

# 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源

李静雅<sup>1</sup>, 吴迪<sup>1</sup>, 许芸松<sup>1</sup>, 李向东<sup>2</sup>, 王喜龙<sup>1</sup>, 曾超华<sup>2</sup>, 付晓芳<sup>1</sup>, 刘文新<sup>1\*</sup>

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 香港理工大学深圳研究院, 深圳 518057)

**摘要:** 采集长江三角洲区域 11 个地市范围内的 243 个样点的表层土壤样品, 针对 29 种多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 浓度的空间分布模式、组分谱特征以及初步排放源进行分析。结果表明, 研究区域内总 PAHs 浓度范围在  $21.0 \sim 3\,578.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 算术均值  $310.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 标准偏差  $459.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。区域 PAHs 浓度表现出较大的空间分布差异。此外, 表土 PAHs 浓度与表土总有机碳分数 TOC 呈现正相关。研究涉及的 11 个地市中, 表土 PAHs 浓度的高值主要集中在苏州辖区, 可达  $759.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 1\,132.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而无锡 ( $565.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 705.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、上海 ( $349.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 220.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 两市表土的 PAHs 平均含量仅次于苏州。全区域表土中 PAHs 组分以 2~4 环的中、低环组分为主, 其中低环比例最高。利用特征比值与主成分分析, 可初步判断长江三角洲地区表土中 PAHs 的近期主要排放源为混合源, 即工业燃煤和生物质的燃烧过程, 同时, 局部区域还涉及交通尾气排放。

**关键词:** 多环芳烃; 长江三角洲; 表层土壤; 空间分布; 初步源解析

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0253-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.033

## Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta

LI Jing-ya<sup>1</sup>, WU Di<sup>1</sup>, XU Yun-song<sup>1</sup>, LI Xiang-dong<sup>2</sup>, WANG Xi-long<sup>1</sup>, ZENG Chao-hua<sup>2</sup>, FU Xiao-fang<sup>1</sup>, LIU Wen-xin<sup>1\*</sup>

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, Ministry of Education, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Shenzhen Research Institute, the Hong Kong Polytechnic University, Shenzhen 518057, China)

**Abstract:** A total of 243 surface soil samples collected from 11 cities in the Yangtze River Delta region were analyzed for the concentrations, spatial distribution, component profiles and emission sources of 29 PAH species. The analytical results indicated the total concentrations of PAHs in Yangtze River Delta fell in the range from  $21.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $3\,578.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  with an arithmetic mean and standard deviation of  $310.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $459.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Our data showed spatial distribution of PAHs concentrations varied greatly in the region. In addition, the contents of PAHs were positively correlated with the total organic carbon fractions in topsoil. The sites with the highest levels of PAHs in the 11 cities studied were located in Suzhou with  $759.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 1\,132.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , followed by the areas of Wuxi and Shanghai, with the total PAHs concentrations of  $565.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 705.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $349.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 220.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively. The profiles of different components pointed to a predominant role of the species with 2-4 rings, and especially for the low molecular weight components with 2-3 rings. A preliminary identification on emission sources of local PAHs was performed by the specific ratios of isomeric species and principal component analysis (PCA). The results designated industrial coal and biomass combustion as the main mixed emission sources of PAHs in surface soils from Yangtze River Delta, and tail gas from transport as another major source in some areas.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons; Yangtze River Delta; surface soil; spatial distribution; preliminary source identification

多环芳烃 PAHs 是一类主要因生物质等固体燃料不完全燃烧而产生的、分布广泛的持久性有机污染物,也是最早被发现具有“三致”效应的有机污染物之一。迄今为止,多环芳烃仍是数量最多的一类致癌物,在 1 000 多种致癌物中,PAHs 占 1/3 以上<sup>[1]</sup>,美国环保署已将 16 种母体 PAHs 列为优先控制的有毒有机污染物。天然土壤环境具有高度复杂性,含有大量可吸附污染物的有机成分,从而成为多环芳烃等污染物的天然汇<sup>[2]</sup>。伴随环境条件变化,土壤中积聚的 PAHs 可与大气形成再分配<sup>[3]</sup>,也可

通过食物链经由植物、动物进入人体,危害人体健康<sup>[4]</sup>。

长江三角洲地区为我国第一大经济区,人口稠密,经济发展迅速,是内地综合实力最强、最为发达的地区。工业化的迅猛发展不仅带来可观的经济效

收稿日期: 2015-08-03; 修订日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41390240, 41071312); 国家重点基础研究规划(973)项目(2014CB441101)

作者简介: 李静雅(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学, E-mail: 1301214690@pku.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

益与社会进步,同时也呈现环境方面的突出问题,加重环境的承载力.发达的工业、便利的交通以及人类频繁的高强度活动产生大量的多环芳烃 PAHs 污染,而农田土壤作为多介质环境中 PAHs 的重要汇之一,同时也是当地重要的粮食、蔬菜、其它经济作物的主产地,其环境质量须得到高度重视.相关研究表明,2007 年长三角地区 30 个样点的 PAHs 浓度范围为  $8.6 \sim 3\,881 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>;上海市区农田土壤 PAHs 浓度为  $141 \sim 2\,371 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[6]</sup>;浙江省嘉兴市部分农田土壤 PAHs 浓度为  $9 \sim 2\,421 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[7]</sup>.以往针对长江三角洲地区土壤 PAHs 污染的研究多见于分区或局部的污染调查;而对长三角较大区域范围内的表土 PAHs 污染近况、整体分布和空间变异的研究更具重要性,可为大范围 PAHs 污染监测和削减控制提供背景基础数据,为管理和决策部门提供科学决策的可靠依据.

本研究采集长江三角洲区域 11 个行政市所辖范围内的表层土壤样品进行检测,探讨当地土壤中 29 种 PAHs(内含 16 种优控 PAHs)的空间分布模式、组分谱特征,与土壤总有机碳 TOC 分数的相关性,在此基础上初步分析其多环芳烃的主要来源.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

表土样品于 2014 年 6 月采集,目标区域位于长江三角洲偏重杭州湾地区的两省(江苏省 J 和浙江省 Z)、一市(上海市 S)等共计 11 个行政市,包括:上海(30 点)、南京(12 点)、镇江(14 点)、常州(24 点)、无锡(18 点)、苏州(22 点)、湖州(26 点)、嘉兴(24 点)、杭州东部(25 点)、绍兴(18 点)和宁波(30 点),合计 243 个样点.区域内大体按均匀布点法,样点分布如图 1 所示.在实地通过 GPS 记录样点经纬度位置.根据地表植被和土地利用类型,将样点大体分为农田、草地、林地和荒地 4 类,分别包含 166、8、53 和 16 个样点.采集 1~10 cm 表层土壤,每个样点在  $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$  的区域内按(四周加中心)5 点采样法采集 5 个子样加以混合,共计约 500 g 土样,装入干净的塑封袋中密封避光保存.土样在室内避光自然风干,全部样品用玛瑙研钵研磨通过 20 目筛,再用四分法选取 40 g 土样进一步研磨通过 70 目筛并低温保存备用.最后,利用四分法选取部分样品研磨通过 200 目筛以检测土壤总有机碳 TOC 分数.



图 1 目标区域内表土样点分布示意

Fig. 1 Distribution of 243 sampling sites in the studied area

### 1.2 提取净化

采用四分法称取已研磨好的土壤样品 8 g 置于聚四氟乙烯微波管中,加入 20 mL 正己烷/丙酮(1:1 体积比)混合溶剂进行微波萃取,微波萃取仪(MARS Xpress, 美国)萃取条件为以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温到  $110^\circ\text{C}$ ,升温过程为 10 min,在  $110^\circ\text{C}$  条件下保持 10 min,冷却 30 min 到常温停止.溶剂与土壤样品经压滤分离后运用旋转蒸发器将滤液在  $35^\circ\text{C}$  水浴条件下旋转蒸发至 1 mL.浓缩液利用氧化铝-硅胶层析柱净化,净化过程先用 10 mL 正己烷以  $2.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度淋洗,弃去淋洗液后用 50 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)混合溶液洗脱得到洗脱液.净化柱内径为 1 cm,柱长 35 cm,采用湿法装柱法自下而上依次填充 12 cm 氧化铝、12 cm 硅胶和 1 cm 无水硫酸钠.洗脱液旋蒸浓缩至 1 mL,加入正己烷 5 mL 再次旋蒸至 1 mL 后,加入 200 ng 内标物质,包括: NAP-d<sub>8</sub>、ACE-d<sub>10</sub>、ANT-d<sub>10</sub>、CHR-d<sub>12</sub> 和 Perelyne-d<sub>12</sub> (AccuStandard, 美国),于  $4^\circ\text{C}$  保存待测.

所有试剂均为色谱纯试剂.压滤中所用滤膜为经  $450^\circ\text{C}$  烧 4 h 的玻璃纤维滤膜.所用氧化铝和硅胶(100~200 目)在  $450^\circ\text{C}$  烧 6 h,  $130^\circ\text{C}$  活化 16 h 后加入 3% 去离子水去活化 2 h 加入正己烷平衡 12 h.分析纯硫酸钠在  $650^\circ\text{C}$  下焙烧 8 h 备用.

### 1.3 定量分析

采用 GC-MS(Agilent GC6890/5973 MSD)分析测定 29 种多环芳烃组分.GC 条件:DB-5 MS  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$  毛细管色谱柱(Agilent Technology),载气为高纯 He,不分流进样,恒流模式流速  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,柱前压 30 kPa,进样量  $1 \mu\text{L}$ ,进

样口温度 290℃. 初始柱温 70℃, 以 5℃·min<sup>-1</sup> 速度升温至 280℃, 保持 20 min 至样品完全流出, 目标物为 29 种多环芳烃组分. 质谱条件: EI 电离源 70 eV, 质量范围 45 ~ 600 u, 初始倍增器电压 1288 V, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 选择离子检测 (SIM) 模式. 29 种目标检测的 PAHs 组分分别为: 萘 Naphthalene (NAP)、苊烯 Acenaphthylene (ACY)、二氢苊 Acenaphthene (ACE)、芴 Fluorene (FLO)、菲 Phenanthrene (PHE)、蒽 Anthracene (ANT)、荧蒽 Fluoranthene (FLA)、芘 Pyrene (PYR)、苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene (BaA)、蒽 Chrysene (CHR)、苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene (BkF)、苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene (BbF)、苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene (BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP)、二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene (DahA)、苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)、葱烯 Retene (RET)、7H-苯并[c]芴 7H-benzo[c]fluorine (7H-BCF)、苯并[c]菲 Benzo[c]phenanthrene (BcPh)、环戊烯[c,d]芘 Cyclopenta[c,d]pyrene (CcdP)、苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene (BeP)、芘 Perylene (PER)、二苯并[a,e]荧蒽 Dibenzo[a,e]fluoranthene (Daef)、二苯并[a,c]芘 Dibenzo[a,c]pyrene (DacP)、二苯并[a,l]芘 Dibenzo[a,l]pyrene (DBalP)、晕苯 Coronene (COR)、二苯并[a,e]芘 Dibenzo[a,e]pyrene (DBaeP)、二苯并[a,i]芘 Dibenzo[a,i]pyrene (DaiP)、二苯并[a,h]芘 Dibenzo[a,h]pyrene (DBahP), 其中前 16 种为优控 PAHs. 土壤中 TOC 分数利用 TOC 分析仪 (岛津 TOC-5000A, SSM-5000 配备固体进样器) 测定.

#### 1.4 质量控制

质量控制执行实验室统一操作规范. 根据已有的方法规范, 采用全程质量控制, 确保测定数据的可靠性<sup>[8]</sup>. 29 种 PAHs 的基质加标方法回收率为 54.1% ~ 125.5%, 随机抽取所有样品的 50% 加入 100 ng 2-氟联苯 (2-Fluorobiphenyl)、对三联苯-d<sub>14</sub> (4-Terphenyl-d<sub>14</sub>, AccuStandard, 美国) 的混合溶液用以检测流程回收率, 两种指示物的流程回收率分别 73.15% ± 13.09% 和 76.38% ± 12.54%. 所有样品采集至少两个平行以检验方法重现性, 平行性检验结果符合质量控制要求. 采用内标法对目标物质进行定量分析. 研究中不同的多环芳烃的仪器检出限在 0.01 ~ 0.89 ng·mL<sup>-1</sup> 之间. 建立采样和分析程

序空白, 按相同的提取、净化流程与实际样品同时分析测定, 用以监控提取、净化过程中可能的外来污染, 并用于测定数据空白校正. 本研究所有结果数据均以干重形式表示.

#### 1.5 数据分析

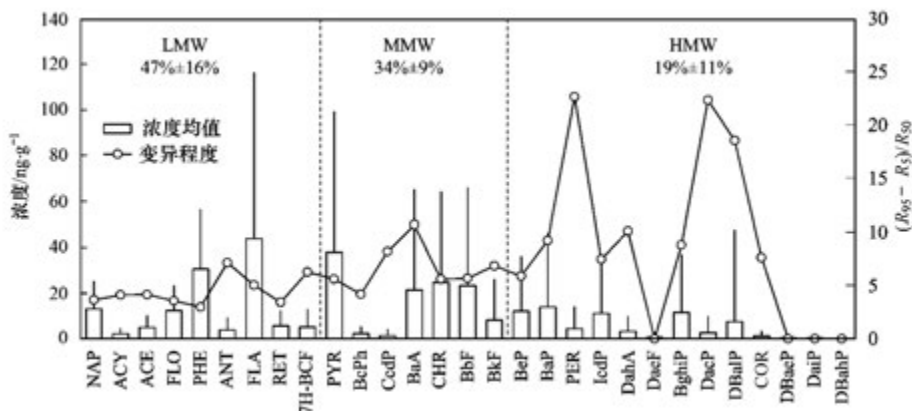
实测结果的数据分析主要包括: 方差分析 (analysis of variance, ANOVA)、主成分分析 (principal component analysis, PCA)、多元线性回归分析 (regression analysis) 和相关分析 (pearson correlation analysis). 分析软件为 SPSS 20.0, 克里格插值软件为 ArcGIS 10.2.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度与组分

研究区域中所有样点的 29 种 PAHs 总浓度差异较大, 最低 21.0 ng·g<sup>-1</sup>, 最高可达 3 578.5 ng·g<sup>-1</sup>, 总浓度算术均值 310.6 ng·g<sup>-1</sup>, 标准偏差 459.1 ng·g<sup>-1</sup>. 其中 16 种优控母体 PAHs 浓度范围 10.1 ~ 3 058.6 ng·g<sup>-1</sup>, 算术均值 266.6 ng·g<sup>-1</sup>, 标准偏差 395.5 ng·g<sup>-1</sup>. 最高值样点位于苏州下属昆山市陶雪村, 最低值样点位于杭州市萧山区六工段. 图 2 显示 29 种 PAHs 单体浓度的统计结果, 其中低环 LMW (low molecular weight) 组分占 47% ± 16%, 中环 MMW (median molecular weight) 组分占 34% ± 9%, 高环 HMW (high molecular weight) 组分占 19% ± 11%, 区域内表土以 2 ~ 4 环的中低环 PAHs 为主. 如图 2 所示, 除去少数低于检测限的组分, 低环组分变异程度普遍低于中高环组分. 不同组分理化性质和环境行为的差异导致表土中 PAHs 浓度的变异程度不同. 一般而言, 低环组分子量较小, 饱和蒸气压和亨利常数较高, 易存在于气相中并随气流扩散到较远地区; 土壤体系内低环组分也易于再挥发, 这些导致低环组分的区域分布相对均匀. 另一方面, 高环组分相对更易沉降且不易再挥发, 同时也更易受土壤有机质吸附、锁定等过程的影响, 因而其空间分布的变异性较大<sup>[9]</sup>.

根据 1996 年欧洲土壤质量标准的生态风险分类, 16 种优控 PAHs 的总浓度 < 200 ng·g<sup>-1</sup> 划定为未受污染, 200 ~ 600 ng·g<sup>-1</sup> 为轻度污染, 600 ~ 1 000 ng·g<sup>-1</sup> 为中度污染, 而 > 1 000 ng·g<sup>-1</sup> 则为严重污染<sup>[10]</sup>. 研究区域内表土中 16 种 PAHs 总浓度超过 1 000 ng·g<sup>-1</sup> 的样点共计 8 个, 主要集中在苏州和无锡两市, 3 个最高值样点分别位于苏州下属的昆山陶雪村、太仓花墙村和相城区平天泾, 浓度分别达



其中  $R_5$  表示 5% 分位数  $R_{95}$  表示 95% 分位数  $R_{50}$  表示中位数

图 2 表层土壤中 29 种多环芳烃组分浓度分布与变异程度

Fig. 2 Concentrations and variations of 29 PAH components in surface soils

到 3 058.6、2 923.5 和 2 447.6  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ；无锡有 1 个样点的表土 PAHs 总浓度超过 2 000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其它 4 个高值样点分别位于苏州、无锡、嘉兴三市。中度污染的样点有 8 个，主要分布于南京（1 点）、无锡（1 点）、苏州（1 点）、上海（2 点）、杭州（2 点）和宁波（1 点）。所有 243 个样点中有 75 个样点属轻度污染，剩余超过总数 60% 的 152 个样点则在轻度污染以下。

有机质在土壤或沉积物吸附、锁定疏水性有机污染物过程中通常发挥重要作用，直接影响污染物的浓度和空间分布。大量研究表明有机污染物的土壤吸附量与土壤有机质含量呈显著正相关<sup>[11]</sup>。长三角地区的土壤有机碳含量范围为 0.24% ~ 3.41%，平均 1.43%。图 3 显示经角变换的表土 TOC 分数与经对数变换的表土 PAHs 总浓度的相关

关系（数据经检验符合正态分布<sup>[12]</sup>），在 0.01 显著性水平上，可决系数为  $r = 0.43$  ( $P < 0.01$ )，表明目标区域内 PAHs 与 TOC 显著正相关，土壤有机质是影响土壤 PAHs 浓度分布的重要因素。

## 2.2 空间分布特征

根据普通克里格插值法<sup>[13]</sup>，基于 243 个样点的 PAHs 总浓度，绘制区域内其分布轮廓图（参见图 4）相应的 11 市表土 PAHs 浓度的统计结果如图 5 所示。总 PAHs 高值浓度主要分布于苏州（758.97  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 1 132.85 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）和无锡（565.31  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 705.49 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）两市；上海（349.36  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 220.09 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）地区整体水平较高；宁波（260.11  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 233.33 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）与南京（341.01  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 238.05 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）也相对偏高。另一方面，镇江（215.23  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 116.05 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、常州（180.37  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 357.63 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、湖州（182.79  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm$

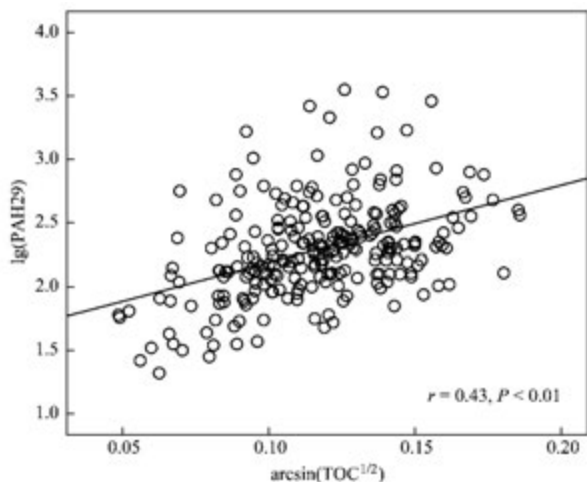


图 3 长三角地区表土多环芳烃总浓度与土壤有机碳分数关系

Fig. 3 Relationship between total PAH concentrations and TOC fractions in surface soils from Yangtze River Delta

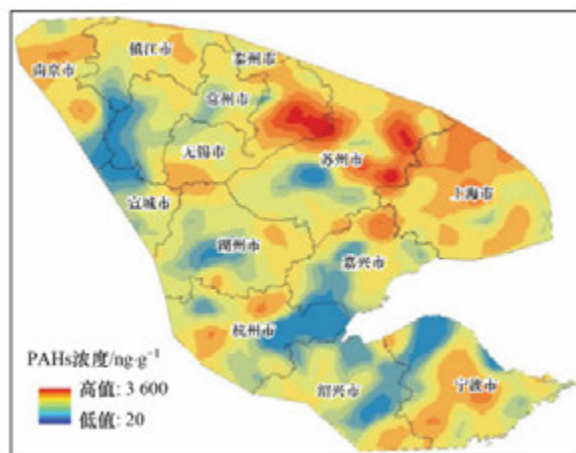


图 4 长江三角洲地区表层土壤总多环芳烃空间分布轮廓

Fig. 4 Contour map of spatial distribution of total PAHs concentrations in surface soils from Yangtze River Delta

96.43 ng·g<sup>-1</sup>)、嘉兴(265.61 ng·g<sup>-1</sup> ± 331.22 ng·g<sup>-1</sup>)、杭州(208.45 ng·g<sup>-1</sup> ± 217.99 ng·g<sup>-1</sup>)和绍兴(140.81 ng·g<sup>-1</sup> ± 86.85 ng·g<sup>-1</sup>)等地的污染程度则相对较低。高值样点通常主要集中在城区周边; 远离城区、靠近农村或人口较少地区的 PAHs

浓度明显较低,由此可见人类活动的巨大影响。需要说明: 因研究区域面积比较广大,限于条件,本研究并非高密度采样,克里格插值法的结果主要体现区域整体较大尺度的空间分布特征,局部小范围的情况可能未予充分体现。

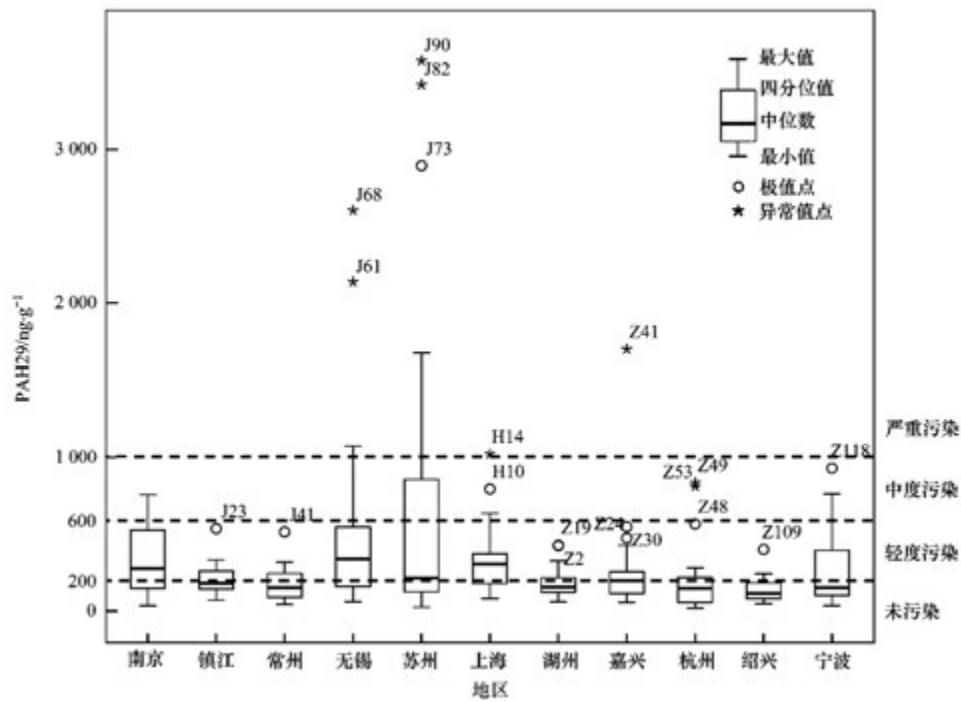


图5 11 市表土多环芳烃总浓度的统计结果

Fig. 5 Statistics of total PAHs concentrations in surface soils from 11 cities

表1 列举同一区域内表土 PAHs 以往的部分调查数据,本研究浓度水平与 2007 年长三角地区 16

种 PAHs 总浓度(均值 397 ng·g<sup>-1</sup>,范围 9 ~ 3 881 ng·g<sup>-1</sup>)较为接近。需要说明,因不同研究所涉及的

表1 以往长江三角洲部分区域表层土壤多环芳烃汇总/ng·g<sup>-1</sup>

Table 1 Historical records of total PAH concentrations in surface soils from some areas in Yangtze River Delta/ng·g<sup>-1</sup>

年份	地区/PAHs 组分	最大	最小	平均	排放源
2004	杭州市/PAH <sub>10</sub> <sup>[14]</sup>	616	60	298	—
2005	吴江市表层水稻土/PAH <sub>16</sub> <sup>[15]</sup>	1 629	220	—	石油源
2005	南京市某大型矿业企业/PAH <sub>15</sub> <sup>[16]</sup>	27 581	312	—	—
2005	浙江杭钢集团/PAH <sub>15</sub> <sup>[17]</sup>	1 120	339	726	—
2006	吴江市/PAH <sub>16</sub> <sup>[18]</sup>	1 629	220	801	—
2006	宜兴市/PAH <sub>16</sub> <sup>[18]</sup>	267	93	211	交通源为主的混合源
2006	南京市六合区/PAH <sub>16</sub> <sup>[18]</sup>	211	46	127	—
2007	长江三角洲地区/PAH <sub>15</sub> <sup>[5]</sup>	3 881	9	397	生物质/石油源
2008	南京市生态示范区/PAH <sub>16</sub> <sup>[19]</sup>	49	9	—	石油源
2008	苏州市生态示范区/PAH <sub>16</sub> <sup>[19]</sup>	37	3	—	石油源
2008	钱塘江河岸土壤/PAH <sub>15</sub> <sup>[20]</sup>	676	85	350	石油/生物质燃烧
2009	上海市区表土/PAH <sub>22</sub> <sup>[21]</sup>	19 700	442	3 780	石油/煤/生物质燃烧
2009	南京市溧水县/PAH <sub>16</sub> <sup>[22]</sup>	91	3	—	煤
2010	苏州市农田土壤/PAH <sub>15</sub> <sup>[7]</sup>	3 703	45	313	煤/生物质/交通源
2010	嘉兴市农田土壤/PAH <sub>15</sub> <sup>[7]</sup>	2 421	9	152	生物质燃烧
2011	上海市区农业土壤/PAH <sub>21</sub> <sup>[6]</sup>	2 371	141	757	生物质/煤/石油源
2013	上海市区表土/PAH <sub>26</sub> <sup>[23]</sup>	8 650	133	2 420	煤/焦油/交通源
2015	南京市城郊表土/PAH <sub>16</sub> <sup>[24]</sup>	9 310	24.3	1 680	石油/交通源
2015	南京市农村表土/PAH <sub>16</sub> <sup>[24]</sup>	3 350	21.5	1 060	生物质/石油源

多环芳烃种类、采样位置和目标区域的差异,检测结果不完全相同或近似。其中,在大型企业附近的样品总浓度可高达 $27\,581\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过比较,以往上海地区表土 PAHs 浓度普遍偏高,而本文的检测结果则呈现下降趋势;苏州、南京、嘉兴表土的总 PAHs 浓度则变化不大。

根据 11 市下属各样点 PAHs 的平均浓度计算不同环数组分的分布谱,如图 6 所示。就苏州、无锡、上海这 3 个表土 PAHs 浓度较高的三市而言,组分谱相当接近,均以 2~3 环的低环组分为主,其次是 4 环的中环组分,而 5 环以上的高环组分比例最低。浙江省境内,除嘉兴、湖州外,杭州、绍兴、宁波三市处于研究区域南部,类似地也以中、低环组分为主。另一方面,南京、常州、镇江、嘉兴和湖州更接近苏州、上海、无锡等工业发达地区,低环组分比例上升而占据主导地位。有研究表明不同分子量 PAHs 的远距离传输能力不同,低环组分挥发性强,饱和蒸气压高,更易以气态形式存在于大气中进行长距离输送(即外源输入);而高环组分不易挥发,多结合在颗粒物上易于伴随干、湿沉降进入地表,被土壤有机质等吸附、锁定等<sup>[25-26]</sup>。

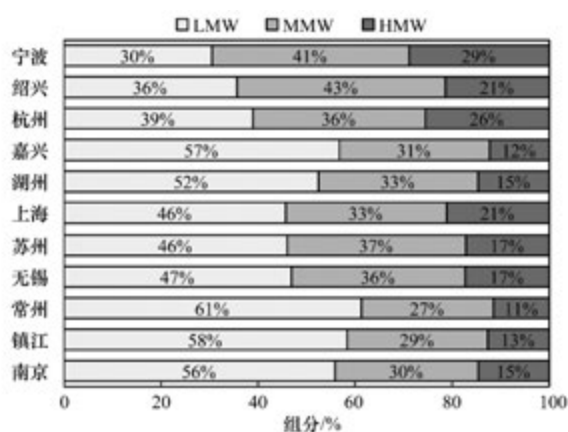


图 6 11 市表土中多环芳烃的组分谱

Fig. 6 Compositional profiles of PAHs in surface soils from 11 cities

### 2.3 初步源解析

目前常用的多环芳烃源解析的方法有化学质量平衡模型(chemical mass balance, CMB)<sup>[27]</sup>、特征比值法<sup>[28-29]</sup>、多元统计法<sup>[30-31]</sup>、碳氢同位素法<sup>[32]</sup>、多介质逸度模型校正法<sup>[33]</sup>等。鉴于 PAHs 在土壤环境中行为的复杂性、排放源类型以及源谱的不确定性、以及实验条件的限制,CMB 方法和碳氢同位素法的应用受到一定限制<sup>[27]</sup>。而特征比值是 PAHs 源解析常用的定性方法,依据特征化合物比值在不同源排放中的差异判断主要来源类型<sup>[28-29]</sup>。需要指

出,特征比值也存在局限性,需要校正 PAHs 在迁移、归趋过程中同分异构体的行为差异,如各类降解过程等,否则会出现误判的风险。校正的方法如多介质逸度模型<sup>[34]</sup>等。另外,不必确定 PAHs 的降解因子,在样本量足够条件下多元统计也可用于土壤 PAHs 源解析<sup>[30-31]</sup>。限于多介质采样条件和数据结果,本研究应用特征比值、主成分分析 PCA 结合多元线性回归初步解析目标区域表土 PAHs 的主要来源。

#### 2.3.1 特征比值

多环芳烃的来源与其组成密切相关,同分异构体的特征比值通常被作为源解析的依据<sup>[28-29]</sup>。在几种常用的多环芳烃特征比值中,FLA/(FLA + PYR) 和 IcdP/(IcdP + BghiP) 因受环境变化影响相对较小,同分异构体的降解速率较为接近,而成为特征比值法的常用指标<sup>[28]</sup>。如前所述,基于土壤 PAHs 特征比值的排放源辨识具有一定风险,同分异构体不同的降解行为以及土壤环境的复杂性都会对比值的稳定性产生影响,因此,特征比值和后文述及的多元统计(如主成分分析 PCA)等都属于初步判别。当 FLA/(FLA + PYR) < 0.4 时被认为以石油源为主,0.4~0.5 以化石燃料为主,而 > 0.5 则被认为源于煤/生物质燃烧;而 IcdP/(IcdP + BghiP) < 0.2 可判断为石油源,0.2~0.5 以交通源为主,> 0.5 则是煤/生物质燃烧过程排放<sup>[29]</sup>。

图 7 显示区域内表土样品的 FLA/(FLA + PYR) 介于 0.32~0.70,平均 0.50;而 IcdP/(IcdP + BghiP) 介于 0.32~0.61,平均 0.52。由此,研究区域内表土 PAHs 的来源大多与煤、生物质燃烧有关,两者是重要的排放源;而部分交通发达地区的 PAHs 来源还受到交通燃油排放(尾气)的影响。

#### 2.3.2 主成分分析

除特征比值外,主成分分析也是常用的源解析方法之一<sup>[30-31]</sup>。所得主成分代表不同环境反应过程,通过相关的环境成分可从成因角度对样品进行归纳,主成分荷载是主成分在各变量中的取值,用以研究各主成分的组成<sup>[35]</sup>。在本研究涉及的 29 种 PAHs 中,部分组分的浓度很低,对总浓度贡献率很小,为此选取 16 种优控 PAHs 进行主成分分析。分析结果可提取 2 个特征值大于 1.0 的因子,提取因子累计方差为 89.4%。如表 2 所示,因子 1 主要表征 4~5 环的中高环组分,因子 2 主要代表低环组分。一般认为低分子量 PAHs 主要来源于原油和石油产品的泄漏、化石燃料的不完全燃烧和生物质的

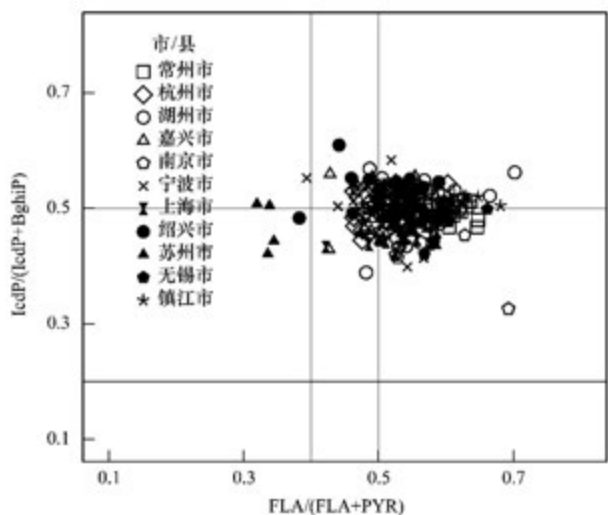


图7 表土多环芳烃同分异构体的特征比值

Fig. 7 Specific isomeric ratios of PAH species in surface soils from the studied areas

表2 长江三角洲区域表土 PAHs 主成分分析旋转成分矩阵<sup>1)</sup>

Table 2 PCA results of the topsoil samples from the Yangtze River Delta

成分	因子1	因子2
NAP	0.341	0.673
ACY	0.781	0.271
ACE	0.471	<b>0.741</b>
FLO	0.465	<b>0.831</b>
PHE	<b>0.806</b>	0.484
ANT	<b>0.886</b>	0.071
FLA	<b>0.959</b>	-0.062
PYR	<b>0.975</b>	-0.104
BaA	<b>0.980</b>	-0.178
CHR	<b>0.983</b>	-0.148
BbF	<b>0.975</b>	-0.183
BkF	<b>0.963</b>	-0.190
BaP	<b>0.969</b>	-0.199
IcdP	<b>0.967</b>	-0.210
DahA	<b>0.964</b>	-0.202
BghiP	<b>0.962</b>	-0.204
方差 / %	75.0	14.4
累计方差 / %	75.0	89.4

1) 黑体字表示因子1、2提取的主要物质

低温燃烧或成岩作用; 而高温燃烧过程主要生成高环组分<sup>[36]</sup>。以往研究曾将 ACY 视为薪柴燃烧的特征产物<sup>[37]</sup>, FLO 和 PHE 代表炼焦活动<sup>[38, 39]</sup>, BbF、BkF 和 CHR 主要来源于工业燃煤<sup>[40]</sup>, IcdP 和 BghiP 被归结为交通源排放<sup>[38]</sup>。据此, 文中的主成分1体现工业燃煤/生物质燃烧过程和交通燃油(尾气)排放; 而主成分2则体现炼焦等人为活动的影响。在此基础上, 将所有样点16种优控母体 PAHs 总浓度的标准化分数作为因变量, 结合多元线性回归分析,

可拟合得到如下的回归方程:

$$\sum 16\text{PAHs} = 0.287F1 + 0.031F2$$

$$(r^2 = 0.994, P < 0.05)$$

根据回归系数, 工业燃煤/生物质燃烧以及交通排放的 PAHs 占据总量约 90%, 而炼焦等活动的排放比例约 10%。结合前文利用特征比值所得的初步解析结果, 长江三角洲地区主要的 PAHs 排放源应为工业燃煤/生物质燃烧与交通排放的混合源。这一结果与当地主体的能源消耗构成联系密切, 例如, 上海市 2013 年的煤炭使用量达 5 686.19 万 t, 占一次能源消耗量 50% 以上<sup>[41]</sup>; 而无锡市 2013 年的煤炭消耗量 2 995.42 万 t, 约占全市能源消耗的 77%<sup>[42]</sup>。结合表 1 所列举的以往长江三角洲地区 PAHs 的源解析结果, 目标区域经济较为发达, 下属不同地区的能源消耗结构和类型相似, PAHs 的排放源以燃煤及生物质燃烧为主, 并伴有交通源的排放。

### 3 结论

(1) 根据本次研究结果, 长江三角洲大部分区域表土的 PAHs 平均浓度不高, 小部分地区表现为 PAHs 轻度污染, 个别样区存在 PAHs 中度以上污染。重度污染的样点大多集中于苏州、无锡; 上海、宁波、南京表土 PAHs 水平也普遍偏高。区域内 PAHs 总浓度空间变化差异大, 范围在 21.0 ~ 3 578.5 ng·g<sup>-1</sup> 之间, 16 种优控 PAHs 极值浓度达 3 058.6 ng·g<sup>-1</sup>。不过, 区域内 PAHs 整体水平较往年并未出现明显加重的趋势。表土 PAHs 浓度与土壤有机质表现显著正相关。

(2) 长江三角洲区域表土 PAHs 以中低环组分为主, 涉及的 11 个行政市中, 表土 PAHs 浓度较高的苏州、无锡和上海, 低环组分占优, 其次为中环组分; 类似地, 杭州、绍兴和宁波三市也以中低环组分为主; 其余 5 市则以低环组分为主, 中环次之, 高环最少。初步的源解析结果表明, 研究区域内 PAHs 的排放源主要来自工业燃煤和生物质燃烧过程, 部分伴有交通尾气排放的混合污染源, 与近年来 PAHs 排放源统一, 这与区域内能源消耗的主体结构密切相关。

致谢: 衷心感谢香港理工大学李向东课题组、曾超华课题组的邴海健、梁雨桐、王磊、北原晶子、方临川、赵艳萍; 北京大学王喜龙课题组的蔡菲、陈薇晓、刘晔、张海韵; 浙江大学的蔡非、邵迪维、陆海楠等参与现场采样; 同时, 衷心感谢浙江大学



环境与资源学院朱利中教授、陈宝梁教授、杨坤教授、林道辉教授、周文军和孙建腾等老师的大力支持和帮助。

#### 参考文献:

- [1] Boffetta P, Jourenkova N, Gustavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Cancer Causes & Control*, 1997, **8**(3): 444-472.
- [2] Tsi bart A S, Gennadiev A N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: sources, behavior, and indication significance (a review) [J]. *Eurasian Soil Science*, 2013, **46**(7): 728-741.
- [3] Kaya E, Dumanoglu Y, Kara M, *et al.* Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, **3**(4): 435-449.
- [4] Khan S, Cao Q. Human health risk due to consumption of vegetables contaminated with carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, **12**(2): 178-184.
- [5] 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**(2): 358-365.
- [6] 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]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **183**(1-4): 139-150.
- [7] 刘增俊, 滕应, 黄标, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析 [J]. *土壤学报*, 2010, **47**(6): 1110-1117.
- [8] Tao S, Wang W T, Liu W X, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface soils from the Qinghai-Tibetan plateau [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(1): 175-181.
- [9] Lang C, Tao S, Liu W X, *et al.* Atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5196-5201.
- [10] 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.
- [11] Wang S, Ni H G, Sun J L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Tibetan Plateau, China: distribution and influence of environmental factors [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(3): 661-667.
- [12] 左谦. 环渤海西部地区表土中的 PAHs 污染 [D]. 北京: 北京大学, 2007.
- [13] 郑一, 王学军, 刘瑞民, 等. 天津地区土壤多环芳烃的克里格插值与污染评价 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(2): 113-116.
- [14] 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**(16): 3558-3568.
- [15] 丁爱芳, 潘根兴, 张旭辉. 吴江市水稻土中多环芳烃 (PAHs) 含量及来源的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, **24**(6): 1166-1170.
- [16] 葛成军, 安琼, 董元华, 等. 南京某地农业土壤中有有机污染分布状况研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 2006, **15**(3): 361-365.
- [17] 沈菲. 钢铁工业区农田植物 PAHs 的浓度水平和影响因素 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [18] 丁爱芳. 江苏省部分地区农田土壤中多环芳烃 (PAHs) 的分布与生态风险 [D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [19] 张祥志, 赵永刚, 章勇, 等. 江苏省不同典型生态示范区土壤中多环芳烃污染调查 [J]. *环境监测管理与技术*, 2008, **20**(1): 18-21.
- [20] Zhu L Z, Chen Y Y, Zhou R B. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(2): 308-316.
- [21] Jiang Y F, Wang X T, Wang F, *et al.* Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(8): 1112-1118.
- [22] Hu G J, Chen S L, Zhao Y G, *et al.* Persistent toxic substances in agricultural soils of Lishui County, Jiangsu Province, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(1): 48-54.
- [23] Wang X T, Miao Y, Zhang Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **447**: 80-89.
- [24] 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.
- [25] Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1093-1102.
- [26] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, *et al.* Association of soil polycyclic aromatic hydrocarbon levels and anthropogenic impacts in a rapidly urbanizing region: Spatial distribution, soil-air exchange and ecological risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 676-684.
- [27] Li A, Jang J K, Scheff P A. Application of EPA CMB8. 2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**



- (13): 2958–2965.
- [28] Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 110–119.
- [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**(4): 489–515.
- [30] Golobočanin D D, Škrbić B D, Miljević N R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory systems*, 2004, **72**(2): 219–223.
- [31] Manoli E, Kouras A, Samara C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(9): 867–878.
- [32] Bosch C, Andersson A, Kruså M, *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in central European soils with compound-specific triple isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ , and  $\delta^2\text{H}$ ) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(13): 7657–7665.
- [33] Mackay D, Hickie B. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(5): 681–692.
- [34] Zhang X L, Tao S, Liu W X, *et al.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(23): 9109–9114.
- [35] 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**(2): 303–310.
- [36] Shen G F, Tao S, Chen Y C, *et al.* Emission characteristics for polycyclic aromatic hydrocarbons from solid fuels burned in domestic stoves in rural China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 14485–14494.
- [37] Masclet P, Cachier H, Lioussé C, *et al.* Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1995, **22**(1–2): 41–54.
- [38] 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.
- [39] Ciaparra D, Aries E, Booth M J, *et al.* Characterisation of volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of steelworks [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(12): 2070–2079.
- [40] Brown A S, Brown R J C. Correlations in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in UK ambient air and implications for source apportionment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(8): 2072–2082.
- [41] 上海市统计局. 上海统计年鉴 2013 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [42] 无锡市统计局. 无锡统计年鉴 2013 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.