

天津地区表层土壤多环芳烃的分区特征研究

刘瑞民¹, 王学军¹, 郑一¹, 陶澍¹, 沈伟然², 秦宝平²,
孙韧², 张文具²

(1. 北京大学环境学院 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 天津市环保局, 天津 300191)

摘要: 根据实际情况, 把天津地区划分为 5 个地区单元, 通过现场采样及室内分析测试, 研究了各单元表层土壤多环芳烃的分区特征。结果表明, 在划分的 5 个单元区中, PAHs 总浓度及各组分浓度基本上均符合市区>近郊区>滨海区>郊县>远郊县这样的分布规律。在天津的 5 类地区单元中, 土壤 PAHs 污染物成分谱基本相同。其中, 前 3 类地区(同属于城市化水平高的地区)的成分谱尤为接近; 郊县和远郊县的成分谱与前 3 类地区略有不同, 除 Nap 的高值外, 次高值区为 Bbf、Bkf 和 Bap, 而不是前 3 类中的 Phe 和 Fla。此外, PAHs 含量大小与各地的单位面积工业总产值的自然对数呈显著正相关, 样本可决系数 $r^2=0.898\ 3$ 。这表明, 工业化和城市化水平是决定天津地区表土中 PAHs 含量的重要的社会经济因素。

关键词: 天津; 表层土壤; 多环芳烃

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2005)04-0630-04

Characteristics of Topsoil PAHs Distribution in Tianjin Different Areas

LIU Rui-min¹, WANG Xue-jun¹, ZHENG Yi¹, TAO Shu¹, SHEN Wei-ran², QIN Bao-ping², SUN Ren², ZHANG Wen-ju²

(1. College of Environmental Science, MOE Lab of Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Tianjin Environment Protection Bureau, Tianjin 300191, China)

Abstract: Based on the social and natural factors of Tianjin area, the region of Tianjin is partitioned to 5 zones. They are city zone, suburban zone, seashore zone, county zone, and remote county zone. With polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) sampling data of Tianjin different areas, the basic statistical result showed that the variety of PAHs concentration is distinct in different zones. The concentration of total PAHs and different kinds of PAHs in the city zone is highest, with the order: city zone>suburban zone>seashore zone>county zone>remote county zone. Regression analysis indicates that the variety of PAHs concentration is proportion to the different district economic levels, with the coefficient of regression being 0.898 3, suggesting that the level of industrialization and urbanization is the key social and economical factor to PAHs concentration of Tianjin area.

Keywords: Tianjin; topsoil; PAHs

天津地区是我国重要的工业地区, 随着当地工业和乡镇企业的快速发展, 三废的排放量逐年增加。这些污染物质有一部分最终进入土壤, 其中包括大量的有机污染物质多环芳烃(PAHs)。PAHs 是一类广泛地存在于环境中的持久性有机污染物, 自然环境中的 PAHs 能通过呼吸道、消化道和皮肤等被人体吸收^[1]。生物毒性实验表明, 多种 PAHs 具有致畸、致癌和致突变性^[2], 因此这些土壤中的 PAHs 对人体健康具有潜在的危害。

本文根据实际采样数据, 在各个地区之间对比了天津地区表层土壤 PAHs 的污染水平, 同时研究了各地污染水平与当地经济发展水平之间的关系。此研究对于了解天津地区表层土壤 PAHs 污染水平, 以及污染治理有一定的帮助作用。

1 样品采集和处理

采样时间为 2001 年 5 月份, 在天津地区共采集 188 个表层土壤样品。采用纬向宽度相等的网格布点, 从市区向南、向北, 网格的径向宽度逐渐加大。市区内对采样点实行加密设计。实际采样位置根据当地交通的可通达性进行适当调整, 实际采样点分布如图 1。在每 1 个采样点, 先划定一矩形地块, 然后在地块的

收稿日期: 2004-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(40031010, 40024101)

作者简介: 刘瑞民(1975—), 男, 目前为北京师范大学博士后。

联系人: 王学军 E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

四角及中心位置各采 1 个土样,最后以 5 个土样的混合样作为该采样点的待测样品。采样时,先去除土表的砾石和动植物残体等,然后铲取 0~10 cm 深度的适

量土样运回实验室进行处理。采回的土样在实验室中经适当处理后测定了 16 种优控 PAHs^[3]的含量,16 种优控多环芳烃组成见表 1。具体的处理和测定方法参

表 1 16 种优控多环芳烃组分
Table 1 Sixteen prior PAHs

中文名	英文名	简写	环数	中文名	英文名	简写	环数
萘	Naphthalene	Nap	2	苯并(a)蒽	Benzo[a]anthracene	Baa	4
芴烯	Acenaphthylene	Any	3	蒽	Chrysene	Chr	4
芴	Acenaphthene	Ane	3	苯并(b)荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	Bbf	5
芘	Fluorene	Fle	3	苯并(k)荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	Bkf	5
菲	Phenanthrene	Phe	3	苯并(a)花	Benzo[a]pyrene	Bap	5
蒽	Anthracene	Ant	3	茚并(1,2,3-cd)花	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Ilp	6
荧蒽	Fluoranthene	Fla	4	二苯并(a,h)蒽	Dibenz[a,h]anthracene	Daa	5
芘	Pyrene	Pyr	4	苯并(g,h,i) 芘	Benzo[g,h,i]perylene	Bgp	6

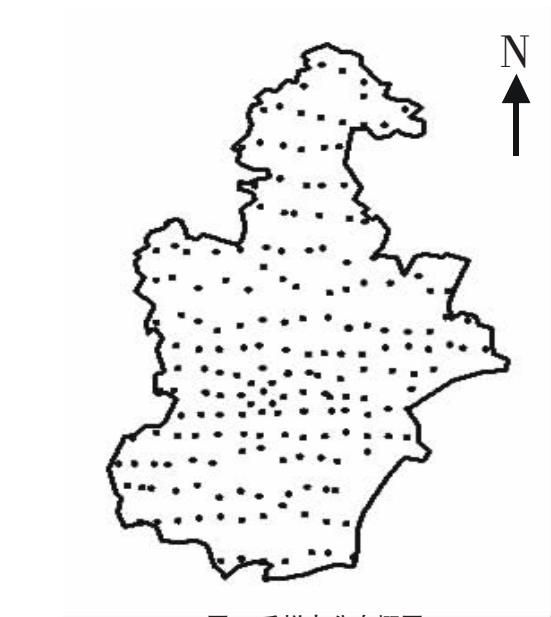


图 1 采样点分布概图
Figure 1 Sketch map of sampling sites

见文献[4]。

2 多环芳烃分区特征研究

2.1 分区浓度对比

天津地区位于华北平原东北部,面积 11 305 hm²,无论社会经济条件和自然条件,在不同地区之间

都存在着一定的空间差异,因此可进行不同地区单元间的土壤 PAHs 浓度对比研究,初步了解地区差异性。根据天津地区的实际情况,可以划分为 5 个地区单元:天津市区(11 个样点数据)、近郊区(东丽、津南、西青、北辰四个区的 36 个样点数据)、滨海区(以塘沽、汉沽、大港三区的 29 个样点数据作为代表)、郊县(以静海县、武清县、宝坻县和宁河县的 89 个点)和远郊县(以蓟县的 23 个样点数据作为代表),各地区单元 PAHs 浓度的基本统计结果见表 2(以 Nap 为例)。

为了保证单元分区的可靠性,需要比较各地区单元之间方差,检验它们之间是否存在着明显的差别。根据各地区单元之间的基本统计结果,假设各地区单元之间的方差没有差别,以 Nap 为例构造 $F_{\max}$ 检验:

$$F_{\max}=\frac{S_{\max}^2}{S_{\max}^2}=\frac{50\ 697.26}{4943.50}=10.26$$

经查表可知:

$$F_{\max,0.01[5,21]}<F_{\max,0.01[5,20]}<F_{\max}$$

因此,在该水平下拒绝原假设,可以认为不同地区单元之间 Nap 浓度存在着明显的差别。运用同样的方法,可以检验 PAHs 其他组分在不同地区单元之间也存在着明显的差别。从而可以认为这种地区单元

表 2 各地区单元的基本统计(Nap)

Table 2 Basic statistics of Nap in Tianjin different areas

地区单元	平均浓度	方差 (s^2)	标准差 (s)	样本量 (n)
市区	548	34 536.51	185.84	11
近郊区	418	48 108.47	219.336 4	36
滨海区	295	50 697.26	225.160 5	29
郊县	206	7 996.663	89.4240 6	89
远郊县	160	4 943.499	70.3100 2	23

划分是可行的。

各地区单元 PAHs 平均浓度对比结果见图 2。

从图 2 可以看出,PAHs 各组分浓度基本上均符合市区>近郊区>滨海区>郊县>远郊区这样的分布规律。在天津的 5 类地区单元中,土壤 PAHs 污染物成

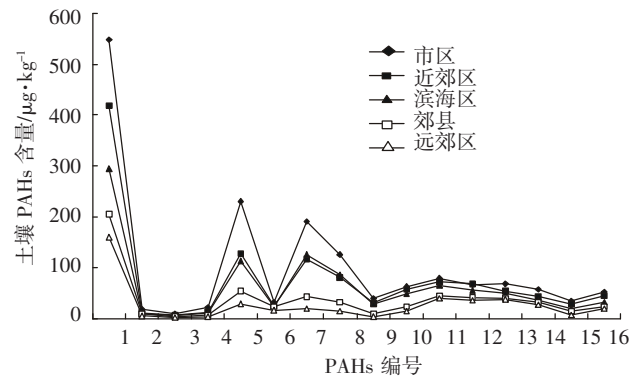


图 2 天津地区表土多环芳烃含量的分区对比

Figure 2 Comparisons on PAHs concentrations in Tianjin different areas

分谱基本相同。其中,前 3 类地区(同属于城市化水平高的地区)的成分谱尤为接近;郊县和远郊县的成分谱与前 3 类地区略有不同,除 Nap 的高值外,次高值区为 Bbf、Bkf 和 Bap,而不是前 3 类中的 Phe 和 Fla。这种成分谱与新奥尔良城的典型燃烧源型成分谱^[9]较为接近,一种可能的解释为:与天津市区、近郊区和滨海区相比,在郊县和远郊县的土壤中,燃烧源所造成的 PAHs 污染所占比重更大。

2.2 土壤多环芳烃浓度与地区经济参数间的回归分析

通过分析国外一些研究^[5,6-8]以及天津地区表层土壤 PAHs 污染的情况,可推测表层土壤中 PAHs 的含量与该地区的工业化、城市化水平之间存在着一定的关系。由于上面各个地区的自然环境不尽相同,这种污染水平与社会经济因素间的关系可能被自然因素所模糊掉了。下面,按行政区划对天津地区进行单元划分,利用天津地区表层土壤 PAHs 总浓度和经济参数间的回归分析来进一步揭示这种关系。单位面积工业总产值能较好地衡量一个地区的城市化和工业化

表 3 天津各行政单元的经济参数与土壤多环芳烃含量

Table 3 Economic parameters and soil PAHs concentrations of Tianjin different districts

行政单元	工业总产值 /万元	土地面积 /km ²	X—单位面积工业总产值 /万元·km ⁻²	ln(X)	Y—PAHs总浓度几何均值 /μg·kg ⁻¹
市区	217 928	180.153	1 209.68	7.10	1 164
大港区	193 280	1 113.83	173.53	5.16	482
东丽区	290 265	477.34	608.09	6.41	857
西青区	395 700	571.7	692.15	6.54	1 168
津南区	302 418	416.8	725.57	6.59	834
北辰区	433 287	478.5	905.51	6.81	1 111
武清区	382 647	1 414.9	270.44	5.60	493
宁河县	244 200	1 031	236.86	5.47	482
静海县	358 901	1 574	228.02	5.43	585
宝坻县	350 000	1 450	241.38	5.49	494
蓟县	268 810	1 470	182.86	5.21	411

注:经济参数数据引自刘江,1999^[9];天津统计局,2001^[10]。

水平,故选用该经济参数与 PAHs 总浓度的几何均值进行回归分析。所用数据见表 3。

汉沽和塘沽二区内盐田和水面占了总面积中的相当大的比重,因此单位面积工业总产值不能很好的表征地区工业化和城市化水平,故这两区未参与回归。回归所得关系式如下:

$$\hat{Y}=-1\,676.1+403.05\ln(X)$$

其中,样本量 $n=11$,样本可决系数 $r^2=0.898\,3$,回归直线对样本点拟合良好,拟合结果见图 3。

分析结果表明,PAHs 含量大小与各地的单位面

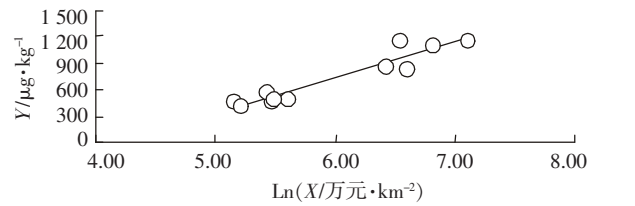


图 3 单位面积工业总产值与多环芳烃总浓度几何均值的回归分析

Figure 3 Regression between economic parameters and PAHs concentrations in Tianjin different district area

积工业总产值的自然对数呈显著正相关。可见,工业化和城市化水平是决定天津地区表土中 PAHs 含量的重要的社会经济因素。因此,在不考虑其他因素影响的情况下,工业化和城市化水平较高的地区,土壤 PAHs 的浓度水平一般也比较高。

3 结 论

天津地区地域广阔,在不同地区之间,无论社会经济条件和自然条件都存在着一定的空间差异,因此可进行不同地区单元间的土壤 PAHs 浓度对比研究。在天津划分的 5 个单元区中,PAHs 总浓度及各组分浓度基本上均符合市区>近郊区>滨海区>郊县>远郊县这样的分布规律。此外,PAHs 含量大小与各地的单位面积工业总产值的自然对数呈显著正相关。这表明,工业化和城市化水平是决定天津地区表土中 PAHs 含量的重要的社会经济因素。

参考文献:

[1] Reilley K A, Banks M K, Schwab A P. Organic Chemicals in the Environment, Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Rhizo-

sphere[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 212-219.

[2] Malins D C, Hodgins H O. Petroleum and marine fishes: a review of uptake, deposition and effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15: 1272-1280.

[3] Keith L H, Telliard W A. Priority Pollutants I- A Perspective View[J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13: 416-423

[4] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定[J]. *环境化学*, 2002, 21(4): 392-396.

[5] Mielke H W, Wang G, Gonzales C R, et al. PAH and Metal Mixtures in New Orleans Soils and Sediments[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 281: 217-227.

[6] Berner B A Jr, Bryner N P, Wise S A, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Combustion of Crude Oil on Water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24: 1418-1427.

[7] Trapido M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estonian Soil: Contamination and Profiles[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105: 67-74

[8] Wilcke W, Muller S, Kanchanakool C N, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hydromorphic Soils of the Tropical Metropolis Bangkok[J]. *Goedema*, 1999, 91: 297-309.

[9] 刘 江. 中国地区发展回顾与展望(天津卷)[M]. 北京: 中国物价出版社, 1999.

[10] 天津市统计局. 天津市统计年鉴(2001)[M]. 北京: 中国统计出版社, 2001.

农药残留分析专用标准样品

随着农药残留分析工作的飞速发展,对农药残留分析专用标准样品的需求量不断增加,这些标准样品依靠进口,不但价格昂贵,而且很不方便,所以发展我国农药残留分析专用国家标准样品是大势所趋。我们从 20 世纪 90 年代开始研制农药残留分析专用国家标准样品,分别在 1992 年和 1994 年由国家技术监督局批准并颁布我国六六六、滴滴涕等 75 种农药残留分析专用国家标准样品证书,先后 4 次由国家标准样品委员会发放国家标准样品证书(在 2005 年 1 月又发放新一轮证书);证书编号:GSB G230001-92~GSB G230040-92; GSB G230048-94~GSB G230082-94。新研制的顺式氰戊菊酯等 58 种农药残留分析专用标准样品于 2004 年 12 月 5 日通过农业部 and 国家标准样品委员会的技术审定。在 2005 年 6 月 6 日由国家质量监督检验检疫总局批准发布,证书编号:GSB05-1836-2005~GSB05-1893-2005。目前已有 133 种农药残留分析专用国家标准样品供大家选用,还有 30 个品种尚未申报国家标准,一般工作标准样品也可根据您的需要选用。我们将竭诚为您提供服务。

联系人:黄士忠 电 话:022-23003845

单 位:农业部环境保护科研监测所

地 址:天津市南开区复康路 31 号 邮 编:300191