

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.013

## 大型钢铁厂及其周边土壤多环芳烃污染 现状调查、评价与源解析\*

田靖<sup>1\*\*</sup> 朱媛媛<sup>2,3</sup> 杨洪彪<sup>1</sup> 吴国平<sup>3</sup> 魏复盛<sup>3</sup>

(1. 鞍山市环境监测中心站, 鞍山, 114004; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京, 100083;  
3. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

**摘要** 采用气相色谱-质谱联用方法(GC-MS)分析了东北某钢铁厂及周边居住区、风景区共11个采样点表层土壤样品16种多环芳烃(PAHs),结果表明,钢铁工业区16种PAHs( $\Sigma$ PAHs)浓度范围为 $3.39 \times 10^3 - 1.54 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均浓度 $3.21 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ;居住区 $\Sigma$ PAHs浓度范围为587— $6.70 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均浓度 $3.82 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ;风景区千山 $\Sigma$ PAHs浓度 $385 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $\Sigma$ PAHs和Bap浓度均呈工业区>居住区>风景区趋势.与国内外其他研究结果相比,该钢铁工业区及其周边居住区土壤PAHs污染相对较为严重,11个采样点中有9个采样点土壤 $\Sigma$ PAHs为严重污染,4个采样点苯并(a)芘(Bap)浓度超过加拿大土壤质量基准.利用特征比值法(Diagnostic Rate)和主成分分析法(Principal component analysis, PCA)对钢铁工业区及其周边地区土壤进行了源解析,结果表明,钢铁工业区土壤中PAHs主要来源于焦炉、燃煤、柴油燃烧等污染源,周边地区土壤除受工业污染源排放影响外,机动车汽油、柴油污染排放也有重要影响.

**关键词** 土壤,多环芳烃(PAHs),评价,源解析,主成分分析.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是广泛存在于环境中的持久性有机污染物<sup>[1]</sup>,也是最早被发现的世界公认的致癌污染物之一<sup>[2]</sup>.土壤作为一种重要的环境介质,是环境中PAHs的储藏库和中转站<sup>[3]</sup>.土壤中的多环芳烃能通过接触直接进入人体,或在一定条件下进入大气、水体和生物等其他介质,直接或间接的危害人体健康<sup>[4]</sup>,其浓度水平及主要特征能反映出区域内的污染状况和主要来源等信息<sup>[5]</sup>.

现有研究表明<sup>[6-7]</sup>,储煤厂、焦化厂、发电厂、钢铁厂等周边地区的土壤PAHs污染水平较高.东北某大型钢铁厂作为全国最大的钢铁生产基地之一,具有超过50年的生产历史,厂区面积占所在城市市区面积的1/3左右,年钢铁产量3600万吨,消耗煤炭870万吨(2008年数据),其PAHs污染排放对整个城市土壤环境质量具有重大影响.

本文以东北某大型钢铁厂及其所在城市为研究对象,调查钢铁工业区及其周边居住区、风景区土壤污染水平,与以往针对天津<sup>[8-9]</sup>、广州<sup>[10]</sup>、杭州<sup>[11]</sup>、香港<sup>[12]</sup>等大城市或特别行政区开展的城市或农村土壤PAHs污染研究有所不同.本研究在厂区内及其周边区域布点采样,调查厂区及其周边不同功能区土壤PAHs污染现状、评价其污染水平,并进行来源分析,其研究结果可为钢铁厂以及城市土壤PAHs污染研究及防治等提供技术支持,具有重要的理论及现实意义.

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

2008年夏季在东北某钢铁集团公司厂区及其周边不同城市功能区共布设11个采样点位,采用棋盘式布点法采集表层土壤(0—20 cm)混合样品,取1 kg左右样品于棕色广口玻璃瓶装实密封,冷藏运输, -20 °C保存.采样点位置如图1所示,其中炼铁、轧钢、铸钢、原料、炼钢、烧结为钢铁工业区采

2012年9月3日收稿.

\* 环境保护部全国土壤现状调查及污染防治项目资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:0412-5817546; E-mail: tianjing751229@126.com

样点,城昂堡、东台村、开发区、深沟寺为居住区采样点,千山为风景区采样点。

## 1.2 材料与试剂

正己烷、二氯甲烷、丙酮等有机试剂为农残级,J. T. Baker 公司生产.多环芳烃标准溶液( $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ):萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒾、苯并(b)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘等 16 种化合物,AccuStandard 公司生产.替代物标准溶液( $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ):2-氟代联苯.内标溶液( $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ):萘- $d_8$ 、苊- $d_{10}$ 、菲- $d_{10}$ 、蒾- $d_{12}$ 和芘- $d_{12}$ .无水硫酸钠:优级纯,400 °C 下纯化 4 h,以除去可能的干扰物质.玻纤滤筒:400 °C 下纯化 2 h.弗罗里净化柱(6 mL,1.0 g) Supelco 公司生产.

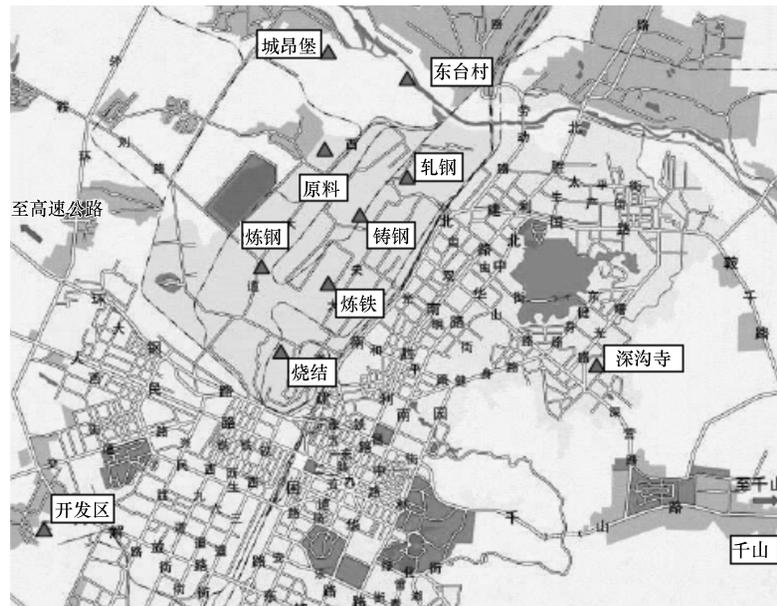


图 1 采样点位图

Fig. 1 Map of sampling sites

## 1.3 样品前处理

将土壤样品放至室温,取 10.0 g 样品和适量无水硫酸钠用净化好的玻纤滤筒包好后,放于索氏提取器中,用 150 mL 二氯甲烷-丙酮(1:1)溶剂在 70 °C 水浴中提取样品 16 h,提取液在 40 °C 下减压蒸馏浓缩至 2 mL 左右,加入 50 mL 正己烷后继续浓缩至 2 mL,氮吹浓缩至 1 mL.向弗罗里净化柱中加入 1—2 cm 无水硫酸钠,加 10 mL 正己烷润湿并冲洗净化柱,弃去洗脱液.将上述浓缩液加入柱中,弃去洗脱液,再用 10 mL 二氯甲烷洗脱净化柱,收集于 K-D 瓶中.采用氮吹仪将净化液浓缩至 0.1 mL,加入 0.4  $\mu\text{L}$ 内标溶液,用正己烷定容至 1.0 mL,经末端连接针头式过滤器的注射器转移至 2 mL 自动进样瓶中,样品冷冻保存,待测.

## 1.4 样品分析

样品分析采用气相色谱-质谱仪(Agilent6890GC-5975MS),色谱柱为 HP-5MSI (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ).载气流量:1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>.进样口温度:290 °C.色谱柱温度:60 °C (2 min),20 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,150 °C (1 min),6 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,230 °C (1 min),1 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,240 °C (2 min),8 °C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,300 °C (10 min).进样方式:不分流,进样时间:0.75 min;进样量:1  $\mu\text{L}$ .质谱条件:离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;接口温度:280 °C;电子能量:70 eV.定性分析为全扫描方式,质量范围为 35—500 amu,扫描时间为 1 s  $\cdot$  scan<sup>-1</sup>.定量分析为选择离子扫描(SIM).采用 16 种 PAHs 标准溶液 200、400、800、1600、2000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 做标准曲线,内标法定量,内标浓度为 800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 1.5 质量保证与质量控制

空白分析结果均小于检出限;空白加标精密度和准确度分别在 7.8%—25.2% 和 49.2%—96.6% 之间;样品加标精密度和准确度分别为 7.8%—19.8% 和 67.2%—122%;检出限为 1.2—8.3 ng  $\cdot$  g<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中 PAHs 浓度特征

如表 1 所示, 钢铁工业区土壤中 16 种 PAHs ( $\Sigma$  PAHs) 总浓度范围为  $3.39 \times 10^3$ — $1.54 \times 10^5$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均浓度  $3.21 \times 10^4$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 居住区 16 种  $\Sigma$  PAHs 总浓度范围为  $587$ — $6.70 \times 10^3$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均浓度  $3.82 \times 10^3$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 风景区千山  $\Sigma$  PAHs 浓度  $385$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 呈工业区 > 居住区 > 风景区趋势。

表 1 某钢铁厂及周边土壤 PAHs 污染水平 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 1 Concentrations of PAHs in soil from an iron and steel plant and the surrounding ground

| 化合物           | 英文缩写          | 钢铁工业区              |                    |                    | 居住区  |                    |                    | 风景区  |
|---------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|------|
|               |               | 最小值                | 最大值                | 平均值                | 最小值  | 最大值                | 平均值                |      |
| 萘             | Nap           | 8.21               | $5.71 \times 10^4$ | $9.62 \times 10^3$ | 22.1 | $1.05 \times 10^3$ | 298                | 6.11 |
| 苊             | Acpy          | 4.12               | $6.28 \times 10^4$ | $1.05 \times 10^4$ | 2.72 | 63.7               | 39.7               | 1.42 |
| 二氢苊           | Acp           | 15.9               | 403                | 114                | 3.51 | 17.4               | 9.31               | 0    |
| 芴             | Flu           | 21.1               | 351                | 105                | 4.83 | 35.7               | 19.5               | 2.21 |
| 菲             | Phe           | 299                | $5.70 \times 10^3$ | $1.54 \times 10^3$ | 60.8 | 436                | 261                | 33.7 |
| 蒽             | Ant           | 28.8               | $1.45 \times 10^3$ | 509                | 63.1 | 450                | 181                | 33.4 |
| 荧蒽            | Fl            | 52.3               | $3.28 \times 10^3$ | $1.28 \times 10^3$ | 52.3 | $1.10 \times 10^3$ | 375                | 60.2 |
| 芘             | Pyr           | 212                | $2.71 \times 10^3$ | $1.01 \times 10^3$ | 56.6 | $1.05 \times 10^3$ | 602                | 47.2 |
| 苯并(a)蒽        | Baa           | 10.8               | $1.50 \times 10^3$ | 765                | 35.0 | 746                | 427                | 24.8 |
| 蒾             | Chr           | 299                | $7.73 \times 10^3$ | $1.88 \times 10^3$ | 46.2 | 754                | 422                | 38.4 |
| 苯并(b)荧蒽       | Bbf           | 2.2                | 513                | 281                | 32.4 | 437                | 244                | 30.5 |
| 苯并(k)荧蒽       | Bkf           | 2.4                | 216                | 76.6               | 11.1 | 23.6               | 18.5               | 0    |
| 苯并(a)芘        | Bap           | 254                | $1.70 \times 10^3$ | 770                | 35.6 | 781                | 443                | 32.2 |
| 茚并(1,2,3-cd)芘 | Ind           | 233                | $9.76 \times 10^3$ | $2.09 \times 10^3$ | 61.5 | 580                | 325                | 34.6 |
| 二苯并(a,h)蒽     | Dbba          | 54.8               | $2.54 \times 10^3$ | 536                | 12.6 | 138                | 76.2               | 7.01 |
| 苯并(g,h,i)芘    | Bghip         | 74.4               | $3.99 \times 10^3$ | 990                | 57.3 | 103                | 73.5               | 33.0 |
| 16 种多环芳烃      | $\Sigma$ PAHs | $3.39 \times 10^3$ | $1.54 \times 10^5$ | $3.21 \times 10^4$ | 587  | $6.70 \times 10^3$ | $3.82 \times 10^3$ | 385  |

如图 2、图 3 所示, 钢铁工业区铸钢采样点  $\Sigma$  PAHs 浓度远远高于其他采样点, 且 2、3 环 PAHs 占较大比例, 可能与该采样点周边该钢铁集团化工厂大气污染物排放和焦化废渣堆放有关。工业区采样点炼铁和炼钢点位  $\Sigma$  PAHs 高于其他采样点 (除铸钢外), 且主要以 4 环 PAHs 为主, 可能与炼钢、炼铁过程中煤炭、焦炭的燃烧有关。原料、轧钢等采样点相对较低, 与该两种生产工艺不易产生 PAHs 有一定联系。受烧结污染源的影响, 其下风向的城昂堡和东台村两居住区采样点  $\Sigma$  PAHs 与烧结采样点处于同一污染水平, 略低于炼铁和炼钢点位。

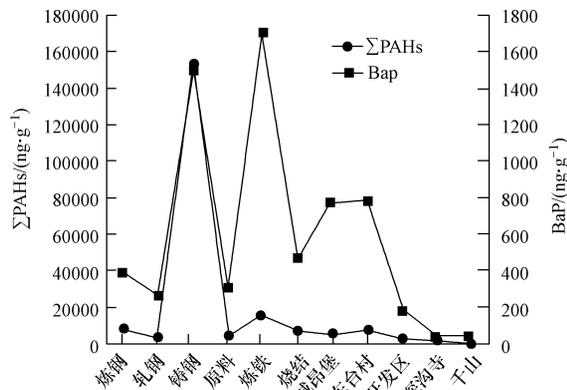


图 2 不同采样点土壤中 PAHs 和 Bap 浓度  
Fig. 2 PAHs and Bap concentrations in soil samples from different cocetions

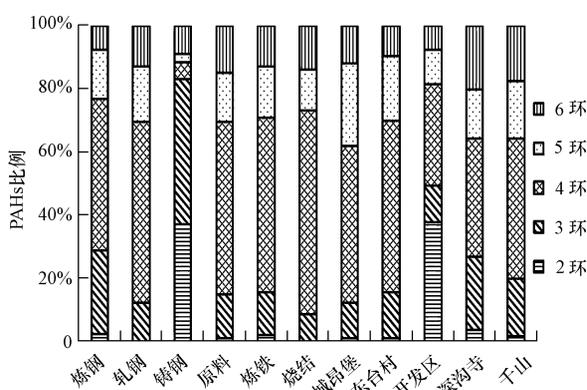


图 3 不同采样点土壤中 PAHs 组成比例  
Fig. 3 Proportion of PAHs components in soil samples from different cocetions

如图 2 所示,16 种 PAHs 中致癌性最强的苯并(a)芘(Bap)浓度范围为  $32.2\text{—}1.70 \times 10^3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均值  $584 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 与  $\Sigma\text{PAHs}$  相同,研究地区土壤中 Bap 也呈工业区 > 居住区 > 风景区趋势. 研究数据表明,城昂堡和东台村采样点土壤中  $\Sigma\text{PAHs}$  和 Bap 浓度均高于开发区和深沟寺,可能与前述两地距离工业区相对较近有关. 风景区千山土壤中  $\Sigma\text{PAHs}$  和 Bap 浓度均低于工业区和居住区,该功能区污染趋势与泉州<sup>[13]</sup>、福州<sup>[14]</sup>等地研究结果相同,说明工业污染排放是土壤 PAHs 污染的重要来源.

不同采样点 PAHs 组分差异如图 3 所示,除铸钢和开发区土壤中以 2、3 环的低分子量 PAHs(LMW) 为主,分别占总浓度的 83.1% 和 49.5% 以外,其他采样点土壤均为 4 环的中分子量 PAHs(MMW) 占较高比例,所占比例范围为 37.4%—64.6%,5、6 环的高分子量 PAHs(HMW) 次之,所占比例范围为 23.0%—38.1%.

## 2.2 土壤中 PAHs 污染水平比较与评价

与北京某废弃焦化厂<sup>[15]</sup>不同车间表层土壤中  $\Sigma\text{PAHs}$  浓度  $672.8\text{—}144814.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  相比,该钢铁集团土壤中 PAHs 污染相对更为严重. 与南京某钢铁厂<sup>[7]</sup>周边农田土中  $\Sigma\text{PAHs}$  平均浓度  $4292.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  相比,本研究中钢铁工业区周边居住区表层土壤污染相对较轻. 与天津<sup>1</sup>滨海新区<sup>[16]</sup>(化工区)表层土壤均值  $1185 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  相比,本研究中钢铁工业区表层土壤污染相对较重. 与韩国<sup>[17]</sup>( $236 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )瑞士<sup>[18]</sup>( $225 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、马来西亚<sup>[19]</sup>( $64\text{—}155 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和新奥尔良<sup>[20]</sup>( $242 \pm 42 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )等地区农田土或郊区土壤  $\Sigma\text{PAHs}$  均值(除马来西亚)相比,千山地区  $\Sigma\text{PAHs}$  相对较高,但略低于波兰<sup>[21]</sup>平均值  $395 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 与国内城市上海<sup>[22]</sup>表层农田土  $\Sigma\text{PAHs}$  浓度  $665.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和天津<sup>[9]</sup>地区(城市表层土( $1840 \pm 925$ )  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,郊区表层土( $469 \pm 168$ )  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )相比,本研究中居住区土壤污染水平较高,但风景区千山地区污染水平相对较低.

由于我国目前还没有出台土壤中 PAHs 评价标准,因此采用 Maliszewska-Kordybach<sup>[23]</sup>建议的分级标准评价本研究中土壤 PAHs 污染水平. 该评价方法建议将土壤中 PAHs 污染程度分成 4 个水平:无污染( $\Sigma\text{PAHs} < 200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、轻微污染( $200 < \Sigma\text{PAHs} < 600 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、中等污染( $600 < \Sigma\text{PAHs} < 1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和严重污染( $\Sigma\text{PAHs} > 1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 依据这种评价方法,除千山和深沟寺点位为轻微污染外,其他采样点均为严重污染. 依据加拿大土壤质量基准<sup>[24]</sup>,土壤中 Bap 在农业用土中的基准值为  $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在居住与公园用地、商业用地和工业用地中的基准值为  $700 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,依据这一基准,铸钢、炼铁、城昂堡和东台村四个采样点土壤 Bap 浓度超标,超标倍数分别为 1.1、1.4、0.1 和 0.1 倍,钢铁工业区超标现象较为严重.

## 2.3 土壤中 PAHs 源解析

特征比值法(Diagnostic Ratio)和主成分分析法(Principal components analysis, PCA)常用来进行土壤 PAHs 源解析. PAHs 的来源分为自然源和人为源两种,环境中多为人为源. 人为来源主要有燃烧源和石油源,高环 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧,低环 PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石油产品的泄露<sup>[25]</sup>. 本研究中除铸钢和开发区两点位低环 PAHs 所占比例较大以外,其他采样点土壤中 PAHs 均以中高环为主,说明大部分采样点土壤中 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧. 此外,  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Baa}/(\text{Baa} + \text{Chr})$ <sup>[26-29]</sup>等特征比值常用来判断土壤中 PAHs 污染物的来源. 通常,当  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$  比值小于 0.1 时表明是石油来源,大于 0.1 为燃烧来源<sup>[28]</sup>;  $\text{Baa}/(\text{Baa} + \text{Chr})$  小于 0.20 为石油来源,在 0.20 与 0.35 之间为石油和燃烧的混合源,大于 0.35 为燃烧源<sup>[29]</sup>. 依据上述特征比值划分依据,本研究中除烧节点位外,各采样点  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$  比值范围为 0.15—0.51,均大于 0.1,表明大多数点位土壤中 PAHs 来自燃烧源. 除铸钢点位外,其他点位  $\text{Baa}/(\text{Baa} + \text{Chr})$  比值为 0.39—0.72,均大于 0.35,也说明大多数采样点土壤中 PAHs 来自燃烧源.

利用 SPSS17.0 软件对该钢铁厂及周围土壤中 16 种 PAHs 数据进行主成分分析,采用主成分分析结合方差最大正交旋转方法,提取累计方差贡献率大于 85% 的因子,结果见表 2. 如表 2 所示,钢铁工业区成分 1 中 Acpy 和 Flu 载荷较高,分别为 0.91 和 0.98,该两种污染物被 simik<sup>[30]</sup>等视为焦炉燃烧源特征污染物. 此外,载荷相对较高的 Phe、Ant、Chr 是燃煤燃烧的重要特征<sup>[9,31-32]</sup>, Ind 是柴油燃烧的重要指示物<sup>[33]</sup>, Ind、Bghip<sup>[30]</sup>是机动车特征源污染物. 从钢铁工业区成分 2 可以看出,Fl 和 Pyr 载荷最高,分别为 0.98 和 0.99,该两种污染物也具有燃煤源的重要特征<sup>[31-32]</sup>. 钢铁工业区成分 1 和成分 2 累计解释

了 89.55% 的总方差,表明钢铁工业区土壤 PAHs 污染主要来源于焦炉、燃煤、柴油燃烧以及机动车等污染源. 周边地区提取的主成分除 Flu、Phe 等体现出较高载荷,体现出与钢铁工业区同受焦炉、燃煤等污染源影响外,Ind、Bghip<sup>[30]</sup>等机动车特征源污染物在成分 1 和成分 2 中载荷也分别较高,说明周边地区土壤中 PAHs 除了受工业污染排放影响外,机动车汽油、柴油污染排放也是重要的污染源.

表 2 主成分中各 PAHs 组分的贡献率

Table 2 Contribution rate of PAHs in main components

| 化合物   | 钢铁工业区  |       |       | 周边地区   |       |       |
|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
|       | 成分 1   | 成分 2  | 成分 3  | 成分 1   | 成分 2  | 成分 3  |
| Nap   | 0.91   | -0.34 | 0.22  | -0.36  | 0.92  | 0.02  |
| Acpy  | 0.91   | -0.34 | 0.22  | 0.41   | 0.84  | 0.32  |
| Acp   | 0.99   | -0.08 | 0.14  | 0.99   | 0.12  | 0.01  |
| Flu   | 0.98   | 0.00  | 0.19  | 0.95   | 0.03  | 0.32  |
| Phe   | 0.97   | -0.18 | 0.14  | 0.95   | 0.14  | 0.27  |
| Ant   | 0.90   | -0.15 | -0.40 | 0.41   | 0.12  | 0.90  |
| Fl    | -0.14  | 0.98  | -0.10 | 0.32   | 0.09  | 0.94  |
| Pyr   | -0.10  | 0.99  | -0.04 | 0.96   | 0.14  | 0.24  |
| Baa   | -0.42  | 0.79  | 0.15  | 0.96   | 0.15  | 0.24  |
| Chr   | 0.96   | -0.23 | 0.18  | 0.95   | 0.10  | 0.28  |
| Bbf   | -0.34  | 0.71  | -0.59 | 0.97   | 0.04  | 0.25  |
| Bkf   | -0.32  | -0.01 | -0.93 | 0.44   | 0.82  | 0.27  |
| Bap   | 0.77   | 0.59  | 0.23  | 0.96   | 0.13  | 0.26  |
| Ind   | 0.94   | -0.27 | 0.22  | 0.96   | 0.07  | 0.29  |
| Dbal  | 0.94   | -0.27 | 0.21  | 0.95   | 0.08  | 0.31  |
| Bghip | 0.94   | -0.17 | 0.30  | 0.11   | 0.98  | -0.11 |
| 特征值   | 11.150 | 3.177 | 1.381 | 11.559 | 2.991 | 1.293 |
| 贡献率%  | 69.69  | 19.86 | 8.63  | 72.24  | 18.69 | 8.08  |

### 3 结论

(1)我国东北某钢铁厂厂区土壤 PAHs 污染严重,  $\Sigma$  PAHs 浓度范围为  $3.39 \times 10^3$ — $1.54 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均浓度  $3.21 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 周边居住区土壤  $\Sigma$  PAHs 浓度范围为  $587$ — $6.70 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均浓度  $3.82 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 风景区千山  $\Sigma$  PAHs 浓度为  $385 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 11 个采样点 Bap 浓度范围  $32.2$ — $1.70 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均值  $584 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\Sigma$  PAHs 和 Bap 浓度均呈工业区 > 居住区 > 风景区趋势.

(2)与国内外其他研究结果相比,该钢铁工业区及其周边地区土壤 PAHs 浓度处于同一水平,但污染较为严重. 11 个采样点中除千山和深沟寺点位为轻微污染外,其他采样点均为严重污染,4 个采样点 Bap 浓度超过加拿大土壤质量基准.

(3)源解析结果表明:钢铁工业区土壤中 PAHs 主要来源于焦炉、燃煤、柴油燃烧等污染源,周边地区土壤除受工业污染源排放影响外,机动车汽油、柴油污染排放也有重要影响.

### 参 考 文 献

- [1] 廖书林,郎印海,王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布与生态风险评价[J]. 环境化学,2011,30(2):423-429
- [2] 张军,袁东星,陆志强,马丽. 九龙江口红树林区表层沉积物中多环芳烃含量与来源[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2003,42(4):499-503
- [3] 王学军,任雨然,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
- [4] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century[J]. Environmental Science and Technology,1989,23:95-101
- [5] 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, 29:533-542
- [ 6 ] Viglianti C, Hanna K, de Brauer C, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study, *Environmental Pollution*, 2006, 140: 427-435
- [ 7 ] 葛成军, 安琼, 董元华. 钢铁工业区周边农业土壤中多环芳烃(PAHs)残留及评价[J]. *农村生态环境*, 2005, 21(2): 66-69, 73
- [ 8 ] Tao S, Cui Y H, Xu F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *Science of the total Environment*, 2004, 320:11-24
- [ 9 ] 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
- [ 10 ] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:879-890
- [ 11 ] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. *Water Research*, 2004, 38:3558-3568
- [ 12 ] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 等. 香港土壤研究-土壤中多环芳烃的含量及其来源初探[J]. *土壤学报*, 2005, 42(6):936-941
- [ 13 ] 林纪旺, 倪进治, 杨红玉, 等. 泉州市表层土中多环芳烃的含量、来源及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2011, 32(7):2074-2080
- [ 14 ] 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
- [ 15 ] 冯嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(3):399-407
- [ 16 ] 焦文涛, 吕永龙, 王铁宇, 等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(4):1166-1172
- [ 17 ] 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
- [ 18 ] Thomas D B, Franziska B, Andre D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland [J]. *Chemosphere*, 2004, 56:1061-1076
- [ 19 ] Ee Von Lau, Suyin Gan Hoon Kiat Ng. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from five different locations in Klang Valley, Malaysia [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 88(2):741-746
- [ 20 ] Wang G D, Howard W M, Van Quach, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in New Orleans soils and sediments[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2004, 13(3):313-327
- [ 21 ] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, et al. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland [J]. *Chemosphere*, 2008, 73:1284-1291
- [ 22 ] Jiang Y F, Wang X T, Wu M H, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China [J]. *Environment Monitoring and Assessment*, 2011:139-150
- [ 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(1/2): 121-127
- [ 24 ] 晁雷. 污染土壤修复基准建立的方法体系、案例研究与评价[D]. 北京: 中国科学院研究生院博士学位论文, 2007
- [ 25 ] 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
- [ 26 ] Tang N, Hattori T, Taga R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan Japan Sea countries [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 5817-5826
- [ 27 ] Kong S F, Ding X, Bai Z P, et al. A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> in five typical cities of Liaoning Province, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183: 70-80
- [ 28 ] 张天彬, 万洪富, 周健民等. 深圳表层土壤中多环芳烃的污染特征及来源[J]. *生态环境*, 2008, 17(3): 1032-1036
- [ 29 ] 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, 33:489-515
- [ 30 ] 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
- [ 31 ] 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
- [ 32 ] 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
- [ 33 ] 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

## Investigation, assessment and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in soil from a larg iron and steel plant and its surrounding areas, in China

TIAN Jing<sup>1\*</sup>    ZHU Yuanyuan<sup>2,3</sup>    YANG Hongbiao<sup>1</sup>    WU Guoping<sup>3</sup>    WEI Fusheng<sup>3</sup>

(1. Anshan Environmental Monitoring Center, Anshan, 114004, China;

2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China;

3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing, 100012, China)

### ABSTRACT

Sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 11 surface soil samples from an iron and steel plant in northeast of China and its surrounding areas, including residential and scenic areas, were analyzed by GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrometry). The concentrations of  $\sum$  PAHs were  $3.39 \times 10^3$ — $1.54 \times 10^5$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  with a mean of  $3.21 \times 10^4$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in the iron and steel industrial park,  $587$ — $6.70 \times 10^3$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  with a mean of  $3.82 \times 10^3$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in the surrounding residential area, and  $385$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in the scenic. The concentrations of  $\sum$  PAHs and Bap in the industrial areas were the highest, followed by the residential area. Compared with other studies, the soils in the iron and steel industrial plant and its surrounding residential area were heavily polluted by PAHs. Nine of total 11 soil samples showed serious contamination by PAHs. Moreover, Bap concentrations in 4 samples exceeded the limit of Canada Soil Quality standard. Source analysis was performed using Diagnostic Ratio and Principal Component Analysis (PCA) methods. The results showed that coal and diesel combustion contributed to PAHs pollution in the iron and steel industrial park. Moreover, vehicle gasoline and diesel emission was another important source of PAHs pollution in the surrounding area along with industrial emission.

**Keywords:** soil, PAHs, assessment, source apportionment, PCA.