

天津西青区不同功能区土壤中多环芳烃分布特征研究

王 迪¹, 罗 铭¹, 张 茜², 戴礼洪¹, 刘 岩¹, 王 璐¹, 刘潇威^{1*}

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 谱尼测试科技(天津)有限公司, 天津 300191)

摘 要:采集天津市西青区西部中北镇、杨柳青、张家窝、辛口镇等四镇不同功能区表层土壤,以 ASE-GPC-SPE 联合净化方法对土壤样品进行处理,并通过 HPLC-UV-FLU 串联检测方法进行测定。结果表明,研究区域土壤 16 种优控 PAHs 总量范围 67.6~1 274.7 ng·g⁻¹,平均含量为 422.8 ng·g⁻¹。四个镇中 PAHs 总量大小为中北镇>杨柳青>张家窝>辛口镇,四种功能区土壤 PAHs 平均水平为工厂区>农用地>路边区>生活区,部分采样点存在 16 种 PAHs 未完全检出情况。通过主成分分析法揭示了其污染来源,前三个主成分方差贡献率达到 91.3%,第一主成分高环 PAHs 占主导,主要是燃烧源导致。第二主成分低环 PAHs 占主导,是由石油源导致。同时研究了天津西郊土壤中 PAHs 与有机质的相关关系,污染浓度不高的情况下 PAHs 与有机质呈线性正相关 $R^2=0.613$,与相关性最强 $R^2=0.665$,说明土壤有机质是影响土壤中 PAHs 含量的重要因素之一。但是如果在高污染源附近,对 PAHs 的吸附及迁移作用的影响因素较为复杂。通过对比欧洲 PAHs 风险等级划分标准,中北镇处于中度污染水平,杨柳青镇、张家窝为轻度污染水平,辛口镇无污染。

关键词:土壤;多环芳烃;分布;风险

中图分类号: 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)12-2374-07

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Functional Zones of Soils from Xiqing District in Tianjin, China

WANG Di¹, LUO Ming¹, ZHANG Qian², DAI Li-hong¹, LIU Yan¹, WANG Lu¹, LIU Xiao-wei^{1*}

(1. Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191; 2. Pony international group, Tianjin 300191)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been identified as serious pollutants in environment. In this paper, the distribution characteristics of sixteen PAHs in surface soils in different functional zones from four towns of Tianjin Xiqing District were investigated. The soil samples were extracted with ASE and then fractioned on GPC and SPE, at last the aromatic fractions were analyzed by HPLC-UV-FLU. The results showed that the total PAHs ranged from 67.6 ng·g⁻¹ to 1 274.7 ng·g⁻¹ with the average value of 422.8 ng·g⁻¹, the concentration order of the PAHs in four kinds of utilization soils was: industrial area>farmland>roadside>residential district. The highest and the lowest average contents of PAHs were found in soils in Zhongbei and Xinkou towns respectively. Not all the 16 PAHs were detected in all 24 samples. Principal component analysis was used to identify the pollution sources of PAHs. The variance contribution rate of top three factors was 91.3%, High-molecular PAHs from burning sources dominated at the first principal component, while, the second principal component mainly attributed to the low molecular PAHs from petroleum pollution sources. Correlation of organic compound with PAHs in soils has also been studied: there existed significant linear correlations between soil organic matters and PAHs ($R^2=0.613$) and soil organic matters most closely correlated with chrysen ($R^2=0.665$), indicating that soil organic matter was one of the important factors affecting the PAHs in soil. However, near the serious pollution source of PAHs, the concentration of PAHs in the soils was probably determined by the pollution source and other complicated factors of soils. According to European PAHs risk grading standards, Zhongbei town was moderately polluted, Yangliuqing town and Zhangjiawo town were at light pollution level, Xinkou town was unpolluted.

Keywords: soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; distribution; risk

收稿日期:2012-09-29

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(农业部环境保护科研监测所)资助项目

作者简介:王 迪(1980—),女,黑龙江望奎县人,助理研究员,博士,主要研究方向为环境及农产品安全评价及检测技术。E-mail:wdwk@sohu.com

通信作者:刘潇威 E-mail:xwliu2006@163.com

现代工业飞速发展带来了巨大的环境压力,有机污染物的无节制排放严重地影响了环境安全和食品安全。多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)就是一类由有机物的不完全燃烧产生的重要环境和食品污染物^[1],其中很大部分具有致癌性。PAHs 主要分子结构是由 2 个或 2 个以上的苯环以线状、角状、簇状排列。由于具有疏水性和难溶解性,极难降解并能够强烈地吸附于非水相,土壤便成为其积累和迁移的重要介质,因此由土壤经食物链系统进入人体内的 PAHs 要高于由大气和水的^[2]。国际上,PAHs 等有机污染物越来越受到关注,主要集中在土壤 PAHs 污染特征^[3-4]、分布迁移规律^[5],PAHs 生物有效性^[6-7]的研究。我国开展有机污染研究始自 20 世纪 80 年代末期,近些年对 PAHs 的迁移转化及归宿研究逐渐成为热点^[8-10],目前虽然取得了一定进展,但是还没有系统化的成果,例如我国尚没有针对 PAHs 的土壤限量标准。土壤中的 PAHs 受到其本身的理化性质与人类的环境行为影响,人为源是当今世界 PAHs 严重污染的主要原因^[11]。由人为因素导致对土壤的不同利用方式影响着 PAHs 的分布及迁移,因此按照不同功能区的划分对土壤样品中的 PAHs 进行分析能够更好地反应 PAHs 在土壤中的演变及来源。天津是我国的老工业城市,累年的工业生产及能源消耗对环境产生了很大的影响,其 PAHs 的分布也具有一定的典型性^[12]。本文选择蔬菜种植业发达的天津市西青区作为研究对象,进行了 PAHs 在不同功能区土壤中的分

布规律研究,旨在通过对 PAHs 的污染指征及规律探讨,为进一步开展土壤中 PAHs 限量及修复标准研究提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

采样时间为 2009 年 11 月,地点为天津市西青区四镇:中北镇、杨柳青镇、辛口镇、张家窝镇。每个镇采集样品 6 个,共计 24 个样品。采样的布点按照生活区、农用地、路边区、工厂区等四个功能区划分,农用地 12 个采样点,其余每个功能区最少 4 个采样点,具体采样点位分布参照图 1。采样方法:在 100 m×100 m 的面积上均匀地采集 5 个 0~20 cm 土层的土样(一般不少于 1000 g),混匀后用四分法缩分至约 500 g,经自然干燥去除渣粒后研磨,过 20 目筛,待测 pH 值。过筛后土壤四分法取样,再过 100 目筛,低温保存待测 PAHs 及有机质。

1.2 样品分析及质量控制

测定 PAHs 种类为美国环保署规定的 16 种优控 PAHs: 包括萘(NaP)、苊烯(AcNy)、苊(AcNe)、芴(Flu)、菲(PhA)、蒽(AnT)、荧蒽(FluA)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒾(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(Bap)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Zn[1,2,3-cd]P)。指标测定依据张茜^[13]的检测方法:称取 20 g 土壤,加入适量硅藻土,混匀后加入有机萃取溶剂丙酮:二氯

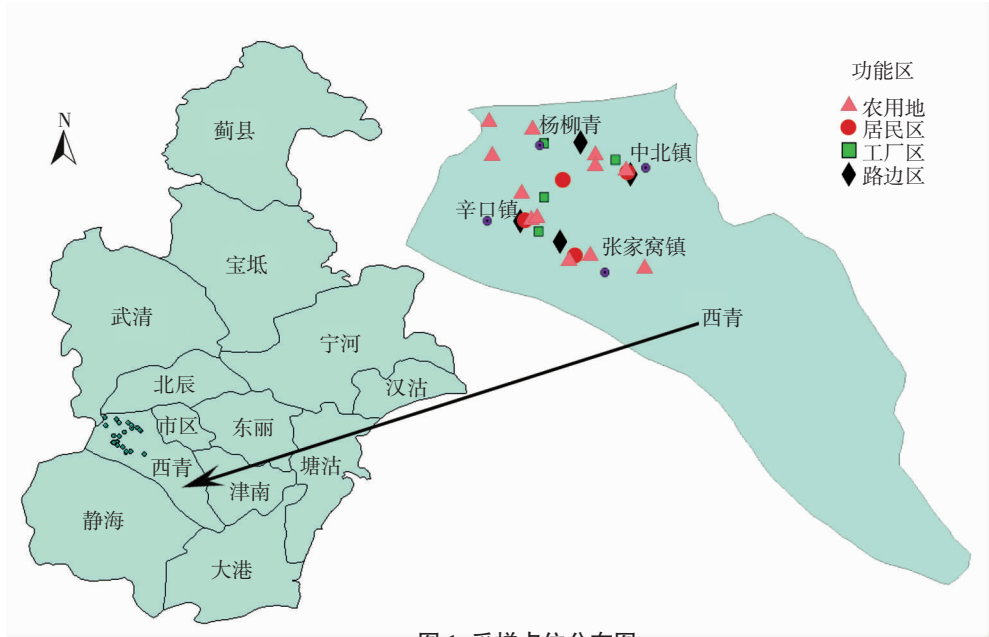


图 1 采样点位分布图
Figure 1 The distribution of sampling sites in study

甲烷(V:V,50:50),利用加速溶剂提取仪进行提取,收集全部提取液于25℃旋转浓缩至近干。再以环己烷:乙酸乙酯(V:V,50:50)溶液溶解,利用凝胶色谱仪进行净化,收集目标流出物,氮吹至近干。最后一步使用弗罗里(Florisil)硅土固相萃取柱净化,过0.22 μm滤膜,待测。样品溶液利用高效液相色谱仪-紫外-荧光串联检测器进行PAHs测定。紫外检测器检测波长为254 nm,荧光检测器波激发波长范围280~305 nm,发射波长范围350~480 nm,进行有机溶剂梯度洗脱检测。

质量控制:样品测定的同时,取空白土壤分别添加高、中、低三个浓度16种PAHs标准储备液制备质控样品。空白土壤、空白加标土壤与测试样品全部同时做三个平行。计算回收率时,空白加标土壤扣除空白土壤的基质影响,以外标法进行定量分析。萘的土壤加标回收率为63.1%~83.9%,其余PAHs土壤加标回收率在71.4%~97.8%之间,相对标准差(RSD)0.6%~19.9%。16种PAHs标准曲线线性回归 R^2 为0.997~1.000,以3倍S/N计算仪器检出限0.01~6 ng·g⁻¹,方法检出限为0.001~0.6 ng·g⁻¹。

有机质测定方法参考国家标准《土壤有机质测定法》(GB 9834—1988)。

1.3 数据处理

本研究采用统计分析软件SPSS17.0进行数据的处理及相关统计。

2 结果与分析

2.1 天津市西青区四镇 PAHs 浓度、组成

通过对天津市西青区四镇24个样品进行测定发现,16种优控PAHs总量浓度范围67.6~1 274.7 ng·g⁻¹,平均含量为422.8 ng·g⁻¹,具体结果参照表1。四个郊镇土壤PAHs含量比较:中北镇>杨柳青>张家窝>辛口镇。

对PAHs单体进行统计,质量浓度范围为0~188.1 ng·g⁻¹,单体平均百分含量顺序为4环>2环>5环>6环>3环。其中2环萘为低环易挥发性PAHs,在提取及检测过程中稳定性较差,结果仅供参考。杨柳青镇、辛口镇及张家窝镇的个别位点还存在16种PAHs未完全检出情况,具体结果见图2。存在未检出情况的单体有2环萘,3环苊烯、苊、芴,4环苯并[a]蒽、蒽,5环苯并[k]荧蒽及6环芘并[1,2,3-cd]芘,其中污染较轻的辛口镇、张家窝镇3环苊、芴,6环芘并[1,2,3-cd]芘50%以上样品未检出。针对不同的污染来源,PAHs单体分布情况有所差异,PAHs单体在高污染区域相同的特点是2环PAHs、6环PAHs浓度相对于其他点位高,如杨柳青、中北镇等高污染区域中6环PAHs芘并[1,2,3-cd]芘都很高,与5环PAHs比呈上升趋势。而辛口镇、张家窝等PAHs总量较低区域,芘并[1,2,3-cd]芘浓度都低于本区域内其他PAHs种类。

表 1 研究区域土壤中 16 种优控 PAHs 含量
Table 1 16 PAHs concentrations in soils

种类	环数	平均值/ng·g ⁻¹	标准差/ng·g ⁻¹	最低值/ng·g ⁻¹	最高值/ng·g ⁻¹
萘(NaP)	2	32.6	36.6	ND	111.3
苊烯(AcNy)	3	4.7	10.6	ND	39.7
苊(AcNe)	3	0.7	1.1	ND	3.3
芴(Flu)	3	5.9	4.8	ND	15.8
菲(PhA)	3	67.7	51.0	17.9	179.7
蒽(AnT)	3	4.7	4.1	0.8	14.9
荧蒽(FluA)	4	48.1	53.9	5.8	188.1
芘(Pyr)	4	48.1	52.5	5.3	163.8
苯并[a]蒽(BaA)	4	24.8	29.3	ND	85.6
蒽(Chr)	4	35.1	40.3	ND	121.2
苯并[b]荧蒽(BbF)	5	40.3	46.7	0.5	140.7
苯并[k]荧蒽(BkF)	5	15.2	19.3	ND	60.4
苯并[a]芘(BaP)	5	31.3	39.0	0.5	127.0
二苯并[a,h]蒽(DahA)	5	14.4	12.9	2.5	39.1
苯并[g,h,i]芘(BghiP)	5	23.3	28.9	2.2	95.5
芘并[1,2,3-cd]芘(In[1,2,3-cd]P)	6	25.8	41.9	0.0	132.9
总量		422.8	420.5	67.6	1 274.7

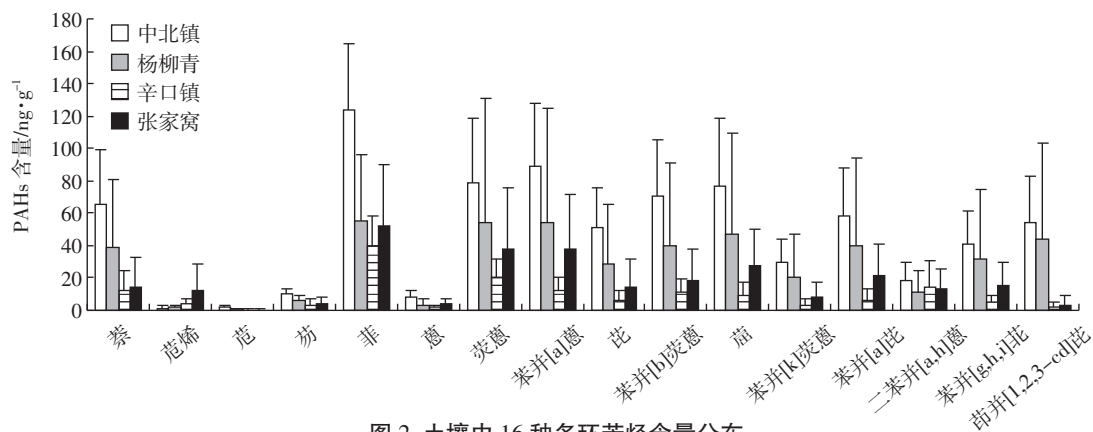


图 2 土壤中 16 种多环芳烃含量分布
Figure 2 The concentration distribution of 16 PAHs in the soils

2.2 天津市西青四镇不同功能区 PAHs 分布规律与来源分析

通过对不同功能区土壤数据进行分析,发现不同的土地利用方式中 16 种优控 PAHs 总量差异很大。主要规律如下:居民生活区在四个郊镇 PAHs 总含量都最低;路边区采集车流量大的路边土壤,PAHs 总含量很高,而采集车流量不多的路边土壤 PAHs 总含量较低;工厂区及农用地 PAHs 总含量基本持平,综合四镇水平总的趋势是工厂区>农用地>路边区>生活区,具体结果见表 2 所示。污染浓度高点中超过 1000 ng·g⁻¹ 的三个点分别为塑料制品厂附近 PAHs 总量 1 272.1 ng·g⁻¹,毗邻杨柳青中亭河堤农用地 1 274.7 ng·g⁻¹,靠近煤厂附近 1 103.5 ng·g⁻¹。

文献指出^[14],当低环/高环<1 时,表明 PAHs 主要

来自燃烧源,而当低环/高环>1 时,则表明 PAHs 主要来自油类污染。图 3 显示,在天津西青区四镇除了辛口镇有三个采样点低环/高环>1,其余点位都是低环/高环<1,因此认为天津西青区除了辛口镇 PAHs 污染是燃烧源与石油源混合,其余三镇土壤 PAHs 污染以燃烧为主源。Yunker 的研究中用某几种 PAHs 作为污染来源的指标^[15],苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+蒾)<0.2 是石油源;>0.3 为燃烧源;0.2~0.3 之间为两者的混合来源,本文 24 个采样点中有 21 个采样点比值>0.3,其余采样点<0.2 并位于辛口镇,这与刘瑞民^[16]通过天津地区 188 个土壤 PAHs 的分析结果相符合。

对 PAHs 单体进行主成分分析统计,能够更好地说明 PAHs 污染来源的主要成因,利用主成分分析提取方法并结合 Kaiser 标准化的正交旋转,得到了前三个特征主成分,各主成分的负荷因子参照表 3。第一主成分的方差贡献率为 76.5%,附集了数据的主要信息,是评价天津西青四镇污染状况的综合性指标,前三个主成分总的方差贡献率为 91.3%,集中了原始数据的绝大部分信息。由表中可见 4 环、5 环(二苯并[ah]荧蒽位于第二主成分)、6 环 PAHs 主要集中在第一主成分,2 环、3 环(蒽位于第一主成分)主要集中于第二主成分,苊烯位于第三主成分。从以上分析中认

表 2 不同功能区土壤中 16 种优控 PAHs 总量分布
Table 2 The total concentrations of 16 PAHs from different functional zones of soils

功能区	平均值/ ng·g ⁻¹	最低值/ ng·g ⁻¹	最高值/ ng·g ⁻¹
路边	439.6	92.8	887.8
工厂区	520.3	170.2	1 272.1
生活区	134.2	67.6	237.4
农用地	481.0	141.5	1 274.7

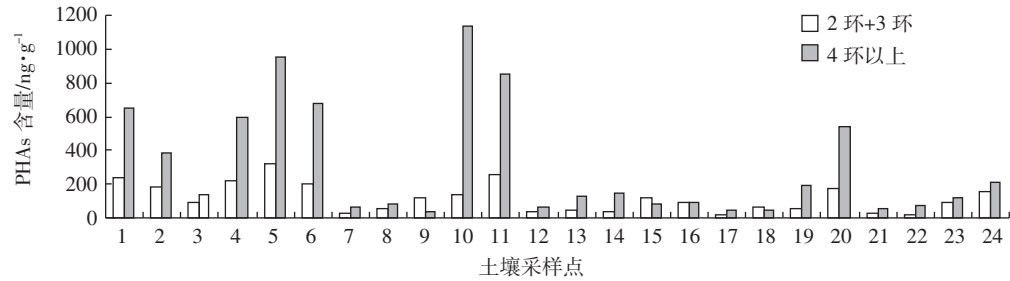


图 3 低环与高环 PAHs 含量分布
Figure 3 The distribution of low molecular PAHs and high molecular PAHs

表 3 土壤中多环芳烃单体主成分分析
Table 3 The Principal component analysis(PCA) for individual PAHs in soils

多环芳烃	成份的因子载荷		
	1	2	3
萘	0.426	0.780	-0.268
萘烯	-0.125	-0.028	0.909
萘	0.429	0.793	-0.297
芴	0.264	0.899	0.116
菲	0.590	0.730	0.060
蒽	0.681	0.655	0.077
荧蒽	0.901	0.368	0.051
芘	0.901	0.411	-0.022
苯并[a]蒽	0.891	0.403	-0.140
屈	0.891	0.399	-0.127
苯并[b]荧蒽	0.890	0.431	-0.061
苯并[k]荧蒽	0.927	0.339	-0.128
苯并[a]芘	0.929	0.356	-0.047
二苯并[a,h]蒽	0.441	0.564	0.353
苯并[g,h,i]芘	0.922	0.346	-0.027
茚并[1,2,3-cd]芘	0.879	0.320	-0.102

为,主成分内含有污染源的主要信息,具有相近分子量的 PAHs 单体同时也具有类似的环境行为。但是蒽、二苯并[ah]荧蒽、萘烯却负载了特殊的成分信息,没有遵循这个规律。本文的检测方法方面,质量控制很严格,因此造成这个的主要原因有待进一步研究。从前文各点位的信息分析中可以推断,第一主成分高环 PAHs 主要是燃烧源导致,第二主成分低环 PAHs 占主导,是由石油源导致。

2.3 PAHs 与土壤有机质相关性研究

通过对土壤有机质与 PAHs 含量进行线性回归分析,发现去掉 700 ng·g⁻¹ 以上高污染点,环境土壤中有有机质与 PAHs 总量呈正相关,相关方程 $y=60.464x+40.061$, $R^2=0.613$,与蒽相关系数最高,达到 $R^2=0.665$ 。而土壤 PAHs 污染严重区域 PAHs 与土壤有机质相关性不强,结果见图 4。

3 讨论

本文测定土壤中 PAHs 采用加速溶剂萃取-凝胶过滤色谱-固相萃取柱联合净化法,并用高效液相-紫外-荧光双检测器进行检测,通过此净化方法能够有效去除基质中的干扰,并经双检测器对目标化合物进行验证。利用气相色谱-质谱(GC-MS)比对本方法及常规方法净化的土壤提取液,发现存在于土壤中的干扰物主要为酰胺、苯酚、脂肪酸、芳香烃类物质,因

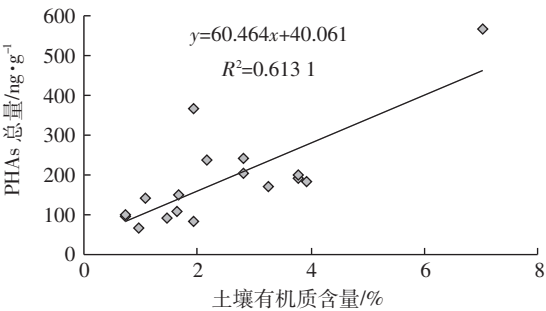


图 4 PAHs 总量与有机质相关性分析

Figure 4 The correlation analysis of PAHs with organic compound

此本试验采用联合的净化手段,可以有效地利用凝胶过滤色谱去除土壤中酰胺类、酯类等较大分子量物质的干扰,同时 Florisil 固相萃取柱能对土壤中的脂肪酸类等极性物质进行有效地去除^[17]。

研究总面积约 200 km²,设置 24 个采样点,通过分析土壤 PAHs 的小范围分布规律,为深入开展 PAHs 的监测、风险评估及修复的方法学研究奠定基础。经测定天津西郊土壤 PAHs 浓度为 67.6~1 274.7 ng·g⁻¹,根据刘瑞民等^[18]研究结果,天津近郊区 PAHs 含量平均浓度为 418 ng·g⁻¹,此结果与本文章所得结果 422.8 ng·g⁻¹ 基本一致,低于我国表层土壤 16 种 PAHs 的含量中位值 580 ng·g⁻¹^[19]。对比采集的四个城镇,PAHs 的浓度分布与各镇的产业结构有相关性,PAHs 浓度最低的采样点位于辛口镇,浓度为 67.6 ng·g⁻¹,同时辛口镇区域 PAHs 总量平均浓度也最低,因该镇以建立生态城镇、发展农业生态旅游为主要目标,是天津市重要的无公害蔬菜生产基地。中北镇整体 PAHs 水平较其他三镇偏高,在四个镇中城镇化进程较快,中北工业园区坐落于此,主要以汽车及汽车零部件、电子信息、机械制造产业为主,目前发展成为天津重要的汽车配套生产基地。同时毗邻天津地区向渤海排放污水的三条河流之一大沽排污河(南排污河)。对比不同功能区的 PAHs 总量,与土壤的不同利用方式有着极其紧密的联系,工厂区、农用地整体含量最高,因工业生产排放对环境影响最为严重,农业污水灌溉也是农田土壤形成 PAHs 污染的重要原因。主干道边的 PAHs 污染较为严重,而车流量较小的路边区 PAHs 污染较轻。生活区采集土壤主要是绿化带,垃圾及固体废弃物排放较少,一般采用客土绿化方式,因此相比其他三个功能区最为洁净。PAHs 污染浓度最高的三个采样点中分别为靠近塑料厂、煤厂、污水灌溉河附近区,说明影响天津西青区 PAHs 污染主要来源是工业生产及农业污灌。

PAHs 在土壤环境中的化学行为很大程度上由其与土壤的吸附程度决定^[20,21], 由于 PAHs 具有低水溶性, 会强烈地分配到非水相中, 吸附于颗粒物上进入土壤, 因此土壤中有有机质对 PAHs 具有较强的吸附能力。曹红英等^[22]的研究也认为 PAHs 在土壤中的分布受控于土壤有机质对降解的影响。本文在土壤有机质与 PAHs 含量相关性统计分析中发现, 在 PAHs 总量不是高污染的环境条件下, 不同的有机质浓度对 PAHs 吸附影响较明显。统计样品时去除 $700 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上污染点, 有机质与 PAHs 之间呈浓度正相关, R^2 为 0.613, 而不去除 $700 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上高污染点, 有机质与 PAHs 之间呈弱相关性, 相关系数 R^2 为 0.098。分析原因, 在土壤与 PAHs 的长期作用下, 其对 PAHs 具有一定吸附作用。如果在高污染源附近, 对 PAHs 的吸附及迁移作用的影响因素较为复杂, 难以用单一因子计算相关性。但是可以确定的是, 污染源强度是决定因素之一, 文献^[23-24]也指出污染源的类型和强度是决定土壤中 PAHs 浓度高低的主导因素。

目前我国还未制定土壤 PAHs 的限量, 规定农用污泥中的最高允许含量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 4284—1984)。国际上, Maliszewska-Kordybach^[25]根据欧洲土壤多环芳烃及人体暴露风险数据, 将土壤 PAHs 污染程度分成 4 个等级, $200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下为无污染, $200 \sim 600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为轻微污染, $600 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为中等污染, $1000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上为严重污染。天津市西青四镇土壤严重污染区有三处, 主要位于工厂区及污灌区; 居民区除中北镇外均无污染; 路边区主干道路口中等污染, 非主干道轻微污染; 农田污灌区中北镇、杨柳青中等污染, 张家窝为轻污染, 辛口镇无污染; 工厂区污染水平不均一, 根据行业不同, 从无污染到严重污染都存在。

4 结论

(1) 天津西青区四镇土壤中 PAHs 总量范围 $67.6 \sim 1\,274.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均含量为 $422.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。四个镇区域 PAHs 总量平均值中北镇 > 杨柳青 > 张家窝 > 辛口镇。各种 PAHs 含量为 4 环 > 2 环 > 5 环 > 6 环 > 3 环, 按照不同功能区划分 PAHs 总量浓度工厂区 > 农用地 > 路边区 > 居民区。

(2) 土壤性质是影响土壤中 PAHs 含量的因素之一。针对轻度污染及以下的污染水平, 土壤中 PAHs 与有机质呈线性正相关, 但是污染浓度高的土壤, 土壤中 PAHs 浓度主要由多种因素决定, 未见 PAHs 与

有机质单一因子相关性。

(3) 天津西青区四镇土壤 PAHs 浓度参考国外 Maliszewska-Kordybach 研究结果, 中北镇处于中度污染水平, 杨柳青镇为轻度污染水平, 张家窝为轻度污染水平, 辛口镇无污染。

参考文献:

- [1] Edwards N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial environment: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983;12(4): 427-441.
- [2] 蒋海燕, 刘敏, 黄沈发, 等. 城市土壤污染研究现状与趋势[J]. *安全与环境学报*, 2004, (5):73-77.
JIANG Hai-yan, LIU Min, HUANG Shen-fa, et al. Status quo and trend of urban soil contamination research[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, (5):73-77.
- [3] Heidi K Bojes, Peter G Pope. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2007, 47(5): 288-295.
- [4] Agarwal Tripti, Khillare P S, Shridhar Vijay, et al. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163(2-3):1033-1039.
- [5] Johnsona D L, Andersonb D R, McGrath S P, Soil microbial response during the hytoremediation of a PAH contaminated soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005,37(12):2334-2336.
- [6] Kipoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3):369-380.
- [7] Cary T. Chiou, SHENG Guang-yao, Milton Manes. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(7):1437-1444.
- [8] 冯焕银, 傅晓钦, 赵倩, 等. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(10):1998-2004.
FENG Huan-yin, FU Xiao-qin, ZHAO Qian, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Ningbo area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011,30(10):1998-2004.
- [9] 张枝焕, 陶澍, 沈伟然, 等. 天津地区主要河流沉积物中多环芳烃化合物的组成与分布特征[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(11): 1507-1516.
ZANG Zhi-huan, TAO Shu, SHEN Wei-ran, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in sediments from various rivers in Tianjin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005,25(11):1507-1516.
- [10] 史兵方, 杨秀培, 刘细祥, 等. 土壤中多环芳烃的分布特征及其来源分析[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(5): 904-909.
SHI Bing-fang, YANG Xiu-pe, LIU Xi-xiang, et al. Distribution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5):904-909.

- [11] CHEN Ying-jun, SHENG Guo-ying, BI Xin-hui, et al. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 139(6):1861-1867.
- [12] 王 佳, 田素凤, 冯雨顺. 天津郊区部分蔬菜地土壤中多环芳烃的污染状况分析[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12(3): 207-210.
WANG Jia, TIAN Su-feng, FENG Yu-shun. Pollution situation of polynuclear aromatic hydrocarbons in partial vegetable soil around Tianjin suburbs[J]. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2006, 12(3): 207-210.
- [13] 张 茜, 刘潇威, 罗 铭, 等. 快速溶剂(ASE)提取、凝胶渗透色谱(GPC)联合固相萃取(SPE)净化、高效液相色谱法测定土壤中的多环芳烃[J]. 环境化学, 2010, 30(4):771-777.
ZHANG Qian, LIU Xiao-wei, LUO Ming, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by ASE-GPC-SPE purification and HPLC detection[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 30(4):771-777.
- [14] Soclo H H, Garrigues Ph, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(5):387-396.
- [15] Mark B Yunker, Robie W Macdonald, Roxanne Vingarzan, et al. PAHs in the fraser river basin: A critical appraisal pah ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489-515.
- [16] 刘瑞民, 王学军, 陶澍, 等. 天津表土 PAHs 的空间主成分与污染源分析[J]. 地理科学进展, 2005, 24(3):109-117.
LIU Rui-min, WANG Xue-jun, TAO Shu, et al. Spatial PCA and pollutant sources of topsoil PAHs in Tianjin area[J]. *Progress in Geography*, 2005, 24(3):109-117.
- [17] 张 茜. 土壤中多环芳烃类化合物检测技术的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
ZHANG Qian. Detection methods for the pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[D]. Beijing: The Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010.
- [18] 刘瑞民, 王学军, 郑 一, 等. 天津地区表层土壤多环芳烃的分区特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4):630-63.
LIU Rui-min, WANG Xue-jun, ZHENG Yi, et al. Characteristics of topsoil PAHs distribution in Tianjin different area [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4):630-63.
- [19] 曹云者, 柳晓娟, 谢云峰, 等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 197-203.
CAO Yun-zhe, LIU Xiao-juan, XIE Yun-feng, et al. Patterns of PAHs concentrations and components in surface soils of main areas in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(1): 197-203.
- [20] 高学晟, 姜 霞, 区自清. 多环芳烃在土壤中的行为 [J]. 应用生态学报, 2002, 13(4):501-504.
GAO Xue-sheng, JIANG Xia, OU Zi-qing. Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(4):501-504.
- [21] 康 耘, 葛晓立, 土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟实验研究[J]. 岩矿测试, 2003, 29(2):123-126.
KANG Yun, GE Xiao-li. Simulation Experiments on influences of pH level on the vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 29(2):123-126.
- [22] 曹红英, 陶 澍, 王喜龙, 等. 天津地区菲的空间分异多介质归趋模型[J]. 环境科学, 2003, 24(5):54-59.
CAO Hong-ying, TAO Su, WANG Xi-long, et al. Multimedia fate modeling with spatial resolution for phenanthrene in tianjin[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(5): 54-59.
- [23] Wilcke W, M ller S, Kanchanakool N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok[J]. *Geoderma*, 1999, 91(3-4):297-309.
- [24] Trapido M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estonian Soil: Contamination and Profiles[J]. *Environ. Pollu.*, 1999, 105(1):67-74.
- [25] 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.