焦化厂不同粒径土壤中 PAHs 的赋存特征

魏萌^{1,2},夏天翔^{1*},姜林¹,姚珏君¹,贾晓洋¹,刘辉¹

1. 北京市环境保护科学研究院,北京 100037; 2. 首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048

摘要:为分析典型焦化污染场地不同粒径土壤中 PAHs 的累积及其与土壤有机碳含量(TOC)、比表面积(SA)等土壤性质 的相关性,对北京焦化厂长期受 PAHs 污染的土壤进行粒度分级[P1(0.5~1.0 mm)、P2(0.25~0.5 mm)、P3(0.15~0.25 mm)、 P4(0.106~0.15 mm)、P5(0.075~0.106 mm)、P6(<0.075 mm)],测定了各粒径土壤的理化性质及土壤中 USEPA 优先控制 的 16 种 PAHs 的浓度,探究 PAHs 在不同粒径土壤中的累积特征,并通过 PAHs 质量分数及土壤部分理化性质的曲线拟合结 果分析 PAHs 的赋存特征。结果表明:各粒径土壤中 16 种 PAHs 均有检出,其最高质量分数大多出现在 P1 粒径土样,最低 质量分数出现在 P4、P5 中。各粒径土壤中 2~3(低)环 PAHs、ΣPAHs₁₆ 质量分数变化趋势相似,均为 P1>P2>P3、P4、P6>P5(P<0.05),4(中)、5~6(高)环 PAHs 趋势类似,均为 P1、P2>P3>P6>P4、P5(P<0.05)。比表面积(SA)、总有机碳(TOC)、可溶解性有机碳(DOC)与各类 PAHs 的质量分数呈现一定的相关性,各类 PAHs 质量分数随 SA 的增大呈先增大 随后减小趋势,最大质量分数所对应的 SA 为 38~41 m²·g⁻¹,随 TOC 的增加呈先减小随后增大趋势,最小质量分数所对应的 TOC 为 7.0~8.7 g·kg⁻¹。不同粒径土壤颗粒中,基于污染物毒性当量因子(TEF)的等效质量分数与污染物实际质量分数变化趋势并不相同, ΣPAHs₁₆ 实际质量分数变化趋势为 P1>P2、P3、P4、P6>P5(P<0.05)。

关键词:多环芳烃(PAHs);焦化污染土壤;粒径;比表面积(SA);总有机碳(TOC)
中图分类号:X53
文献标志码:A
文章编号:1674-5906(2013)05-0863-07

引用格式:魏萌,夏天翔,姜林,姚珏君,贾晓洋,刘辉. 焦化厂不同粒径土壤中 PAHs 的赋存特征[J]. 生态环境学报,2013, 22(5): 863-869.

WEI Meng, XIA Tianxiang, JIANG Lin, YAO Juejun, JIA Xiaoyang, LIU Hui. Occurrence characteristics of PAHs in different particle size of soil from a coking plant [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 863-869.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons) 是一类分子中含有两个或两个以上苯环的芳烃,具 有强烈致癌、致畸、致突变的特性。环境中 PAHs 来源于火山喷发、森林牧场火灾和人类生产生活中 化石燃料的不完全燃烧^[1-2]。以煤为主要原料的焦化 行业是环境中人类活动产生 PAHs 的主要来源之 一,与农业、汽车尾气排放等方式不同,焦化厂土 壤中的 PAHs 主要来源于各个生产车间内化石燃料 的不完全燃烧及焦油、煤气等化工产品的加工过程 ^[3]。而土壤作为污染物的累积库,又是 PAHs 迁移、 累积的重要介质,环境中的 PAHs 可通过污水灌溉、 大气沉降、工业事故等途径进入土壤^[4]。焦化厂内 的备煤厂、炼焦厂、制气厂等区域内土壤 PAHs 浓 度均较高,由于各车间生产工序不同,产生的污染 物总量及种类也有较大差别,污染物质量分数数量 级为 10⁰~10³ mg·kg⁻¹不等^[5-7], Thavamani 等对悉尼 某煤制气厂污染场地调查结果表明,该场地中PAHs 总质量分数达 24 079 mg·kg^{-1[8]}, 贾晓阳等对北京某

焦化污染场地土壤污染的调查结果表明, PAHs 总 质量分数最大值达 14 363 mg·kg⁻¹, 最小值达 190.4 mg·kg^{-1[9]}。土壤中污染物赋存特征的研究对污染物 在土壤环境中的迁移、转化、降解规律及污染物防 治等有重要意义,其中土壤粒径大小是影响污染物 在土壤中赋存特征的关键因素之一^[2, 5, 10],不同粒 径土壤颗粒对有机污染物的吸附存在着差异,一些 研究表明,粗颗粒土壤对有机污染物的吸附能力大 于细小颗粒^[5,11], 而 PAHs 在吸附能力较强的细颗粒 (粉、黏土)中含量较高的现象亦有报道^[1,10]。此外, 土壤中 PAHs 的来源、组成、含量以及土壤质地均 可能对不同粒径中 PAHs 的赋存特征产生显著影响 [12-13]。受炼焦活动影响, 焦化工业污染场地土壤具 有土壤有机质含量低、污染物组成复杂、污染物老 化时间长等显著特点^[5,8,14-15], 焦化土壤中 PAHs 的 组成、含量具有较强的特殊性,同时,与农业土壤 和沉积物相比,工业污染场地土壤的理化性质也可 能存在明显差异。因此,本研究以北京某焦化厂长

作者简介:魏萌(1989年生),女,硕士研究生,主要从事土壤修复工程与实践及相关研究。E-mail: xiaowei1594@126.com *通信作者:夏天翔,副研究员。E-mail: xtx0715@163.com 收稿日期: 2013-01-28 期受 PAHs 污染的土壤为研究对象,分析不同粒径 土壤中 PAHs 的赋存特征及其与土壤有机质含量、 比表面积等土壤性质的相关性,对污染土壤修复技 术选择及工艺优化有重要指导意义,尤其是对土壤 洗涤^[5]、热脱附^[16]及生物降解^[10]等技术,并能为焦 化行业污染场地研究及环境风险管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 焦油污染场地概况

所选焦油污染场地为位于北京东郊垡头工业 区的北京焦化厂,建于 1959 年,2002 年在《北京 奥运行动规划》中被列为重点污染整治企业,于 2006 年 7 月停产。北京焦化厂以煤炭为主要原料, 主要生产焦炭和煤气,并从煤焦油中提取轻苯、工 业萘、酚类等各类煤化工产品。焦化厂厂址面积约 135 hm²,主要生产车间有备煤分厂、炼焦分厂、筛 焦分厂、煤气净化系统、焦油分厂、制气分厂等, 由于其建厂时间较早且具有长达 47 年的生产史, 厂区内环境污染严重。

1.2 样品的采集、制备与保存

实验所用土样为北京某焦化厂长期受 PAHs 污染的土壤,采集的样品去除碎石等杂物,风干后过 18 目(1 mm)筛。再将过筛土样筛分成 6 个粒径 水平[P1样品(0.5~1.0 mm)、P2样品(0.25~0.5 mm)、 P3 样品(0.15~0.25 mm)、P4 样品(0.106~0.15 mm)、 P5 样品(0.075~0.106 mm)、P6 样品(<0.075 mm)] 后,低温保存。

供试土样的粒径分布如表1所示,可见土样在 各粒径下分布不均匀,根据国际制土壤质地分类标 准,该土样属于壤土。

1.3 样品分析方法

1.3.1 PAHs 的检测

 $b(CEC)/(mmol \cdot kg^{-1})$

称取5g土壤与一定量无水硫酸钠充分研磨混 合呈流体状后,用50mL正己烷和50mL二氯甲烷

53.6±0.2d

52.9±0.2e

进行索氏提取 18 h,用 6 g活化硅胶柱净化;上样 后先用 10 mL 正己烷淋洗;再用 25 mL 正己烷/二 氯甲烷(15 mL/10 mL)混合液淋洗,收集该级分; 该级分用缓和的氮气浓缩,替换溶剂为乙腈,并定 容至 2 mL,准备分析测定 PAHs。多环芳烃样品用 高效液相色谱—荧光检测器(HPLC-FL, Agilent 1200 系列)测定,色谱柱为 C₁₈多环芳烃专用柱;流 动相为乙腈/水,流速为 1.0 mL·min⁻¹,流动相梯度: 0~10 min 60:40, 10~60 min 从 60:40 到 100:0, 柱后运行 5 min。每个样品做 3 次重复。

1.3.2 土壤基本理化参数测定

土壤含水量、pH 按照 ASTM 标准方法进行测 定;阳离子交换量采用醋酸铵交换法测定;土壤 TOC 采用重铬酸钾氧化外加热法测定 (F-HZ-DZ-TR-0046),DOC 采用 TOC 分析仪 (Shimadzu TOC 5050)进行测定,比表面积采用露 点仪法测定。每个样品做3次重复。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 软件进行数据处理, Origin 8.0 软件进行图表分析,相关性分析、单因素方差分析由 SPSS 16.0 软件完成。

2 结果与分析

2.1 不同粒径土壤理化性质

从表 2 所示的各粒径土壤理化性质可以看出, SA、TOC、DOC 随粒径的变化幅度较大,变异系 数在 8%~14%,远高于 pH 和 CEC,可见粒径对 SA、 TOC、DOC 存在显著影响。其中土壤 SA 大小随粒 径的减小呈先减小后增大的趋势,P6 粒径下的 SA 最大,达到 40 m²·g⁻¹,而 P4、P5 粒径的 SA 最小, 约为 P6 的 72%。研究认为土壤粒径、矿物成分及 土壤其他理化性质如有机质含量、CEC 等均对 SA 有影响^[10,17-18]。通常也认为,土壤粒径越小,SA 值 越大。本研究发现粗颗粒土壤 SA 值较大,原因在

Table 1 The particle size distribution of the tested soil								
项目	P1	P2	Р3	P4	PS	5	P6	
w(粒径)/%	23.1±0.8	13.4±1.7	6.5±0.6	5.5±0.6	10.5±	=1.5	40.9±5.1	
表 2 焦化污染土壤的理化性质 Table 2 The physicochemical property of coking pollution soil								
理化性质	P1	P2	P3	P4	Р5	P6	CV	
pH	7.5±0.0d	7.5±0.0c	7.5±0.0d	7.7±0.0a	7.5±0.0d	7.6±0.0b	0.01	
$SA/(m^2 \cdot g^{-1})$	37.4±1.5b	36.4±1.2b	31.4±1.1c	29.3±2.2d	29.6±0.7d	40.4±1.5a	0.14	
$w(TOC)/(g\cdot kg^{-1})$	7.7±0.1d	7.4±0.1e	7.8±0.1c	7.6±0.1d	8.0±0.1b	9.2±0.1a	0.08	
w(DOC)/(mg·kg ⁻¹)	1007.5±7.4d	975.6±7.5e	1027.9±7.4c	998.6±7.5d	1057.1±7.4b	1207.0±7.1a	0.08	

表 1 供试土壤粒径分布

pH: 酸碱度, SA: 比表面积, TOC: 总有机碳, DOC: 可溶解性有机碳, CEC: 阳离子交换量; CV: 变异系数; a, b, c: 95%水平下的单因 素方差分析结果,含有相同字母的无差异

53.4±0.2d

54.6±0.2b

57.8±0.2a

0.03

54.0±0.2c

于焦化污染场地的粗颗粒土壤中可能含有焦油颗 粒(直径达几百 µm)^[19],而煤焦油渣具有天然多 孔结构和比表面积大的特点^[20],显著增加了粗粒土 壤的 SA。相关性分析表明土壤 TOC 与 DOC 间存 在显著相关性 (R²=1, P<0.05), DOC 约占 TOC 的 13%。与现有研究结果类似,本文研究表明 TOC、 DOC 的大小在粒径较小的 P6 粒径土样中含量最 高,在 P1、P2 粒径下最低,这是因为小粒径土壤 颗粒固持碳的作用为有机、无机交替紧密结合的结 果,不易被微生物分解释放,造成细颗粒中的碳含 量偏高[21]。不同粒径焦化污染土壤的理化性质对总 土样的贡献率如图1所示,这与土壤粒径质量分布 规律相似,各项理化性质的贡献率随粒径增加呈先 减小后增大趋势,其中 P6 土样的各项理化性质贡 献率最高为42.8%~45.3%,P1次之为21.4%~23.5%, P3、P4 最低为 4.4%~6.5%。

2.2 PAHs 在不同粒径土壤中的累积

如图 2 所示, 焦化厂土壤中不同种类 PAHs 的 含量随粒径大小的变化趋势存在一定差异。Nap(2 环)、Acy(3 环)、Flu(3 环)、BaA(4 环)、Chr (4 环)、BbF(5 环)、BkF(5 环)、BaP(5 环)的 质量分数变化规律相近, 除在某些相邻粒径下无显





著差异外,污染物质量分数随粒径减小呈现下降趋势。Ace(3环)、Ant(3环)、Flt(4环)、Pyr(4环)的质量分数随粒径的减小先减小后增大,质量分数最低点集中在 P4、P5 粒径土样,Ace 的质量分数最高点出现在 P6 粒径土样,Ant、Flt、Pyr 在 P1 粒径下质量分数最高。Ipy(5环)、Phe(3环)、DBA(6环)、BgP(6环)的质量分数随粒径变化未呈现明显的规律性。



NaP: naphthalene, Acy: acenaphthylene, Ace:acenaphthene, Flu: fluorine, Phe: phenanthrene, Ant: anthracene, Flt: fluoranthene, Pyr: pyrene, BaA: benzo(a)anthracene, Chr: chrysene, BaP: benzo(a)pyrene, BbF: benzo(b)fluoranthenem, BkF: benzo(k)fluoranthene, Ipy: indeno(1,2,3-cd)pyrene, DBA: dibenzo(a, h)anthracene, BgP: benzo(g, h, i)perylene.



Fig.2 Concentrations of PAHs in different soil size fractions

Table 5 The concentration and distribution of low/middle/nigh rings PAHs in different son size fraction							
粒径土样 ——	w/(mg·kg ⁻¹)						
	低环	中环	高环	$\Sigma PAHs_{16}$			
P1	496.4±50.4a (76.4%)	79.9±9.2a (12.3%)	73.8±7.8a (11.4%)	650.0±67.4a			
P2	394.4±39.6b (73.1%)	73.7±7.6a (13.7%)	71.12±7.7ab (13.2%)	539.3±54.8b			
P3	370.8±41.8bc (73.8%)	68.9±7.6ab (13.7%)	62.7±7.0abc (12.5%)	502.4±56.4bc			
P4	363.7±37.2bc (77.0%)	52.2±5.2c (11.1%)	56.4±5.7cd (11.9%)	472.3±48.0bc			
P5	313.9±32.3c (76.6%)	50.2±5.6c (12.2%)	45.8±4.8d (11.2%)	409.9±42.8c			
P6	387.6±42.2bc (76.5%)	59.9±5.9bc (11.8%)	59.2±5.8bc (11.7%)	506.7±53.8bc			

表 3 各粒径土壤中低/中/高环 PAHs 的质量分数及分布

3	The concentration and	d distribution of	of low/middle/high	rings PAHs in	n different soil siz	e fraction

不同粒径下 2~3(低)环 PAHs、4(中)环 PAHs、 $5\sim6$ (高)环 PAHs、 Σ PAHs₁₆质量分数及其百分比 由表 3 所示。可以看出 4 类 PAHs 质量分数均随粒 径的减小呈现先减少后增加的趋势, P1 粒径下最 大, P5 粒径下最小, 这一结果与 Li 等对北京焦化 厂轻污染区不同粒径土壤中 PAHs 赋存特征相似^[5]。 由于低环 PAHs 质量分数明显高于中、高环, 使得 不同粒径土样中 ΣPAHs₁₆和低环 PAHs 质量分数变 化趋势相似,而中环及高环 PAHs 的趋势相似。其 中,低环 PAHs 及 ΣPAHs₁₆ 随粒径的减小,污染物 质量分数先逐渐减小,随后又增大,最高、最低质 量分数之差达 182.5~240.2 mg·kg⁻¹。而各粒径下中 环及高环 PAHs 的质量分数变化较为平稳,污染物 质量分数随粒径减小而略有降低,虽然其最高、最 低点出现在 P1、P5 粒径下,但 P1、P5 粒径与其相 临粒径下的污染物质量分数无差异性,质量分数最 值仅相差 28.0~29.7 mg·kg⁻¹。PAHs 质量分数最初随 粒径的减小而减小的原因可能在于较粗颗粒中含 有焦油颗粒(几百 μm)^[19],随后又随粒径的减小

而增大的原因在于土壤 SA 或者 TOC 的增加,提高了土壤对 PAHs 的累积能力^[10,22]。

PAHs 的来源是影响其在土壤中赋存的因素之一,根据相关研究,可以采用比值法初步确定污染场地 PAHs 的来源^[23],如采用 PAHs 相对丰度,Phe/Ant, 2~3 环 PAHs 和 4 环及以上 PAHs 的比值及 Flu/(Flu+Pyr)和 Ipy/(Ipy+BgP)的比值系列等^[9,12,24]。本研究采用比值为 PAHs 相对丰度。通常认为 4 环及其以上的 PAHs 主要来源于高温燃烧,而 2~3 环 PAHs 主要来源于石油类污染^[12,23],当低环/高环<1 时,表明 PAHs 主要源于燃烧源,而当低环/高环<1 时,刺表明 PAHs 主要源于燃烧源,而当低环/高环>1 时,则表明 PAHs 主要源于出类污染^[25]。 焦化厂 6 种粒径下 2~3 环 PAHs 与 4~6 环 PAHs 质量分数比值依次是 3.23、2.72、2.82、3.35、3.27、3.25,比值均大于 1 且变化不大。这表明土壤粒径对 PAHs 的来源没有影响,各粒径土壤中 PAHs 均来自于煤焦油的泄漏及炼焦过程中烟气的排放。

2.3 土壤理化性质与 PAHs 含量的相关性分析







表 4	SA和 TOC 与 PAHs 质量分数拟合参	数
Table 4	The parameters of fitted curve of SA,	ГОС

and concentration of 174115							
拟合曲线	А	В	С	R^2	最值点		
A1	-1.33	102.2	-1527.4	0.22	38.42		
A2	-0.4	32.9	539.0	0.92	41.13		
A3	-0.3	24.7	-393.9	0.69	41.17		
A4	-2.1	159.8	-2460.3	0.42	38.05		
B1	76.7	-1297.5	5830.7	0.39	8.46		
B2	14.9	-255.7	1148.3	0.26	8.58		
В3	20.9	-354.5	1553.6	0.14	8.48		
B4	137.5	-1907.8	8533.1	0.30	6.94		

其中, 拟合二项式方程为 Y=AX²+BX+C

高环 PAHs、 $\Sigma PAHs_{16}$ 的质量分数进行曲线拟合,拟 合曲线的方程式及相关系数如图 3、表 4 所示。如 图 3,供试土样的 SA 与各类 PAHs 质量分数拟合曲 线类似, 各类 PAHs 的质量分数随 SA 的增大而先 增大随后减小,但是四类 PAHs 质量分数最低点所对 应的 SA 值却不相同,中、高环 PAHs 质量分数最 低时 SA 值较接近为 41 m²·g⁻¹, 而低环 PAHs、 ΣPAHs₁₆的 SA 为 38 m²·g⁻¹。各类 PAHs 质量分数与 SA 的拟合情况有较大差异, 拟合曲线的相关系数 为 0.22~0.92, 其中 SA 与中环 PAHs 质量分数的拟 合结果最好。TOC 与 PAHs 质量分数的曲线拟合结 果并不理想, 仅低环 PAHs、ΣPAHs₁₆与 TOC 的曲 线拟合相关性相对较强。从拟合曲线的趋势来看, 各类 PAHs 质量分数随 TOC 的增加呈先减小随后增 大的趋势, PAHs 质量分数最低点所对应的 TOC 范 围在 6.94~8.68 g·kg⁻¹, 低、中、高环 PAHs 质量分 数最低点所对应的 TOC 接近,且高于 Σ PAHs₁₆最 低质量分数下的 TOC。一些研究认为土壤中有机质 是影响疏水性有机污染物土壤环境行为的重要因 素,土壤中疏水性化学物质的含量应该与土壤有机 质含量呈正相关^[5,22,26],也有研究发现 TOC 含量不 是影响 PAHs 赋存特征的决定性因素,更重要的是 土壤有机质的化学组分和物理构象^[27],如芳香结构 的丰度[28]、有机质中具有凝聚结构的芳香碳和脂肪 碳^[29]。如吴启航等^[30]将珠江广州段沉积物样品进行 筛分,并对筛分的5个粒径样品进行 PAHs 定量分 析和重液分离,得出有机质类型是影响 PAHs 在不 同粒径组分中的分布特征和富集能力;李竺^[31]等在 研究 PAHs 在黄浦江水体的分布特征及吸附机理时 发现腐植酸结构可能是影响 Phe 吸附性能的重要因 素。因此,不能简单依据某一土壤性质来判断污染 物的赋存特征,而是需要综合考虑场地及污染物性 质等来分析污染物的赋存特征。

2.4 不同粒径焦化污染土壤的毒性当量分析

环境中 PAHs 以化合物的形式存在,评价接触

PAHs 对健康产生的潜在效应并非简单的相加,为 评价其对健康的潜在效应提出了毒性当量的概念, 可通过毒性当量因子(TEF)来计算等效质量分数 (TEFS)^[32-33]。以摄入计量-响应数据较易得到的 BaP 的 TEF 为 1,其余种类的 PAHs 的毒性折算成 响应的相对毒性强度,等效浓度公式如下:

TEFS=C×TEF

式中:C—PAHs化合物的检测质量分数。

不同粒径下 ΣPAHs₁₆ 的实际质量分数和等效质 量分数的对比如图 4 所示, P1、P2、P3、P6 样品 中 ΣPAHs₁₆ 毒性最强,质量分数范围是 70~85 mg·kg⁻¹,P5 样品 PAHs 毒性最低,为 56 mg·kg⁻¹。 不同粒径等效质量分数与实际质量分数变化趋势 有所不同,因为土壤均主要受低环 PAHs 污染,但 其等效质量分数较低,对人体危害不大,各粒径中 高环 PAHs 才是有效毒性的主要贡献者,尤其是 DBA 的贡献率在 77%~84%,其次是 BaP,贡献率 在 9%~14%。污染物质量分数较低的粒径,其毒性 并不一定低于污染物含量高的粒径,如 P2 粒径土 样的实际质量分数明显低于 P1,两粒径土壤的毒性 却没有显著差异。即不能简单的依据污染物的总含 量来判断毒性高低,TEF 的引入可以为毒性判断提 供较好参考。





3 结论

(1)粒径对 SA、TOC、DOC 有显著影响,而 对 PH 和 CEC 无显著影响。土壤 SA 随粒径的减小 呈先减小后增大的趋势,TOC、DOC 间存在显著相 关性(*R*²=1,*P*<0.05),两者均在粒径较小的 P6 土 壤中质量分数最高,P1、P2 中最低。各粒径不同土 壤理化性质对总土样理化性质的贡献率相似,均为 随粒径增加呈现先减小后增加的趋势。

(2)低、中、高环 PAHs 及 ΣPAHs₁₆质量分数 随粒径的减小呈先降低后升高的趋势,其中低环

PAHs 和 ΣPAHs₁₆ 质量分数变化趋势相似,均为 P1>P2>P3、P4、P6>P5(P<0.05),中、高环 PAHs 趋势类似,均为 P1、P2>P3>P6>P4、P5(P<0.05)。

(3)PAHs 质量分数随 SA 增大呈先增大随后减 小 的 趋 势, 两 者 拟 合 曲 线 相 关 系 数 范 围 为 0.22~0.92,其中 4 环 PAHs 与 SA 拟合结果最好 (*R*²=0.92,*P*<0.05)。PAHs 质量分数与 TOC 的拟合 结果不理想,PAHs 质量分数大致随 TOC 的增大呈 先减小随后增大的趋势,其中 2~3 环 PAHs 与 TOC 拟合效果最好(*R*²=0.39,*P*<0.05)。

(4)不同粒径 PAHs 的等效质量分数与实际质 量分数变化趋势并不一致, PAHs 实际质量分数变 化趋势为 P1>P2、P3、P4、P6>P5(P<0.05),而 PAHs 等效质量分数则为 P1、P2、P3、P4、P6>P5(P<0.05), 不能简单依据污染物的总含量来判断其毒性高低, TEF 的引入可以为毒性判断提供较好参考。

参考文献:

- SOO Y B, SEUNG M Y, YONG P K. Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(35): 5491-5500.
- [2] 马栋. 焦化工业场地土壤的PAHs污染特征及微生物修复应用[D]. 湖北:华中农业大学硕士学位论文, 2010: 78.
- [3] MASTERAL A M, CALLEN M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(15): 3051-3057.
- [4] 董瑞斌,许东风,刘雷,等. 多环芳烃在环境中的行为[J]. 环境与 开发,1999,14(4):10-11,45.
- [5] LI H L, CHEN J J, WU W, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/3): 729-734.
- [6] 冯嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 北京市某废气焦化厂不同车间土壤总 多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3): 399-407.
- [7] 刘大锰,王玮,李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征 研究[J]. 环境科学学报生态毒理学报,2004,24(4):746-749.
- [8] THAVAMANI P, MEGHARAJ M, KRISHNAMURTI GSR, et al. Finger printing of mixed contaminants from former manufactured gas plant(MGP) site soil: implication to bioremediation[J]. Environment International, 2011, 37(1): 184-189.
- [9] 贾晓洋,姜林,夏天翔,等. 焦化厂土壤中 PAHs 的累积、垂向分布 特征及来源分析[J]. 化工学报,2011,62(12): 3525-3531.
- [10] AMELLAL N, PORTAL J M, BERTHELIN J. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(14): 1611-1619.
- [11] WANG X C, ZHANG Y X, CHEN R F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(11): 1139-1149.
- [12] 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]. 江苏:南京农业大学博士学位论文, 2007: 112.
- [13] MURAKAMI M, NAKAJIMA F, FURUMAI H. Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust[J]. Chemosphere, 2005, 61(6): 783-791.

- [14] BENHABID K, FLOWERS T H, DUNCAN H J, et al. Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1219-1225.
- [15] LING W, ZENG Y, GAO Y, et al. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils[J]. Journal of Soil and Sediments, 2010, 10(5): 799-807.
- [16] 王瑛,李扬,黄启飞,等. 污染物浓度与土壤粒径对热脱附修复 DDTs 污染土壤的影响[J].环境科学研究, 2011, 24(9): 1016-1022.
- [17] 高翀. 石油类污染物在土壤中的吸附和解吸研究[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2008: 73.
- [18] PETERSEN L W, MOLDRUP P, JACOBSEN O H, et al. Relations Between Specific Surface Area and Soil Physical and Chemical Properties[J]. Soil Science, 1996, 161(1): 9-21.
- [19] STEGMANN R, BRUNNER G, CALMANO W, et al. Treatment of contaminated soil-Fundamentals, Analysis, Applications [M]. USA: Springer, 2001.
- [20] 高磊, 董发勤, 代群威, 等. 煤焦油制备活性炭及其应用[J]. 矿物 学报, 2010, S1: 158-159.
- [21] 何淑勤,郑子成,杨玉梅. 茶树土壤团聚体分布特征及其对有机碳 含量影响的研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(5): 187-190, 199.
- [22] YANG Y, LIGOUIS B, PIES C, et al. Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil[J]. Environmental Pollution, 2008, 151(1): 121-129.
- [23] FERNANDES M B, SICRE M A, BOIREAU A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distribution in the Seine River and its estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(11): 857-867.
- [24] GHOSH U, GILLETTE J S, LUTHY R G, et al. Microscale Location, Characterization, and Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Harbor Sediment Particles[J]. Environmental Science technology, 2000, 34(9): 1729-1736.
- [25] SOCLO H H, GARRIGUES P, 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.
- [26] BORISOVER M D, GRABER E R. Specific interact ions of organic compounds with soil organic carbon [J]. Chemosphere, 1997, 34(8): 1761-1776.
- [27] 孙红文,张闻. 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 321-332.
- [28] WILCKE W, ZECH W, KOBZA J. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient.[J]. Environmental Pollution, 1996, 92(3): 307-313.
- [29] GUNASEKARAAS, XING B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(1): 240-246.
- [30] 吴启航, 麦碧娴, 杨清书, 等. 珠江广州河段重污染沉积物中多环 芳烃赋存状态初步研究[J]. 地球化学, 2004, 33(1): 37-45.
- [31] 李竺. 多环芳烃在黄浦江水体的分布特征及吸附机理研究[D]. 上海: 同济大学博士学位论文, 2007: 182.
- [32] BRUCE E D, ABUSALIH A A, MCDONALD T J, et al. Comparing deterministic and probabilistic risk assessments for sites contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Journal of Environmental Science and Health Part, 2007, 42(6): 697-706.
- [33] PETRY T, SCHMID P, SCHLATTER C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Chemosphere, 1996, 32(4): 639-648.

Occurrence characteristics of PAHs in different particle size of soil from a coking plant

WEI Meng^{1,2}, XIA Tianxiang^{1*}, JIANG Lin¹, YAO Juejun¹, JIA Xiaoyang¹, LIU Hui¹

1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection; Beijing 100037, China; 2. Capital Normal University; Beijing 100048, China

Abstract: To investigate the accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in different particle size fraction of soil and the correlation between the concentrations and soil physicochemical property, the naturally aged PAHs contaminated soil taken from a typical coke oven plant at southeast suburb of Beijing, China, was mechanically screened and classified by particle size, P1(0.5~1.0 mm), P2(0.25~0.5 mm), P3(0.15~0.25 mm), P4(0.106~0.15 mm), P5(0.075~0.106 mm), P6(<0.075 mm). The physicochemical property parameters such as pH, specific surface area (SA), total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC) and cation exchange capacity (CEC), and concentrations of 16 priority PAHs in USEPA list were analyzed in the six particle size fractions. The results demonstrated that 16 PAHs were detected in each particle size fractions, where the highest total PAHs concentration occurred in P1 size fraction, and the lowest occurred in P4 and P5 size fraction. Low rings PAHs $(2\sim3 \text{ carbon rings})$ and the total PAHs had the similar concentration changing trend, P1 > P2 > P3, P4, > P5, P6 > P5 (p < 0.05), whereas another similar trend, P1, P2 > P3 > P6 > P4, P5 (p < 0.05), appeared at both the middle rings PAHs (4 carbon rings) and the high rings PAHs (5~6 carbon rings). It suggested that the concentration of PAHs had depended on SA, TOC and DOC for all the six size particles. With the augment of SA, the concentration of 16 PAHs increased to a highest value, 38-41 m²·g⁻¹, before the decrease at the P6 size particle. As for relationship between PAHs and TOC, the concentrations of PAHs decreased to $.0 \sim 8.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ with the increase of TOC, followed by the increase at P6 size particle. Furthermore, it was revealed that the toxic equivalency factors (TEF) concentration had a changing trend P1 > P2, P3, P4, P6 > P5 (p < 0.05), differing from the actual quality concentration changing trend, which was P1, P2, P3, P4, P6 > P5 (p < 0.05).

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); coking plant soil; particle size fractions; specific surface area (SA); total organic carbon (TOC)