

## 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源\*

段永红<sup>1</sup> 陶澍<sup>1†</sup> 王学军<sup>1</sup> 李本纲<sup>1</sup> 徐福留<sup>1</sup>刘文新<sup>1</sup> 曹军<sup>1</sup> 朱利中<sup>2</sup> 骆永明<sup>3</sup>

(1 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京大学地理科学中心、北京大学环境学院, 北京 100871)

(2 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310028)

(3 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 采用聚类分析、方差分析和多重比较等统计方法, 结合空间分异分析研究了天津表土中多环芳烃(PAHs)含量的多元和空间分布特征。结果表明, 可根据样点 PAHs 含量和空间分布特征将天津地区划分为三个含量有显著差异且连续分布的区域, 即南北低值区、市中心近郊次高值区和塘沽汉沽高值区。三区除 PAHs 含量有显著差别外, 16 种 PAHs 化合物的谱分布也有显著不同。根据不同化合物的含量关系及天津地区燃料消耗资料可以判定, 南北低值区土壤中 PAHs 基本来自燃煤排放, 而两个高值区污染源复杂, 除燃煤仍是主要来源外, 其他重要来源还包括燃油和其他工业活动。

**关键词** 多环芳烃; 土壤; 聚类分析; 空间分布; 来源

中图分类号 X592 文献标识码 A

多环芳烃(PAHs)是化石燃料不完全燃烧和其他有机物高温分解的产物。尽管在各种环境介质中都能检测到其存在, 但土壤无疑是 PAHs 在陆生生态系统中最重要的汇<sup>[1]</sup>。天津是我国北方的工业重镇, 由于大量燃煤, 该地区已遭受 PAHs 严重污染<sup>[1~3]</sup>。虽然天津表土 PAHs 污染普遍, 但不同区域因在来源与距不同污染源距离等方面的差异, 其 PAHs 含量水平及其分布特征均存在不同程度的差别。实际观测到的含量水平和谱特征资料中包含了污染空间分异和可能来源的重要信息。

多元分析方法是研究多种污染物共存体系特征的重要手段。不同来源的某些 PAHs 化合物往往具有特定的比例关系, 可以用这样的比例关系表征其源特征<sup>[4]</sup>。然而, 由于很少有能够指示特定源的特征化合物, 故具有能同时利用多种化合物含量在多维空间中的关系信息的多元分析手段, 在对污染源类别进行解析时具有明显的优势。如果能结合样点空间分布信息, 则可深入探讨不同区域不同类型污染源的贡献。譬如, Daniela 等利用聚类方法将 11 种重金属分为两类, 发现它们在空间上有对应的区

域, 并用主成分分析大致确定了它们的来源<sup>[5]</sup>。Motelay-Massei 等在对法国塞纳河盆地土壤 PAHs 和 PCB 分布空间趋势的研究中直接使用系统聚类方法, 将作为不同类型区域代表的 7 个典型样区分为 3 类, 并根据不同类别样点 PAHs 含量剖面与分布的相似性, 确定了它们的来源<sup>[6]</sup>。

本研究在前期工作的基础上<sup>[3]</sup>, 利用不同的聚类方法探讨天津表土 PAHs 含量的多维特征, 并在分析 PAHs 含量谱系空间分异的基础上, 探讨该地区 PAHs 的主要来源。

## 1 材料与方法

在天津地区采集了 188 个近似呈均匀分布的表土(0~10 cm)样, 风干过 70 目筛后用加速溶剂提取(ASE)和柱层析法净化后测定了萘、蒽、芘、菲、苊、荧蒹、芘、苯并[a]蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、茚并[1, 2, 3-cd]芘、二苯并[a, h]蒹和苯并[ghi] (nap, any, ane, fle, phe, ant, fla, pyr, baa, chr, bbf, bkf, bap, ilp, daa 和 bgp) 等 16 种美

\* 国家重点基础研究发展规划项目(2003BC415004)、国家自然科学基金项目(40332015, 40021101)和教育部重点项目资助

† 通讯作者: 陶澍, 教授, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn, Tel: 010-62751938

作者简介: 段永红(1967~), 男, 山西人, 博士, 副教授, 主要从事环境科学及相关领域的研究, E-mail: yhdianpku@sina.com, yhdian@pku.

org.cn

收稿日期: 2004-12-13; 收到修改稿日期: 2005-05-20

国环保总署(USEPA) 优控 PAHs 的含量。详细的样品采集、前处理和测定方法见相关文献[3, 7]。

在预备性研究中比较了离差平方和、类内平均链锁、最近邻距离等多种系统聚类方法, 并考察了不同度量对结果的影响, 确定采用欧氏距离和夹角余弦的类间平均链锁法, 并与动态的逐步聚类比较。进行空间格局研究时先进行样点聚类, 再考察各类别的空间分布(Arcview), 并比较不同聚类结果的差异。根据所属类别和空间分异特征初步确定空间区域组。在此基础上进行方差分析和多重比较, 并进行适当归并, 使归并后不同空间区域类别间差异显著, 由此确立最终空间分区方案。对最终划定的典型空间区域计算 PAHs 绝对含量和百分含量图谱, 并探讨不同可能来源的贡献。

进行聚类分析时删去了未检出样本超过 20% 的化合物(ilp, daa 和 bgp), 剔除了含有少数未测出值的 7 个样点, 最后用 181 个样点的 13 种 PAHs 进行聚类; 但 ilp, daa 和 bgp 也参与了方差分析, 未检出数据用检出下限一半替代。因 PAHs 含量多呈近似对数正态分布, 故聚类前作对数变换。用 spss 完成统计分析。聚类分析采用 Zscore 标准化以消除不同化合物含量量级差异的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 含量与样点分异

天津表土 16 种 PAHs 总含量算术均值(算术标准差)和几何均值(几何标准差)分别为:  $839 \pm 800 \text{ ng g}^{-1}$  和  $632 \pm 2.0 \text{ ng g}^{-1}$ 。PAHs 在天津表土中变异很大, 从最低的  $199 \text{ ng g}^{-1}$  到最高的  $5190 \text{ ng g}^{-1}$ , 相差一个量级以上。天津地区表土不同 PAHs 化合物分布的总体特征与文献报道资料相似<sup>[6]</sup>, 二环至六环 PAHs 平均百分含量约分别为 33.4%、15.8%、22.3%、20.3% 和 8.1%。天津表层土壤 PAHs 含量最高值高于广州菜地表土最高值  $3077 \text{ ng g}^{-1}$ , 但四环以上 PAHs 百分含量较广州的大于 65% 要低<sup>[8]</sup>。

对上述资料进行聚类分析的结果表明, 采用欧氏距离聚类结果倾向于将样点分为 2 类, 而用夹角余弦得到的类别倾向于 2 或 3 类。虽然欧氏距离法更多反映了含量差异(源强), 夹角余弦聚类与化合物比例关系更为密切(源类别), 考虑到

PAHs 排放和污染间的直接关系, 两种方法间应存在某种共性。此外, 聚为 2 类时, 逐步聚类和欧氏聚类样点的类别归属及样本量完全一致, 与夹角余弦聚类得到的结果也颇为相近, 故针对两分类进行进一步分析。

分别对欧氏距离和夹角余弦聚类获得的两个类别进行方差分析。结果证明, 无论对个别化合物还是对 PAHs 总量而言, 两种分类方法结果都十分相似, 且获得的类别间差异显著, 用欧氏距离分类得到的两类样点 PAHs 总量的几何均值与几何标准差分别为  $457 \pm 1.46 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 135$ ) 和  $1640 \pm 1.66 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 46$ ), 夹角余弦得到的结果则为  $445 \pm 1.45 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 127$ ) 和  $1440 \pm 1.76 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 54$ )。

### 2.2 PAHs 含量的空间分异特征与空间分区

进一步考察不同类别样点位置发现, 逐步聚类和欧氏聚类得到的 2 个类别样点的空间位置完全一致, 都是高含量 46 个点集中分布于市中心及近郊区, 低含量 135 个点主要集聚于南北部远郊区县。夹角余弦聚类结果与之相似, 仅高含量类多了 8 个点, 它们散布于全市, 其余 173 点的类别归属完全一致。如果兼顾不同聚类方法 2 分类结果的样点属性及空间位置, 使不同聚类方法得到的同类样点组成的连片区域中的样点同属一组, 有差异的散点据其与成片连续组的位置关系独立成组的原则, 可将所有样点划分为 9 个空间与属性特征均相对一致的组(表 1), 以不同符号表示的各组样点位置示于图 1。

由此得到的 4、5、7、8 组样点较多, 且呈集中成片分布, 分别位于天津中部西侧、中部东侧、南部和北部的广大区域。夹角余弦聚类分出的 8 个特殊点中 4 个落在北部低值区, 3 个落在南部低值区, 仅 1 个位于市中心近郊高值区中。此外, 南部 6 个和北部 5 个高值点散落在南北部低值区, 而 7 个低值点散落在市区及近郊高值区中。塘沽汉沽高值区中仅有一个低值点, 独立为第 9 组。对其中 8 组样点进行方差分析(不包括样本量为 1 的第 9 组)的结果极其显著( $p = 7.95 \times 10^{-30}$ ), 说明组间存在显著差异。

用 SNK 法进行多重比较发现, 上述 8 组可在 5% 显著性水平下分为三个具有明确概率差异的类别: 1) 原 3、6、7 和 8 组; 2) 原 1、2 和 4 组; 3) 原第 5 组(表 2)。

表1 181个样点按照空间分布与含量取值高低划分的9个组的有关统计描述

Table 1 Statistical description of 9 groups of 181 sampling sites classified based on locations and PAH levels ( $\text{ng g}^{-1}$ )

组 Group	组名 Group name	样本量 Sample size	分布特征 Distribution characteristics	最小值 Minimum	最大值 Maximum	均值 Mean	标准差 Standard deviation	异常点 <sup>1)</sup> Outlier
1	北部高值散点 Northern discrete sites with high level	5	散点 Discrete sites	931	2410	1570	591	0
2	南部高值散点 Southern discrete sites with high level	6	散点 Discrete sites	907	3010	1680	794	0
3	夹角余弦聚类散布高值点 Discrete sites with high level for cosine cluster	8	特有散点 Special discrete sites	519	934	699	130	1
4	市中心近郊高值区 Urban-suburb high level area	29	连续区域 Continuous area	610	4480	1840	925	1
5	塘沽汉沽高值区 Tanggu-Hangu high level area	6	连续区域 Continuous area	862	5190	2430	1780	0
6	市中心近郊低值散点 Urban-suburb discrete low level sites	7	散点 Discrete sites	199	961	575	266	2
7	南部低值区 South low level area	33	连续区域 Continuous area	207	1020	496	212	3
8	北部低值区 North low level area	86	连续区域 Continuous area	218	794	459	148	0
9	塘沽汉沽低值点 Tanggu-Hangu discrete low level sites	1	散点 Discrete sites	598	598	598	0	0

1) 异常点指 PAHs 总含量在高值组中低于  $800 \text{ ng g}^{-1}$  和低值组中高于  $800 \text{ ng g}^{-1}$  的点, 但夹角余弦异常点指大于  $800 \text{ ng g}^{-1}$  的样点。Outlier was defined as those with the total content of 16 PAHs lower than  $800 \text{ ng g}^{-1}$  in high level group or higher than  $800 \text{ ng g}^{-1}$  in low level group. For the 3th group, the outlier was defined as those with the total content of 16 PAHs higher than  $800 \text{ ng g}^{-1}$ .

表2 基于方差分析和多重比较划分的样本点的三个类别

Table 2 Three categories of sample sites based on anova and multiple comparison

项目 Item	组 Group								相伴概率 Associated probability
	8	7	6	3	1	2	4	5	
样本量 Sample size	86	33	7	8	5	6	29	6	
类别 1 Class 1	459	496	575	699					0.77
类别 2 Class 2					1570	1680	1840		0.53
类别 3 Class 3								2430	1.00
对应区域 Corresponding area	南部和北部低值区 South-north low level area				市中心近郊次高值区 Urban-suburb secondarily high level area			塘沽汉沽高值区 Tanggu-Hangu high level area	

表2中显示的三类在含量和空间上均有明显差异。三类含量均值与标准差分别为  $489 \pm 180 \text{ ng g}^{-1}$ 、 $1780 \pm 861 \text{ ng g}^{-1}$  和  $2430 \pm 1780 \text{ ng g}^{-1}$ 。由此得到的三个类别主体部分为 7、8、4、5 组。这些组别在空间上大致连续分布, 其中绝对含量差异不显著的 7、8 两组的样点在空间上也正好可通过津南和塘沽间葛沽镇附近沿线狭窄的通道连为一体, 共同组

成新的低值区。据此, 可把天津全市从空间上分成与上述统计学上划分的 3 类近似依次对应的南北低值区(又称: 农村低值区)、市中心近郊次高值区和塘沽汉沽高值区 3 个典型区域, 其空间分布格局如图 1 所示, 三者分别对应图 1 中两条闭合曲线外围部分、中部西侧闭合曲线区域和中部东侧闭合曲线区域, 对应典型代表组的样本量分别是 119、29 和 6 个。

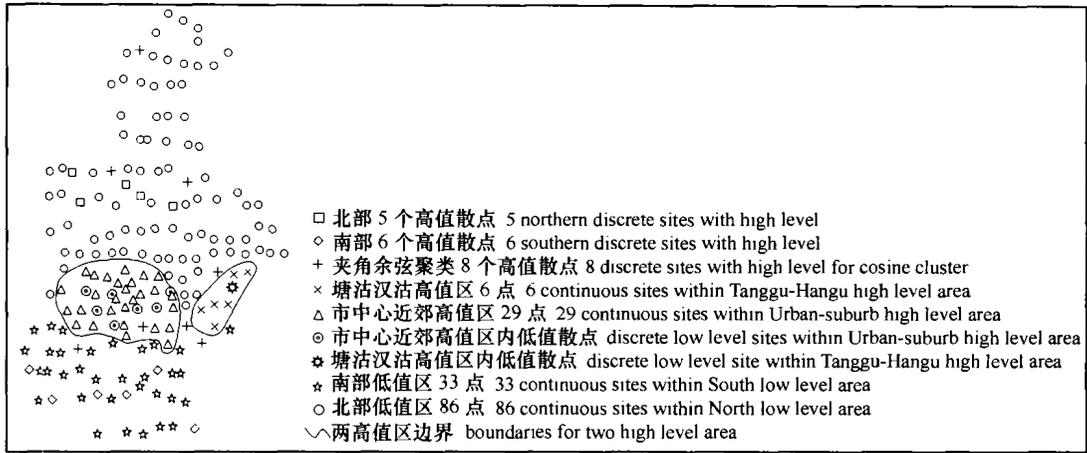


图 1 9 组样点的空间分布(曲线圈出三分类的第 2(左) 和第 3(右)类)

Fig 1 Spatial distribution of 9 groups and 3 categories in Tianjin

### 2.3 多环芳烃谱特征的空间分异

虽然根据含量和空间分布特征划分了以上三类区域, 但仍有个别例外存在。为探讨三个区域 PAHs 的主

要来源, 在不包括这些例外的情况下研究了各区域中不同化合物的相对关系。以上述三区域为统计单元, 分别计算 16 种 PAHs 的平均含量及总含量均值(表 3)。

表 3 天津地区三个不同区域 16 种 PAHs 的平均含量

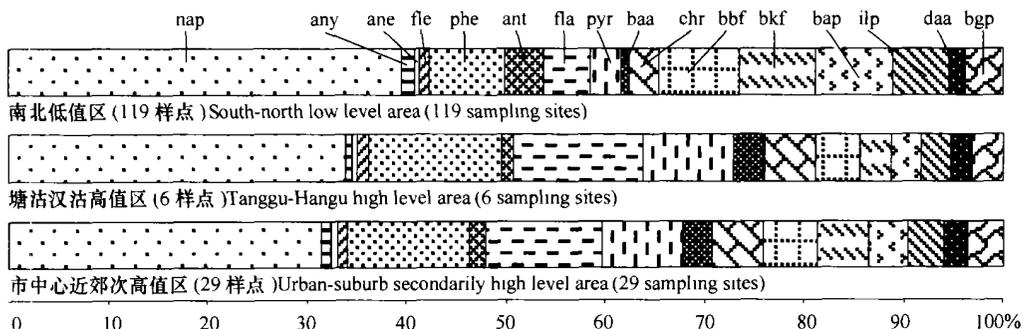
Table 3 Average contents of 16 PAHs in 3 different areas in Tianjin (ng g<sup>-1</sup>)

三个区域 Three areas	多环芳烃 PAHs															总均值 Mean of total PAHs	
	nap	any	ane	fle	phe	ant	fla	pyr	baa	chr	bbf	bkf	bap	ilp	daa		bgp
塘沽汉沽高值区 Tanggu-Hangu high level area	822	16.1	14.3	27.0	325	28.9	316	220	76.8	124	108	75.0	74.6	70.3	52.0	77.1	2430
市中心近郊次高值区 Urban-suburb secondarily high level area	579	16.5	11.5	20.6	223	31.3	216	149	54.9	94.6	101	92.4	74.3	65.6	44.7	65.9	1840
南北低值区 South-north low level area	185	6.52	1.98	4.81	35.4	19.0	21.4	14.7	3.99	14.3	37.9	35.7	36.7	26.1	7.74	18.0	469

注: 16 种 PAHs 的中文名称参见本文材料与与方法 Note: The Chinese terms of PAHs refer to the Materials and Methods

分别对三个区域的 16 种 PAHs 化合物进行方差分析和多重比较(5%) 发现, 中低环的 nap、fle、phe、fla、pyr、baa 和 chr 等 7 种化合物三区域间差异都显著, any、ane、bbf、bkf、bap、ilp、daa 和 bgp 等 8 种化合物

在低值区和两个高值区间有显著差异。唯 ant 的方差分析结果都不显著。事实上, 这样的差别不仅表现在个别化合物含量上, 同样体现在不同化合物的相对含量关系方面。图 2 给出了三个类别的相对含量谱。



注: 16 种 PAHs 的中文名称参见本文材料与与方法 Note: The Chinese terms of PAHs refer to the Materials and Methods

图 2 天津三个区域 16 种 PAHs 的平均百分含量

Fig. 2 Relative quantities of 16 PAHs in 3 different areas in Tianjin

从图2中可见,三个区域的相对谱分布有较大差别。baa是天然气燃烧的标志物<sup>[9]</sup>,它的绝对含量和相对含量都是塘沽汉沽高值区最高,市中心近郊次高值区次之,南北低值区最低。fle是焦炉燃烧的标志物<sup>[9,10]</sup>,其绝对含量的排序也与baa一致。与南北低值区相比,两高值区土壤中phe、fla和pyr绝对含量和相对含量都明显较高,而bbf和i1p虽然相对含量偏低,但绝对含量也较高,这反映出两高值区油类污染的相对贡献也较高<sup>[11]</sup>;另外,phe、fla和pyr的高含量也可能预示着焚烧源的存在<sup>[11]</sup>。对三个区域土壤PAHs分布谱与天津地区民用燃煤、工业燃煤、焦化厂和石油沥青等工业多环芳烃源成分谱<sup>[12,13]</sup>进行比较,结果表明:三区域中工业和民用燃煤仅与塘沽汉沽高值区的相关显著( $p = 0.037, 0.011$ ),与市中心近郊次高值区则在较高的水平显著( $p = 0.073, 0.051$ ),可见燃煤对两高值区PAHs的贡献也相当高。这与本区工厂与热电厂密集,燃煤量大的事实是相符的。此外,石油沥青工业与两高值区PAHs成分谱的相关系数也在0.05以下(0.024和0.012)水平显著,它可能也是此两区域PAHs来源之一。

综上所述可见,高值区的PAHs来源复杂,燃煤、燃油和其他工业活动均有不同程度的贡献。与之不同,南北低值区的来源相对单一,计算的芘/苯并[a]芘浓度之比均值为0.56,绝大多数样点比值也小于1。有关研究认为,该比值小于1是燃煤释放的PAHs的特征<sup>[14,15]</sup>。相比之下,两高值区的该比值分别为1.69和2.25,显示了混合来源的特征。需要说明的是,上述相关比值或谱特征仅有相对意义,只能从宏观上说明表土中PAHs的主要来源。另外,根据文献[16,17]提供的天津一次性能源终端实物消费量及其与标准煤的折算系数,可求得天津燃煤、燃油、燃气和秸秆薪柴燃烧4类能源折算成标准煤后的消费量与比例,1995年和2000年该比例分别为:61.9%、25.3%、6.4%和6.4%,及51.6%、34.2%、8.9%和5.3%,虽然油和气的折算系数远高于1,而煤的折算系数则小于1,但仍可见折算成标准煤后,煤还是最主要的能源消耗类型。这从另一侧面证实了上述判断是可信的。

### 3 结论

根据天津地区表土中PAHs含量和空间分布特征可将其从空间上划分为塘沽汉沽高值区、市中心

近郊次高值区和南北低值区。它们在PAHs含量、谱分布、空间分布和污染来源等方面特征各异。三者表土中PAHs含量均值分别为2170、1780和489 $\text{ng g}^{-1}$ 。不同区域的PAHs来源不尽相同。一方面,天津地区普遍受燃煤释放的强烈影响,另一方面,燃油和其他工业活动排放的PAHs对两高值区也有较大影响。

### 参考文献

- [1] Wang X L, Tao S, Xu F L, *et al.* Modeling the fate of benzo [ a ] pyrene in the wastewater-irrigated areas of Tianjin with a fugacity model. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3): 896~903
- [2] 吴水平, 左谦, 兰天, 等. 天津地区冬季总悬浮颗粒物中PAHs污染特征. *环境科学*, 2004, 25(4): 13~17. Wu S P, Zuo Q, Lan T, *et al.* PAHs in airborne particles from Tianjin in winter season (In Chinese). *Environmental Science*, 2004, 25(4): 13~17
- [3] 郑一, 王学军, 李本纲, 等. 天津地区表层土壤多环芳烃含量的中尺度空间结构特征. *环境科学学报*, 2003, 23(3): 311~316. Zheng Y, Wang X J, Li B G, *et al.* Medium scale spatial structures of polycyclic aromatic hydrocarbons contents in the topsoil of Tianjin Area (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(3): 311~316
- [4] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489~515
- [5] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, *et al.* Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment*, 2002, 300(1/3): 229~243
- [6] 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. *Chemosphere*, 2004, 55(4): 555~565
- [7] Tao S, Cui Y H. Determination of PAHs in wastewater irrigated agricultural soil using accelerated solvent extraction. *Journal of Environmental Science and Health Part B~ Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2002, 37(2): 141~150
- [8] 陈来国, 冉勇, 麦碧娴, 等. 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状. *环境化学*, 2004, 23(3): 341~344. Chen L G, Ran Y, Mai B X, *et al.* Pollution situation of polynuclear aromatic hydrocarbons in vegetable soils around Guangzhou (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2004, 23(3): 341~344
- [9] Simcik M F, Eisenreich S J, Liroy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(30): 5071~5079
- [10] 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. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4): 533~542

- [11] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U K. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3): 825~ 832
- [12] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 199~ 203. Zhu X L, Liu W L, Lu Y Y, *et al.* A comparison of PAHs source profiles of domestic coal combustion, coke plant and petroleum asphalt industry(In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 199~ 203
- [13] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究. *环境科学研究*, 2001, 14(5): 4~ 8. Zhu X L, Liu W L, Lu Y Y, *et al.* Study on the characteristics of PAHs source profile of coal combustion(In Chinese). *Research of Environmental Sciences*, 2001, 14(5): 4~ 8
- [14] 程元恺. 致癌性多环芳烃. 北京: 人民卫生出版社, 1980. 269. Cheng Y K. *Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*(In Chinese). Beijing: People Health Press, 1980. 269
- [15] 朱先磊, 王玉秋, 刘维立, 等. 焦化厂多环芳烃成分谱特征的研究. *中国环境科学*, 2001, 21(3): 266~ 269. Zhu X L, Wang Y Q, Liu W L, *et al.* Study on the characteristics of PAHs source profile of coke plant(In Chinese). *China Environmental Science*, 2001, 21(3): 266~ 269
- [16] 国家统计局工业交通统计司编. 中国能源统计年鉴: 1991~ 1996. 北京: 中国统计出版社, 1998. 180~ 183 Compiled by Department of Industry and Transport Statistics, National Bureau of Statistics, People's Republic of China. *China Energy Statistical Yearbook: 1991~ 1996* (In Chinese). Beijing: China Statistics Press, 1998. 180~ 183
- [17] 国家统计局工业交通统计司, 国家发展和改革委员会能源局编. 中国能源统计年鉴: 2000~ 2002. 北京: 中国统计出版社, 2004. 168~ 171. Compiled by Department of Industry and Transport Statistics, National Bureau of Statistics, People's Republic of China; Energy Bureau, National Development and Reform Commission, People's Republic of China. *China Energy Statistical Yearbook: 2000~ 2002* (In Chinese). Beijing: China Statistics Press, 2004. 168~ 171

## SPATIAL DISTRIBUTION AND SOURCES OF PAHs IN TIANJIN'S TOPSOIL

Duan Yonghong<sup>1</sup> Tao Shu<sup>†</sup> Wang Xuejun<sup>1</sup> Li Bengang<sup>1</sup> Xu Fuli<sup>1</sup>

Liu Wenxin<sup>1</sup> Cao Jun<sup>1</sup> Zhu Lizhong<sup>2</sup> Luo Yongming<sup>3</sup>

(1 Laboratory of Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

(3 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract** Cluster analysis, anova, and multiple comparison were used to investigate the spatial distribution pattern of PAHs in the surface soils of Tianjin. It was revealed that the studied area can be categorized into three sub-area with similarity in PAH level and profile within each category, i. e. the Tanggu-Hangu area with the highest in PAH level, the urban-suburb area with the relatively high in PAH level, and the rural area low in PAH level. In addition to PAH contents in the soil, the profile of 16 PAH compounds distinguished from one area to another. It was demonstrated that coal combustion is the only major source to the PAHs in the rural area, while vehicle emission as well as other industrial activities add more PAHs to the other two area in addition to input from coal combustion.

**Key words** PAHs; Soil; Cluster analysis; Spatial distribution; Source