0.213	0.222	0.100
蒽烯(any)	3	0.162	0.298	0.657	0.229	0.377	0.867	0.280	0.296	0.222	0.857	0.131
蒽(ane)	3	0.396	0.512	0.691	-0.100	0.661	0.667	0.339	0.352	0.241	0.799	0.131
芴(fle)	3	0.172	0.724	0.628	0.090	0.565	0.739	0.335	0.353	0.309	0.517	0.242
菲(phe)	3	0.287	0.783	0.205	0.476	0.562	0.741	0.341	0.737	0.218	0.356	0.341
蒽(ant)	3	0.035	0.058	0.961	0.113	0.629	0.685	0.338	0.114	0.001	0.203	-0.112
荧蒽(fla)	4	0.577	0.312	0.123	0.708	0.780	0.518	0.349	0.943	0.200	0.113	0.160
芘(pyr)	4	0.606	0.308	0.153	0.695	0.796	0.494	0.348	0.929	0.206	0.133	0.172
苯并[a]蒽(baa)	4	0.940	0.132	0.170	0.165	0.811	0.466	0.352	0.850	0.321	0.201	0.193
苯并[a]蒽(anthracene)	4	0.958	0.122	0.089	0.103	0.789	0.507	0.346	0.809	0.417	0.210	0.183
苯并[b]荧蒽(bbf)	5	0.959	0.149	0.051	0.159	0.801	0.483	0.354	0.860	0.393	0.240	0.039
苯并[k]荧蒽(bkf)	5	0.927	0.233	0.109	0.071	0.917	0.306	0.253	0.852	0.215	0.280	-0.061
苯并[a]芘(bap)	5	0.846	0.166	0.127	0.349	0.860	0.376	0.339	0.730	0.475	0.344	0.026
茚并[1,2,3-cd]芘(ilp)	6	0.773	0.127	0.131	0.261	0.580	0.352	0.734	0.350	0.804	0.213	0.025
二苯并[a,h]蒽(daa)	5	0.680	0.338	0.173	0.226	0.238	0.278	0.930	0.333	0.738	0.224	0.172
苯并[ghi]芘(bgp)	6	0.784	0.200	0.089	0.206	0.607	0.397	0.688	0.354	0.834	0.113	0.143
∑MePhe		0.162	0.907	0.181	0.142	—	—	—	0.603	0.255	0.356	0.522
蒽烯(ret)		—	—	—	—	—	—	—	0.160	0.129	0.128	0.921
提取主成分方差/%		41.3	20.6	14.5	9.8	45.1	33.8	20.4	37.6	16.9	13.8	8.5
累积方差/%		41.3	61.9	76.4	86.2	45.1	78.8	99.3	37.6	54.5	68.3	76.8
来源		油	煤	焦炭	焚烧	煤	焦炭	油	煤	油	焦炭	秸秆燃烧

1) ∑MePhe 是指 3,2,9,1 取代位的 4 种甲基菲的总和,“—”表示该 PAH 未参与主成分分析.

成分可解释 45% 的总方差. 此外, 第 3 区第 1 主成分和第 1 区第 2 主成分具有相似的特征, phe, fla, pyr 及 ∑MePhe 的载荷都较高, 也体现了燃煤贡献, 它们分别解释了总方差的 37.6% 和 20.6%.

bgp 和 cor, 与 phe 和 bnt(苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩)可指示交通燃油排放. 前两者是汽油引擎的排放物, 后 2 种则源于柴油内燃机^[5]. 相对于其它 PAHs, 高 bkf 含量水平是柴油动力燃烧的重要指示^[11]; 此外, 柴油和汽油引擎的排放物中都可发现

ilp^[12]. 第2区第3主成分、第1区第1主成分以及第3区第2主成分的基本特点均为 ilp 和 bgp 是最重要的组分, 其载荷都较高, 且总体上体现了高环 PAHs 的存在. 它们显然代表了以交通燃油为主的燃油释放. 三者分别解释了总方差的 20.4%、41.3% 和 16.9%.

Khalili 的研究表明, 芝加哥炼焦炉排放的 PAHs 中芴和其它轻组分化合物占优势^[13]. Simcik 等曾将 fle 和 ane 高载荷的因子视为焦炉燃烧源特征^[2]. 天津地区第2区第2主成分, 第1区第3主成分以及第3区第3主成分分别解释了总方差的 33.8%、14.5% 和 13.8%. 从本主成分的因子载荷及与其它主成分因子的相对载荷而言, 都突显了 fle 和 ane 的高含量特征, 同时 any 等其它低环组分

PAHs 也有较高载荷, 故代表了焦炭源.

焚烧源的主要标识物为 pyr、fla 和 phe^[5]. 第1区第4主成分突出体现了它们的载荷, 其它化合物载荷相对较低, 具有典型焚烧源的特征. 它占总方差的 9.8%. 此外, 萘烯是木质材料如秸秆等燃烧的重要指示物^[2]. 第3区第4主成分中萘烯载荷高达 0.921, 成为该主成分所代表来源典型的示踪物, 突出体现了天津的秸秆燃烧来源, 它占总方差的 8.5%.

2.2 天津表土 PAHs 主要来源的相对贡献

表2为在主成分分析的基础上进行多元线性回归的结果. 表中列举了标准化回归系数、各系数相对贡献率、回归的可决系数以及对斜率(β)为0的假设进行显著性检验得到的相伴概率.

表2 天津3个代表性区域表土中 PAHs 含量因子得分的多元回归结果

Table 2 Multiple regression statistics using factor scores for topsoil PAHs of the three subregions of Tianjin

项目	第1区(市中心及近郊区)				第2区(塘沽汉沽区)				第3区(农村低值区)			
	油	煤	焦炭	焚烧	煤	焦炭	油	煤	油	焦炭	秸秆燃烧	
标准化回归系数	0.610	0.612	0.168	0.361	0.613	0.706	0.354	0.745	0.407	0.292	0.176	
贡献率/%	35	35	10	21	37	42	21	46	25	18	11	
相伴概率($\beta=0$)	1.34E-12	1.23E-12	0.004	1.80E-07	7.91E-05	5.17E-05	0.0004	5.64E-44	1.15E-21	1.22E-13	1.91E-06	
回归可决系数	0.905				0.999				0.837			

由表2可见, 3个区域的 PAHs 来源有如下特征: 塘沽汉沽高值区(第2区)燃油来源约占21%, 炼焦和燃煤等与燃煤有关来源占近80%, 可见本区燃煤的贡献很大. 这与本区工业密集, 燃煤和炼焦等工业活动活跃有关. 市中心及近郊区(第1区)交通燃油贡献相对突出, 其贡献与非炼焦燃煤相当, 约为35%左右, 焦炭贡献显著, 但明显比塘沽汉沽区少. 此外, 本区还有较大比例焚烧来源(20%左右), 这与较大比重的交通燃油来源共同构成本区 PAHs 的源特征. 农村低值区(第3区)燃煤和焦炭来源所占比例(64%)远高于市区(45%), 但明显低于塘沽汉沽工业区; 本区交通燃油源占25%, 反映出在燃煤排放显著下降前提下交通排放贡献的相对上升. 本区另一重要特点是显著的秸秆焚烧来源, 约占总贡献的11%. 当地确有秸秆就地焚烧或用作家庭燃料的习惯, 这部分贡献不可忽视. 天津地区农村普遍用秸秆作燃料, 且部分秸秆直接焚烧. 据估计, 全年秸秆焚烧量约为250万t^[14], 根据相关排放因子可估算 PAHs 排放量^[15]. 由此得到天津地区包括秸秆燃烧在内的 PAHs 排放量的相对分布(表3). 表中同时列出了本研究根据源解析得到的估算结果(上述3个地区源解析求得的贡献比是按区域面积和各区土

壤中 PAHs 平均浓度加权校正得到).

表3 源解析和排放估算得到的天津地区不同来源 PAHs 相对贡献比较/%

Table 3 A comparison of relative contributions of PAHs between source apportionment and emission modeling/%

估算方式	燃煤	焦炭	燃油	秸秆
根据源解析结果估算	44	19	30	7
根据燃料用量和排放因子估算	46	23	12	19

对比2组结果可以看出, 分别用2种方式估算得到的燃煤和炼焦工业对土壤中 PAHs 相对贡献较为一致. 但源解析估算得到的来自燃油的贡献显著高于排放估算, 而秸秆燃烧则大大低于排放估算. 其可能的原因包括: ①由于参数具有很高变异性性和随机波动, 2种计算结果都有很大的不确定性; ②燃油排放因子取自文献, 而国内内燃机车况普遍较差, 从而低估了燃油排放; ③土壤中 PAHs 仅占总汇的一半左右^[16], 沉积物与土壤中 PAHs 谱分布的差异导致估算偏差; ④PAHs 的跨界迁移在某种程度上改变了 PAHs 的谱分布特征. 尽管如此, 排放估算和源解析得到结果在某种程度上的可比性从一个侧面证实了分析的合理性.

3 结论

天津地区表土中 PAHs 主要源于燃煤和炼焦, 这一特征在塘沽汉沽高值区尤为明显. 市中心及近郊区土壤中燃煤与交通燃油对 PAHs 的贡献大体相当, 且焚烧排放的 PAHs 也占相当比重. 相比之下, 农村低值区则呈现出多源特征, 除燃煤和交通排放外, 秸秆燃烧的贡献也相当重要.

参考文献:

- [1] Willeke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, a review[J]. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2000, **163**(3): 229~248.
- [2] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy 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.
- [3] 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.
- [4] 王学军, 任丽然, 戴永宁, 等. 天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征[J]. 地理研究, 2003, **22**(3): 360~366.
- [5] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham. UK [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(3): 825~ 832.
- [6] Mastral A M, Callen M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. Fuel, 1996, **75**(13): 1533~ 1536.
- [7] Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(20): 3481~ 3490.
- [8] Li C K, Kamens R M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling [J]. Atmospheric Environment, 1993, **27A**: 523~ 532.
- [9] Grimmer G, Jacob J, Naujack K W. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils Part 3. inventory by GCGC/MS—PAH in environmental materials [J]. Fresenius' Zeitschrift Fuer Analytische Chemie, 1983, **314**(1): 29~ 36.
- [10] Youngblood W W, Blumer M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, **39**(9): 1303~ 1314.
- [11] Venkataraman C, Lyons J M, Friedlander S K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling, measurement methods, and source characterization [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(4): 555~ 562.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 中国农村能源年鉴编辑委员会编. 中国农村能源年鉴(1998~ 1999)[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999. 107~ 112.
- [15] USEPA Office of Air Quality Planning and Standards. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter (EPA-454/R-98-014) [R]. Washington D C: USEPA Office of Air Quality Planning and Standards, 1998. 4-11~ 4-17.
- [16] Wang X L, Tao S, Xu F L, *et al.* Modeling the fate of benzo[a]pyrene in the wastewater-irrigated areas of Tianjin with a fugacity model [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, **31**(3): 896~ 903.