

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022070504

于英鹏, 李传武, 朱天明, 等. 上海市公园绿地玻璃表面多环芳烃污染特征及源解析[J]. 环境化学, 2023, 42(9): 2969-2977.

YU Yingpeng, LI Chuanwu, ZHU Tianming, et al. Pollution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on the glass surface of park green space in Shanghai[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(9): 2969-2977.

上海市公园绿地玻璃表面多环芳烃污染特征及源解析*

于英鹏^{1,2,3} 李传武^{2,3} 朱天明^{2,3} 梁峰¹ 刘敏^{4,5,6**}

(1. 无锡职业技术学院旅游文化研究所, 无锡, 214121; 2. 盐城师范学院苏北农业农村现代化研究院, 盐城, 224007; 3. 盐城师范学院盐城城乡融合发展研究院, 盐城, 224007; 4. 地理信息科学教育部重点实验室, 上海, 200241; 5. 华东师范大学地理科学学院, 上海, 200241; 6. 自然资源部超大城市自然资源时空大数据分析应用重点实验室, 上海, 200241)

摘要 为研究上海市公园绿地玻璃表面多环芳烃(PAHs)的污染特征及污染源, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对16种优控PAHs质量浓度进行了测定, 对玻璃表面PAHs质量浓度的季节分布, 组成特征和潜在污染源进行了分析. 此外, 利用毒性当量因子(TEFs)对玻璃表面PAHs进行了毒性当量分析. 结果表明, 玻璃表面PAHs面积归一化质量浓度在83.6—1689.6 ng·m⁻²之间, 呈现夏季(599.7 ng·m⁻²)>秋季(533.1 ng·m⁻²)>春季(464.2 ng·m⁻²)>冬季(351.4 ng·m⁻²). PAHs组成特征季节差异明显, 4环PAHs在春季(43%)和冬季(42%)的占比最高; 而2+3环PAHs在秋季(57%)和夏季(46%)占比最高. BghiP与T-PAHs强相关性说明汽车尾气是玻璃表面PAHs的主要贡献源; 异构体比值表明不同季节玻璃表面PAHs主要污染源相对稳定, 即为汽车尾气和扬尘源(降尘和裸露表土). 质量归一化处理后的7种致癌性PAHs的质量浓度范围为58.3—1311.8 ng·g⁻¹, TEQ的浓度在夏季(466.6 ng·g⁻¹)>春季(361.0 ng·g⁻¹)>秋季(262.9 ng·g⁻¹)>冬季(214.6 ng·g⁻¹). BaP、DahA和B[b+k]F是主要的致癌单体PAH, 共计占TEQ浓度的80%—91%.

关键词 城市公园, 玻璃表面, 多环芳烃, 污染水平, 上海.

Pollution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on the glass surface of park green space in Shanghai

YU Yingpeng^{1,2,3} LI Chuanwu^{2,3} ZHU Tianming^{2,3} LIANG Feng¹ LIU Min^{4,5,6**}

(1. Tourism Research Centre, Wuxi Institute of Technology, Wuxi, 214121, China; 2. North Jiangsu Institute of Agricultural and Rural Modernization, Yancheng Teachers University, Yancheng, 224007, China; 3. Yancheng Institute of Urban Rural Integration and Development, Yancheng Teachers University, Yancheng, 224007, China; 4. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai, 200241, China; 5. School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai, 200241, China; 6. Key Laboratory of Spatial-temporal Big Data Analysis and Application of Natural Resources in Megacities, Ministry of Natural Resources, Shanghai, 200241, China)

Abstract In order to study the pollution characteristics and pollution sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the glass surfaces in the Shanghai park green space, the mass concentrations of 16 types of PAHs were determined by gas chromatography-mass spectrometry

2022年7月5日收稿(Received: July 5, 2022).

* 国家自然科学基金(41730646), 江苏高校哲学社会科学研究重点项目(2018SJDZD1080)和江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB170030)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China(41730646), the Key Project of Philosophy and Social Science Research in Colleges and Universities in Jiangsu Province(2018SJDZD1080) and Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province(20KJB170030).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: mliu@geo.ecnu.edu.cn

(GC-MS), the seasonal distribution, composition characteristics and potential pollution sources of PAHs on the glass surface were analyzed. In addition, the toxic equivalent factors (TEFs) were used to analyze the toxic equivalents of PAHs on the glass surface. The results showed that the area-normalized mass concentrations of PAHs on the glass surface ranged from 83.6 to 1689.6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$, with the following characteristics: summer ($599.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$) > autumn ($533.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$) > spring ($464.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$) > winter ($351.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$). The seasonal deviations in the PAH compositions were evident, such that the proportion of 4-ring PAHs was maximized in spring (43%) and winter (42%). In comparison, the amounts of 2+3 rings accounted for the highest proportion in autumn (57%) and summer (46%). The strong correlation between BghiP and T-PAHs indicated that automobile exhaust gases were the primary contributing source of PAHs on the glass surface. Furthermore, the isomer ratios indicated that the primary pollution sources, including automobile exhaust gases and dust sources (dust fall and exposed topsoil), were relatively unchanged in different seasons. The mass concentrations of seven carcinogenic PAHs after mass-normalization ranged from 58.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to 1311.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, while the concentration of TEQ followed the order of summer ($466.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > spring ($361.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > autumn ($262.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > winter ($214.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). BAP, DahA and B[b+k]F were the main carcinogenic monomers of PAHs, accounting for 80%—91% of the TEQ concentration.

Keywords urban park, glass surface, polycyclic aromatic hydrocarbons, pollution level, Shanghai.

城市具有环境界面多样、污染物迁移归趋过程复杂等特征,正面对着全球变暖和区域环境恶化的严峻挑战.城市土地覆被正快速被人工不透水面(建筑屋顶、路面等)所取代,形成了“城市第二自然地理格局”^[1].不透水面改变了城市水文、能量分布和非点源污染负载,是城市环境系统最重要的环境介质之一^[2-3].多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)广泛分布于城市环境系统中,其具有的“致癌、致畸、致突变”效应和持续输入特征,对城市生态和居民健康构成了极大的威胁.目前,关于城市环境系统中PAHs的研究多聚焦在大气气溶胶^[4]、城市植被^[5]、道路灰尘^[6]、水体^[7]和降水^[8]等环境介质,并已检测出较高质量浓度水平的PAHs富集.

Gustafson等发现城市大气中半挥发性有机污染物质量浓度随温度的升高呈指数增加,认为污染物可能来源于被污染的路面^[9].Diamond等发现了典型不透水面(玻璃)表面有机膜存在的证据,认为玻璃可以吸附大气中半挥发性有机污染物^[10].随后,Diamond等利用多介质逸度模型对城市环境系统中半挥发性有机污染物的迁移归趋过程进行了模拟,发现不透水面的存在增加了污染物在环境中的停留时间^[11],认为不透水面是PAHs主要的“汇”^[12],而汽车尾气和本地短距离传输的污染物是不透水面PAHs的主要来源^[13].此外,不透水面的存在增强了PAHs在城市环境系统中的可迁移性,通过大气-不透水面-水体系统增加了水体中PAHs的含量,造成地表水的污染^[14].玻璃表面已检测出较高质量浓度的有机污染物,如美国“911”恐怖袭击现场玻璃表面PAHs质量浓度高达 $154 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[15],上海市金山工业区玻璃表面PAHs质量浓度达 $87.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[16].当环境条件改变时,玻璃表面富集的PAHs又会释放到室内空气中,居民日常生活和工作与玻璃直接接触也较频繁,这样不可避免的暴露于PAHs风险之中.基于此,本研究选择上海市公园绿地玻璃为研究介质,了解玻璃表面PAHs富集水平和组分特征,进一步对污染源进行分析,以期城市多介质PAHs研究提供理论和数据支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究共选择了8个代表性公园绿地,其中杨浦公园(YP)、鲁迅公园(LX)、华漕公园(HC)和普陀体育公园(PTS)位于上海市中心城区,主要满足于附近居民日常休闲需要;世纪公园(SJ)靠近陆家嘴商务区,为4A级旅游景区,汽车流量大;临江公园(LJ)和吴泾公园(WJ)分别位于宝山工业区和吴泾

工业区附近,为附近居民日常休闲活动场所;佘山森林公园(SS)位于上海市松江区,为远郊区旅游景区,工业排放和汽车尾气对其影响较小(图 1)。考虑降雨时采样点附近草本植物叶片喷溅对玻璃表面 PAHs 累积的影响和采样的方便性,选择不受降雨冲刷影响且高于地面约 2 m 左右的玻璃作为采样对象。根据玻璃大小确定采样面积,保证采样区域距玻璃边框 10 cm 以上,以免玻璃边框密封材料污染样品。由于采样玻璃表面 PAHs 的累积时间不确定,用低尘擦拭纸沾取二氯甲烷将玻璃擦拭干净,然后每隔 3 个月擦拭玻璃表面采集样品 1 次,共采集 4 次,分别代表春季、夏季、秋季和冬季。采样时,用已净化的低尘擦拭纸(Kimwipes, 购于美国 kimberly clark 公司)沾取二氯甲烷定面积擦拭玻璃表面,采集好的样品用铝箔包好装于自封袋中。每个采样点采集 2 个样品,共计 64 个。为检验大气中气相 PAHs 对采样过程的影响,同时采集野外空白样品,用镊子夹取低尘擦拭纸沾取二氯甲烷后在空气中挥动至风干后用铝箔包好,所有样品带回实验室-20℃ 保存待分析。

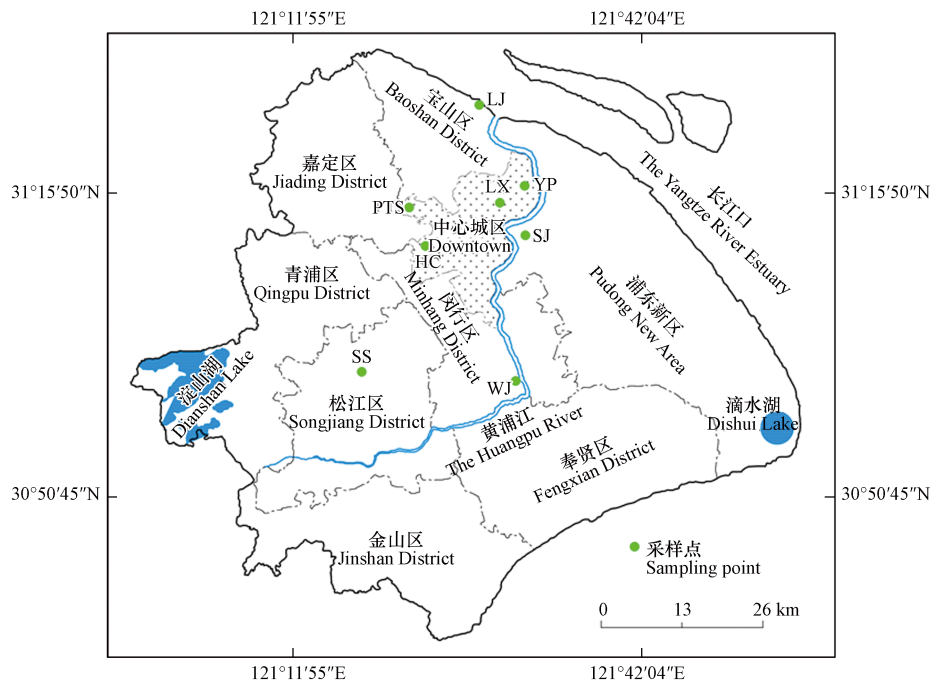


图 1 采样点分布概况

Fig.1 Distribution of sampling points

1.2 样品处理与分析

样品冷冻风干后称重,加适量铜粉和无水硫酸钠一并填充于滤纸槽中,加入氘代回收率内标物(购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司),用丙酮和二氯甲烷混合溶剂(120 mL, 体积比 1:1)在索式抽提器中以 4 h^{-1} 的速率连续回流抽提 20 h,将抽提液旋转蒸发至约 1 mL,用 25 mL 正己烷进行溶剂置换后再蒸发至 1 mL,过硅胶-氧化铝层析柱去除杂质(体积比 2:1,湿法填充),用 15 mL 正己烷和 70 mL 混合溶剂(二氯甲烷和正己烷体积比为 3:7)分别淋洗出烷烃和芳烃组分,含芳烃组分浓缩定容至 1 mL 上机分析。利用气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 7890A/5975C, 美国 Agilent 公司)分析 16 种优控 PAHs(萘(Na)、芴(Acy)、二氢芴(Ace)、芴(Fluo)、菲(Phe)、蒽(An)、荧蒽(Fl)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chry)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、芘并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP))。色谱柱为 DB-5 聚硅氧烷聚合物色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。升温程序为色谱柱在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 维持 2 min,然后以 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温到 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温到 $310 \text{ }^\circ\text{C}$,维持 5 min。载气为高纯 He,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描模式:SIM 模式。

1.3 质量保证与质量控制

部分空白样品检出 Na 和 Phe(含量低于样品实际含量的 3%),方法空白实验无 PAHs 被检出,16 种 PAHs 加标空白回收率为 70%—110%。氘代内标物回收率为:萘- d_8 : 79.8%—95.1%,二氢芴- d_{10} : 79.85%—95.73%,菲- d_{10} : 74.83%—98.89%,蒽- d_{12} : 77.8%—106.2%,芘- d_{12} : 80.1%—101.65%。

1.4 数据处理与制图

玻璃表面 PAHs 质量浓度有两种表达方式: 面积归一化和质量归一化. 计算公式如下: (1) 面积归一化质量浓度 (ANMC) = C/A (单位为 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$, C 为每个采样点 2 个样品的平均质量浓度, A 为采样面积, 采样时用刻度尺标出采样范围, 一般为 $30\text{ cm}\times 30\text{ cm}$); (2) 质量归一化质量浓度 (MNMC) = C/M (单位为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, C 为每个采样点 2 个样品的平均质量浓度, M 为采样前后低尘擦拭纸质量差)^[15]. 应用毒性当量因子 (TEFs) 计算 PAHs 的毒性当量 (TEQ), 计算公式如下: $\text{TEQ} = (C_i \times \text{TEFs})$, C_i 为单体 PAH 的浓度, TEFs 为毒性当量因子^[17]. 运用 Freehand, Origin 7.5 软件进行绘图.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PAHs 质量浓度水平与组成特征

公园绿地玻璃表面 PAHs 面积归一化质量浓度如表 1 所示, 16 种 PAHs 在春季和夏季的检出率为 100%; YP 采样点 InP、DahA 和 BghiP, SJ 和 LJ 采样点 Acy 在秋季低于检出限, 而 YP、LX、HC、LJ 和 WJ 采样点 Acy 在冬季低于检出限. 从季节平均质量浓度看, 玻璃表面 Phe 最高 ($66.9\text{—}111.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 不同季节质量浓度占比在 14%—22% 之间, 其次为 Fl (质量浓度在 $51.3\text{—}78.8\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间, 占比为 9%—17%) 和 Pyr (质量浓度在 $32.4\text{—}60.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间, 占比为 5%—14%), 而 DahA 最低 (质量浓度在 $2.8\text{—}16.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间, 占比为 1%—3%), 说明玻璃表面更易吸附大气中的中低环数 PAHs, 使得高环 PAHs 的质量浓度较低. 这一结果与上海市大气干湿沉降样品中 PAHs 富集特征相似, Phe、Fl 和 Pyr 的占比最高^[4].

表 1 公园绿地玻璃表面 PAHs 质量浓度水平 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$)

Table 1 Mass concentration level of PAHs on the glass surface of the park green space ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}$)

PAHs	YP	LX	HC	PTS	SJ	LJ	SS	WJ
Na	20.4—113.0	9.1—50.6	31.5—80.8	11.0—40.3	51.6—147.4	14.9—75.5	12.4—71.0	25.3—92.0
Acy	0.0—23.7	0.0—25.2	0.0—25.3	2.3—23.1	0.0—48.6	0.0—67.0	1.5—21.0	0.0—23.4
Ace	2.0—38.2	2.8—20.6	1.9—43.9	2.8—46.0	2.7—42.7	1.5—72.7	1.8—40.5	4.4—52.6
Fluo	20.4—35.1	6.3—26.1	9.8—29.1	5.3—28.0	23.4—49.9	5.2—63.6	5.3—19.2	11.9—28.8
Phe	71.3—121.9	56.3—78.9	56.7—116.8	27.2—118.2	106.0—152.9	11.6—176.5	31.6—74.1	107.7—128.9
An	2.5—12.5	1.4—7.9	2.5—10.8	2.5—10.1	11.3—22.0	1.5—29.9	2.5—7.9	8.8—12.9
Fl	48.1—147.7	18.4—35.9	28.2—43.8	23.2—37.2	93.4—199.4	13.3—98.7	41.7—55.4	25.0—141.5
Pyr	36.0—111.9	12.1—24.1	31.0—36.9	17.7—39.1	61.3—163.7	10.7—74.4	7.7—46.7	31.4—103.3
BaA	9.1—44.6	2.4—17.5	5.8—20.0	5.0—13.3	27.2—82.5	3.4—49.5	11.7—20.7	7.6—32.8
Chry	36.0—98.8	10.0—26.5	20.6—31.9	16.1—28.5	54.2—109.8	6.5—84.7	33.7—43.0	24.3—80.5
B[b+k]F	17.1—63.3	3.7—25.3	9.0—26.6	8.7—20.3	46.0—133.5	7.5—202.1	22.3—33.9	10.3—76.3
BaP	4.8—47.9	2.0—10.0	3.2—11.3	3.6—7.4	22.2—136.0	3.0—88.3	12.6—19.0	4.8—42.8
InP	0.0—32.8	2.1—13.3	3.9—9.8	3.6—10.0	25.3—63.8	2.7—266.1	11.4—16.9	6.6—38.1
DahA	0.0—9.9	1.2—5.7	1.2—5.0	1.2—5.8	5.2—18.1	0.6—91.1	2.9—5.6	4.3—12.2
BghiP	0.0—41.4	2.8—15.2	3.3—10.9	5.0—11.5	32.2—70.5	3.4—402.5	9.7—27.2	8.6—54.2
T-PAHs	298.7—731.5	131.9—332.7	223.9—470.3	125.4—431.0	662.3—1066.7	83.6—1689.6	221.1—431.8	388.1—662.4

公园绿地玻璃表面 PAHs 的质量浓度范围在 $83.6\text{—}1689.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间 (表 1). 玻璃表面 PAHs 质量浓度在夏季最高 ($599.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 其次秋季 ($533.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$) 和春季 ($464.2\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 冬季最低 ($351.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$). 在夏季, 高温使得中低环数 PAHs 从被污染的土壤、植物叶片和路面等介质挥发到大气中, 促进了玻璃表面有机膜的冷凝过程^[9]. 与其它研究相比, 远低于广州城区 ($1290\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[18]、上海市交通区 ($4007.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$) 和商业区 ($3655.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[12]、巴尔的摩城区 ($5408\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[19]、多伦多城区 ($6100\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[15] 和 911 恐怖袭击后的纽约世贸中心废墟附近玻璃表面 PAHs 质量浓度 ($38744\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[20], 但高于多伦多农村 ($210\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$)^[15].

具体来看(图2),紧邻上海陆家嘴金融区的SJ玻璃表面PAHs季节平均质量浓度最高(1107.6 ng·m⁻²),SJ采样点附近交通流量大,PAHs更多来源于交通排放^[21];其次为WJ(546.9 ng·m⁻²),该采样点位于黄浦江边,北面为吴泾火电厂,往来船舶尾气和火电厂燃煤是PAHs的主要来源。

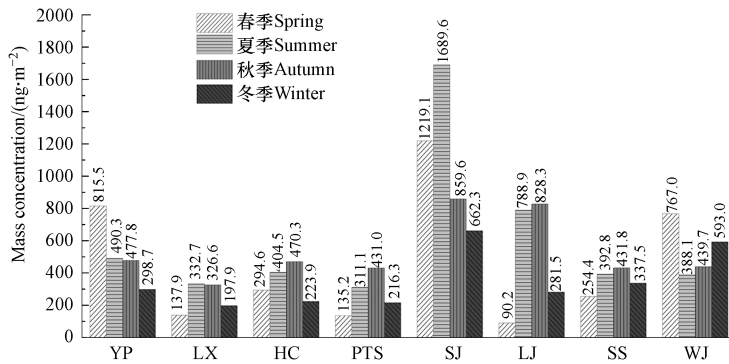


图2 不同季节玻璃表面PAHs质量浓度分布

Fig.2 Concentration distribution of PAHs on glass surface in different seasons

由于气-固分配系数的差异,大气中低环数PAHs以气相形式存在,而高环数PAHs以颗粒相形式存在^[22]。由图3可知,公园绿地玻璃表面PAHs组成特征季节差异明显,4环PAHs的质量浓度平均占比在春季(43%)和冬季(42%)最高;随着季节转换,2+3环PAHs质量浓度平均占比在秋季(57%)和夏季(46%)增加明显,说明大气中PAHs存在形式季节差异明显,进一步影响玻璃表面PAHs吸附过程,这种富集模式表征了城市大气颗粒物中PAHs的老化^[15];而5+6环PAHs质量浓度平均占比在夏季(24%)>春季(22%)>秋季(15%)=冬季(15%)。总体上,玻璃表面以2+3环和4环PAHs为主,这与Toronto、香港和广州玻璃表面PAHs组成相似^[15,18]。从单体PAH来看,春季和冬季以Phe、Fl和Pyr为主,夏季以Phe和BghiP为主,而秋季以Phe、Na和Fl为主。

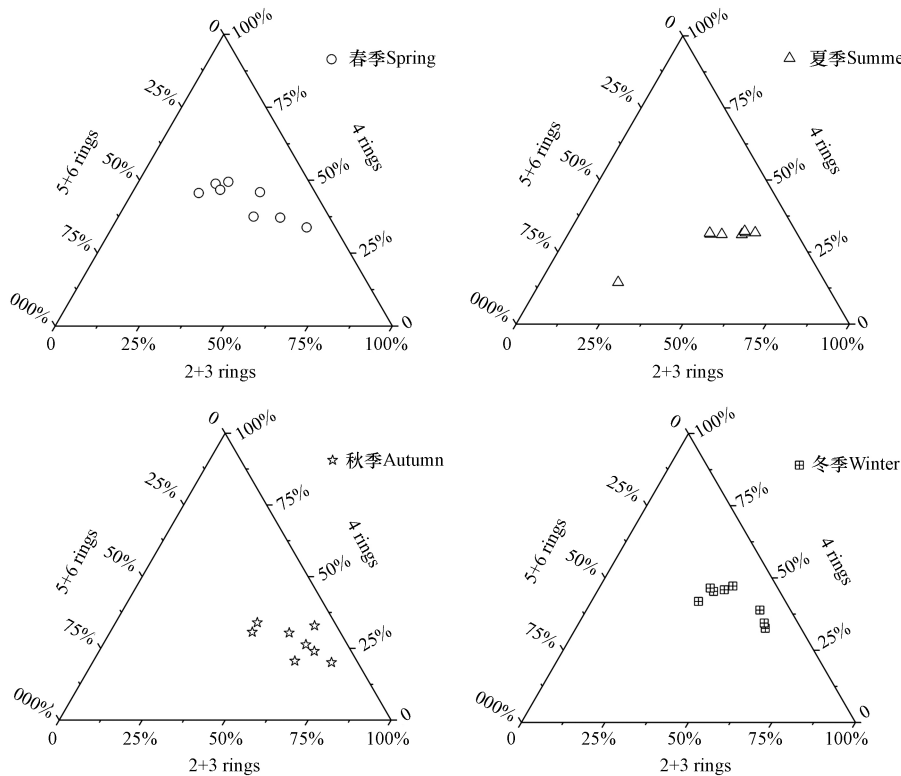


图3 不同季节玻璃表面PAHs组分特征

Fig.3 Composition characteristics of PAHs on glass surface in different seasons

2.2 PAHs 溯源分析

汽车尾气、工业排放和居民生活排放是城市环境系统中 PAHs 的主要来源^[23-25]。上海市路网稠密、汽车保有量大,汽车尾气对环境中 PAHs 的贡献不容忽视,而汽车尾气中气相有机物又是玻璃表面有机膜形成的主要物质^[13]。上海地区源成分谱研究表明,柴油车(卡车和客车)尾气中 Na、Phe 和 Fl 占比最高,而汽油车尾气中 BaP、BghiP 和 Pyr 占比最高^[26]。朱利中等研究认为, BghiP 是汽油引擎或柴油内燃机的主要排放物^[23],因此, BghiP 与 T-PAHs 之间相关性常被作为城市 PAHs 的判源指标。如图 4 所示,不同季节玻璃表面 BghiP 与 T-PAHs 之间均存在很强的正相关关系,春季的相关系数($r=0.99806$)>夏季($r=0.97443$)>冬季($r=0.90834$)>秋季($r=0.889$),说明汽车尾气是公园绿地玻璃表面 PAHs 的主要贡献源。

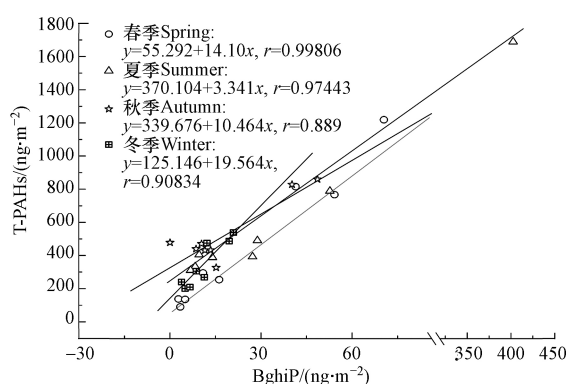


图 4 不同季节玻璃表面 BghiP 和 T-PAHs 比值

Fig.4 Ratio of BghiP and T-PAHs on glass surface in different seasons

PAHs 同分异构体的热稳定性不同,可利用同分异构体比值判断 PAHs 来源类型^[27]。An/(Phe+An) 和 Fl/(Fl+Pyr)、InP/(InP+BghiP) 和 BaA/(BaA+Chry) 异构体比值常被用作环境介质中 PAHs 的判源指标^[28]。不同研究区域环境参数差异较大,使得 PAHs 在迁移归趋过程中的降解转化不同,所以利用其它研究区异构体比值得出的判源结果可能存在偏差。本研究利用上海市 PAHs 污染源成分谱数据对玻璃表面 PAHs 进行源解析研究^[26]。如图 5 所示,从 An/(Phe+An) 和 Fl/(Fl+Pyr) 异构体比值来看,春季 PAHs 异构体比值与柴油车、降尘、裸露表土和油烟中 PAHs 成分谱相近,夏季 PAHs 异构体比值与柴油车、裸露表土和烧烤 PAHs 成分谱相似,而秋季和冬季 PAHs 异构体比值主要与裸露表土和降尘 PAHs 成分谱相似,可以看出不同季节玻璃表面 PAHs 污染源存在差异,但主要污染源相对稳定,即为汽车尾气和扬尘源(降尘和裸露表土),而夏季户外烧烤对 PAHs 有一定的贡献。从 InP/(InP+BghiP) 和 BaA/(BaA+Chry) 异构体比值来看,春季 PAHs 异构体比值与秸秆燃烧物、草木灰、裸露表土和工业区路面尘、降尘相似,夏季主要与油烟、汽车修理厂表土和草木灰相似,秋季和冬季与秸秆燃烧物和裸露表土相似,说明玻璃表面 PAHs 在春季、秋季和冬季可能更多来源于扬尘源(裸露表土)和秸秆焚烧,油烟和修理厂表土挥发出的气相 PAHs 在夏季的贡献较为明显。相较于其它环境介质(土壤、水体和大气颗粒物等),吸附在玻璃表面的 PAHs 在光照和气温发生变化时更易发生光降解^[12],所以玻璃表面 PAHs 的溯源还需结合其它判源方法进一步研究。

2.3 PAHs 毒性当量

在城市环境中,PAHs 以气相或颗粒相吸附在玻璃表面,居民日常生活不可避免的暴露于 PAHs 风险之中,所以开展玻璃表面 PAHs 的毒性当量评估非常必要。BaP 毒性当量浓度(toxic equivalent quantity, TEQ)已被广泛地应用于评估 PAHs 的潜在风险,通过毒性当量因子(toxic equivalence factors, TEFs)将不同毒性的 PAHs 质量浓度转化为生物毒理学数据,进而了解 PAHs 的潜在风险^[17]。有关玻璃表面 PAHs 研究开展较晚且资料较少,对玻璃表面 PAHs 进行质量归一化处理后的 7 种致癌性 PAHs(BaA、Chry、B[b]F、B[k]F、BaP、InP 和 DahA)的质量浓度范围为 58.3—1311.8 ng·g⁻¹。计算后的 TEQ 浓度为夏季(466.6 ng·g⁻¹)>春季(361.0 ng·g⁻¹)>秋季(262.9 ng·g⁻¹)>冬季(214.6 ng·g⁻¹),与上海市文教区(490 ng·g⁻¹)和商业区(261 ng·g⁻¹)玻璃表面 TEQ 浓度相当^[12];但远低于上海市 PM_{2.5} 中 PAHs 的

TEQ 浓度^[4]; 也低于上海市路边土壤中 TEQ 浓度($892 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 与绿化带($401 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、商业区($341 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和公园($324 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 土壤中 TEQ 浓度相当^[29]; 高于上海市不同功能区香樟树叶片中 PAHs 的 TEQ 浓度值^[30]. BaP、DahA 和 B[b+k]F 是玻璃表面主要的致癌单体 PAH, 共计占 TEQ 浓度的 80%—91%, 其中 BaP 的 TEQ 浓度占比高达 50%—62%.

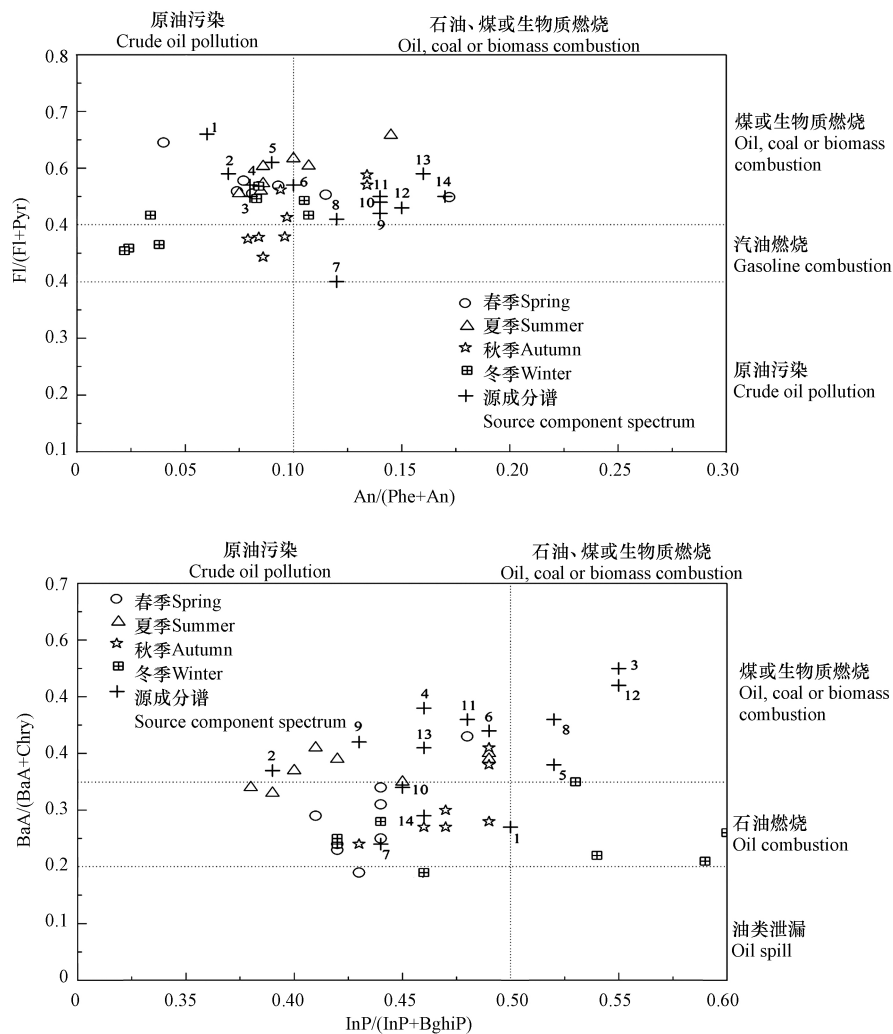


图 5 不同季节玻璃表面 PAHs 特征比值

1. 柴油车(客车)Diesel vehicle(bus), 2. 油烟 Lampblack, 3. 裸露表土 1 Exposed topsoil 1, 4. 柴油车(卡车)Diesel vehicle(truck),
5. 烧烤 Barbecue, 6. 宝山区降尘 Dust fall(Baoshan), 7. 秸秆燃烧物 Straw incineration, 8. 工地开挖土方 1 Site earthwork 1,
9. 汽车修理厂表土 Topsoil of garage, 10. 草木灰 Plant ash, 11. 宝山区路面尘 Road dust(Baoshan),
12. 工地开挖土方 2 Site earthwork 2, 13. 金山区路面尘 Road dust(Jinshan), 14. 裸露表土 2 Exposed topsoil 2

Fig.5 Characteristic ratio of PAHs on glass surface in different seasons

3 结论(Conclusion)

(1) 玻璃表面 PAHs 质量浓度在 $83.6\text{—}1689.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间. 在夏季最高 ($599.7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 冬季最低 ($351.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$). SJ 玻璃表面 PAHs 平均质量浓度最高 ($1107.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 可能受控于附近繁忙的交通排放. 单体 PAH 中 Phe 的质量浓度最高 ($66.9\text{—}111.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), 其次为 Fl ($51.3\text{—}78.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$), DahA 的质量浓度最低 ($2.8\text{—}16.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}$). 玻璃表面以 2+3 环和 4 环 PAHs 为主, 4 环 PAHs 在春季和冬季占比最高; 2+3 环 PAHs 在秋季和夏季占比最高.

(2) BghiP 与 T-PAHs 之间相关系数呈春季 ($r=0.99806$) > 夏季 ($r=0.97443$) > 冬季 ($r=0.90834$) > 秋季 ($r=0.889$). An/(Phe+An) 和 FI/(FI+Pyr) 异构体比值表明主要污染源相对稳定, 即为汽车尾气和扬尘源 (降尘和裸露表土); 而 InP/(InP+BghiP) 和 BaA/(BaA+Chry) 异构体比值说明玻璃表面 PAHs 在春季、

秋季和冬季可能更多来源于扬尘源(裸露表土)和秸秆焚烧,油烟和汽车修理厂表土挥发的气相 PAHs 对夏季 PAHs 的贡献较明显。

(3)质量归一化处理后,TEQ 浓度呈现出夏季($466.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>春季($361.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>秋季($262.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>冬季($214.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。BaP、DahA 和 B[b+k]F 是玻璃表面主要的致癌单体 PAH, 共计占 TEQ 浓度的 80%—91%, 其中 BaP 的 TEQ 浓度占比高达 50%—62%。

参考文献 (References)

- [1] 许世远. 上海城市自然地理图集[M]. 北京: 中国地图出版社. 2004.
XU S Y. Shanghai urban physical geography atlas[M]. Beijing: China map publishing house. 2004(in Chinese).
- [2] 孔锋, 王一飞, 方建, 等. 中国夏季极端降水空间格局及其对城市化的响应(1961—2010) [J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(5): 996-1010.
KONG F, WANG Y F, FANG J, et al. Spatial pattern of summer extreme precipitation and its response to urbanization in China(1961-2010) [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, 27(5): 996-1010(in Chinese).
- [3] 刘家宏, 骆卓然, 张永祥, 等. 城市化对河南省极端降水空间分布的影响 [J]. *水资源保护*, 2022, 38(1): 100-105.
LIU J H, LUO Z R, ZHANG Y X, et al. Influence of urbanization on spatial distribution of extreme precipitation in Henan Province [J]. *Water Resources Protection*, 2022, 38(1): 100-105(in Chinese).
- [4] WANG Q, LIU M, YU Y P, et al. Characterization and source apportionment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai City, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 118-128.
- [5] YIN S, TAN H X, HUI N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of Cinnamomum camphora along the urban-rural gradient of a megacity: Distribution varies in concentration and potential toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139328.
- [6] 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 source appointment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in road dust from Xinxiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(4): 630-639(in Chinese).
- [7] 王建龙, 夏旭, 冯伟. 基于场降雨的北京某高架桥雨水径流中多环芳烃污染特征 [J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 1832-1838.
WANG J L, XIA X, FENG W. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban viaduct stormwater runoff based on event rainfall process [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(7): 1832-1838(in Chinese).
- [8] 王喆, 卢丽, 裴建国. 城郊型地下河表层沉积物多环芳烃来源分析与生态风险评价 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2733-2741.
WANG Z, LU L, PEI J G. Source analysis and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from suburban type underground river [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2733-2741(in Chinese).
- [9] GUSTAFSON K E, DICKHUT R M. Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(1): 140-147.
- [10] DIAMOND M L, GINGRICH S E, FERTUCK K, et al. Evidence for organic film on an impervious urban surface: Characterization and potential teratogenic effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(14): 2900-2908.
- [11] DIAMOND M L, PRIEMER D A, LAW N L. Developing a multimedia model of chemical dynamics in an urban area [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(7): 1655-1667.
- [12] YU Y P, YANG Y, LIU M, et al. PAHs in organic film on glass window surfaces from central Shanghai, China: Distribution, sources and risk assessment [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(4): 665-675.
- [13] LAW N L, DIAMOND M L. The role of organic films and the effect on hydrophobic organic compounds in urban areas: An hypothesis [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(12): 2607-2620.
- [14] HUANG Y P, SUN X, LIU M, et al. A multimedia fugacity model to estimate the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a largely urbanized area, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 298-307.
- [15] GINGRICH S E, DIAMOND M L, STERN G A, et al. Atmospherically derived organic surface films along an urban-rural gradient [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(20): 4031-4037.
- [16] 于英鹏, 杨毅, 刘敏, 等. 上海工业区玻璃表面多环芳烃分布特征与溯源 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(1): 219-224.
YU Y P, YANG Y, LIU M, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) on glass surface of industrial zone in Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(1): 219-224(in Chinese).
- [17] TSAI P J, SHIH T S, CHEN H L, et al. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(2): 333-343.
- [18] PAN S H, LI J, LIN T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons on indoor/outdoor glass window surfaces in Guangzhou and Hongkong, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 169: 190-195.
- [19] LIU Q T, CHEN R, MCCARRY B E, et al. Characterization of polar organic compounds in the organic film on indoor and outdoor

- glass windows [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2340-2349.
- [20] BUTT C M, DIAMOND M L, TRUONG J, et al. Semivolatile organic compounds in window films from lower Manhattan after the September 11th World Trade Center attacks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3514-3524.
- [21] LIU M, CHENG S B, OU D N, et al. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(38): 8785-8795.
- [22] ALAM M S, DELGADO-SABORIT J M, STARK C, et al. Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(5): 2467-2477.
- [23] 朱利中, 王静, 杜焯, 许青青. 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.
ZHU L Z, WANG J, DU Y, et al. Research on PAHs fingerprints of vehicle discharges [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2003, 24(3): 26-29(in Chinese).
- [24] 朱利中, 王静, 江斌焕. 厨房空气中PAHs污染特征及来源初探 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 142-145.
ZHU L Z, WANG J, JIANG B H. Preliminary exploration of features and sources of PAHs pollution in air of kitchen [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2): 142-145(in Chinese).
- [25] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 199-203.
ZHU X L, LIU W L, LU Y Y, et al. A Comparison of PAHs source profiles of domestic coal combustion, coke plant and petroleum asphalt industry [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 199-203(in Chinese).
- [26] 于英鹏, 刘敏. 上海市多环芳烃潜在污染源成分谱特征初探 [J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(11): 131-136.
YU Y P, LIU M. Preliminary study of the component spectrum of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Shanghai [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(11): 131-136(in Chinese).
- [27] 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, 33(4): 489-515.
- [28] YUNKER M B, SNOWDON L R, MACDONALD R W, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(4): 1310-1320.
- [29] 蒋煜峰. 上海地区土壤中持久性有机污染物污染特征、分布及来源初步研究 [D]. 上海: 上海大学, 2009.
JIANG Y F. Preliminary study on composition, distribution and source identification of persistent organic pollutants in soil of Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University, 2009(in Chinese).
- [30] 刘营, 刘敏, 杨毅, 等. 上海市中心城区樟树叶片中多环芳烃的分布及来源辨析 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(7): 1855-1862.
LIU Y, LIU M, YANG Y, et al. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Cinnamomum Camphora leaves in Shanghai urban area [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7): 1855-1862(in Chinese).