## 非负约束因子分析和 PMF 模型解析黄浦江 表层沉积物中多环芳烃的来源

王瑞琦1,陆 敏1\*,杨 毅1,刘 敏1,于英鹏1,汪 青1,2

(1.华东师范大学资源与环境科学学院地理系,地理信息科学教育部重点实验室,上海 200241;2.安徽师范大学地理系,安徽 芜 湖 241003)

**摘** 要:采用 GC/MS 对黄浦江表层 20 个沉积物样品中的 16 种 PAHs 进行定量分析,得到沉积物中总 PAHs 含量为 0.723~38.541 µg·g<sup>-1</sup>,其中 3 环和 4 环所占比例较高,部分样品中总 PAHs 含量超过了风险评价低值(ER-L 或 ISQV-L),对该区水生生物具有潜在 不利影响。运用非负约束因子分析法(FA-NNC)和 PMF 模型,分析黄浦江表层沉积物中多环芳烃的污染源类型及源的贡献率。PMF 和 FA-NNC 分析得到三个主因子,并且各自得到的总 PAHs 浓度预测值和实测值拟合较好,相关系数分别为 0.987 4 和 0.999 6。两种模 型对于 PAHs 的来源有较为一致的判定结果,分别是交通源、燃煤和生物质燃烧源、炼焦源。由 FA-NNC 得到的 3 个源的贡献率依次 为交通源 71.3%,燃煤和生物质燃烧源 12.0%,炼焦 16.6%;与之对应,PMF 得到的源贡献率依次为 57.6%、32.1%、10.3%。 关键词:源解析;非负约束因子分析;PMF;多环芳烃

中图分类号:X522 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)08-1617-08 doi:10.11654/jaes.2014.08.021

# $Source \ Apportionment \ of \ Polycyclic \ Aromatic \ Hydrocarbons(PAHs) \ in \ the \ Surface \ Sediments \ of \ Huangpu \ River(China) \ Using \ Factor \ Analysis \ with \ Nonnegative \ Constraints \ and \ Positive \ Matrix \ Factorization(PMF) \ Nonnegative \ Constraints \ and \ Positive \ Matrix \ Factorization(PMF) \ Nonnegative \ Constraints \ Analysis \ Matrix \ Factorization(PMF) \ Nonnegative \ Constraints \ Surface \ Sediments \ Surface \ Surface \ Sediments \ Surface \$

WANG Rui-qi<sup>1</sup>, LU Min<sup>1\*</sup>, YANG Yi<sup>1</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, YU Ying-peng<sup>1</sup>, WANG Qing<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Resources and Environment Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; Department of Geography, Anhui Normal University, Wuhu 241003, China)

**Abstract**: Understanding sources of environmental pollutants is critical to environmental management and pollutant control. In this study, 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 20 surface sediment samples from Huangpu River, China were quantitatively studied using GC/ MS based on US EPA 8270C method. Factor analysis with nonnegative constraints (FA–NNC) and positive matrix factorization (PMF) were employed to identify the sources and their contributions of PAHs. The total PAHs concentrations ranged from 0.723  $\mu$ g·g<sup>-1</sup> to 38.541  $\mu$ g·g<sup>-1</sup>, The PAHs with 3~4 rings were the main components of the PAHs. In some sediment samples, the total concentrations of PAHs exceeded the low risk value (ER–L or ISQV–L), which may cause potential adverse effects on aquatic organisms in this area. Both FA–NNC and PMF obtained similar results on PAHs sources. Three main sources of the PAHs in the surface sediments of Huangpu River were identified as traffic emission, biomass/coal combustion and coking. Their contribution percentages were respectively 71.3%, 12% and 16.6% obtained from FA–NNC, and 57.6%, 32.1% and 10.3% from PMF.

**Keywords**: source apportionment; factor analysis with nonnegative constraints (FA-NNC); positive matrix factorization (PMF); polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)

多环芳烃(PAHs)具有稳定的化学结构、较好的 疏水性,且容易在生物体内累积,是致癌、致畸、致突

\*通信作者:陆 敏 Email:mlu@geo.ecnu.edu.cn

变性很强的环境污染物<sup>II</sup>。由于多环芳烃主要通过人 类的生产和生活活动进入环境中<sup>I2I</sup>,关注多环芳烃的 来源途径对环境整治和管理至关重要。目前,受体模 型被广泛地应用于环境介质中有机污染物的来源解 析。非负约束因子分析(Factor analysis with nonnegative constraints,FA-NNC)和 PMF 模型都是目前比较先 进的受体模型,由于这两种受体模型对源谱信息的

收稿日期:2014-03-27

**基金项目**:国家自然科学基金重点项目(41130525);国家自然科学基金面上项目(41371451;41271473)

作者简介:王瑞琦(1991一),女,硕士研究生,主要研究方向为城市环 境化学。E-mail;fairyxin09@126.com

依赖性较低,使得它们在国际上得到了认可和广泛应用<sup>[3-6]</sup>。有关 FA-NNC 的运算方法,Rachdawong 等<sup>[7]</sup>、 Ozeki 等<sup>[8]</sup>以及 Christensen 等<sup>[9]</sup>对其进行了详细的阐述<sup>[79]</sup>。已有学者应用该方法对土壤、沉积物和大气颗粒物中PAHs 进行了来源解析<sup>[10-15]</sup>,得到较为理想的结果。PMF 最早是由芬兰赫尔辛基大学的 Paatero 等<sup>[16]</sup>在 1993 年开发的一种用于源解析的受体模型,在应用中不断完善,是美国国家环保局(US EPA)推荐的源解析工具。不少学者运用 PMF 对沉积物、土壤、降雨径流中 PAH 进行源解析,如田福林<sup>[14]</sup>运用 PMF 和 FA-NNC 对沉积物和土壤中 PAHs 来源进行解析,Cao 等<sup>[17]</sup>运用 PMF 和 PCA/MLR 对沉积物中的 PAHs 进行源解析,边璐等<sup>[18]</sup>运用 PMF 和 PCA/MLR 对降雨径流中 PAHs 来源进行解析,结果都表明 PMF 和 FA-NNC 运用于 PAHs 的源解析效果理想。

黄浦江地处经济快速增长和人口密度大的上海 市,长期以来受污染较严重。近年来,我国学者陆续开 展了黄浦江表层沉积物中 PAHs 的相关研究<sup>[19-20]</sup>,包括 污染特征、来源等,但均侧重于特征化合物的比值特 征法进行判源,尚未采用 FA-NNC 和 PMF 解析黄浦 江表层沉积物的 PAHs 来源。本文以黄浦江沉积物中 PAHs 为研究对象,进行主、支流 PAHs 浓度空间分布 的探讨,并运用 FA-NNC 和 PMF 分别对 PAHs 的来 源进行解析,可以为判别黄浦江主、支流中多环芳烃 来源提供重要的参考依据,有助于相关部门对黄浦江 的有毒物质进行高效的污染防治。

## 1 材料与方法

## 1.1 实验部分

1.1.1 样品采集

黄浦江是上海市最大的河流,起自淀山湖,至吴 淞口汇入长江,水道全长 113.4 km,注入黄浦江的支 流有 50 多条,集水面积 5000 km<sup>2</sup>以上,占上海市总 面积的 81.9%<sup>[21]</sup>。2012 年 11 月在黄浦江干流及其几条 支流河道以抓斗式采泥器采集多个表层(0~5 cm)沉积 物样品。实际采样点根据交通状况及采样难易度适当 调整,最终在黄浦江沿主流处设置了 8 个采样点 (H1~H8),支流处设置了 12 个采样点(Z1~Z12),采 样点分布如图 1 所示。

1.1.2 样品分析

沉积物样品带回实验室后冷冻风干再用玻璃研 钵进行研磨,并过 80 目金属筛。样品前处理过程采用 于英鹏等<sup>[22]</sup>的方法,具体如下:

准确称取 2.000 g 沉积物、2.0 g 无水硫酸钠(马弗 炉 450 ℃烘烤 4 h)以及 2.0 g 铜粉,用滤纸筒(丙酮和 二氯甲烷索氏抽提)包样,并添加 10 μL 浓度为 10 μg·mL<sup>-1</sup> 的回收率指示物(萘-d8、二氢苊-d10、菲d10、䓛-d12, 苝-d12),用 140 mL 的二氯甲烷/己烷 (1:1)提取(丙酮和二氯甲烷均为色谱级),水浴温度 69 ℃,回流 18 h 后回收提取液。将提取液旋转蒸发并 用 20 mL 正己烷溶剂置换后,过硅胶-氧化铝层析柱 (内径 1 cm)。硅胶和氧化铝的前处理:200~300 目层



Figure 1 The locations of sampling

析用二氧化硅 180 ℃烘烤 12 h,200~300 目中性氧化 铝经马弗炉 400 ℃煅烧 4 h,并对硅胶和氧化铝分别 加质量分数为3%~5%的超纯水进行去活。先后填充硅 胶 8 cm、二氧化铝 4 cm、无水硫酸钠 2 cm 于层析柱 中。先用 15 mL 正己烷洗弃正构烷烃组分,再用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)淋洗,洗脱液全部收集后旋 转蒸发转至 GC 瓶经氮吹至 1 mL 定容, 上机待测。

1.1.3 样品测试

采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Agilent 7890A/5975c)测定 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 目标 化合物:NaP(萘)、AcNy(苊)、AcNe(二氢苊)、Fl(芴)、 PhA(菲)、An(蔥)、FlA(荧蔥)、Py(芘)、BaA(苯并[a] 蔥)、Chy(菌)、B[b]F(苯并[b] 荧蔥)、B[k]F(苯并[k] 荧菌)、B[a]P(苯并[a]芘)、IP(茚并[1,2,3-cd]芘)、 DBahA(二苯并[a,h]蔥)、BghiP(苯并[g,h,i]芘)。这里 需要说明的是:由于仪器检测到 B[b]F(苯并[b] 荧蒽) 和 B[k]F(苯并[k] 荧蒽)的峰大多情况下相连一起,难 以区别, 故本研究将这两种化合物合并在一起计算 其峰值。

色谱柱:DB-5 聚硅氧烷聚合物色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm);升温程序:柱初温 55 ℃,保持 2 min,以 20 ℃·min<sup>-1</sup> 速率升温至 280 ℃,然后以 10 ℃·min<sup>-1</sup> 升 温至 300 ℃,保持 5 min;载气为高纯 He,流速 1.1 mL· min<sup>-1</sup>;进样温度 300 ℃,界面温度 300 ℃;无分流进 样,进样量1µL。质谱电离方式:EI源,离子源温度为 270 ℃,能量为 70 eV,电流为 350 µA,扫描范围 50~ 500 m·z<sup>-1</sup>,扫描频率为 1.5 scan·s<sup>-1</sup>。

1.1.4 质量控制

整个分析过程按方法空白、加标空白、基质加 标、基质加标平行样、样品平行样进行质量保证和质 量控制,并用回收率指示物监测样品制备和基质 影响。方法空白结果显示,无 PAHs 被检出。方法检测 限(MDL):0.035~0.307 ng·g<sup>-1</sup>。以氘代标样萘-d8、二 氢苊-d10、菲-d10、苽-d12, 花-d12 做回收率指示 物。沉积物样品中指示物的平均回收率在71%~ 105%之间。

## 1.2 非负约束因子分析法(FA-NNC)

FA-NNC 的基本方程为:  $D=C\times R$ 

式中: $D(m \times n)$ 为标准化后的浓度值矩阵; $C(m \times p)$ 为 因子载荷矩阵,表示源的谱分布;R(p×n)是因子得分 矩阵,表示源的贡献;m,p和n分别是化合物的数量、 源的个数和样品个数。

(1)

为了减小过高浓度值或因子带来的偏差,矩阵 D是由原始矩阵 Do 被平均化后所得。通过矩阵因式 分解得到因子载荷和因子得分矩阵,然后进行非负约 束旋转,直到因子载荷矩阵中负值的平方和小于 0.0001或者平方和变化值小于 0.001[13-15]。达到收敛 后,因子载荷矩阵通过乘以各污染物或因子的平均浓 度矩阵来实现反标准化<sup>[15]</sup>。因子得分矩阵的每一行除 以因子载荷矩阵对应列的和15,然后把因子载荷矩阵 标准化到1,有助于源识别<sup>[11]</sup>。

利用蒙特卡洛模拟进行 FA-NNC 结果的不确定 性检验。计算方程为:

 $D_{ii} = A_{ii} + C_{ii}A_{ii} \sqrt{2} erf^{-1}(2R_{ii}-1)$ ] (2)

式中:D<sub>i</sub>表示产生的样品 j 中的多环芳烃浓度 i;A<sub>i</sub> 表示初始的样品 j 中的多环芳烃浓度  $i_{i}C_{i}$  表示样品 j中多环芳烃 i 的变化系数;  $erf^{-1}$  是逆高斯误差函数;  $R_{ij}$ 是 0~1 之间均匀分布的随机数。

## 1.3 PMF 模型

本研究采用 EPA 官方 PMF 3.0 模型[23]。 PMF 的基 本方程为:

$$X = GF + E \tag{3}$$

式中:X为( $n \times m$ )浓度数据矩阵,表示 n个样品的 m种化合物的浓度所组成的矩阵;F为主要源的指纹谱 矩阵;G为主要源的贡献率矩阵;E为 $(n \times m)$ 残差矩阵, 定义为:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^{P} g_{ik} f_{kj}$$
(4)

式中: $e_{ij}$ 、 $x_{ij}$ 、 $g_{ik}$ 、 $f_{ik}$ 分别为矩阵  $E \setminus X \setminus G \setminus F$  中的对应元素, 在对 F和 G进行非负约束的同时, PMF 3.0 对每个数 据点的不确定性进行加权。

Q(E)是模型的判据之一,只有当Q(E)收敛时才 可进一步分析,且多次运行,应选取 Q(E)较小的值来 继续分析。Q(E)的计算公式如下:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} \left[ \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right]^{2}$$
(5)

式中:sii 为第 i 个样品中第 j 种化合物的不确定性,其 他各项含义同前。

模型中数据的不确定性计算方法如下:

当
$$x_{ij} \leq \text{MDL}$$
时, $s_{ij} = \frac{5}{6} \times \text{MDL}$  (6)

当  $x_{ii}$ >MDL 时, $s_{ii}$ = $\sqrt{(\text{RSD} \times x_{ii})^2 + (\text{MDL})^2}$ (7)式中:RSD 表示化合物浓度值的相对标准偏差,这里 用氘代回收率的标准偏差值四,对未检测到的浓度数 据采用方法检出限(MDL)最小值来代替。

## 农业环境科学学报 第 33 卷第 8 期

## 2 结果与讨论

## 2.1 黄浦江表层沉积物中 PAHs 的分布特征

沉积物中 PAHs 的定量分析结果见表 1,PAHs 的浓度分布特征如图 2 所示。从吴淞口(H1)至淀山 湖(H8)沿黄浦江主流(H1~H8)沉积物中 PAHs 含量 变化明显,呈现出两头低,中间高的变化规律,总 PAHs(T-PAHs)含量在 1.684~17.064 μg·g<sup>-1</sup>之间,最 低值在 H8(淀山湖),最高值出现在 H6(北竹港)。支 流(Z1~Z12)沉积物中总 PAHs 含量在 0.723~38.541 μg·g<sup>-1</sup>之间,最低值在 Z8(新松江桥,该采样点在油 墩港汇入斜塘处),最高值在 Z7(油墩港),第二高值 出现在 Z5 (大泖港)。这 20 个表层沉积物样品中总 PAHs 含量为 0.723~38.541 μg·g<sup>-1</sup>。胡雄星等<sup>[19]</sup>研究的 8 个代表性断面中,吴淞口、松浦大桥和淀山湖的沉 积物样品中有部分 PAHs 未被检测到,但是根据表 1 数据,这 3 个样点的 PAHs 均被检测到。

主流上,4 环、5 环、6 环 PAHs 均在 H6(北竹港) 出现最高值,其次在 H5 和 H7 处也偏高。支流上,4 环、5 环、6 环 PAHs 均在 Z7(油墩港)出现最高值;3 环 PAHs 在 Z5(大泖港)最高,4 环 PAHs 在此也较 高。20个表层沉积物中各单体所占总 PAHs 的比例如 图 3 所示。PAHs 单体化合物中主要以 3 环、4 环为 主,其中 4 环 PAHs(FIA、Py、BaA、Chy)比例最多,3 环 PAHs(AcNy、AcNe、FI、PhA、An)次之,5 环(B[b/k]F、 B[a]P、DBahA)和 6 环(IP、BghiP)相对较少,2 环 NaP 最少。

采用 Long 等<sup>[24]</sup>和 Chapman 等<sup>[25]</sup>确定的方式,对 黄浦江沉积物中 PAHs 进行风险评价,结果显示:在 黄浦江沉积物总 PAHs 中,H5、H6、H7 和 Z2、Z5、Z7、 Z11 均超过了 T-PAHs 的 ISQV-L 值(4022 ng·g<sup>-1</sup>), 均未达到 ISQV-H 值(44 792 ng·g<sup>-1</sup>),并且这几个点 的高环 PAHs 含量也均超过高环 PAHs 的 ISQV-L 值 (1700 ng·g<sup>-1</sup>)。这表明黄浦江这几处采样点沉积物中 的 PAHs 对该区段的水生生物可能会产生不利影响, 有必要加强对 PAHs 的监测与管理。

## 2.2 FA-NNC 模型、PMF 模型源解析结果比较

FA-NNC 选择主因子个数的诊断结果列于表 2。 Exner 函数值和累积方差从总体上反映模型拟合的效 果,决定系数则显示多环芳烃单体间的拟合情况。表 2显示,选择 3个主因子时,各项诊断指标都可达到 较为满意的结果。





2014 年 8 月

王瑞琦,等:非负约束因子分析和 PMF 模型解析黄浦江表层沉积物中多环芳烃的来源

1621
------

表 1	黄浦江表层沉积物中 PAHs 含量(µg•g	1)
-----	------------------------	----

Table 1 Concentration of PAHs in surface sediments of Huangpu  $\mathrm{River}(\,\mu g \boldsymbol{\cdot} g^{\text{-}1})$ 

样点 编号	吴淞 口	虬江 码头	三港 线	航道 口	闵行 轮渡	北竹 港	松浦 大桥	淀山 湖	竖潦 泾	杜村奶 牛场	大盈种 畜场	天恩桥 养猪场	大泖 泾	万安 桥	油墩 港	新松 江桥	圆泄 泾	俞汇 塘	太浦 河	金泽养 鸡场
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
NaP	0.064	0.009	0.218	0.127	0.092	0.033	0.072	0.023	0.013	0.031	0.033	0.014	1.024	0.034	0.007	0.007	0.026	0.066	0.022	0.051
AcNy	0.032	0.012	0.020	0.019	0.016	0.039	0.036	0.012	0.026	0.222	0.015	0.008	0.100	0.018	0.030	0.005	0.010	0.121	0.026	0.012
AcNe	0.032	0.006	0.109	0.109	0.049	0.055	0.055	0.059	0.023	0.031	0.031	0.017	3.821	0.088	0.050	ND	0.017	0.028	0.037	0.014
Fl	0.073	0.016	0.196	0.157	0.099	0.182	0.090	0.090	0.035	0.254	0.146	0.090	1.526	0.135	0.245	0.019	0.062	0.103	0.121	0.060
PhA	0.296	0.170	0.663	0.672	0.770	1.564	0.873	0.354	0.160	2.082	0.764	0.420	6.781	0.531	3.537	0.215	0.310	0.518	1.042	0.354
An	0.037	0.034	0.090	0.115	0.180	0.181	0.166	0.041	0.038	0.371	0.072	ND	1.292	0.061	0.354	ND	0.047	0.032	0.121	ND
FlA	0.246	0.348	0.285	0.449	1.597	2.498	1.494	0.226	0.340	1.599	0.776	0.153	4.083	0.339	5.405	0.129	0.365	0.182	1.665	0.139
Ру	0.305	0.296	0.223	0.358	1.307	1.974	1.229	0.147	0.307	1.088	0.546	0.111	2.783	0.220	3.471	0.093	0.310	0.133	1.316	0.112
BaA	0.166	0.216	0.110	0.293	1.249	2.046	0.655	0.089	0.223	1.006	0.612	0.053	1.444	0.134	5.202	0.008	0.145	0.116	1.364	0.059
Chy	0.187	0.255	0.168	0.363	1.236	1.804	0.620	0.130	0.234	0.727	0.657	0.099	1.199	0.196	4.239	0.098	0.266	0.131	1.203	0.139
B[b/k]F	0.150	0.261	0.110	0.294	1.227	1.727	0.586	0.093	0.255	0.615	0.523	0.067	0.939	0.140	4.311	0.043	0.207	0.098	1.151	0.088
B[a]P	0.164	0.240	0.085	0.227	1.089	1.493	0.517	0.113	0.232	0.680	0.417	0.056	0.766	0.170	3.777	0.036	0.191	0.084	0.995	0.069
IP	0.112	0.175	0.056	0.194	0.707	1.324	0.405	0.102	0.180	0.410	0.347	0.041	0.510	0.153	2.998	0.025	0.126	0.065	0.882	0.048
DBahA	0.046	0.070	0.031	0.072	0.315	0.556	0.162	0.077	0.089	0.147	0.139	0.023	0.237	0.116	1.249	0.008	0.052	0.027	0.371	0.017
BghiP	0.166	0.237	0.098	0.273	0.935	1.588	0.542	0.127	0.239	0.491	0.429	0.063	0.619	0.191	3.667	0.038	0.185	0.101	1.059	0.063
ΣPAHs	2.077	2.344	2.463	3.723	10.869	17.064	7.502	1.684	2.395	9.753	5.505	1.214	27.125	2.527	38.542	0.723	2.322	1.805	11.376	1.225

注:ND 为未检出。

### 表 2 FA-NNC 选择因子个数的判据

Table 2 The foundations of FA-NNC selecting factor number

DAIL		Ì	央定系数 R	2	
PAIIS -	1	2	3	4	5
NaP	0.572	0.971	0.974	0.999	0.999
AcNy	0.040	0.045	0.996	0.997	0.998
AcNe	0.614	0.988	0.996	0.999	1.000
Fl	0.746	0.990	0.991	0.992	0.993
PhA	0.960	0.981	0.991	0.991	0.992
An	0.854	0.975	0.988	0.989	0.996
FlA	0.832	0.992	0.992	0.992	0.998
Py	0.808	0.969	0.969	0.969	0.992
BaA	0.490	0.996	0.996	0.997	0.997
Chy	0.466	0.995	0.998	0.998	0.998
B[b/k]F	0.416	0.993	0.998	0.998	0.998
B[a]P	0.401	0.996	0.998	0.998	0.998
IP	0.367	0.994	0.998	0.998	0.999
DBahA	0.376	0.987	0.995	0.995	0.996
BghiP	0.360	0.994	0.999	0.999	0.999
累积方差	0.661%	0.958%	0.993%	0.997%	0.998%
Exner 函数值	0.356	0.013	0.008	0.007	0.004

PMF运行效果可以根据一些重要参数(如与预测值拟合的截距、斜率、R<sup>2</sup>等)来评价。当选择因子数为3时,诊断结果如表3所示,绝大多数化合物的斜率接近1,截距接近0,R<sup>2</sup>>0.9,表明大部分数据满足

表 3 PMF 运行的某些参数指标

Table 3	Some parameter	s diagnosis of PM	F model
PAHs	截距	斜率	$R^2$
NaP	-0.02	1.20	0.98
AcNy	0.01	0.21	0.19
AcNe	0.02	0.39	1.00
Fl	-0.02	1.07	0.99
PhA	0.16	0.67	0.98
An	-0.02	1.05	0.94
FlA	0.01	0.91	0.95
Py	-0.06	1.05	0.93
BaA	0.04	0.82	0.99
Chy	0.02	0.94	1.00
B[b/k]F	0.03	0.91	1.00
B[a]P	0.01	0.97	1.00
IP	0.02	0.95	1.00
DBahA	0.00	0.93	0.99
BghiP	0.01	0.98	1.00

PMF 运行条件,模型拟合结果较好,Q(Robust)为762.7。

PMF 模型和 FA-NNC 得到的 16 种 PAHs 浓度的 计算值和实测值的线性回归拟合见图 4。可以看出,两 种模型均有较好的拟合效果,PMF 的 R<sup>2</sup> 为 0.987 4, FA-NNC 则为 0.999 6。 将 PMF 和 FA-NNC 两种方法得到的交通源、燃 煤和生物质燃烧源、炼焦源的主因子载荷进行线性回 归(图 5),得到 R<sup>2</sup>分别为 0.944、0.835、0.730,表明两 种方法对 PAHs 的来源解析效果比较一致。

PMF 和 FA-NNC 得到的源成分谱列于表 4。第1 主因子中, IP、BaA、Chy、BghiP 有较高载荷, IP 是柴油 燃烧的特征指示物<sup>[26,30-31]</sup>, BaA 是天然气的特征指示 物<sup>[27]</sup>, 也是汽油和柴油燃烧产生的一个重要化合物<sup>[4,28]</sup>, Chy 是石油类挥发的指示物<sup>[28]</sup>, BghiP 是汽油燃烧的 特征指示物<sup>[29]</sup>, 主要来自石油产品的高温燃烧过程<sup>[13]</sup>, 因而第1 主因子代表的是交通源;第2 主因子中,





表4 PM	F和FA	-NNC	得到的源	指纹谱和	源贡献率
-------	------	------	------	------	------

Table 4 Source profiles and source contributions using

PMF and FA-NNC

而日	第1	主因子	第2	主因子	第3主因子		
-741	PMF	FA-NNC	PMF	FA-NNC	PMF	FA-NNC	
NaP	0.000	0.000	0.012	0.013	0.100	0.054	
AcNy	0.001	0.001	0.007	0.040	0.004	0.000	
AcNe	0.002	0.000	0.008	-0.001	0.126	0.204	
Fl	0.004	0.007	0.039	0.043	0.108	0.075	
PhA	0.052	0.087	0.249	0.284	0.187	0.299	
An	0.013	0.009	0.009	0.049	0.118	0.060	
FlA	0.155	0.142	0.138	0.172	0.125	0.150	
Ру	0.121	0.098	0.105	0.134	0.097	0.101	
BaA	0.120	0.132	0.052	0.069	0.093	0.024	
Chy	0.110	0.111	0.100	0.056	0.012	0.021	
B[b/k]F	0.109	0.111	0.074	0.033	0.015	0.010	
B[a]P	0.102	0.097	0.067	0.048	0.007	0.003	
IP	0.080	0.078	0.050	0.022	0.002	-0.001	
DBahA	0.033	0.033	0.020	0.007	0.006	0.001	
BghiP	0.100	0.096	0.069	0.030	0.000	-0.002	
贡献率	57.6%	71.3%	32.1%	12.0%	10.3%	16.6%	
源识别	交通	通源	燃煤和生	物质燃烧源	炼焦源		

### 农业环境科学学报 第 33 卷第 8 期

PhA、FIA、Py所占的比例较高,高载荷的PhA、FIA、Py 是由煤的燃烧所致<sup>[6,12,33]</sup>,也有研究指出,生物质燃烧 主要产生FIA、Py<sup>[3,32-33]</sup>,因此第2主因子代表燃煤和 生物质燃烧;第3主因子中,Fl、AcNe有较大的载荷。 Fl被认为是炼焦排放的特征化合物<sup>[26-27]</sup>,也有报道焦 炉排放会带来大量的AcNe<sup>[34]</sup>,因而表明第3主因子 代表的污染源是炼焦。

PMF 计算得到的这 3 个源的贡献率为: 交通源 57.6%,燃煤和生物质燃烧源 32.1%,炼焦 10.3%;由 FA-NNC 得到的 3 个源的贡献率依次为 71.3%、 12.0%、16.6%(表4)。PMF 得到的贡献率表明,黄浦江 表层沉积物中多环芳烃主要来自于交通源、燃煤和生 物质燃烧源,而交通源与燃煤源属于化石燃料不完全





2014 年 8 月 王瑞琦,等:非负约束因子分析和 PMF 模型解析黄浦江表层沉积物中多环芳烃的来源

燃烧排放,与前人研究所得的结论一致<sup>[19-20]</sup>。FA-NNC 得到的贡献率则不同于 PMF,FA-NNC 得到的第二大 源不是燃煤和生物质燃烧源而是炼焦源。与美国俄亥 俄州的 Black River 沉积物和 Ashtabula River 沉积物 中 PAHs 来源<sup>[10]</sup>对比:黄浦江与这两条河流的 PAHs 主要污染来源都是交通源;用 PMF 得到黄浦江PAHs 的第二大来源是燃煤和生物质燃烧源,而 Black River 和 Ashtabula River 的第二大来源是焦炉源;但用 FA-NNC 的方法分析得到黄浦江 PAHs 的第二大源却是 炼焦源,与 Black River 和 Ashtabula River 的第二大来 源相同。这说明为了真正揭示黄浦江河流表层沉积物 中 PAHs 的主要来源,除要求采样点的布设更加科学 合理外,还要求受体模型的算法进一步完善。

## 3 结论

(1)黄浦江主流表层沉积物中的 H5、H6、H7 和支 流表层沉积物中的 Z2、Z5、Z7、Z11 的 T-PAHs 均已超 过 T-PAHs 的 ISQV-L 值,应加强对 PAHs 污染物的 控制与管理。

(2)总体来说,沉积物中的 PAHs 主要以 3 环、4 环组分为主,5 环、6 环组分次之,2 环组分最少。

(3)FA-NNC 和 PMF 这两种判源分析的方法都 能够有效运用在上海黄浦江表层沉积物 PAHs 的源 解析中,计算预测值与实测值拟合良好。

(4)PMF 对于黄浦江表层沉积物 PAHs 的判源分 别为交通源、燃煤和生物质燃烧源、炼焦源,与其对应 的贡献率分别为 57.6%、32.1%、10.3%;由 FA-NNC 得到的也是这三大来源,不同的是炼焦源为第二大源, 其贡献率依次为交通源(71.3%)、炼焦源(16.6%)、燃 煤和生物质燃烧源(12.0%)。

#### 参考文献:

- [1] Soo Y B, Seung M Y, Yong P K. Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(35): 5491–5500.
- [2] Dickhut R M, Canuel E A, Gustafson K E, et al. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(21): 4635–4640.
- [3] 刘书臻. 环渤海西部地区大气中的 PAHs 污染[D]. 北京: 北京大学, 2008.

LIU Shu-zhen. Atmospheric PAH contamination in the Western Watershed of Bohai Sea, China[D]. Beijing: Peking University, 2008.

[4] Lee J H, Gigliotti C L, Offenberg J H, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(35): 5971-5981.

- [5] 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.
- [6] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9): 1873–1881.
- [7] Rachdawong P, Christensen E R. Determination of PCB sources by a principal component method with nonnegative constraints[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(9): 2686–2691.
- [8] Ozeki T, Koide K, Kimoto T. Evaluation of sources of acidity in rainwater using a constrained oblique rotational factor analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1638–1645.
- [9] Christensen E R, Li A, Ab Razak I A, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Kinnickinnic River, Wisconsin[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1997, 23(1): 61–73.
- [10] Christensen E R, Bzdusek P A. PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: Source apportionment by factor analysis[J]. *Water Research*, 2005, 39(4): 511–524.
- [11] Wang Z, Chen J, Qiao X, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(5): 965–971.
- [12] Bzdusek P A, Christensen E R, Li A, et al. Source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago: Application of factor analysis with nonnegative constraints[J]. *Environmental Science & Technol*ogy, 2004, 38(1): 97–103.
- [13] 王 震. 辽宁地区土壤中多环芳烃的污染特征, 来源及致癌风险[D].
   大连: 大连理工大学, 2007.
   WANG Zhen, Regional study on soil polycyclic aromatic hydrocarbons

in Liaoning: Patterns, sources and cancer risks[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.

- [14] 田福林. 受体模型应用于典型环境介质中多环芳烃, 二噁英和多 氯联苯的来源解析研究[D]. 大连:大连理工大学, 2009. TIAN Fu-lin. Source apportionment of persistent toxic substances in typical environmental media by receptor modeling: Polycyclic aromatic hydrocarbons, dioxins and polychlorinated biphenyls[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [15] Chen H, Teng Y, Wang J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints[J]. Science of the Total Environment, 2012, 414: 293–300.
- [16] Paatero P, Tapper P U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111–126.
- [17] Cao Q, Wang H, Chen G. Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in Shantou coastal zone, China[J]. *Estuaries and Coasts*, 2011, 34(5): 950–960.
- [18]边 璐,李 田,侯 娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3840-3846.

1624

BIAN Lu, LI Tian, HOU Juan. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 3840–3846.

[19] 胡雄星,周亚康,韩中豪,等.黄浦江表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源[J].环境化学,2006,24(6):703-706.
 HU Xiong-xing, ZHOU Ya-kang, HAN Zhong-hao, et al. Distribution

and source of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in surface sediment of Huangpu River[J]. *Environment Chemistry*, 2006, 24(6): 703–706.

[20] 唐银健. 黄浦江水体中低环多环芳烃分布规律的研究[D]. 上海:同济大学, 2007.

TANG Yin-jian. Study on distribution of low molecular weight PAHs in Huangpu River[D]. Shanghai : Tongji University, 2007.

[21] 上海百科全书编辑委员会. 上海百科全书[M]. 上海:上海科学技术 出版社, 2011.

Shanghai Encyclopedia Editorial Board. Shanghai encyclopedia[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press, 2011.

- [22] 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 Ying-peng, YANG Yi, LIU Min, 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.
- [23] Norris G, Vedantham R, Wade K, et al. EPA positive matrix factorization(PMF) 3.0 fundamentals & user guide[R]. Washington DC: US EPA, 2008.
- [24] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine estuarine sediments[J]. *Environment Management*, 1995, 19(1):81–97.
- [25] Chapman P M, Allard P J, Vigers G A. Development of sediment quality values for Hongkong Special Administration Region: A possible model for other jurisdictions[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(3):

161-169.

- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Harkov R, Greenberg A. Benzo(a)pyrene in New Jersey: Results from a twenty-seven-site study[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1985, 35(3): 238-243.
- [29] 胡 丹, 欧浪波, 黄 晔, 等. 北京城区屋面径流中 PAHs 的污染特征与来源解析[J]生态环境学报, 2010, 19(11): 2613-2618.
  HU Dan, OU Lang-bo, HUANG Ye, et al. Concentration characteristics and source identification of PAHs in urban roof runoff in Beijing[J]. *E-cology and Environment*, 2010, 19(11): 2613-2618.
- [30] Li J, Zhang G, Li X D, et al. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 355(1–3): 145–155.
- [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 and Technology*, 1996, 30(3): 825–832.
- [32] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(1): 13– 22.
- [33] Yang H H, Lai S O, Hsieh L T, et al. Profiles of PAH emission from steel and iron industries[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(10): 1061–1074.
- [34] Duval M M, Friedlander S K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmospheres application of a CMB with first order decay[R]. Washington, DC: U S EPA, 1981.

农业环境科学学报 第 33 卷第 8 期