

郴州工业场地重金属和 PAHs 复合污染特征及风险评价

朱岗辉^{1, 2}, 孙璐², 廖晓勇², 阎秀兰², 周立祥¹

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 研究了郴州市焦电、煤矿和冶炼等三类工业场地土壤中 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 等重金属和 16 种 PAH 的污染状况及评价。结果表明: 冶炼类工业场地主要存在 Pb、Zn、Cu、As 及 PAHs 污染, 超标率均在 50% 以上, 最高超标近百倍。煤矿类场地主要存在 As 和 PAHs 污染, 其中 As 超标率为 87.5%, 最高超标 2.4 倍; PAHs 超标率为 75%, 最高超标 6.7 倍。焦电类场地主要为 PAHs 污染, 超标率达 81.2%, 最高超标 34 倍。对三类工业场地 PAHs 进行源解析, 发现焦电类工业场地主要为煤燃烧源, 而煤矿类主要为石油源, 冶炼类场地主要为煤和石油的混合来源。三类工业场地存在不同程度的复合污染, 其中 As 与 PAHs 复合污染最为普遍, Pb 与 PAHs 在三类工业场地均显著相关。对三类工业场地 PAHs 和重金属进行污染评价的结果为, 冶炼类>焦电类>煤矿类, 其中焦电类工业场地以 PAHs 污染最严重, 冶炼类工业场地以重金属污染为主。

关键词: 重金属; 多环芳烃; 工业场地土壤; 复合污染; 郴州

文章编号: 1000-0585(2012)05-0831-09

1 引言

2008 年统计我国工业企业总数达 37.5 万个, 矿产开采、金属冶炼、焦电等工业污染严重的重要支柱行业占到 12.5%^[1], 工业活动是导致我国土壤环境污染的主要原因之一。以往主要关注工业活动过程对周边环境的影响, 以及对周边居民的健康威胁, 其实, 工业场地本身会存在更为严重的污染情况, 且往往呈现污染体深、危害高、类型复杂、空间变异大等特点, 限制了工业场地土地资源的安全再利用^[2]。

各类工业场地因生产原料、工艺流程、环保设施及环境条件等不同, 其污染特征各异。早在 20 世纪 80 年代, 工业场地的污染与控制问题就已成为欧美等发达国家关注的热点。近期研究发现, 工业场地复合污染问题突出且普遍存在。Shikazono 等^[3]对铅锌冶炼场地调查发现各重金属污染严重。Elgh-Dalgren 等^[4]对瑞士东南部废弃的木材加工厂调查发现, 土壤主要污染物为 PAHs 和 As, 含量分别高达 46mg/kg 和 105 mg/kg。Loukia 等^[5]通过对希腊焦电厂周围土壤调查, 发现厂区周围存在 Cr、Ni 和 PAHs 复合污染问题。

收稿日期: 2011-07-13; 修订日期: 2012-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40771184)

作者简介: 朱岗辉 (1984-), 男, 河南周口人, 硕士, 主要从事土壤污染修复方面研究。

E-mail: zgh602@126.com

通讯作者: 廖晓勇 (1977-), 男, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事土壤污染修复方面研究。E-mail: Liaoxy@igsrr.ac.cn

近年来,我国也相继开展了工业场地污染调查方面的研究。针对冶炼厂、化工厂、农药厂、焦化厂、电子厂等场地开展了污染调查与评价工作。白世强等^[6]研究发现洛阳工业区土壤 Pb、Zn、Cu 和 Cr 重金属复合污染严重;丁琼等^[7]发现华东某农药厂场地土壤中 DDTs 和 HCHs 等 POPs 类有机污染物污染严重;冯嫣等^[8]调查发现北京焦化厂场地土壤 PAHs 高达 144.8 mg/kg; Tang^[9] 等对温州旧电子处理厂土壤调查研究,发现该地区存在重金属、PAHs 及 PCBs 复合污染问题。

我国工业场地污染调查研究尚属起步阶段,各类工业场地的污染特征并不十分清楚。我国南部典型的工业城市—湖南郴州素有“中国有色金属之乡”和“湖南能源基地”之称,具有金属冶炼、能源、煤矿开采等支柱工业企业。本文以该地典型的冶炼、煤矿、焦电三类工业场地为研究对象,开展工业场地土壤重金属和 PAHs 的污染调查,旨在探明各类型工业企业场地土壤污染特征,为场地环境管理提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 研究区概况

郴州市位于湖南省东南部,地处南岭山脉与罗霄山脉交错、长江水系与珠江水系分流的地带。位于东经 112°13′~114°14′、北纬 24°53′~26°50′之间,总面积 19400 km²。该市地貌复杂多样,以山丘为主,山地丘陵面积约占总面积的近四分之三。山地以花岗岩、变质岩、灰岩以及砂页岩等四种主要岩石构成。丘陵主要以第四纪松散堆积物、红岩、灰岩及砂页岩为主;土壤以红壤、黄壤及黄棕壤为主。

本研究围绕湖南典型工业城市郴州市的工业密集区展开,根据不同的工业场地类型,选取了该地区焦电类、煤矿类、冶炼类三类 7 个典型工业场地,进行场地土壤重金属和 PAHs 污染状况调查,工业场地信息如图 1 所示。

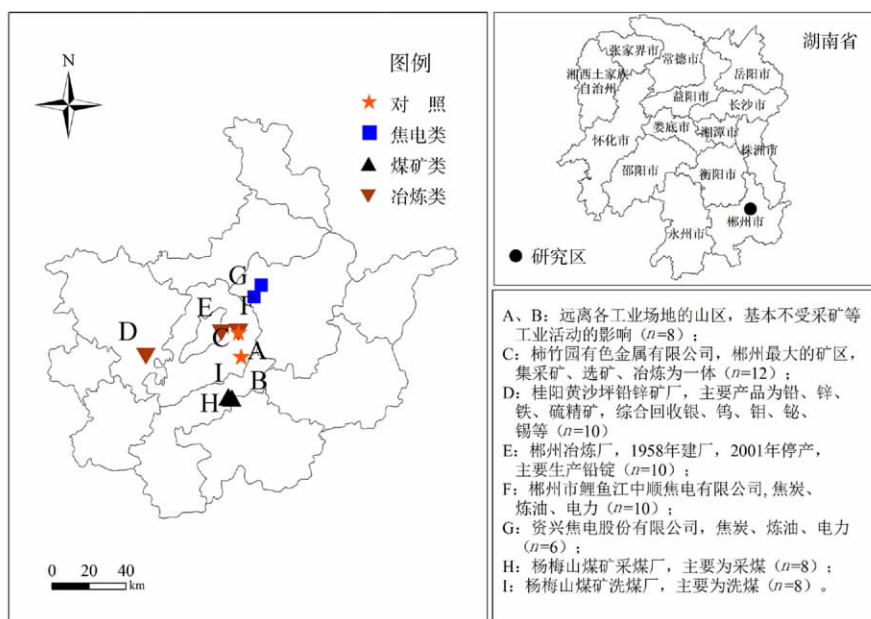


图 1 采样分布图

Fig. 1 A sketch map showing the sampling sites

2.2 样品的采集与分析方法

2009 年 10~11 月采集工业场地 0~20 cm 表层土壤,同时记录样点周边环境信息并用 GPS 定位,所有样品采集后低温保存备用。土壤样品冷冻干燥后,剔除样品中的植物根系以及可见侵入体,用玛瑙研钵研磨,过 20 目、100 目尼龙筛,供重金属和 PAHs 分析。

重金属测定:土壤样品采用 US EPA 3050B 消化^[10],所有试剂为优级纯,镉、铬、铜、铅和锌等元素用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定,元素砷用原子荧光分光光度计(AFS)测定。加入国家标准物质样品 GSS-1 和 GSS-4 作为测定过程中的质量控制,Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 的回收率分别达 90.6%~103.3%、93.4%~106.8%、89.2%~98.5%、94.6%~108.3%、95.7%~112.4%、95.6%~109.6%。

土壤 PAHs 测定:称取冷冻干燥后的土壤样品 2 g,用 10 mL 二氯甲烷超声提取 60 min。取 2 mL 上清液过硅胶柱子,承接的溶液旋蒸至约 1 mL 后,加入 7~8 mL 正己烷,蒸至约 0.5 mL,加内标、定容 1 mL 待测。PAHs 测定采用气相色谱 AGILENT 6890 进行测定。分析条件:HP-5MS 30 m*0.25 mm 毛细色谱柱,载气为氦气,柱前压 0.03 MPa,线速度 37 cm/sec,进样口温度 300 °C,初始温度 60 °C,以 5 °C/min 速度上升至 300 °C,保留 20 min 至样品完全流出。

2.3 土壤质量评价方法

土壤重金属以及多环芳烃污染评价采用 Nemerow 指数法。土壤重金属以及多环芳烃以荷兰土壤标准(目标值)为参照(表 1)^[11]。Nemerow^[12] 计算式:

$$P_N = \{[(P_{i均})^2 + (P_{imax})^2]/2\}^{1/2} \quad (1)$$

式中, $P_{i均}$ 和 P_{imax} 分别是平均单项污染指数和最大单项污染指数。 $P_N \leq 1$ 为非污染; $1 < P_N \leq 2$ 轻度污染; $2 < P_N \leq 3$ 中度污染; $P_N > 3$ 重污染。

3 结果分析

3.1 工业场地土壤重金属的污染特征

不同类型场地土壤重金属含量结果见表 1。与荷兰土壤标准相比,各类工业场地土壤

表 1 研究区土壤重金属含量 (mg/kg)

Tah 1 Heavy metal concentrations in the study area

重金属	焦电类	煤矿类	冶炼类	对照区	湖南 土壤 背景 值 ^[a]	荷兰土 壤标准 (目标 值) ^[b]
	<i>n</i> =16	<i>n</i> =16	<i>n</i> =32	<i>n</i> =6		
As	21.1B (3.03~28.1)	50.4B (11.9~126.7)	251.4A (50.6~880.2)	14.3B (7.1~25.9)	13.6	29
Cd	n.d.	n.d.	34.9 (1.8~249.2)	n.d.	0.079	0.8
Cr	79.0B (2.8~115.2)	75.5B (25.1~137.5)	128.2A (33.3~172.8)	61.0B (49.0~92.4)	64.9	100
Cu	33.6A (5.2~73.3)	33.8A (7.0~197.5)	851.4A (35.3~6367)	23.4A (10.6~37.1)	25.4	36
Pb	55.5B (5.0~126.1)	35.4B (5.2~96.8)	4609.9A (126.3~40600)	37.5A (13.2~57.1)	27.3	85
Zn	114.6B (3.9~229.2)	111.1B (24.5~283.3)	2315.2A (164.4~10240)	61.8B (33.9~113.4)	88.6	140

注:*n* 代表采样数;数据为算术平均值,括号内为最小值和最大值;[a] 中国环境监测总站,平均值;[b] 荷兰土壤标准(目标值)[VR0M, 2000];字母表示不同类型工业场地的重金属显著性关系,如不同意味着存在显著性差异,反之,则无差异。

As、Cd、Cu、Pb、Zn 的平均超标率分别为 58.9%、41.0%、51.3%、48.7%、47.4%。对照区土壤重金属含量与湖南背景值接近,可作为对照的无污染区域。

冶炼类场地土壤 Pb、Zn、As、Cu、Cd 污染最为严重,与荷兰标准土壤污染物的目标值相比,Pb 含量最高超标 477.6 倍,超标率为 100%;Zn 最高超标 73.1 倍,超标率 100%;As 最高超标 44 倍,超标率为 100%;Cu 最高超标 101 倍,超标率 90.6%;Cd 最高超标 238 倍,超标率 100%。煤矿类场地土壤主要为 As 污染,最大超标 2.4 倍,超标率为 87.5%。焦电类场地土壤重金属含量高于对照区,只有极个别点超出荷兰土壤标准。

As 作为环境危害最大的元素之一,在冶炼类、煤矿类工业场地普遍存在,其中冶炼厂区含量最高,达到 880 mg/kg。Cd 元素作为冶炼类场地中特有的污染物,在该场地呈现含量高、范围广的特点。Pb、Zn 在三类工业场地含量差异较大,冶炼类工业场地污染最为严重,其量最大值含量分别高达 40600 mg/kg、10240 mg/kg。

郴州市是有色金属的重要生产基地,具有丰富的矿产资源。矿业的采、选、冶等生产过程,使得部分 Pb、Zn、Cu 等主金属元素未提取完全而残留于场地土壤中,另外,As、Cd、Cr 等伴生元素也随着冶炼过程释放出来,在场地土壤中累积。雷梅等^[13]对湖南柿竹园冶炼厂研究表明,冶炼厂土壤重金属复合污染问题十分突出。Li 等^[14]对英国中部的德贝郡一铅锌冶炼厂研究发现,该冶炼厂铅、锌和镉三种重金属的含量严重超标。廖晓勇等^[15]研究发现冶炼区周围土壤不仅主产品金属元素含量高,其它金属元素也有富集现象。这些结果均与本研究相一致。

由于各企业生产原料及工艺的不同,使得各工业场地有各自的重金属累积特征。在煤矿类工业场地中以 As 污染为主,最高含量达 126.7 mg/kg。有调查显示,我国南方煤矿多富含砷元素,煤炭开采以及洗煤过程均可导致砷释放到环境中^[16,17]。焦电类工业场地各重金属含量均低于标准,但都高于对照区重金属含量,表现为部分重金属有不同程度的积累,且在炼焦区及交通主干道明显富集。付亚宁等^[18]研究表明,焦电厂炼焦是外源重金属进入土壤的主要途径,经锅炉高温燃烧 Hg、Pb、Zn、Ni、Cd、Cu 等极易气化挥发进入烟气进而沉降到场地。也有研究表明汽车尾气和轮胎磨损都是重要的重金属污染源^[19,20]。这是焦电类场地重金属富集的重要原因。

3.2 工业场地土壤 PAHs 的污染特征及来源分析

三类工业场地土壤 16 种 PAHs 都有检出,与对照区土壤相比,PAHs 浓度有明显的升高,在 3 类工业场地 PAHs 含量差异较大 ($P < 0.05$) (表 2)。与荷兰土壤评价目标值标准相比 (该标准规定 Nap、Ant、Phe、Fla、BaA、Chr、BaP、BgP、Bkf 10 种 PAH 的总和值为 1 mg/kg),焦电类场地土壤 PAHs 含量最高为超标 34 倍,超标率为 81.2%,该场地主要以 4~6 环的 PAHs 为主,所占总量的比例为 70.1%。煤矿类和冶炼类工业场地土壤 PAHs 最高含量分别是标准的 6.7 倍和 3.6 倍,超标率分别为 75%和 40.6%。煤矿区和冶炼区主要以 2~3 环的 PAHs 为主,所占总量的比例分别为 77.4%和 61.9%。7 种致癌 PAHs 在三类工业场地区都有检出,其中焦电类致癌 PAHs 含量最高为 18.06 mg/kg,平均值为 2.07 mg/kg,高于煤矿区的 0.39 mg/kg 和冶炼区的 0.36 mg/kg,根据瑞士制定的土壤 PAHs 致癌物质含量不超过 0.3 mg/kg^[21],焦电类工业场地最高超标 60 倍,环境风险高。本研究中冶炼类工业场地土壤中 PAHs 平均含量是韩国炼钢工业区土壤 (0.57 mg/kg)^[22] 的 2 倍,与西班牙塔拉戈纳化工区土壤 PAHs 含量 (1.002 mg/

kg) 接近^[23]，处于中等污染水平。

表 2 工业场地土壤 PAHs 含量 (mg/kg)

Tab 2 PAHs contents in soils of the industrial sites

	焦电类	煤矿类	冶炼类	对照区
	<i>n</i> =16	<i>n</i> =16	<i>n</i> =32	<i>n</i> =6
Nap	0.344 (0.073~0.955)	0.627 (0.108~1.379)	0.136 (0~0.348)	0.003 (0~0.013)
Any	0.063 (0~0.139)	0.059 (0.002~0.102)	0.046 (0~0.146)	0.005 (0~0.013)
Ane	0.201 (0~0.479)	0.402 (0~1.066)	0.204 (0~0.698)	0.012 (0~0.036)
Fle	0.150 (0~0.437)	0.330 (0~0.801)	0.120 (0~0.328)	0.011 (0~0.047)
Phe	0.524 (0.029~3.468)	0.928 (0.078~3.869)	0.304 (0~1.785)	0.016 (0~0.026)
Ant	0.067 (0.003~0.238)	0.178 (0~1.197)	0.056 (0~0.124)	0.007 (0~0.029)
Flu	0.576 (0.031~5.439)	0.086 (0.022~0.216)	0.148 (0.008~1.731)	0.012 (0~0.021)
Pyr	0.435 (0.034~3.976)	0.141 (0.021~0.371)	0.086 (0.004~0.372)	0.003 (0~0.07)
BaA	0.249 (0.03~1.994)	0.054 (0.01~0.117)	0.028 (0~0.088)	n. d.
Chr	0.400 (0.037~3.137)	0.152 (0.03~0.527)	0.068 (0.006~0.509)	n. d.
Bbf	0.446 (0.045~4.206)	0.090 (0.036~0.199)	0.071 (0~1.067)	n. d.
Bkf	0.225 (0.024~2.342)	0.059 (0.005~0.141)	0.078 (0~0.242)	n. d.
BaP	0.297 (0~3.089)	0.040 (0~0.100)	0.023 (0~0.085)	n. d.
InP	0.226 (0~2.481)	0.030 (0~0.056)	0.007 (0~0.054)	n. d.
DaA	0.052 (0~0.231)	0.033 (0~0.093)	0.007 (0~0.080)	n. d.
BgP	0.242 (0~2.575)	0.055 (0~0.093)	0.016 (0~0.078)	n. d.
Σ2~3PAHs	1.35±1.57	2.52±2.66	0.87±0.95	0.015±0.86
Σ4~6PAHs	3.15±7.16	0.74±0.6	0.52±0.95	0.0034±0.022
Σ7PAHcars	2.07±4.25	0.39±0.50	0.36±0.48	n. d.
Σ16PAHs	4.52±8.21	3.26±3.66	1.39±1.39	0.055±0.068

注：n 为样点数；数据为算术平均值，括号内为最小值和最大值；Σ16PAHs 指 US EPA 优控的 16 种 PAHs 的总含量；Σ2~3PAHs 代表小分子量的具有急性毒性效应的 Nap、Ace、Acy、Fle、Phe、Ant 和 Flu 的总含量；Σ4~6PAHs 代表高分子量的具有慢性毒性效应的 Pyr、BaA、Chr、Bbf、Bkf、BaP、Inp、DaA 和 BgP 的总含量；Σ7PAHcars 代表 US EPA 规定的具有致癌作用的 7 种多环芳烃（Flu、BaA、Bbf、Bkf、BaP、Inp 和 DaA）的总含量。

工业场地的“三废”排放是场地土壤中 PAHs 的主要来源。俞飞等^[24]研究发现，南京焦化厂土壤中 PAHs 含量达到 17.6 mg/kg，主要是由焦炉生产产生大量废气造成的。运用多环芳烃异构体比值 Ant/（Ant+Phe）和 Flu/（Pyr+Flu）来辨别 PAHs 的来源，Yunker 等^[25]研究发现 Ant/（Ant+Phe）的比值小于 0.1 被认为是石油源，大于 0.1 为燃烧源；Flu/（Pyr+Flu）的比值小于 0.4 为石油源，0.4~0.5 为两者的混合来源，大于 0.5 为草、木材、煤燃烧来源。根据采样点土壤 PAHs 的 Ant/（Ant+Phe）和 Flu/（Flu+Pyr）分子比率可以看出焦电类场地 66% 点比率在燃烧源区域，所以煤和化石燃料的燃烧是该场地 PAHs 主要贡献者。煤矿类工业场地 67.5% 的样点多环芳烃异构体比值在石油源区域，该场地主要为石油源。冶炼类工业场地比值图比较分散，该场地为石油和煤的混合来源（图 2）。

3.3 工业场地污染物共存特征分析

如果土壤中两种污染物存在着显著相关性，说明污染物之间可能有着同一来源，否则

来源可能不止一个^[26]。对各工业场地土壤重金属进行相关性分析,结果表明,三类工业场地 Pb—Zn 均存在相关性,且焦电类 Cu—Pb、Cu—Zn 之间有显著正相关 ($P < 0.05$),冶炼类工业场地 As—Pb—Zn、Cr—Cu 存在相关性 ($P < 0.01$) (表 3)。进一步对土壤中重金属和多环芳烃进行相关性分析发现,焦电类场地重金属 Pb、Cu、Zn 与 PAHs 有相关性,冶炼类工业场地 PAHs 与 Zn、Pb 有相关性 ($P < 0.01$),煤矿类工业场地 PAHs 与 Pb 有相关性。Timothy 等^[27]研究发现,焦油池周边存在 Pb、As 与 PAHs 显著相关。杨雪贞等^[28]研究发现底泥中存在 Pb 与 PAHs 显著的相关。在本研究中,三类工业场地 Pb 与 PAHs 都有相关性,说明 Pb 与 PAHs 应该具有相同的来源。

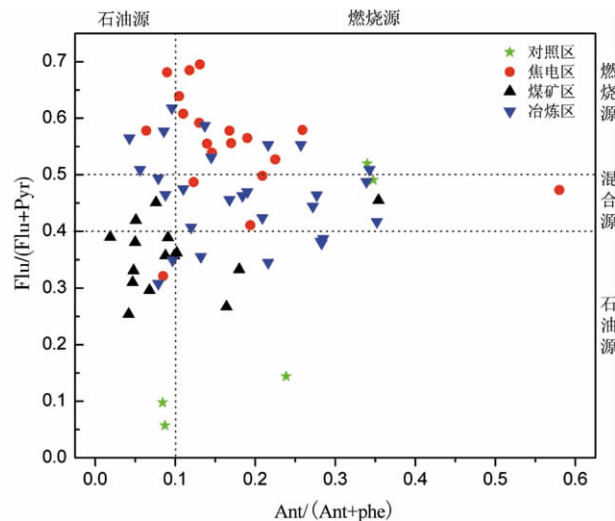


图 2 工业场地土壤 PAHs 同分异构体比值

Fig. 2 Isomer ratio of soil PAHs in industrial sites

表 3 三类工业场地土壤重金属与 PAHs 相关性分析

Tah 3 Correlation between soil heavy metals and PAHs in three types of industrial sites

焦电类	As	Cd	Cu	Pb	Zn	ΣPAHs
As	1	0.321	0.430	0.492	0.374	0.310
Cr		1	0.296	0.389	0.447	0.031
Cu			1	0.415 (**)	0.336 (**)	0.734 (**)
Pb				1	0.927 (**)	0.718 (**)
Zn					1	0.608 (*)
ΣPAHs						1
煤矿类						
As	1	0.260	-0.061	-0.115	0.102	-0.158
Cr		1	0.403	0.606 (*)	0.801 (**)	0.351
Cu			1	0.472	0.595 (*)	0.230
Pb				1	0.898 (**)	0.617 (*)
Zn					1	0.102
ΣPAHs						1
冶炼类						
As	1	0.130	-0.157	0.536 (*)	0.629 (**)	1
Cr		1	0.786 (**)	0.281	0.403	0.130
Cu			1	0.133	0.268	-0.157
Pb				1	0.901 (**)	0.536 (*)
Zn					1	0.629 (**)
ΣPAHs						1

注: * 表示双尾检验在 0.05 水平相关性显著; ** 表示双尾检验在 0.01 水平相关性显著。

表 4 工业场地重金属和 PAHs 复合污染频率 (单位%)

Tab 4 Combined pollution frequency of heavy metals and PAHs in industrial sites

	PAHs-As	PAHs-Cd	PAHs-Cu	PAHs-Pb	PAHs-Zn
冶炼类	40.6	40.6	34.4	40.6	40.6
煤矿类	68.8	/	/	/	/
焦电类	/	/	/	/	/

对各类工业场地土壤采样点重金属和多环芳烃共存污染情况进行统计, 绘制了工业场地重金属和 PAHs 复合污染频率表 (表 4)。发现三类工业场地中, 冶炼类工业场地多数采样点普遍存在不同重金属和 PAHs 同时超标现象, 其中 As-PAHs 超标率最高为 40.6%。煤矿类 As-PAHs 超标率为 68.8%。本研究结果表明, 所调查的工业场地土壤中 PAHs-As 复合污染是较为普遍的。

3.4 场地重金属和 PAHs 复合污染评价

目前国内外对土壤重金属和有机污染物的复合污染评价研究较少, 本研究借用荷兰土壤标准, 采用内梅罗综合指数法对重金属和 PAHs 污染进行评价。冶炼类工业场地重金属综合污染指数为 34.3, 属重污染水平。煤矿类工业场地重金属污染指数达 2.03, 中度污染水平, 主要呈现为 As 元素污染。以荷兰 10 种 PAHs 总量 1 mg/kg 的评价标准进行评价, 焦电类工业场地内梅罗综合指数达到 22.54, 处于重污染水平, 煤矿类和冶炼类分别达到 9.6 和 2.7, 而对照区仅仅为 0.32。本研究假设重金属和 PAHs 污染权重相同, 均为 1, 对重金属与 PAH 污染进行综合评价, 结果表明冶炼类>焦电类>煤矿类 (表 5), 其中冶炼类主要以重金属污染为主, 焦电类以 PAHs 污染贡献最大。

表 5 重金属-多环芳烃复合污染指数

Tab 5 Combined pollution index for heavy metal-PAHs

采样区	重金属污染指数	PAHs 污染指数	重金属-多环芳烃复合污染指数
焦电类	0.83	22.54	23.37
煤矿类	2.03	9.6	11.63
冶炼类	34.34	2.7	37.04
对照区	0.19	0.32	0.51

注: 重金属评价标准选取荷兰土壤标准, PAHs 选用 10 种单体 PAHs 总量 1 mg/kg 为评价标准。

4 结论

郴州冶炼、焦电以及煤矿三类典型工业场地均存在不同程度的复合污染, 其中 As 与 PAHs 复合污染最为普遍。三类工业场地污染特征各异, 其中冶炼类工业场地主要存在 Pb、Zn、Cu、As 及 PAHs 污染, 超标率均在 50% 以上, 重金属最高超标近百倍; 煤矿类场地主要污染物为 As 和 PAHs, 超标率均大于 70%; 而焦电类场地土壤以 PAHs 污染最为严重, 超标率达 81.2%, 最高超标 34 倍。对三类工业场地 PAHs 和重金属进行综合评价表明: 冶炼类>焦电类>煤矿类, 其中焦电类工业场地 PAHs 污染最严重, 冶炼类工业场地重金属污染最严重。郴州典型工业场地重金属和 PAHs 复合污染普遍存在, 在环境治理中应引起重视。

参考文献:

- [1] 住房和城乡建设部计划财务与外事司. 中国城市建设统计年鉴 2008 年. 北京:中国计划出版社,2009.
- [2] Mielke H W, Wang G, Gonzales CR, *et al.* PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2004, 18(3): 243~247.
- [3] Shikazono N, Zakir H M, Sudo Y, *et al.* Zinc contamination in river water and sediments at Taisyu Zn-Pb mine area, Tsushima Island, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 98(3): 80~88.
- [4] Elgh-Dalgren K, Arwidsson Z, Camdzija A, *et al.* Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site; Changes in concentration and toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 17(2): 1033~1040.
- [5] Loukia C, Panagiotis G, Athanasios K, *et al.* Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece. *Environment International*, 2008, 34(2): 210~225.
- [6] 白世强, 卢升高. 洛阳市工业区及郊区土壤的重金属含量分析与评价. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 257~261.
- [7] 丁琼, 余立风, 李发生, 等. 某农药生产场地中特征 POPs 的环境风险研究. *环境科学研究*, 2010, 23(12): 1528~1534.
- [8] 冯娜, 吕永龙, 焦文涛, 等. 北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价. *生态毒理学报*, 2009, 4(3): 399~407.
- [9] Tang X J, Shen C F, Shi D Z, *et al.* Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: An emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 17(3): 653~660.
- [10] EPA 3050B (revision 2). www.epa.gov/epa/swer/hazwaste/testmain.htm, 1996. 12.
- [11] VROM. Intervention Values and Target Values; Soil Quality Standards. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Department of Soil Protection, The Hague, Netherlands, 2000.
- [12] 葛成军, 安琼, 董元华, 等. 钢铁工业区周边农业土壤中多环芳烃(PAHs)残留及评价. *农村生态环境*, 2005, 21(2): 66~69.
- [13] 雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征. *生态学报*, 2005, 25(5): 1147~1151.
- [14] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major element in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(15): 1693~1706.
- [15] 廖晓勇, 陈同斌, 武斌, 等. 典型矿业城市的土壤重金属分布特征与复合污染评价——以镍都金昌市为例. *地理研究*, 2006, 25(5): 843~851.
- [16] 王明仕, 郑宝山, 胡军, 等. 我国煤中砷含量及分布. *煤炭学报*, 2005, 30(3): 344~348.
- [17] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题. *地理研究*, 2008, 27(1): 201~210.
- [18] 付亚宁, 范秀华, 邹璐, 等. 马莲台电厂周围土壤重金属污染风险评价研究. *科学技术与工程*, 2010, (23): 5827~5830.
- [19] 成玉, 陈立民, 盛国英, 等. 广州市气溶胶中多环芳烃分布、季节性变化及来源判识指标. *中国环境科学*, 1998, 18(2): 136~139.
- [20] 郭岩, 杨国义, 董巧香, 等. 汕头市典型区域土壤重金属污染特征及评价. *环境科学*, 2007, 28(5): 1068~1074.
- [21] E P A. Swedish, Assessment of Contamination Level, <http://www.internat.naturvardsverket.se>, 2002. 3.
- [22] Jung M C, Thornton I. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2): 53~59.
- [23] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental Pollution*, 2004, 13(2): 1~11.
- [24] 俞飞, 林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中 PAHs 污染特征. *生态环境*, 2005, 14(1): 6~9.
- [25] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ra-

- tios as indicators of PAH sources and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489~515.
- [26] 王军, 陈振楼, 王初, 等. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估. *环境科学*, 2007, 28(3): 648~652.
- [27] Timothy W L, Stephanie L. Lead, arsenic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and house dust in the communities surrounding the Sydney, Nova Scotia, Tar Ponds. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(1): 35~41.
- [28] 杨雪贞, 樊曙先, 汤莉莉. 外秦淮河表层底泥中 Pb, Cu 和 Zn 与 PAHs 的复合污染. *环境化学*, 2008, 27(4): 520~522.

Combined pollution of heavy metals and PAHs and its risk assessment in industrial sites of Chenzhou city

ZHU Gang-hui^{1, 2}, SUN Lu², LIAO Xiao-yong², YAN Xiu-lan², ZHOU Li-xiang¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University,

Nanjing 210095, China; 2. Institute of Geographic Sciences and Natural

Resources Research, CAS, Beijing 100101, China)

Abstract: This paper investigated the pollution of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in three typical industrial contaminated sites such as coke power plant, coal mining and smelting industry in Chenzhou city, southern China. The results showed that the pollution of Pb, Zn, Cu, As and PAHs in the soil of smelting industrial sites was serious, with more than 50% samples exceeding the limits and the highest concentration exceeding the standards by 100 times. In coal mining sites, it was shown that 87.5% of the samples were above the arsenic limits and 75% of the samples were above the PAHs limits. In coke power plants, 81.2% of the samples exceeded the limits and the maximum content of PAHs exceeded the standards by 34 times. It was estimated that the sources for PAHs were different in the three industrial sites. The PAHs of power plants and coal mine sites mainly originated from coal combustion and petroleum, respectively, while the PAHs of smelting plants were mainly from mixed source of coal combustion and petroleum. It was suggested that arsenic and PAHs were widely observed in industrial sites, and some heavy metals such as Pb were significantly correlated with PAHs. The pollution risks of PAHs and heavy metals were estimated in the order of smelting industrial sites > coke power plants > coal mining sites. It was assessed that the pollution risk of PAHs in power plants was the highest, and that the pollution risk of heavy metals in smelting industrial sites was the highest.

Key words: heavy metals; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); industrial sites; co-contamination; Chenzhou city