

化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析

焦文涛^{1,2}, 吕永龙^{1*}, 王铁宇¹, 李静^{1,2}, 罗维¹, 史雅娟¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 系统采集了天津滨海新区3个化工区28个表层土壤样品, 利用GC/MS分析了16种US EPA优控多环芳烃(PAHs)的含量和组分特征, 运用环数比值法和主成分因子载荷法揭示了其污染来源。结果表明, 化工区土壤中PAHs最高含量达5 991.7 ng·g⁻¹ (塘沽化工区), 平均含量1 185.0 ng·g⁻¹, 与国内外相关研究比较, 处于中高等污染水平, 工业污染排放已明显影响到周边环境。PAHs的残留, 且塘沽化工区 > 汉沽化工区 > 大港采油区; 塘沽和汉沽2个化工区土壤中毒性较高的4环和5环PAHs均高于其他环数PAHs, 大港采油区3环所占比例明显占主导; 土壤有机碳(TOC)和PAHs之间存在显著相关关系($n = 28$, $R^2 = 0.847$, $p < 0.01$), TOC是影响研究区域PAHs在土壤中分配的一个重要因素; 煤燃烧的排放是化工区土壤中PAHs污染的主要来源, 石油类挥发或泄漏对大港采油区影响显著。

关键词: 工业土壤; 多环芳烃; 污染特征; 土壤有机碳; 天津滨海新区

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1166-07

Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil from Chemical Industrial Areas

JIAO Wen-tao^{1,2}, LÜ Yong-long¹, WANG Tie-yu¹, LI Jing^{1,2}, LUO Wei¹, SHI Ya-juan¹

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Concentrations and composition of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) listed for prior control by US EPA were detected by analyzing 28 surface soil samples from the chemical industrial areas of Tianjin Binhai New Area with a gas chromatography equipped with mass spectrometry (GC/MS). Relative concentrations of PAH compounds with different benzene rings and principal component analysis were used to identify the possible sources of soil PAHs. The maximum PAH concentration in all the samples was 5 991.7 ng·g⁻¹, with a mean values of 1 185.0 ng·g⁻¹. The concentrations of four and five rings PAH components were higher than that of the other PAH components in Tanggu and Hangu chemical industrial areas, and three rings PAH components were major PAHs in Dagang petroleum industrial area. There is significant positive correlation ($n = 28$, $R^2 = 0.847$, $p < 0.01$) between PAH concentrations and total organic carbon (TOC) contents in the soil samples. Coal combustion was the dominant source of PAHs in chemical industrial areas, while petroleum volatilization and leakage were main contributors of PAHs in Dagang petroleum industrial area.

Key words: industrial soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pollution characteristics; Tianjin Binhai New Area

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是广泛分布于全球环境中的微量有毒有机污染物。由于其毒性及致癌性, 早在1976年US EPA就将16种PAHs列入优先控制的有毒有机污染物黑名单。工业发达国家的研究表明, 近100~150年来, 土壤(尤其是城市地区土壤)的PAHs浓度在不断增加^[1], 土壤已经成为PAHs的一个重要的汇^[2]。从20世纪90年代以来, 国内相继开展了一些关于土壤中PAHs来源和分布的研究。段永红等^[3]报道天津表土中PAHs为839 ng·g⁻¹, 并确定了高低值区域分布特征; Song等^[4]研究报道了沈阳污灌土中PAHs总量为8.6~3 881 ng·g⁻¹; 杨国义等^[5]研究了珠江三角洲区域农业土壤中PAHs总量为42~3 077 ng·g⁻¹。这些研究多集中在农村和城市地区, 针对新型工业区的研究较少^[6], 如处于沿海地区的城市与农村交

错的工业区域。

作为中国的第三个经济增长极和工业密集区, 天津滨海新区经济发展迅速。2006年工业产值达5 200亿元(是1993年的51倍), 占天津市工业比重的58.4%, 而且天津滨海新区内3个行政辖区的工业结构和工业发展水平各不相同。本研究的目的是分析和对比3个辖区不同化工区内土壤中US EPA优控的16种PAHs的残留水平和污染特征, 根据其组成特征, 结合主成分分析法推断该区域土壤中PAHs的来源, 同时探讨土壤有机碳(TOC)对

收稿日期: 2008-04-14; 修订日期: 2008-08-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407307); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-YW-420-5); 国家自然科学基金项目(40471130)

作者简介: 焦文涛(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: reeceswtjiao@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yllu@reces.ac.cn

PAHs 积累的影响.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

天津滨海新区地处华北平原北部,天津市中心区的东面,渤海的西面,地理坐标为北纬38°40′~39°00′,东经117°20′~118°00′.从北到南依次由汉沽、塘沽和大港3个区构成,其中汉沽区和塘沽区均以海洋化工为主,主要分布在汉沽东南部的汉沽化工区和塘沽南部的塘沽化工区,如著名的天津碱厂、大沽化工厂都在塘沽化工区,但塘沽区的工业较汉沽区密集,且年代久远、设备陈旧等;而大港区以石油化工为主体产业,主要分布在该区东南部.

2006年9~10月分别在汉沽化工区(12)、塘沽化工区(12)和大港东南部采油区附近(4)(图1)采集0~20 cm表层土壤,在半径为5 m的范围内采集5个样点组成一个混合样品,混匀后采用四分法取1 kg,同时记录样点周边环境信息并用GPS定位.土样在室内风干后用四分法取部分土样用玛瑙研钵进一步研磨,过100目尼龙筛,所有样品制备后低温保存备用.

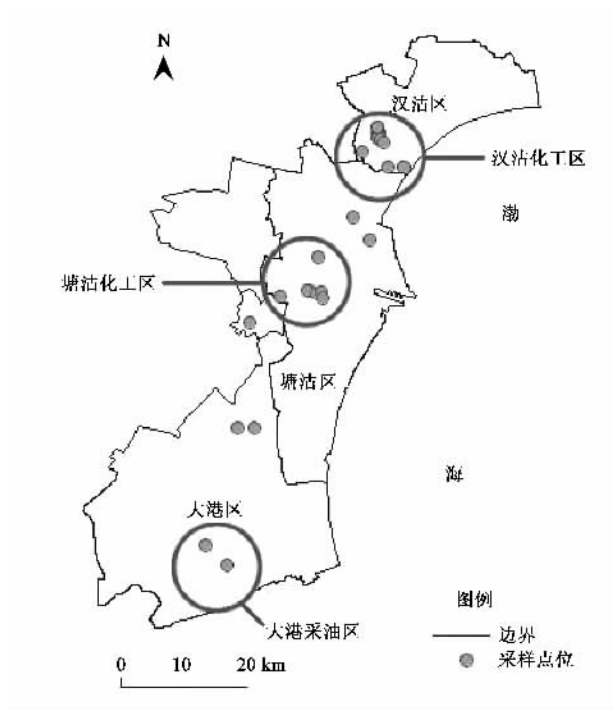


图1 天津滨海新区土壤样品点位分布

Fig.1 Map of soil sampling sites in Tianjin Binhai New Area

1.2 样品提取和净化

称取约5 g(精确到0.000 1 g)左右土壤放入蛇形索氏提取器中,加入10片左右铜片(1 cm²),同时

加入回收率指示物氘代菲,然后添加210 mL二氯甲烷,放在水浴锅中,水浴锅温度控制在57~59℃,回流速度控制在5~6次·h⁻¹,连续抽提48 h.在提取结束后,将蛇形管中的溶剂尽量完整地导入平底烧瓶中,作好编号.将提取液在旋转蒸发仪上(旋转过程中注意蒸发速度,温度39℃,真空度500),浓缩至约2 mL,使用10 mL正己烷定量转移到50 mL鸡心瓶中,再次浓缩至1 mL,完成溶剂替换.将1 mL待净化浓缩样品用滴管移入硅胶净化柱(SUPELCO),浸泡5 min以上,保证样品与净化柱充分接触交换.用15 mL正己烷分3次清洗鸡心瓶,进一步以5 mL正己烷/二氯甲烷(7:3,体积比)混合液淋洗硅胶净化柱,洗脱液用50 mL浓缩瓶收集.用柔和的氮气吹蒸定容至0.5 mL,加入内标(六甲基苯),作为仪器分析待测样.待测液定容后转移至GC自动进样用的样品瓶中,用压盖器密封后存放于冰箱(4℃)中待测.

1.3 分析测定和质量控制

色谱条件:采用气相色谱-质谱联用仪HP6890-5973MSD完成样品分析.HP-5MS石英毛细管色谱柱(0.25 mm×60 m×0.25 μm),He为载气,流速恒定1 mL·min⁻¹,线速度26 cm·s⁻¹;进样口300℃,MSD 300℃,电子能量70 eV;SIM模式下程序升温:始温50℃保留2 min,20℃·min⁻¹升至200℃保留2 min,5℃·min⁻¹升至240℃保留2 min,3℃·min⁻¹升至290℃保留15 min;无分流进样1 μL.

定性与定量:通过检索NIST质谱谱库和色谱峰保留时间进行定性分析,并采用外标峰面积法、6点校正曲线定量.

质量保证与控制(QA/QC)体系:整个分析过程采用方法空白、基质加标、样品平行样等监控,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响.分析方法的检测限在0.003 2~0.006 3 ng·g⁻¹之间,回收率在58.7%±7.4%和96.3%±5.8%之间.方法空白中无待测物检出,指示物氘代菲的回收率为79.4%±9.8%.所用有机试剂均为农残级;PAHs分析用标准物质:USEPA规定的16种优控PAHs混合标样(美国SUPELCO);所用玻璃仪器均用10%的稀硝酸和重铬酸钾洗液浸泡,洗净并在烘箱中110℃烘干.

TOC采用元素分析仪(Elementar Vario EL III, Germany)测定.

2 结果与讨论

2.1 土壤PAHs的残留及组成特征

除萘烯的含量低于检测限外,其余 15 种 PAHs 在土壤样品中均有不同程度的检出(表 1),表明 PAHs 在研究区域内普遍存在.其中芴、芘和蒽在所有样品中均有检出.PAHs 在 3 个化工区内含量差异较大,从大港采油区平均含量 580.0 ng·g⁻¹到塘沽

化工区平均含量 1 587.1 ng·g⁻¹,最高值 5 991.7 ng·g⁻¹出现在塘沽化工区,所有点位的平均含量达 1 185.0 ng·g⁻¹,远高于欧洲和北美地区推荐的背景水平(约 100 ng·g⁻¹)^[7],表明研究区域内土壤 PAHs 残留明显受到周边工业污染排放的影响.

表 1 不同化工土壤中 PAHs 残留量¹⁾/ng·g⁻¹
Table 1 Content of PAHs in different chemical industrial soils of Tianjin Binhai New Area/ng·g⁻¹

检测项目	缩写	汉沽化工区		塘沽化工区		大港采油区	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
萘	Nap	ND ~ 409.4	144.2	91.6 ~ 612.6	240.5	4.5 ~ 175.6	67.1
芴	Ane	ND ~ ND	ND	ND ~ 37.3	7.6	ND ~ ND	0.0
芴	Fl	ND ~ 106.6	23.0	3.5 ~ 68.8	21.6	16.2 ~ 31.8	23.1
菲	Phe	ND ~ 226.0	70.7	ND ~ 940.9	165.7	45.9 ~ 75.4	61.3
蒽	An	ND ~ 163.6	40.0	ND ~ 261.0	81.4	ND ~ 70.0	32.4
荧蒽	Flu	4.1 ~ 350.6	73.8	28.1 ~ 291.4	96.4	11.9 ~ 161.9	57.0
芘	Pyr	6.7 ~ 278.6	60.7	19.1 ~ 497.6	106.1	6.7 ~ 192.6	58.7
苯并[a]蒽	BaA	ND ~ 296.0	52.9	ND ~ 574.1	111.1	ND ~ 11.8	5.6
蒽	Chr	12.2 ~ 193.0	64.5	14.6 ~ 529.3	134.9	7.9 ~ 81.0	30.2
苯并[b]荧蒽	BbF	18.6 ~ 467.5	99.9	ND ~ 516.9	130.3	15.6 ~ 145.9	52.6
苯并[k]荧蒽	BkF	ND ~ 412.6	85.8	ND ~ 812.6	116.4	8.1 ~ 155.9	46.5
苯并[a]芘	BaP	ND ~ 359.7	79.3	11.9 ~ 371.5	104.3	5.4 ~ 120.8	36.8
茚[123-cd]芘	Inp	ND ~ 437.8	89.5	14.5 ~ 306.3	99.6	8.5 ~ 110.3	35.9
二苯并[a,h]蒽	DBA	ND ~ 119.5	37.4	ND ~ 215.8	77.8	ND ~ 11.5.3	29.1
苯并[ghi]芘	BgP	ND ~ 147.9	62.9	ND ~ 160.1	93.3	10.9 ~ 128.3	43.7
ΣPAHs		115.3 ~ 3 368.8	984.7	323.6 ~ 5 991.7	1 587.1	253.0 ~ 1 451.9	580.0

1) ND 表示未检出

塘沽化工区 PAHs 含量高于汉沽化工区,塘沽化工区有多个以煤为主要燃料的大型化工企业,而且历史比较悠久,设备相对陈旧,尚缺乏减排 PAHs 的有效技术措施;汉沽化工区成立于 1996 年,虽然也以化工企业为主导,但建设之初就采取了一系列环保技术措施,如污水处理、垃圾集中处理和尾气排放处理等,这可能是 2 个化工区 PAHs 总量差异的重要原因.大港采油区的含量最低,一方面由于大港地区存在大面积的湿地,农业利用土地明显高于其他 2 个区域,另一方面也表明大港地区采油过程对周边土壤中 PAHs 含量的影响相对较小.

由表 1 可见,3 个化工区土壤中单体组分中浓度最高的均是 2 环的萘,塘沽化工区和大港采油区 3 环的非次之,汉沽化工区苯并[b]荧蒽次之,之后均为毒性较强的高环单体组分.图 2 显示,虽然塘沽和汉沽 2 个化工区单体含量水平不同但各环所占比例基本相同,即 4 环和 5 环均占有较高的比例,2 环、3 环和 6 环接近,表明 2 个化工区域工业历史的不同影响了其污染水平和单体含量,但对其不同环

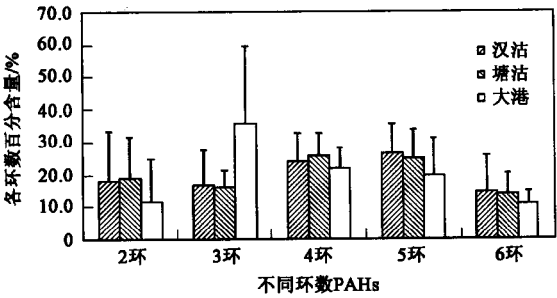


图 2 不同化工区土壤中 PAHs 组分差异
Fig.2 PAHs component difference in soils from different chemical industrial areas

数组成特征影响较小.已有研究显示 4 环 PAHs 的含量为主是工业和交通污染的主要特征^[8],印度北部阿格拉市工业区土壤中 4 环所占比例达 48.1%^[9].与其他工业区研究发现 4 环占明显优势不同,2 个化工区 4 环(25%)所占比例没有明显高于其他几环($p < 0.05$),5 环所占比例也达到 25%.表明除 PAHs 自身的物理化学性质外,研究区的气

候条件和土壤性质差异而引起的 PAHs 挥发和降解也可能对土壤 PAHs 组成有一定的影响.多重比较显示,大港采油区 3 环 PAHs 所占百分比明显高于本区其他环 PAHs($p < 0.05$),也高于汉沽化工区和塘沽化工区 3 环所占百分比,这可能是采油区土壤 PAHs 的组分特征.近期的研究显示^[10],石油来源对低环的萘和菲有较高的贡献,本研究的差异主要是由菲造成的.

2.2 土壤 PAHs 与国内外研究对比分析

由表 2 可见,与国外研究相比,研究区所有点位土壤中 PAHs 平均含量是韩国炼钢厂周边土壤($578\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[11]2 倍,与西班牙塔拉戈纳省化工区土壤($1\,002\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[7]接近,低于美国新泽西州城区土壤(中值 $3\,731\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[12]和法国塞纳河流域工业土壤($4\,520\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13],处于中等污染水平.与国内研究相比,所有土壤点位中 PAHs 平均值是拉萨湿地($82\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[14]的十多倍,高于我国西部欠发达的贵阳城区土壤($567\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[15],高于南方同类经济发展较快的珠江三角洲农田土壤($244\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]和长江三角洲农田土壤^[16]($397\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),是国内同类经济发展较快的工业区域——汕头工业区($578.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[17]和香港工业区($590.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[18]土壤中的

2 倍,南方较高的温度、湿度和较强的紫外辐射,使得南方土壤中 PAHs 的挥发、光解、微生物降解等过程的强度比天津滨海地区要大得多,以及北方供暖燃烧源,可能是除了工业来源外造成天津滨海地区土壤 PAHs 含量高于我国南方地区土壤的一些重要原因.与同处环渤海区域的其它地区相比,高于大连市的居民区($650\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[19]而低于城市交通线路附近($6\,506\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[19],低于沈阳污灌区($2\,133\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[4]和北京农村($1\,347\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[20]及城区($1\,637\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[21],高于环渤海西部区域土壤($546\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22]和天津地区表层土壤($839\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[3],处于中等的污染水平.

总体来看,根据 Maliszewska-Kordybach^[23]提出的总量标准,土壤分为 4 个级别:清洁($< 200\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、轻度污染($200 \sim 600\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、中度污染($600 \sim 1\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和重污染($> 1\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),天津滨海新区化工区土壤处于中高等污染水平,且部分点位污染严重,将可能对人体健康造成威胁,应引起重视.为防止土壤的进一步污染,除改善燃料结构,工业用优质油取代燃煤,发展和推广适合国该区煤种的流化床燃烧、无烟燃烧和气化、液化等洁净煤技术,提高煤炭利用效率也非常重要.

表 2 相关研究区域土壤中 PAHs 残留的对比分析/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Comparison of PAHs in soils with other regions reported/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

研究区域	样点数目	采样时期	浓度范围	平均值	文献
韩国炼钢厂周边	—	—	105 ~ 2 833	578	[11]
西班牙塔拉戈纳省化工区	8	2002-01	—	1 002	[7]
美国新泽西州城区	27	2000	647 ~ 40 962	中值 3 731	[12]
法国塞纳河流域工业区	—	2000-11	3 390 ~ 5 650	4 520	[13]
拉萨湿地	—	—	ND ~ 195	82	[14]
贵阳城区	13	—	61 ~ 1 560	567	[15]
珠江三角洲农田	260	2002-10	330 ~ 4 790	244	[5]
长江三角洲农村和郊区	30	—	8.6 ~ 3 881	397	[16]
香港工业区	18	2003-04	ND ~ 2 790	590.3	[17]
汕头工业区	—	2002-03	372.6 ~ 1 256.9	578.6	[18]
大连城市公路边	11	2005-04	—	6 506	[19]
大连居民区	6	2005-04	—	650	[19]
沈阳污灌区	30	—	950 ~ 2 790	2 133	[4]
北京城区	30	2003-08	467 ~ 5 470	1 637	[20]
北京郊区和农村	47	2001-04	3 884 ~ 1 347	1 347	[21]
环渤海西部地区	302	2004-07	28 ~ 8 430	546	[22]
天津市	188	—	199 ~ 5 190	839	[3]
天津滨海新区	28	2006-10	115.3 ~ 5 991.7	1 185.0	本研究

2.3 来源分析

除自然成因外, PAHs 主要是由石油、煤炭、木材、气体燃料、纸张等不完全燃烧以及在还原状态下热分解而产生的. PAHs 环数相对丰度可以反映来自热解或石油类污染, 通常 4 环及 4 环以上的高分子量 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧, 而低分子量的 2 环和 3 环 PAHs 则来源于石油类污染或天然成岩过程^[24]. Soclo 等^[25]指出, 当低环/高环 < 1 时, 表明 PAHs 主要源于燃烧源, 而当低环/高环 > 1 时, 则表明 PAHs 主要源于油类污染. 从图 3 可见, 研究区有 20 (71.4%) 个点位低环/高环 < 1 , 表明 PAHs 主要源于燃烧源, 少量来自石油类污染. 其中有 3 个低环/高环 > 1 点位在大港采油区, 表明大港采油区中石油类产品的存在对周边土壤环境有一定的影响.

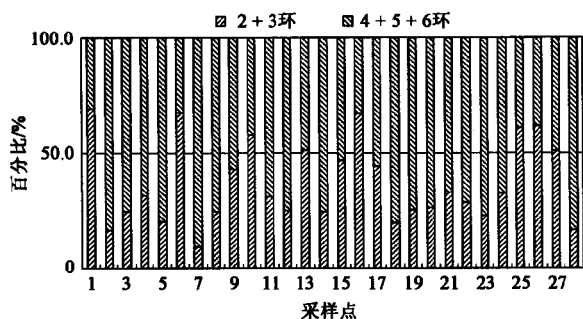


图 3 高低环 PAHs 百分比差异

Fig.3 Percentage difference of high and low ring PAHs

在此基础上, 进一步运用特征化合物比值法[荧蒽/(荧蒽 + 苊)和苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽 + 蒽)]和主成分分析法分别识别其来源, 得出类似的结果, 考虑到将所有分析都列入文中有些重复, 并结合当地实际情况选择了主成分分析法. 主成分分析法要求方差的累积贡献率 $G(r) \geq 78.4\%$, 并选因子载荷 > 0.7 为显著载荷. 图 4 为天津滨海新区表土中 14 种 PAHs 含量经方差极大标准化转换后的主成分因子的计算结果. 共提取了 2 个主成分, 方差贡献率分别为 66.1% 和 12.3%, 累计贡献率为 78.4%, 高环的全集中在第 1 主成分上, 苯并[a]苊、苊、蒽、[123-cd]苊、苊、苯并[k]荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[ghi]苊蒽、苯并[a]蒽和 Flu 的因子载荷达 0.8 以上, 这些都是煤燃烧的典型代表物质^[26], 进一步推断 PAHs 主要源于燃烧源; 天津市统计局^[27]的资料显示煤是该区域最大的燃料来源, 塘沽和汉沽 2 个化工区大量以煤为主要燃料源的大型化工企业可能是 PAHs 排放的主要贡献者, 可以推断煤燃烧对 PAHs 贡献了 66.1%. 低环的苊、萘和菲在第 2 主成分上的载荷较

高, 萘和菲是石油挥发的典型代表物^[10], 表明石油开采也对研究区土壤中 PAHs 的累积有一定的贡献.

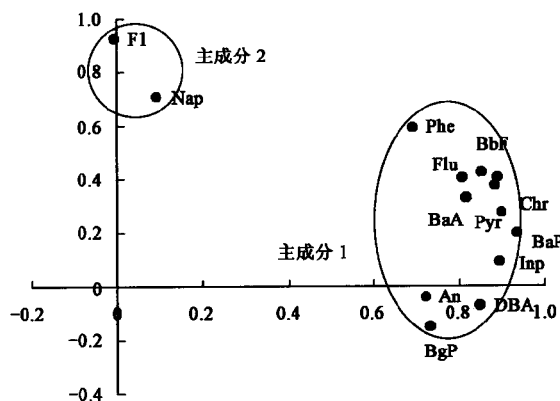


图 4 PAHs 组分的主成分因子得分

Fig.4 Principal component score plot

2.4 土壤有机碳对土壤中 PAHs 残留的影响

土壤有机碳(TOC)能够影响其在土壤中的吸附/解析及生物降解等物理化学过程, 被认为是影响 PAHs 在土壤中积累的一个重要因素. 只是 TOC 与 PAHs 之间的关联性还没有定论, 一些研究显示它们之间存在显著的正相关关系^[28], 一些则显示没有相关关系^[13]. 本研究区内 TOC 变化很大(0.4% ~ 13.2%, 平均值为 2.2%), 相关分析显示 TOC 和 PAHs 之间存在显著正相关关系($n = 28$, $R^2 = 0.847$, $p < 0.01$). 表明尽管不同点位 PAHs 的输入有很大差别, 但 TOC 是影响研究区域 PAHs 在土壤中分配的一个重要因素.

Simpson 等^[28]的研究显示只有当 $\sum$ PAHs 浓度超过 $2000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, TOC 和 $\sum$ PAHs 之间才存在显著相关关系, 但在本研究中 $\sum$ PAHs 平均浓度为 $1185 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 最低只有 $155.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, TOC 和 PAHs 之间也表现出显著相关关系. 尽管本研究中 $\sum$ PAHs 的浓度不满足上述要求, 但从根本上讲, 2 项研究结论是一致的. 已有研究表明^[28]煤炭等燃料的燃烧而排放的颗粒物中 PAHs 和有机碳(OC)含量均较高, Simpson 等^[28]的研究中提到, $\sum$ PAHs 浓度超过 $2000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高污染点位出现在工厂周边, PAHs 和有机碳同时附着在颗粒物表面从附近的工厂排出, 是两者之间有很强相关性的重要原因, 而在远离工厂的区域则较少具有相关性.

天津市统计局^[27]的资料显示煤是该区域最大的燃料来源,塘沽和汉沽 2 个化工区大量以煤为主要燃料源的大型化工企业是 PAHs 来源的主要贡献者.本研究所采集土壤主要分布在各种以煤为主要燃料的化工厂周边,本研究区域土壤以盐碱地为主,自然土壤中有机碳含量较低,工厂排放也是土壤中有机碳的一个重要来源.由此与 Simpson 等^[28]的研究结论相吻合,即在各类以煤为主要燃料的工厂周边,由于煤炭等燃料的燃烧而排放的颗粒物中 PAHs 和有机碳含量均较高,是两者出现显著相关性的的重要因素之一.

3 结论

(1) $\sum$ PAHs 的土壤残留量介于 115.3 ~ 5 991.7 ng·g⁻¹ 之间,平均含量为 1 185.0 ng·g⁻¹,处于中高等污染水平,且塘沽化工区 > 汉沽化工区 > 大港采油区.

(2) 塘沽和汉沽 2 个化工区土壤中毒性较高的 4 环和 5 环 PAHs 均高于其他环数 PAHs,表明工业历史对土壤 PAHs 的污染程度有明显的影响,但对其污染组成特征影响较小,大港采油区 3 环所占比例明显占主导.

(3) 煤燃烧的排放是化工区土壤中 PAHs 污染的主要来源,石油类挥发或泄漏对大港采油区影响显著.

(4) TOC 和 PAHs 之间存在显著相关关系,TOC 是影响研究区土壤中 PAHs 分配的主要因素之一.

参考文献:

[1] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, *et al.* Increase in the polycyclic aromatic hydrocarbons content of an agricultural soil over the last century[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, **23**: 95-101.

[2] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, *et al.* The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils[J]. *Environmental Pollution*, 2003, **121**: 75-80.

[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] Song Y F, Wilke B M, Song X Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**: 1859-1868.

[5] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染来源[J]. *环境科学*, 2007, **28**(10): 2350-2354.

[6] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, *et al.* The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review [J].

Science of Total Environment, 2007, **131**: 1-16.

[7] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain[J]. *Environmental Pollution*, 2004, **132**: 1-11.

[8] Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America[J]. *Soil Science Society of American Journal*, 2000, **64**(6): 2140-2164.

[9] Amit M, Ajay T. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**: 449-456.

[10] Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil[J]. *Geoderma*, 2007, **141**: 157-166.

[11] Nam J J, Song B H, Eom K C, *et al.* Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**: 1281-1289.

[12] Mielke H W, Wang G D, Gonzales C R, *et al.* PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2004, **18**(3): 243-247.

[13] Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, *et al.* Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**: 555-565.

[14] Liu J, Qi S, Zhang G, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in Lahu wetland of Lhasa city and their sources[J]. *Geophys Geochem Explor*, 2003, **27**: 490-492.

[15] Hu J, Zhang G, Liu C Q. Pilot study of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of Guiyang city, People's Republic of China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **76**: 80-89.

[16] Ping L F, Luo, Y M, Zhang, H B, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**: 358-367.

[17] Chung M K, Hu R, Cheung K C, *et al.* Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 464-473.

[18] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 等. 汕头经济特区土壤中优控多环芳烃的分布[J]. *生态环境*, 2004, **13**(3): 323-326.

[19] Wang Z, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Distribution and sources of Polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China[J]. *Chemosphere*, 2006, **68**(5): 965-971.

[20] Li X H, MA L L, Liu X F, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing[J]. *China Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18**(5): 944-950.

[21] Ma L L, Chu S G, Wang X T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**: 1355-1363.

[22] 左谦, 刘文新, 陶澍, 等. 环渤海西部地区表层土壤中的多环芳烃[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(4): 667-671.

[23] Maliszewska-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.
- [24] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 457-474.
- [25] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**: 387-396.
- [26] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**: 303-310.
- [27] 天津市统计局. 天津统计年鉴 2006[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006.
- [28] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada [J]. *Science of Total Environment*, 1996, **181**: 265-278.
-