

土壤中多环芳烃的分布特征及其来源分析

史兵方^{1,2}, 杨秀培¹, 刘细祥²

(1.西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 673002; 2.百色学院化学与生命科学系, 广西 百色 533000)

摘要:利用气相色谱法分析了南充市 10 个不同功能区表层土壤中美国环保署规定的 16 种优控多环芳烃(PAHs)的含量和组分特征,运用同分异构体比率揭示了其污染来源。研究表明,该区土壤中 PAHs 的含量在 9.1~2 269.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,而且工业区的残留量大于农业区和居民区的残留量。按 PAHs 的环数来分,在工业污染区 PAHs 的含量总的趋势是四环>二环>三环>五环>六环;农业和居民区二环>三环>五环>四环>六环。该污染状况与国内外相关研究比较,处于中等污染水平。煤、木材和化石的燃烧是该地区土壤中 PAHs 污染的主要来源,苯并(a)蒽和菲是主要的超标化合物。

关键词:多环芳烃;土壤;污染特征;来源

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)05-0904-06

Distribution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil

SHI Bing-fang^{1,2}, YANG Xiu-pei¹, LIU Xi-xiang²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China; 2.Department of Chemistry and Life Sciences, Baise University, Baise 533000, China)

Abstract: The concentration and composition of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) on the US EPA priority pollutant list in surface soil of Nanchong were determined by gas chromatography(GC). The source of PAHs contamination in surface soil was also diagnosed by using PAH isomer ratios. The results showed that the concentration of PAHs in all soil samples from ten different function area were between 9.1 and 2 269.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the pollution in industrial area was more serious than that of in agricultural and residential zones. In industrial area, the rule of PAHs content in soil was four-ring>two-ring>three-ring>five-ring>six-ring, while in agricultural and residential zones it was two-ring>three-ring>five-ring>four-ring>six-ring. Compared PAHs contents in soils with other regions reported, the degree of PAHs pollution in the areas was at medium level. Coal and wood and fossil fuels combustion were the dominant sources of PAHs in the areas, and benzo(a) anthracene and phenanthrene were major PAHs pollutants.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); soil; pollution characteristics; sources

多环芳烃(PAHs)广泛存在于自然界,种类达 100 多种,大部分 PAHs 具有较强的致癌、致畸变和致突变性。它们是有机质不完全燃烧或高温裂解的副产品^[1],环境中的 PAHs 主要来源于人类活动和能源利用过程,如石油、煤等的燃烧、石油及石油化工产品生产、海上石油开发及石油运输中的溢漏等过程。此外,森林火灾、火山活动、植物和生物的内源性合成

等自然过程亦构成了环境中的 PAHs。PAHs 通过“全球蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”传输与沉降到离污染源远近不同的地表、植被和水体中,导致全球范围的污染传播^[2-4]。研究表明,由土壤进入人体的 PAHs 数量要高于大气和水^[5-7],土壤中 PAHs 的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。因此,研究 PAHs 的分布特征、污染现状和主要来源,对有效控制 PAHs 的污染,保护人类健康,具有非常重要的理论及现实意义。

南充市地处嘉陵江中游,是川东北重要农副产品基地,盛产粮食和经济作物,尤其蚕茧、柑桔等驰名全国,该区交通较发达,工业燃煤量较大,其辖区大量的

收稿日期:2009-10-24

基金项目:四川省科技厅应用基础重点项目(2006J132058);四川省青年科技基金资助项目(09ZQ026-073)

作者简介:史兵方(1974—),男,硕士,讲师,主要从事环境监测及污染物控制的研究。E-mail:bingfang1974@126.com

通讯作者:杨秀培 E-mail:xiupeiyang@163.com

污水灌溉、石油开采与炼制工业(如南充炼油厂)造成了该地区土壤中 PAHs 含量较高,影响了该地区的农田土壤环境质量和农产品的生态安全。

本文利用气相色谱法对南充市不同功能区表层土壤中 PAHs 的含量进行测定,分析不同环境土壤中 PAHs 的构成特征和污染程度,运用同分异构体比率对土壤中 PAHs 的来源进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 仪器

GC-14B 气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司,附 FPD 检测器);色谱柱 ZB-MultiResi-due-1 弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm i.d.,液膜厚度为 0.25 μm,J&W Scientific 公司);索氏提取装置(成都科龙科技有限公司);GG17 旋转蒸发仪(上海申生科技有限公司)。AS20500A 超声波清洗器(上海新科超声波技术应用研究所),ESJ180-4 电子天平(上海申生科技有限公司);3 次水蒸发仪(美国 Bedford 公司)。

1.2 试剂

16 种 PAHs 标样(甲醇作溶剂):萘(Naph)、萘(Acel)、二氢萘(Acen)、芴(Fluo)、菲(PhA)、蒽(An)、荧蒽(FLA)、芘(Py)、蒾(Chry)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚(1,2,3-cd)芘(In123-cdP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、苯并(g,h,i)芘(BghiP),浓度均为 200 mg·L⁻¹。以上样品购于美国 Supelco 公司。

无水硫酸镁、硅胶和无水硫酸钠为分析纯,购于天津福晨化学试剂厂;丙酮、甲醇、二氯甲烷和正己烷为色谱纯,购于成都科龙化工试剂有限公司;水为 3 次水。实验用的玻璃仪器用超声波清洗、恒温 150 ℃干燥。

1.3 土壤样品的采集、提取和净化

1.3.1 土壤样品的采集

为了研究土壤表层中 PAHs 的分布特征,在南充城区和市郊选择 10 个土壤采样点,分别代表工业区(工业污染源)、农业区和城市居民区,各采样点的基本情况如表 1 所示。2007 年 7—9 月在各采样区采集 0~30 cm 表层土壤,在 10 m×10 m 的范围内采集 5 个样点组成一个混合物,土壤样品在野外均匀混合。土样在室温条件下阴干 4~5 d,研磨,过 80 目筛,并于-20 ℃保存于洁净的棕色玻璃瓶内,备用。

1.3.2 土壤样品的提取和净化

精确称取 5.0 g 土研磨样品,各加入约 2.0 g 无水

表 1 采样的不同功能区的基本情况

Table 1 Characteristics of the different soil sampling sites

编号	不同功能区的基本情况				
	采样区位置	采样点周围特征	土类或质地	地貌特征	污灌历史
A1	市郊	顺庆区郊南充市炼油厂	紫色壤土	平地	无
A2	市区	顺庆区北干道加油站	紫色壤土	平地	无
A3	市区	顺庆区五路公交车修理厂	紫色壤土	平地	无
A4	市郊	顺庆区城坝站	紫色壤土	平地	无
A5	市郊	顺庆区师大路饮食店旁	紫色壤土	平地	无
B1	市郊	顺庆区华凤镇桂花山庄	紫色壤土	山地	无
B2	市郊	顺庆区西华师大居民小区	紫色壤土	平地	无
B3	市区	顺庆区城市中心居民小区	紫色壤土	平地	无
C1	市郊	嘉陵区花园乡之江小学	紫色壤土	平地	无
C2	市郊	嘉陵区花园乡锦尖沟村	水稻田土	平地	污水污灌

Na₂SO₄(400 ℃下预处理 4 h),同时加入 2.12 μg 联苯(内标),混合均匀,用滤纸包好放到索氏提取装置中。该装置连 100 mL 的圆底烧瓶,装有丙酮和正己烷混合溶剂(V/V=1:1)。恒温 60 ℃,索氏提取 24 h。将提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 2 mL,使用 10 mL 正己烷定量转移到 50 mL 鸡心瓶中,再次浓缩定容至 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,浸泡 5 min。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(V/V=7:3)混合液淋洗硅胶净化柱,洗脱液用 50 mL 浓缩瓶收集,氮气吹蒸后用甲醇定容至 5 mL,低温(4 ℃)保存备用。

1.4 分析测定和质量控制

色谱条件:进样口无分流模式,温度 280 ℃;载气为 99.999%高纯氮气,柱流量 20 mL·min⁻¹。炉温 60 ℃保持 1 min,以 15 ℃·min⁻¹升到 260 ℃保留 1 min,再以 1 ℃·min⁻¹升到 270 ℃保留 1 min,最后以 2.5 ℃·min⁻¹升到 300 ℃保留 3 min;氢火焰离子化检测器(FID)温度 320 ℃。进样量 1 μL。

定性与定量:气相色谱保留时间、单标定性,内标法定量。

质量保证与控制体系:测定、分析过程采用方法空白、基质加标、样品平行样等监控,并用内标物的回收率指示物监测样品的提取和基质的影响。16 种 PAHs 保留时间的 RSD 小于 0.1%,峰面积测量值的 RSD 均小于 6.9%,*t* 检验结果表明测定数据无显著性差异。分析方法的检测限在 0.002 7~0.003 4 μg·kg⁻¹,回收率在(70.5±5.8)%~(99.6±3.4)%之间。方法空白中 Acel、Acen 和 Fluo 被检出,检出浓度远小于 0.1

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其余 PAHs 均未被检出。内标物联苯的回收率为 $76.4\%\pm 5.6\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 的残留及组成特征

由表 2 可见,除 BkF 的含量低于检测限外,PAHs 在 10 个不同功能研究区域内普遍存在。A4 和 A3 两个不同功能区土壤样品均有 13 种 PAHs 被检出。在 B1 附近的土壤中也意外地检出了 13 种 PAHs,这可能与该处开设大量“农家乐”,来这里休闲、玩耍的人和来往的车辆比较多有关。检出 PAHs 种类最少的为 B3,该功能区土壤样品有 7 种 PAHs 被检出。A1、A2 和 A5 附近土壤样品均检出 10 种 PAHs;B2 及 C1、C2 不同的功能区的表层土壤中分别检出 12、8 和 9 种 PAHs,其中 Acel、Fluo、PhA 和 An 在所有样品中均有检出。PAHs 在 10 个不同功能区土壤中的浓度差异较大,A5 土壤中 PAHs 的平均含量最高,达到 $2\,269.1\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的是 C1 附近土壤,PAHs 的平均含量仅为 $9.1\,\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。虽然道路的重建、厂区的拆迁和在路旁植树等人类活动影响了 PAHs 的浓度分布,但 A5、A2 和 A3 附近土壤中 PAHs 浓度明显高于其他土壤样品;而远离市区的 C1 和 C2 土壤中 PAHs 平均含量相应较低。10 个不同功能区附近土壤中 PAHs 被检出的总的含量顺序为 $A5>A3>A2>A4>A1>B1>B3>B2>$

$C2>C1$ 。这与工业区污染相对较重,而远离市区的污染相对较轻的现状相吻合,这种结果与 Wilcke W 等的研究一致^[8]。A5 附近土壤中 PAHs 浓度高于其他工业区污染土壤,可能原因是大量食用油和污水的处理不当造成的。C2 和 C1 是地处市郊的山区,远离工业污染源,比较低;但 C2 水稻田土中 PAHs 的浓度高于 C1,原因可能是污水灌溉的结果。研究表明:土壤中 PAHs 的残留为工业区>农业区和居民区;研究区域内土壤 PAHs 残留明显受到周边污染源的影响。

不同功能区土壤中 PAHs 的构成不同,不同环数的 PAHs 含量差异也比较大。图 1 显示,在工业区和垃圾站土壤中高环的 PAHs 检出含量明显高于农业区和居民区;农业区、居民区和饮食店(A5)土壤中低环的 PAHs 明显高于其他环数多环芳烃含量。工业区土壤(A1、A2、A3 和 A4)中高环的 PAHs 含量较高,A1 的高环 PAHs 几乎占 PAHs 总量的 40.1%、四环的 PAHs 在 A2、A3 和 A4 中分别占 PAHs 总量的 90.6%、77.3%和 42.9%。按 PAHs 的环数来分,PAHs 的含量总的趋势以四环>二环>三环>五环>六环的顺序递减,其中四环和二环 PAHs 的浓度较高,二者之和占 PAHs 总浓度的百分比分别为 68.1%(A1)、93.0%(A2)、85.1%(A3)和 70.4%(A4)。A2 附近土壤中 BaA 葱的浓度占 PAHs 总浓度的 88.3%,占四环 PAHs 浓度的 98.0%。这与 4 个功能区周围有大型重

表 2 不同功能区表层土壤中 PAHs 浓度分布特征($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Concentration of the individual PAHs in the different soil sites($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Comp.	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	C1	C2
Naph	3.6±1.6	3.9±1.0	1.8±0.8	6.6±1.2	ND	7.3±1.8	8.3±2.3	6.6±2.0	ND	0.8±0.6
Acel	29.5±5.7	4.6±2.1	12.2±2.3	19.6±6.3	14.5±2.4	3.8±1.1	0.6±0.1	4.2±2.3	1.4±0.7	1.1±0.7
Acen	ND	16.5±6.8	56.9±9.6	97.9±9.2	1 331.4±32.3	28.8±9.0	1.7±0.6	2.6±0.9	1.5±0.6	2.9±1.3
Fluo	139.8±31.2	5.6±1.2	41.6±6.4	59.2±5.7	35.8±10.4	1.1±0.3	1.2±0.6	7.1±1.8	1.5±0.4	4.4±2.1
PhA	96.9±21.3	14.6±5.4	123.9±31.2	19.4±10.5	147.7±24.4	1.5±0.5	6.4±2.4	7.1±2.1	0.7±0.4	1.8±1.0
An	3.0±1.3	54.4±6.2	11.2±1.2	68.3±8.6	41.0±10.0	1.7±0.5	6.0±2.6	2.6±1.0	2.8±1.0	1.3±0.9
FlA	5.0±2.1	10.1±3.3	64.7±7.2	18.6±6.1	11.3±3.8	0.6±0.2	2.1±0.9	ND	0.4±0.1	0.4±0.2
Py	54.8±8.8	ND	67.1±6.1	103.3±23.2	96.8±8.6	1.6±0.8	1.5±0.8	ND	0.2±0.1	0.3±0.3
BaA	76.3±7.9	1 120.5±69.9	1 025.9±98.5	173.1±32.1	559.3±39.5	5.6±1.2	0.6±0.1	ND	ND	ND
Chry	ND	ND	15.7±7.2	9.8±2.1	29.1±12.6	4.8±1.8	ND	ND	ND	ND
BbF	116.8±31.7	22.4±11.0	6.7±1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BkF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BaP	ND	ND	12.1±5.2	8.7±0.9	2.2±0.2	ND	ND	ND	ND	ND
In(1,2,3-cd)P	ND	ND	ND	21.9±6.4	ND	7.9±2.4	0.7±0.2	11.4±3.3	ND	ND
D(a,h)A	ND	ND	2.2±0.8	61.0±10.6	ND	7.2±2.4	6.2±1.3	ND	ND	1.0±0.4
B(g,h,i)P	91.8±12.3	9.3±3.3	ND	ND	ND	3.0±1.1	3.1±1.4	ND	0.6±0.3	ND
ΣPAHs	617.5±123.9	1 261.9±110.2	1 442.0±287.8	667.4±122.9	2 269.1±114.2	74.9±23.1	38.4±13.3	41.6±13.4	9.1±3.6	14.0±7.5

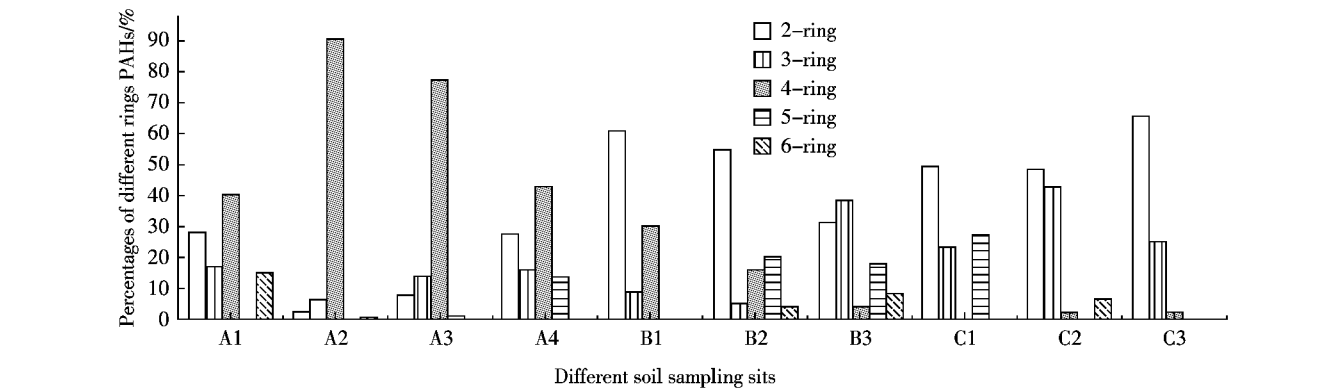


图 1 各环数多环芳烃百分含量
Figure 1 Percentages of different rings PAHs

工业、石化企业、洗车业和城市垃圾站等污染源有关。研究结果与文献^[9]报道相似。

在农业和居民区土壤中 (B1、B2、B3、C1 和 C2), 含量相对较高的是低环的 PAHs, 低环的 PAHs 在不同的功能区土壤中的含量占其 PAHs 总量的百分比情况为: 二环的 PAHs 在不同的功能区土壤中所占其 PAHs 总量的百分比分别是 54.7%(B1)、31.2%(B2)、49.3%(B3)、48.4%(C1)和 65.7%(C2)。三环的 PAHs 所占其百分比分别是 38.4%(B2)、42.8%(C1)和 25.0%(C2)。按 PAHs 的环数来分, PAHs 的含量总的趋势以二环>三环>五环>四环>六环的顺序递减, 其中二环和三环 PAHs 的浓度较高, 二者之和占 PAHs 总浓度的百分比分别为 59.8%(B1)、69.6%(B2)、71.6%(B3)及 91.2%(C1)。可能与这 5 个功能区主要是居民和村民的活动, 有的功能区还远离市区, 车流量不大, 燃料的消耗主要是使用木材和秸秆有关。

2.2 土壤中 PAHs 与国内外文献报道的对比分析

由表 3 可见, 与国内外的文献报道相比, 就土壤

中 PAHs 总量而言, 本研究的所有工业土壤中 PAHs 平均含量是法国塞纳河流域工业土壤和经济比较发达的北方城市——北京和天津城区的土壤的 1/2, 低于香港工业区, 但高于国内同类经济发展较快的汕头工业区, 与环渤海西部地区土壤中 PAHs 含量相当。本研究的所有农业和居民区土壤中 PAHs 平均含量介于珠穆朗玛峰地区和青藏高原东部地区土壤之间, 污染程度相对较轻。根据 Maliszewska-Kordybach^[10]提出的总量标准, 土壤分为 4 个级别: 清洁(<200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、轻度污染(200~600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、中度污染(600~1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和重污染(>1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 南充市区的土壤中 PAHs 的污染程度与一些文献的报道值相比, 处于中等污染水平, 且部分点位土壤污染严重。为防止进一步污染, 当前最主要的是改善燃料结构, 工业以燃油取代燃煤, 居民以燃石油气取代燃煤, 同时发展和推广新型能源和新技术, 提高煤炭利用效率。

参考荷兰 Aannokkee 对土壤中 10 种 PAHs 治理和评价标准^[20], 土壤中单一 PAHs 含量对比结果列于表 4。可以看出, 南充市不同功能区这 10 种多环芳烃化合物中, 超标最严重的是 BaA 和 PhA, 分别在 3 个和 2 个功能区检测超标, 最大超标倍数达到 55.0 和 2.0; 其次是 An 和 FlA, 在 2 个功能区检测均超标, 最大超标倍数达到 3.7 和 0.4; Naph、BaP 和 In1,2,3-cdP 在所有的功能区都没有超标; BkF 在所有的功能区都没有检出。

2.3 土壤中 PAHs 的来源分析

目前已有不少研究报道了 PAHs 污染源解析^[21-23]。同分异构体比率在确定多环芳烃的污染源研究中, 是一种有用的诊断工具。因为在不同介质间的迁移过程中, 同分异构体同时被等程度地稀释。An/(An+PhA) 和 FlA/(FlA+Py)都是常用的方法。

表 3 相关研究区域土壤中 PAHs 残留的对比分析($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Table 3 Comparison of PAHs in soils with other regions reported($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
研究区域	浓度范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	参考文献
法国塞纳河流域工业区	3 390~5 650	[11]
香港工业区	ND~2 790	[12]
汕头工业区	372.6~1 256.9	[13]
北京城区	467~5 470	[14]
北京郊区和农村	1 347~3 884	[15]
天津市市区	199~5 190	[16]
环渤海西部地区	546~1 400	[17]
珠穆朗玛峰地区	168~595	[18]
青藏高原东部地区	0.83~14.41	[19]

表 4 南充市不同表层土壤中 10 种多环芳烃污染评价

Table 4 Pollution assessment of 10 PAHs in different surface soils of Nanchong

化合物	标准/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	超标的采样点	最大超标倍数
Naph	15	无超标	—
PhA	50	A1、A3、A5	2.0
An	50	A2、A4	3.7
FlA	15	A3、A4	0.4
BaA	20	A1、A2、A3、A4、A5	55.0
Chry	20	A5	0.5
BkF	25	ND	—
BaP	25	无超标	—
In(1,2,3-cd)P	25	无超标	—
B(g,h,i)P	20	A1	3.6

如果样品中 $An/(An+PhA)<0.1$ ，土壤中的 PAHs 主要来源于石油类 PAHs 的污染；如果样品中 $An/(An+PhA)>0.1$ 则是受燃烧源 PAHs 的污染^[29-30]。FlA/(FlA+Py) <0.4 说明是典型的石油源 PAHs 污染；FlA/(FlA+Py) >0.5 表明 PAHs 主要来源于草本植物、木材和煤的不完全燃烧， $0.4<FlA/(FlA+Py)<0.5$ 说明 PAHs 主要是由燃油排放的尾气造成的^[24-25]。图 2 是不同采样点土壤中 PAHs 的 $An/(An+PhA)$ 和 FlA/(FlA+Py)分子比率图。10 个不同采样点土壤中 PAHs 的 $An/(An+PhA)$ 比率为 0.03~0.80，平均值为 0.47，FlA/(FlA+Py)比率为 0.08~0.90，平均值为 0.49。样品点在图中的位置说明，绝大部分样品表现为燃烧源 (Pyrogenic) 的特征，例如，木材和煤的燃烧和化石燃料 (如汽车燃油和原油) 的燃烧^[21,26]。因此，南充市表层土壤中 PAHs 污染来源以燃烧源为主。

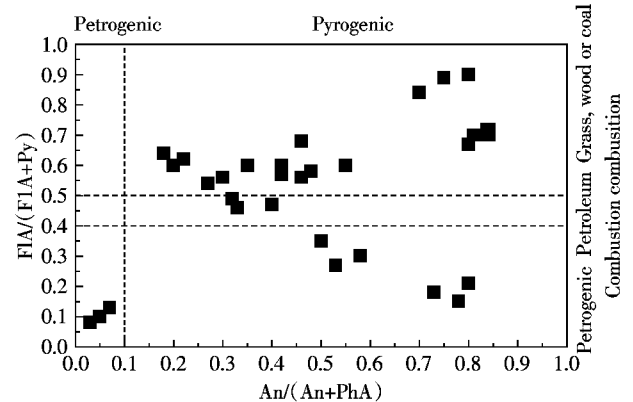


图 2 表层土壤中 PAHs 的 $An/(An+PhA)$ 和 $FlA/(FlA+Py)$ 分子比率图(Pyrogenic:燃烧源;Petrogenic:石油源)
Figure 2 PAHs ross plots for the ratios of $An/(An+PhA)$ vs. $FlA/(FlA+Py)$ in the surface soil in Nanchong

3 结论

- (1)南充土壤中 PAHs 的质量分数范围在 9.1~2 269.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,土壤中 PAHs 的残留工业区>农业区和居民区。与国内外相关研究比较,处于中等污染水平,BaA 和 PhA 是主要的超标化合物。
- (2)按 PAHs 的环数来分,在工业污染区 PAHs 的含量总的趋势是四环>二环>三环>五环>六环,农业和居民区二环>三环>五环>四环>六环。
- (3)南充土壤中 PAHs 的来源以燃烧源为主,并表现出以煤、木材和化石的燃烧为主要来源。

参考文献:

[1] 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,2002,3(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, 3(4):501-504.

[2] Ottar B. The transfer of airborne pollutants to the Arctic region[J]. *Atmospheric Environment*, 1981, 15: 1439-1445.

[3] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(9): 390A-396A.

[4] Gouin T, Mackay D, Jones K C, et al. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128: 139-148.

[5] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学[M]. 北京:清华大学出版社, 1990.
JIN Xiang-can. Organic compounds polluting chemicals: Toxic organic pollution chemistry[M]. Beijing: Community of Qinghua University, 1990.

[6] 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.

[7] Yuan S Y, Wei S H, Chang B V. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture[J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1463-1468.

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

[9] Hartmann R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soil: Critical evaluation of a new analytical procedure[J]. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1996, 62: 161-174.

[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: 121-127.

[11] 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.

[12] Chung M K, Hu R, Cheung K C, et al. Pollutants in Hong Kong soils:

- Polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chemosphere*, 2007, 67:464–473.
- [13] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳墩, 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.
HAO Rong, PENG Shao-lin, SONG Yan-tun, et al. Distribution of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Shantou Specific Economic Zone[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(3):323–326.
- [14] Li X H, Ma L L, Liu X F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(5):944–950.
- [15] 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.
- [16] 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.
DUAN Yong-hong, TAO Shu, WANG Xue-jun, et al. Spatial distribution and sources of PAHs in Tianjin's top soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6):942–947.
- [17] 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.
ZUO Qian, LIU Wen-Xin, TAO Shu, et al. PAHs in surface soils from the western watershed of Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4):667–671.
- [18] 王小萍, 姚檀栋, 丛志远, 等. 珠穆朗玛峰地区土壤和植被中多环芳烃的含量及海拔梯度分布[J]. 科学通报, 2006, 51(21):2517–2525.
WANG Xiao-ping, YAO Tan-dong, CONG Zhi-yuan, et al. Content and elevation gradient distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plants in the Everest region[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(21):2517–2525.
- [19] 孙娜, 陆晨刚, 高翔, 等. 青藏高原东部土壤中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2007, 28(3):664–668.
SUN Na, LU Chen-gang, GAO Xiang, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of East Qingzang Plateau[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):664–668.
- [20] Aannokkee G J. MT-TNO Research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and PAHs[C]//Wolf K (ed.) Contaminated soil. New York: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [21] Wang X C, Sun S, Ma H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(2):129–138.
- [22] Shi Z, Tao S, Pan B, et al. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146:492–500.
- [23] Liu M, Cheng S B, Ou D N, et al. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41:8785–8795.
- [24] Li G C, Xia X H, Yang Z F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3):985–993.
- [25] Liu Y L, Zhao J E, Huang Q H, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154:298–305.
- [26] Zhang Z L, Huang J, Yu G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130(2):249–261.