

句容小流域多环芳烃的沉积学记录及其源解析

邱雨¹, 王延华^{1,2,3}, 陈西¹, 孙恬¹, 王方方¹, 张茂恒^{1,3}, 李春华⁴

(1.南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京 210023)

(2.江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 江苏 南京 210023)

(3.南京师范大学虚拟地理环境教育部重点实验室, 江苏 南京 210023)

(4.中国环境科学研究院, 北京 100012)

[摘要] 以位于经济发展迅速的秦淮河流域中的句容小流域为研究靶区, 运用统计学方法及 PMF 模型手段对句容小流域多环芳烃(PAHs)进行源解析并初步评估其风险。源解析结果表明, 主成分和 PMF 模型分析的结果与分子比值法一致, 都指示句容小流域 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧, 且第一输入源为尾气排放, 第二输入源为煤炭燃烧。PMF 模型的结果显示, 小流域沉积物 PAHs 来源最多的是尾气(柴油和汽油燃烧)排放源(28.31%), 其次为煤炭燃烧源(25.02%), 之后依次为混合来源(14.83%)、焦炭燃烧源(14.60%)、石油燃烧源(12.07%)和生物质燃烧源(5.17%)。生态风险评价的结果显示, Ace、Ant 和 Flua 3 种 PAHs 的浓度均值超出了生态效应区间低值的 4.76、5.06 和 8.37 倍, 此外 BaP 和 IcdP 浓度的均值较高, 存在生态风险。TEF 的结果显示, 小流域 Σ PAHs 毒性当量浓度范围为 3.29~757.77 ng/g, 整体污染水平较高, BaP 和 IcdP 的毒性当量浓度超过了 100 ng/g, 是句容小流域毒性当量的主要贡献。

[关键词] 句容, 小流域, 多环芳烃, 垂直分布, 源解析

[中图分类号] X824 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2020)01-0066-10

Sediment Records and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Jurong Catchment

Qiu Yu¹, Wang Yanhua^{1,2,3}, Chen Xi¹, Sun Tian¹, Wang Fangfang¹, Zhang Maoheng^{1,3}, Li Chunhua⁴

(1.School of Geography, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2.Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China)

(3.Key Laboratory of Virtual Geographic Environment of Ministry of Education, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(4.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In this study, Jurong small catchment, located in the Qinhuai River basin with rapid economic development, is taken as the research target area. Statistical analysis and the PMF model are used to analyze the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Jurong catchment and a preliminary assessment of their risks is studied. The results of principal component analysis and PMF model analysis are consistent with the molecular ratio method, indicating that the PAHs in the catchment are mainly derived from high-temperature combustion of fossil fuels. The first input source is deduced to be the exhaust gas emission, and the second one is the coal combustion. The result of the PMF model shows that the dominant sources are tail gas (diesel and gasoline combustion) (28.31%), followed by coal combustion (25.02%) and mixed sources(14.83%). Coke combustion source(14.60%), petroleum combustion source(12.07%) and biomass combustion source(5.17%) are also the contributors to the sedimentary PAHs. The result of ERL/ERM shows that the average concentration of three PAHs of Ace, Ant and Flua exceed the low value of ecological effect interval by 4.76, 5.06 and 8.37 times. In addition, the mean values of BaP and IcdP are higher, and there is an ecological risk. The result of TEF shows that the toxic equivalent concentration of Σ PAHs in the catchment ranges from 3.29 to 757.77 ng/g, and the overall pollution level is higher. The toxic equivalent concentration of BaP and IcdP exceeds 100 ng/g, which is the main toxic equivalent of Jurong small catchment.

Key words: Jurong, small catchment, polycyclic aromatic hydrocarbons, vertical distribution, source identification

收稿日期: 2019-05-01.

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673107)、水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-005).

通讯作者: 王延华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 流域生态环境演变. E-mail: wangyanhua@njnu.edu.cn

多环芳烃(PAHs)作为一种典型的持久性有机污染物(POPs),与其他持久性有机污染物相比,是目前我国城市大气环境中含量最高的有机污染物^[1],对环境和人类健康的威胁很大. PAHs 具有半挥发性,在大气中以蒸气形式存在,也易于被颗粒物吸附而沉降到环境中. 在 21 世纪初,我国 16 种 EPA 优控的 PAHs 排放量达到了 2.53 t,占世界总排量的 22%^[2]. 在流域水环境中,由于湖库水体系统的稳定性,生态系统的自我修复能力相对脆弱,持久性有机污染物沉降到湖泊水库中,难以稀释,环境遭到破坏后难以快速修复. 因此,流域生态系统成为研究多环芳烃的重要介质. 流域沉积物具有储存信息量大、时间分辨率高以及地理覆盖面广等优势,是有机地球化学领域研究的重要载体,记录着湖泊周围生态环境的演变信息^[3]. 持久性有机污染物随大气运送传输,并通过干湿沉降、水气交换等方式进入到河流和湖库等水体中. 这些污染物普遍具有疏水性,易被水体中的悬浮颗粒所吸附,并随着浮游藻类的生长而进行富集,最后与藻类死亡后产生的有机碎屑一起沉降到沉积物中. 因此,对流域内沉积物进行研究尤为重要.

国外对于沉积物 PAHs 的研究起步很早,以北欧、日本等经济发达地区为先导,其研究的主要对象以湖泊、海洋及海湾沉积物为主^[4],研究多着重于探究沉积物 PAHs 来源及其影响因素,重现 PAHs 沉积历史及 PAHs 生态风险评价等. 研究表明,PAHs 人为来源主要包括农业源、工业源、交通源和生活源^[2]. 农业活动产生的 PAHs 主要源自于农业种植活动中化肥、农用器械和农药的使用. 用作肥料的城市污泥和一些有机肥及无机化肥中含有 PAHs,农业种植活动中使用过量的肥料不能够被作物完全吸收,经降雨或灌溉淋溶作用进入到水环境中并随悬浮物沉积. 工业来源是当前环境中 PAHs 最主要的来源之一^[5]. 除少量的化石燃料挥发和泄露能够排放出 PAHs 外,工业企业在生产制造过程中使用化石燃料如石油和煤炭以及生物质燃料如秸秆等,经不完全燃烧后产生的废气和废物中一般都含有 PAHs. 交通运输引起的 PAHs 污染在 PAHs 的污染来源中的比重中处于上升趋势^[6]. 随着物质生活的丰富,越来越多的家庭拥有私家车,而各类交通工具包括汽车、轮船和飞机等,在启动过程中汽油、柴油和煤油的不完全燃烧会导致尾气中含有 PAHs,这些尾气中约有 100 种 PAHs. 有调查报告^[7]显示,每 100 辆汽车每年能排放 2~10 t BaP. 尾气中的 PAHs 通常会吸附于大气颗粒表面,并通过风力作用迁移,最终可能通过大气沉降进入到水环境及沉积物中,从而造成沉积物 PAHs 污染. 此外,汽车刹车里衬的磨损过程中也会产生 PAHs (IcdP)^[8]. 居民生活过程中同样可能产生 PAHs^[9]. 在燃煤取暖过程中产生的废渣和废气也含有 PAHs,我国是燃煤大国,在我国北方地区住户使用煤炉取暖的情况很普遍,排放的废气中致癌性 PAHs 浓度可达 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[10]. 家庭炉灶产生的 PAHs 含量也相当多,居民做饭时因不完全燃烧产生的 BaP 含量可达 $559\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. 生活中还存在 PAHs 的来源,如生活垃圾在处理时,垃圾的渗透液及经焚烧后产生的残渣和废气中可能含有 PAHs;在烹饪过程中,温度大于 200 °C 时,脂肪会分解产生出 PAHs^[9],研究表明,在烟熏羊肉中 BaP 的含量可达 $46\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[10].

我国在沉积物 PAHs 方面的研究聚焦于运用不同方法进行溯源分析^[11]. 沉积物中的 PAHs 由自然源和人为源共同贡献. 随着经济的发展和人类活动的加剧,人为源的贡献率越来越大^[1]. 在我国经济发达地区,如长三角、珠三角地区,以及重点环境保护区,如云南滇池^[12]等,均有对沉积物 PAHs 来源的探讨. 结果表明,沉积物中 PAHs 均以人类活动来源为主. 我国湖泊/水库沉积物中 PAHs 的含量相对世界其他地区较低^[13],且东部地区 PAHs 含量高于西部地区. 句容市属于秦淮河流域,位于长江下游地区,随着时代的进步,流域城市、人口和财富的日趋集中化,对流域污染物的综合治理提出了更高的要求,环境问题成为地区发展所要解决的首要问题. 综上,本研究以长江支流秦淮河流域中的句容农业小流域为研究靶区,分析小流域沉积物中 PAHs 的分布特征,探讨人类活动对其产生的影响,追溯来源,并对其生态风险进行评价. 研究对有效控制长三角地区农业小流域污染物具有重要意义,可为流域环境治理与规划提供决策依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究团队于 2018 年春季在句容农业小流域进行了沉积物样品采集. 采样点位置图见图 1. 选取人为干扰较小、沉积环境较好的后段巷地区采集沉积柱样品和上覆水. 采用沉积柱重力取芯设备(直径 90 mm)进行沉积柱采集. 沉积柱样品采集后,表层 10 cm 每 0.5 cm 分为一层,10 cm 以下每 1 cm 分为一层,分层样放置于 -30 °C 的环境下冷冻储藏.

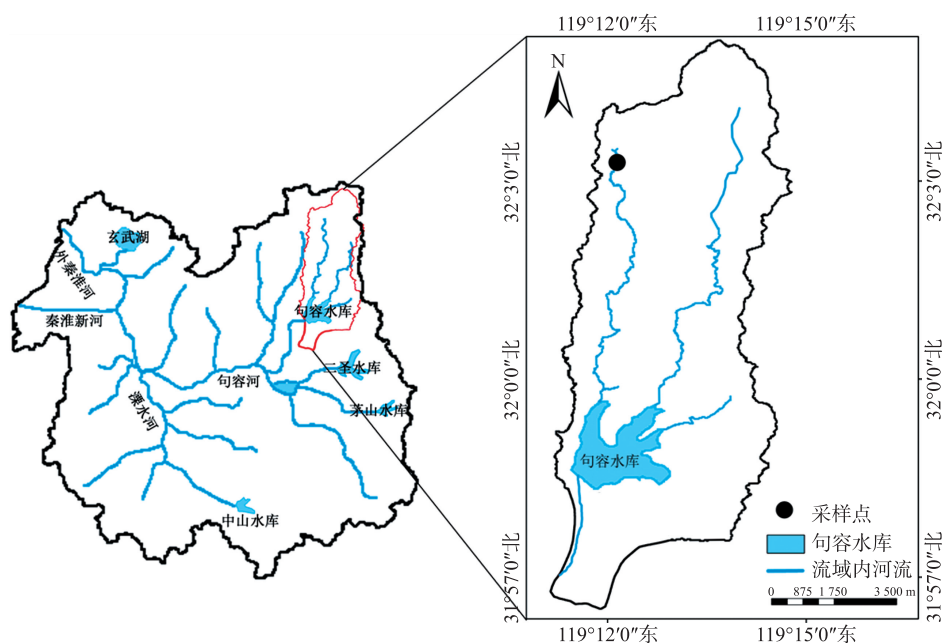


图 1 采样点位置图

Fig. 1 Location map of sampling sites

1.2 样品前处理

将实验所需玻璃仪器分别用去离子水、高纯水冲洗干净,烘干.无水硫酸钠使用前放入马弗炉 450 ℃ 煅烧 4 h,硅胶 180 ℃ 煅烧 6 h.称取(2±0.002)g 经冷冻干燥研磨过 200 目筛后的沉积物样品于离心管中,加入 25 mL 体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合溶液,放入超声仪中萃取 3 次,每次 0.5 h,而后放入离心机以 3 000 r/min 离心 3 次.取出后将清液倒入圆底烧瓶中,旋转蒸发至 2 mL.自下而上用装有 1.5 g 无水硫酸钠、1 g 硅胶和 1.5 g 无水硫酸钠的 SPE 小柱过滤.然后加入 9 mL 体积比为 1:1 的正己烷与二氯甲烷混合溶液淋洗,并过柱至鸡心瓶中.将溶液旋蒸至 0.5 mL,移入定量瓶,用正己烷淋洗鸡心瓶,并以淋洗液滴定至 1 mL,待测.

预处理后的样品使用美国安捷伦气相色谱-质谱联用仪(GC-MS 7890B-5977A)对 16 种 PAHs 的含量进行检测.质谱采用电子电离(EI)模式.载气为纯度为 99.99% 的氦气,流速为 1 mL/min.

1.3 分析方法

1.3.1 主成分分析

在 PAHs 污染源识别的研究中,采用较广泛的是主成分分析法.主成分分析法是一种多元统计法,将污染物浓度数据进行正交旋转后,提取出特征值较大的因子进行降维识别,并对因子载荷进行分析,可对来源贡献进行半定量的描述.本研究使用 SPSS 软件对句容小流域沉积物 16 种 PAHs 进行主成分分析.

1.3.2 PMF 模型

与主成分分析法相比,PMF 模型(正定矩阵因子分解法)因对源谱信息的依赖性较低,且能够解决负贡献值的问题,在研究中的运用越来越广泛^[14].PMF 模型的方法最早由 Paatero 等学者在 1993 年提出,并在研究过程中不断改进^[15].PMF 5.0 模型是一种多变量因素分析工具,模型将数据分解成两个矩阵,分别为成分和系数贡献,通过对排放清单进行解释,来识别对样品有贡献的源的类型并计算贡献率.PMF 5.0 模型分析结果就是寻找合适的因子数、每种源的成分和每个样品中各类污染物的贡献^[16].模型计算公式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^P G_{ik} F_{jk} + E_{ij}, \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (E_{ij} U_{ij}), \quad (2)$$

式(1)中, X_{ij} 为*i*×*j*的数据矩阵;*i*为样品量;*j*为污染物种类,本研究中为美国 EPA 确认的 16 种优控 PAHs;*P*为因子数;*F*为成分矩阵;*G*为贡献矩阵;*E*为残差矩阵.式(2)中,*Q*为模型的累积残差,*Q*最小

时模型误差最小,此时模型结果为最优解; U_{ij} 表示样品含量的不确定性。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 含量与剖面分布

沉积柱中 PAHs 的组成和分布特征受人为活动的影响较大。句容小流域沉积柱 Σ PAHs 含量为 862.45~3 538.85 ng/g,均值为 $2\,008.80 \pm 713.17$ ng/g。与其他地区 Σ PAHs 浓度对比,句容小流域 Σ PAHs 浓度与红枫湖(848~3 725 ng/g)、舟山小流域(1 018~3 047 ng/g)、石头门口小流域(1 295~2 755 ng/g)、永定小流域(1 377~2 855 ng/g)等相当。

EPA 16 种 PAHs 的含量范围和均值分别为: Nap 35.45~166.45 ng/g,均值 101.54 ± 29.08 ng/g; Acy 1.05~128.15 ng/g,均值 12.34 ± 24.25 ng/g; Ace 30.35~675.50 ng/g,均值 92.17 ± 84.04 ng/g; Flu 8.55~181.95 ng/g,均值 63.48 ± 24.45 ng/g; Phe 56.25~1 107.50 ng/g,均值 181.25 ± 197.28 ng/g; Ant 43.55~1 305.25 ng/g,均值 514.89 ± 164.67 ng/g; Flua 17.80~957.90 ng/g,均值 178.12 ± 144.39 ng/g; Pyr 26.35~1 090.65 ng/g,均值 197.82 ± 202.14 ng/g; BaA 2.90~316.20 ng/g,均值 137.31 ± 99.51 ng/g; Chry 28.00~535.75 ng/g,均值 226.67 ± 130.42 ng/g; BkF 10.30~377.95 ng/g,均值 109.24 ± 74.66 ng/g; BbF 7.15~518.90 ng/g,均值 179.79 ± 142.15 ng/g; BaP 16.35~907.65 ng/g,均值 195.43 ± 156.01 ng/g; IcdP 10.20~277.35 ng/g,均值 141.10 ± 78.34 ng/g; DahA 8.00~56.35 ng/g,均值 32.30 ± 11.23 ng/g; BghiP 7.10~183.6 ng/g,均值 95.16 ± 53.41 ng/g。

2-3 环的 PAHs 是低环 PAHs (LPAHs),包括 Nap、Acy、Ace、Flu、Phe 和 Ant;4 环的 PAHs 是中环 PAHs (MPAHs),包括 Flua、Pyr、BaA 和 Chry;5-6 环的 PAHs 为高环 PAHs (HPAHs),包括 BbF、BkF、BaP、IcdP、DahA 和 BghiP。不同环数的 PAHs 来源不同^[17],LPAHs 通常来源于石油污染,MPAHs 和 HPAHs 通常来源于化石燃料燃烧。句容小流域 LPAHs 的含量范围为 486.30~2 184.05 ng/g,均值为 839.98 ± 313.60 ng/g,占 PAHs 总量的 41.82%;MPAHs 的含量范围为 144.8~1 418.45 ng/g,均值为 645.52 ± 376.86 ng/g,占 PAHs 总量的 32.13%;HPAHs 的含量范围为 42.85~1 475.35 ng/g,均值为 523.30 ± 350.79 ng/g,占 PAHs 总量的 26.05%。从环数丰度可以看出,MPAH 和 HPAHs 的总和占比更大,沉积物 PAHs 更多来源于化石燃料的燃烧。小流域 PAHs 的垂直分布如图 2 所示。

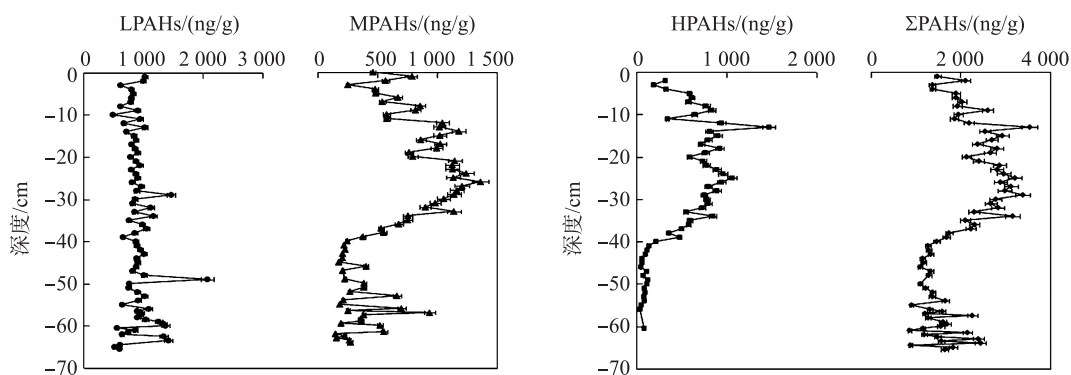


图 2 LPAHs、MPAHs、HPAHs 和 Σ PAHs 的垂直分布

Fig. 2 Vertical distributions of LPAHs, MPAHs, HPAHs and Σ PAHs

从图 2 可以看出,按照沉积时序, Σ PAHs 含量在表层以下 65~50 cm 的深度处于波动较大的阶段;50~29 cm 阶段 Σ PAHs 含量稳步上升;29cm~表层, Σ PAHs 含量波动下降。LPAHs 含量的垂直分布相对较稳定,除了在底部 62~64 cm 的深层,49 cm 及 29 cm 处有一些点含量较高。MPAHs 的垂直分布情况与 Σ PAHs 的垂直分布情况相似。HPAHs 在 40 cm 以下的深度含量稳定在较低水平,40~13 cm 处含量处于上升趋势,13 cm~表层处含量波动下降。

2.2 小流域沉积 PAHs 源解析

2.2.1 分子比值法解析

沉积物中 PAHs 的分布和组分的不同是因为 PAHs 的来源不同。在多种判别 PAHs 来源的方法中,分子比值法由于操作简便、可快速定性地判别环境中 PAHs 的来源而被广泛使用,本文选用 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 、

BaA/(BaA+Chr)和IcdP/(IcdP+BghiP)3组比值来初步判断句容小流域沉积柱中PAHs的来源,判别标准如表1所示,3组PAHs分子比值如图3所示.

表 1 PAHs 来源判别标准
Table 1 PAHs source criterion

	燃烧源		石油源	标准来源
	液态化石燃烧	煤炭及生物质燃烧		
Ant/(Ant+Phe)	>0.1	>0.1	<0.1	文献[18-20]
BaA/(BaA+Chr)	0.2~0.35	>0.35	<0.2	
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.2~0.5	>0.5	<0.2	

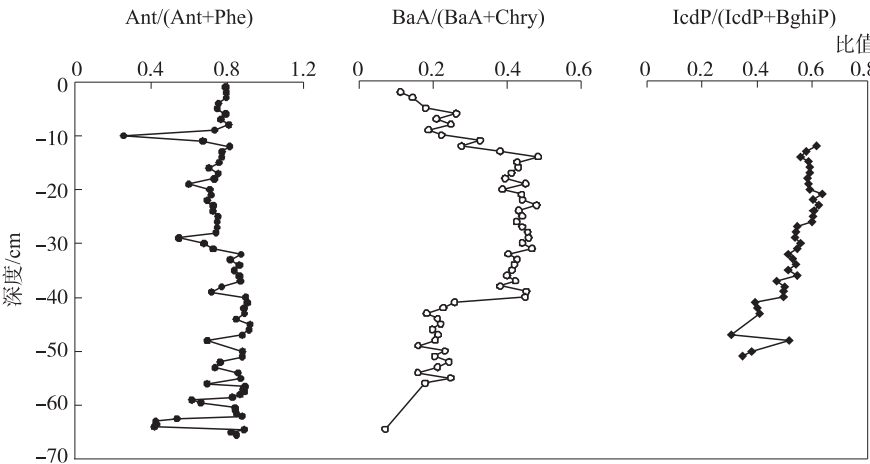


图 3 句容小流域沉积柱 PAHs 分子比值分布

Fig. 3 Molecular ratios of PAHs in the sediment of Jurong catchment

句容小流域沉积柱 PAHs 3 组同分异构体比值中(缺失部分含量在检测限以下),Ant/(Ant+Phe)的范围为0.26~0.92,均值为0.76,沉积柱中100%的点比值大于0.1,反映PAHs主要来自燃烧源;BaA/(BaA+Chr)的范围为0.07~0.48,均值为0.32,除比值不存在或为0的点外,其中约13.33%的点比值小于0.2,约22.67%的点比值介于0.2和0.35之间,约37.33%的点比值大于0.35,PAHs较多来源于燃烧源中的煤炭和生物质燃烧;IcdP/(IcdP+BghiP)的范围为0.30~0.63,均值为0.53,其中约13.33%的点比值介于0.2和0.5之间,34.67%的点比值大于0.5,同样指示PAHs主要来源于煤炭燃烧和生物质燃烧. Ant/(Ant+Phe)、BaA/(BaA+Chr)和IcdP/(IcdP+BghiP)共同反映了句容小流域沉积柱中PAHs的来源主要来自于煤炭和生物质燃烧,符合当地能源使用情况,其中BaA/(BaA+Chr)在13~40 cm深度层的比值均大于0.35,IcdP/(IcdP+BghiP)在12~48 cm深度层的比值均大于0.5,表明在该阶段的历史沉积时期,煤炭和生物质燃料的使用量对PAHs含量有突出贡献,并在15~20 cm的沉积历史时段内达到峰值.

2.2.2 主成分分析

运用SPSS软件对句容小流域沉积柱进行因子分析,确定特征值大于0.9时,提取出6个因子,累计方差贡献率为84.53%.句容小流域沉积柱中PAHs旋转后载荷矩阵如表2所示.

根据因子分析的结果, F_1 在BaA、Baq、IcdP、DahA和BghiP组分上的载荷最高,因子方差贡献率为40.25%,这些5-6环的高环PAHs的产生与液态化石燃料的不完全燃烧有关,其中IcdP是柴油发动

表 2 句容小流域沉积物中 PAHs 成分得分系数矩阵

Table 2 Component score coefficient matrix of PAHs in sediments of the Jurong catchment

PAHs	因子					
	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
Nap	0.09	0.11	0.15	-0.23	-0.27	0.11
Ace	-0.02	0.05	0.54	0.30	-0.02	0.07
Acy	0.02	0.27	0.22	0.05	0.42	0.02
Fla	0.11	0.08	0.03	-0.06	0.21	-0.51
Phe	-0.03	0.00	0.40	-0.39	0.33	0.15
Ant	-0.05	-0.17	0.29	0.08	-0.59	0.16
Flua	0.11	-0.14	0.16	0.24	-0.02	-0.43
Pyr	-0.01	-0.11	-0.05	0.60	0.37	0.30
BaA	0.15	-0.06	0.00	-0.06	0.04	0.26
Chry	0.12	0.11	0.02	0.10	-0.23	-0.19
BkF	0.11	0.23	-0.09	0.13	-0.18	0.30
BbF	0.03	0.36	-0.04	0.13	-0.19	0.15
Baq	0.13	-0.07	0.08	0.10	-0.08	-0.35
IcdP	0.14	-0.12	0.01	-0.07	0.12	0.25
DahA	0.13	-0.20	0.01	-0.08	0.09	0.22
BghiP	0.15	-0.06	-0.04	-0.06	0.05	0.25

机排放的标志物^[21], BghiP 则来源于汽油引擎排放物和柴油内燃机^[22], 因此可认为 F_1 代表尾气排放源(柴油和汽油燃烧). F_2 在 BkF 上的载荷较高, 因子方差贡献率为 15.14%, BkF 是煤炭燃烧的特征化合物^[23], 因此 F_2 可能表示煤炭燃烧源. F_3 在 Ace 上的载荷最高, 因子方差贡献率为 9.53%, Ace 属于低环的 PAHs, 主要来源于石油原油污染^[24], 可认为 F_3 代表石油污染源. F_4 在 Pyr、Ace、Flua 上具有较高载荷, 制焦的过程中会产生 Pyr, 研究表明因子在 Ace 和 Flua 上具有较高载荷时为焦炭燃烧源^[25-26], 方差贡献率为 7.84%. F_5 在 Acy、Phe、Fla、Pyr 上的载荷较高, 方差贡献率为 6.08%, 这些 PAHs 多来自于木材和秸秆等生物质的燃烧^[27-29], 因此 F_5 可代表生物质燃烧源. F_6 为其他排放源, 方差贡献率较小, 为 5.69%.

综上所述, 因子分析的结果显示句容小流域地区 PAHs 最主要的输入来源是尾气排放, 其次为煤炭燃烧, 焦炉燃烧和生物质燃烧的贡献较小.

2.2.3 PMF 模型

模型的关键是因子数的确定, 选取 3~7 个因子数分别进行模型运算, 运行 20 次, 发现当因子数为 6 时 Q_{robust} 值最低, 此时运算结果最佳, PMF 模型运行结果如图 4 所示.

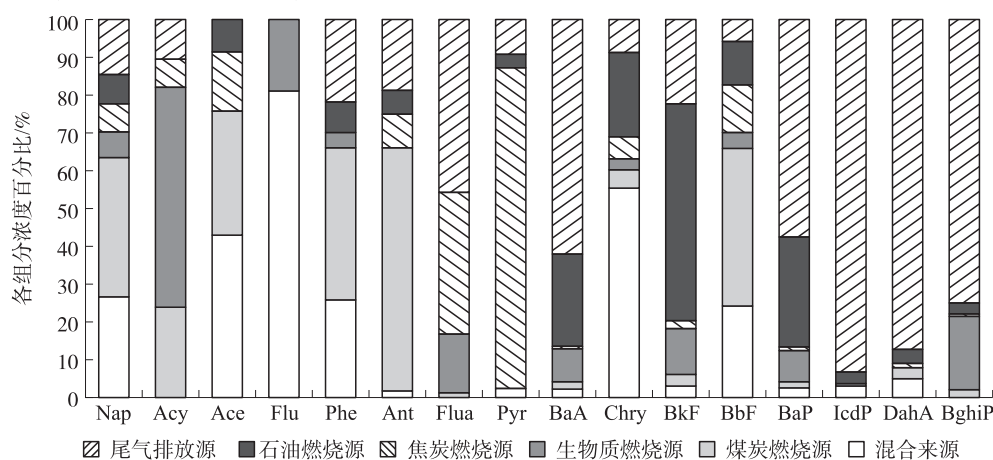


图 4 句容小流域 PMF 指纹图谱

Fig. 4 PMF fingerprints of Jurong catchment

指纹图谱中因子 1 的贡献率最高, 为 28.31%. 因子 1 中 IcdP、DahA 和 BghiP 的载荷较高, 其中 IcdP 为柴油燃烧标志物, BghiP 为汽油燃烧标志物, 因此定义因子 1 为尾气排放源. 因子 2 的贡献率为 12.07%, BbK、BaP、BaA 在因子 2 上的载荷较高, 而这些 PAHs 是石油燃烧的产物^[30], 因此因子 2 可能表示石油燃烧源. 因子 3 的贡献率为 14.6%, Pyr、Flua 在因子 3 上具有较高载荷, 在炼焦时可能会产生 Pyr 和 Flua, 因此定义因子 3 为焦炭燃烧源. 因子 4 的贡献率为 5.17%, Acy 在因子 4 上的载荷最高, Acy 通常来自于木材燃烧, 因此定义因子 4 为生物质燃烧源. 因子 5 的贡献率为 25.02%, 因子 5 中 Ant 和 Phe 的载荷较高, Ant 和 Phe 是煤燃烧的特征组分^[31], 因此定义因子 5 为煤炭燃烧源. 因子 6 的贡献率为 14.83%, 因子 6 中 Flu 和 Chry 的载荷最大, 考虑到 Flu 和 Chry 来源较多, 焦炭燃烧过程中会有 Flu 排出^[32], 汽油及天然气燃烧过程中会有 Chry 排出^[33], 因此定义因子 6 为其他混合来源.

综上所述, 在 PMF 模型的来源解析中, 句容小流域沉积物 PAHs 来源最多的是尾气(柴油和汽油燃烧)排放源(28.31%), 其次为煤炭燃烧源(25.02%), 之后依次为混合来源(14.83%)、焦炭燃烧源(14.60%)、石油燃烧源(12.07%)和生物质燃烧源(5.17%).

PMF 模型分析的结果与分子比值法一致, 都显示句容小流域 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧; 与主成分分析法的结果略有区别, 两者的第一和第二贡献源都是柴油汽油燃烧的气体排放和煤炭燃烧排放, 柴油汽油尾气的排放可能是与当地交通的发展与农用器械的使用有关, 煤炭燃烧可能来源于部分工业制造与居民生活. 此外, 两种方法得出的焦炭和生物质燃烧排放占比均较小, 但主成分分析法中除化石燃料燃烧外, 石油污染也占到一定比重, 而 PMF 模型方法结果中没有发现石油污染源.

2.3 小流域生态风险评价

2.3.1 单体多环芳烃的生态风险评价

沉积物是湖库及河流生态系统中的重要一环, 是污染物的“源”与“汇”, 因此对沉积物 PAHs 的污染

风险进行评估有着重要的环境意义. 我国目前没有关于湖库及河流沉积物 PAHs 的质量评价标准. 本文采用目前运用较广泛的沉积物质量基准法(SQGs), 借用 Long 等^[34]学者提出的海洋及河口沉积物 PAHs 潜在生态风险效应区间低值(effects range low, ERL)和效应区间中值(effects range median, ERM)来评价句容小流域沉积物 PAHs 的生态风险水平. 沉积物中 PAHs 的浓度小于 ERL 时, 发生生态风险的概率小于 10%, PAHs 对环境造成的影响极小; PAHs 浓度介于 ERL 和 ERM 之间时, 发生生态风险的概率为 10%~50%, PAHs 对环境的负面影响偶尔发生; PAHs 浓度大于 ERM 时, 发生生态风险的概率大于 50%, PAHs 对环境的负面效应频发. 本文研究的沉积物 16 种 PAHs 浓度与对应的 ERL、ERM 值如表 3 所示.

表 3 沉积物质量基准风险评价
Table 3 Risk assessment of sediments based on SQGs

PAHs	ERL/(ng/g)	ERM/(ng/g)	本研究		超 ERL 百分比/%
			范围/(ng/g)	均值/(ng/g)	
Nap	160	2 100	35.45~166.45	101.54	—
Acy	44	640	1.05~128.15	12.34	—
Ace	16	500	30.35~675.5	92.17	476.09
Flu	600	5 100	8.55~181.95	63.48	—
Phe	240	1 500	56.25~1 107.5	181.25	—
Ant	85	1 100	43.55~1 305.25	514.89	505.76
Flua	19	540	17.80~957.90	178.12	837.49
Pyr	665	2 600	26.35~1 090.65	197.82	—
BaA	261	1 600	2.90~316.2	137.31	—
Chry	384	2 800	28.00~535.75	226.67	—
BkF	—	—	10.3~377.95	109.24	—
BbF	—	—	7.15~518.9	179.79	—
BaP	430	1 600	16.35~907.65	195.43	—
IcdP	—	—	10.2~277.35	141.10	—
DahA	63	260	8~56.35	32.30	—
BghiP	—	—	7.1~183.6	95.16	—
Σ PAHs	4 022	44 792	862.45~3 538.85	2 008.80	—

由表 3 可知, 句容小流域沉积物中检测出的 16 种 PAHs 含量均低于 ERM, 且 Σ PAHs 均值小于 ERL 值, 说明句容小流域 PAHs 不会带来频发的生态风险. 但其中 Ace、Ant 和 Flua 浓度的均值超过了 ERL 值且分别超出了 4.76、5.06 和 8.37 倍, 应引起高度重视, 这几类 PAHs 可能会对底栖生物造成毒害. 此外 BbF、BkF、IcdP 和 BghiP 虽无可比较的生态风险效应区间, 但 4 种 PAHs 在句容小流域沉积柱内均有检出且 BaP、IcdP 浓度均值较高, 也存在一定的潜在生态风险, 需一并注意.

2.3.2 PAHs 的毒性评估

PAHs 具有很强的致癌、致畸性和致突变性. 为探究 PAHs 对湖库及河流底栖生物的毒性效应, 本研究采用 1993 年由 Nisbet 等^[35]提出的毒性当量因子(TEF)的方法, 计算单体 PAHs 的毒性当量. Bap 是毒性特征最清楚的 PAHs, 因此该方法以 Bap 为参考, 将通过大量毒性实验得出的不同单体 PAHs 相对于 Bap 的毒性当量因子与单体 PAHs 浓度相乘, 计算出基于 Bap 的毒性当量浓度. 句容小流域 16 种 PAHs 的毒性当量浓度如表 4 所示.

表 4 沉积物中 PAHs 毒性当量浓度
Table 4 Bap_{eq} concentrations of PAHs in the sediments

PAHs	TEF	毒性当量浓度均值/(ng/g)	PAHs	TEF	毒性当量浓度均值/(ng/g)
Nap	0.001	0.10	BaA	0.1	13.73
Acy	0.001	0.01	Chry	0.01	2.27
Ace	0.001	0.09	BkF	0.1	10.92
Flu	0.001	0.06	BbF	0.1	17.98
Phe	0.001	0.18	BaP	1	195.43
Ant	0.01	5.15	IcdP	1	141.10
Flua	0.001	0.18	DahA	0.1	3.23
Pyr	0.001	0.20	BghiP	0.01	0.95

从计算的毒性当量浓度可以看出, BaP 和 IcdP 的毒性当量浓度较高, 分别超过了 100 ng/g, 存在潜在的毒性效应. 据计算, 句容小流域 Σ PAHs 毒性当量浓度范围为 3.29~757.77 ng/g, 均值 236.06 ng/g. 在美国 EPA 提出的 16 种优控 PAHs 中, B2 类的 7 种 PAHs (Flu、Phe、Ant、Pyr、Chry、BbF 和 BaP) 具有致癌性^[36], 应给予更多关注. 这 7 类 PAHs 毒性当量浓度总和的范围为 2.75~432.23 ng/g, 均值为 145.20 ng/g, 占到 Σ PAHs 毒性当量的 61.51%, 达到一半以上, 其中 BaP 是毒性当量的主要贡献源. 句容小流域 Σ PAHs 毒性当量浓度的垂直分布如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 句容小流域 Σ PAHs 毒性当量浓度的垂直分布存在 4 个阶段, 第一阶段为深度为 40~65 cm 的深层沉积时期, 沉积物 PAHs 毒性当量在较低水平缓慢上升, 此时均值为 30.10 ng/g; 第二阶段处于深度为 26~39 cm 的沉积时期, 此时的毒性当量浓度处于快速上升阶段, 并最终上升到 25cm 时的 757.77 ng/g; 第三阶段处于深度为 10~25 cm 的沉积时期, 此时毒性当量浓度维持在较高水平且波动较大, 此阶段沉积物 PAHs 毒性当量浓度的均值为 511.38 ng/g; 第四阶段处于深度为 0~9 cm 的表层沉积时期, 此时毒性当量浓度开始下降, 可能原因是表层沉积物不稳定, 此时的毒性当量浓度的范围为 9.08~256.42 ng/g. 句容小流域 PAHs 的历史排放可能经历了一个从建国前较低水平的排放至炼钢炼铁时期的快速上升, 并在近代工业发展时期维持, 最终得到控制的发展过程. 与太湖及其他地区研究相比^[37], 句容小流域 PAHs 的平均毒性当量浓度相对较高.

3 结论

小流域沉积柱中 Σ PAHs 的含量按沉积时间顺序处于波动期后逐渐上升而后又波动下降的趋势. 2-3 环的 LPAHs 含量最高, 占 PAHs 总量的 41.82%; 4 环的 MPAHs 含量占 32.13%; 5-6 环的 HPAHs 含量占 26.05%. 从环数丰度可以看出, MPAH 和 HPAHs 的总和占比更大, 沉积物 PAHs 更多来源于化石燃料的燃烧.

分子比值法的结果定性反映了句容小流域 PAHs 主要来源于高温燃烧源. 因子分析法和 PMF 模型的结果都显示句容小流域 PAHs 主要来源于柴油汽油燃烧的气体排放和煤炭燃烧排放, 但因因子分析法显示石油泄露源也有一定输入. PMF 模型的结果显示, 柴油和汽油燃烧源占 28.31%, 煤炭燃烧源占 25.02%, 混合来源占 14.83%, 焦炭燃烧源占 14.60%, 石油燃烧源占 12.07%, 生物质燃烧源占 5.17%.

句容小流域内 PAHs 处于高污染水平, 可能会偶尔发生生态风险. 其中 Ace、Ant 和 Flua 发生生态风险的概率较高. BaP 和 IcdP 的毒性处于较高水平, 可能会对生物和人体造成威胁.

[参考文献] (References)

- [1] BASHEER C, OBBARD J P, LEE H K. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment: part II, sediments[J]. Water Air & Soil Pollution, 2003, 149(1-4): 315-325.
- [2] 郭建阳, 廖海清, 韩梅, 等. 密云水库沉积物中多环芳烃的垂直分布、来源及生态风险评估[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 626-631.
- [3] MACHADO K S, FIGUEIRA R C L, CÔCCO L C, et al. Sedimentary record of PAHs in the Barigui River and its relation to the socioeconomic development of Curitiba, Brazil[J]. Science of the Total Environment, 2014, 482-483(1): 42-52.
- [4] BOLL E S, CHRISTENSEN J H, HOLM P E. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam.[J]. Journal of Environmental Monitoring (JEM), 2008, 10(2): 261-269.
- [5] HWANG H M, FOSTER G D. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the

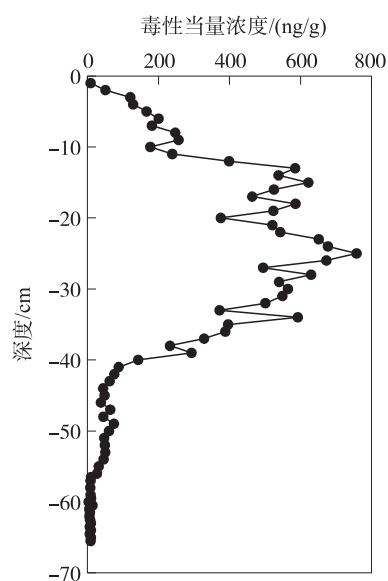


图 5 沉积柱 Σ PAHs 毒性当量浓度垂直分布
Fig. 5 Vertical distribution of PAHs toxicity equivalent concentrations in the sediments

- tidal Anacostia River, Washington DC, USA[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140(3): 416–426.
- [6] YANG H H, LO M Y, LAN C W, et al. Characteristics of trans,trans-2,4-decadienal and polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust of diesel engine fueled with biodiesel[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(16): 3373–3380.
- [7] 朱利中,王静,杜焯,等. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究[J]. *环境科学*, 2003, 24(3): 26–29.
- [8] ZHANG K, WANG J Z, LIANG B, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of a highly urbanized river system with special reference to energy consumption patterns[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1510–1515.
- [9] 曹梦思,王君,张立实,等. 食品中多环芳烃的研究现状[J]. *卫生研究*, 2015, 44(1): 151–157.
- [10] 王桂山,仲兆庆,王福涛. PAH(多环芳烃)的危害及产生的途径[J]. *山东环境*, 2001(2): 41.
- [11] 柯艳萍. 神农架大九湖湿地多环芳烃分布及源解析[D]. 武汉:中国地质大学, 2013.
- [12] 崔骏,张伟蕊,王延华,等. 滇池小流域多环芳烃的沉积学记录及其源解析[J]. *水土保持研究*, 2018, 25(1): 202–207.
- [13] QIN N, HE W, KONG X Z, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese lake based on multiple indicators[J]. *Ecological Indicators*, 2013, 24(3): 599–608.
- [14] SOFOWOTE U M, MCCARRY B E, MARVIN C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16): 6007–6014.
- [15] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 2010, 5(2): 111–126.
- [16] YU W W, LIU R M, WANG J W, et al. Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China[J]. *Chemosphere*, 2015, 134(12): 263–271.
- [17] 刘哲,张玉山,苏治中,等. 南四湖表层沉积物中 PAHs 的分布、来源及变化分析[J]. *中国人口·资源与环境*, 2010, 20(6): 136–140.
- [18] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGAZAN 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, 33(4): 489–515.
- [19] READMAN J W, FILLMANN G, TOLOSA I, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(1): 48–62.
- [20] YAN B Z, ABRAJANO T A, BOPP R F, et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 39(18): 7012–7019.
- [21] 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.
- [22] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527–528: 375–383.
- [23] MIGUEL A H, PEREIRA P P. Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling[J]. *Aerosol Science & Technology*, 1989, 10(2): 292–295.
- [24] SOCLO H H, GARRIGUES P, EWALD M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(5): 387–396.
- [25] GUO Z G, LIN T, ZHANG G, et al. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5302–5311.
- [26] FENG J L, XI N N, ZHANG F, et al. Distributions and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an emerging industrial city (Xinxiang) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(1): 61.
- [27] 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(30): 2462–2469.
- [28] SIMCIK M F, EISENREICH S J, LLOYD P S. 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.
- [29] 倪进治,陈卫锋,杨红玉,等. 福州市不同功能区土壤中多环芳烃的含量及其源解析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(5): 921–926.
- [30] RAJPUT N, PYARI A A, SAINI M K, et al. Assessment of PAH toxicity and mutagenicity in emissions from coal and biofuel combustion[J]. *Journal of Environmental Science & Engineering*, 2010, 52(3): 185–192.
- [31] 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.
- [32] APPLEBY P G, OLDFIELDZ F. The assessment of ²¹⁰Pb data from sites with varying sediment accumulation rates[J]. Hydrobiologia,1983,103(1):29-35.
- [33] WANG D G,TIAN F L,MENG Y,et al. Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian,China[J]. Environmental Pollution,2009,157(5):1559-1564.
- [34] LONG E R,MACDONALD D D,SMITH S L,et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management,1995,19(1):81-97.
- [35] NISBET I C T,LAGOY P K. Toxic equivalency factors(TEFs)for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)[J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology,1992,16(3):290-300.
- [36] 张录龙,孙敏. 饮用水常规处理工艺对多环芳烃去除的影响[J]. 水资源保护,2013,29(3):66-69.
- [37] 赵学强,袁旭音,李天元,等. 环太湖河流沉积物中 PAHs 的空间分布、毒性及源解析[J]. 农业环境科学学报,2015,34(2):345-351.

[责任编辑:严海琳]