

· 调查与评价 ·

江苏省不同典型生态示范区土壤中多环芳烃污染调查

张祥志¹, 赵永刚¹, 章勇¹, 范迪富², 廖启林²

(1 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036 2 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 对江苏省南京和苏州 2 个典型生态示范区土壤中多环芳烃污染现状进行了调查。结果表明, 生态示范区土壤中多环芳烃污染程度随土地利用类型不同而污染程度有所不同, 以工业用地为主的土壤中多环芳烃含量明显高于以农业用地为主的土壤, 其总量呈现出由工业区用地到蔬菜瓜果用地逐渐降低的趋势。2 个示范区 4 环及其以上 PAH 含量明显高于 2 环—3 环 PAH, 主要为石化燃料高温燃烧造成; 而以农业为主的蔬菜生产基地等, 多环芳烃主要来源于石油类污染。

关键词: 生态示范区; 土壤污染; 多环芳烃; 南京; 苏州

中图分类号: X 825 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)01-0018-04

Investigation on PAHs Soil Pollution in Different Typical Ecological Demonstration Area of Jiangsu Province

ZHANG Xiang-zhi¹, ZHAO Yong-gang¹, ZHANG Yong¹, FAN Di-fu², LIAO Qi-lin²

(1 Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036 China;

2 Jiangsu Survey Institute of Geology, Nanjing, Jiangsu 210018 China)

Abstract Investigation was performed on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollutions in the soils from two typical ecological demonstration areas of Nanjing and Suzhou in Jiangsu Province. The results indicated that the level of PAHs pollutions in the soils of ecological demonstration areas were different with the economic purpose in use. The content of PHAs in the soils of industrial land was evident higher than that of agricultural land, and the pollution trend was gradually decreased from industrial land to vegetable land. The contents of 2 cycles PAHs or 3 cycles PAHs were much more than that of 4 cycles PAHs in two demonstration areas, which mostly caused by burning fossil fuel with high temperature. The PAHs mostly come from the petroleum pollution in the vegetable product base and the 2 cycles PAHs or 3 cycles PAHs pollution can not be neglected in Suzhou demonstration area.

Key words Ecological demonstration area; Soil pollution; PAHs; Nanjing; Suzhou

江苏省近年来大力推广生态示范区、生态市和生态省建设, 其目的是从可持续发展的高度, 保护与改善全省目前的生态环境质量。为对示范区的生态环境质量进行系统综合评价与研究, 江苏省环境监测中心于 2004 年—2005 年对南京和苏州辖区的典型生态示范区土壤中多环芳烃污染现状进行了调查。比较分析了 2 个典型生态示范区不同来源的多环芳烃不同的组分分布特征, 不同土地利用类型导致多环芳烃不同的污染程度。

1 调查方法

1.1 样品采集、分析

选择南京和苏州 2 个主要乡镇典型的生态示范区的作物种植基地、工业科技园、化工园、工矿企业搬迁区、生活垃圾填埋物等。南京某生态示范区的 8 个监测区域, 分别为: 有机食品基地、化工区周

收稿日期: 2007-07-02 修订日期: 2007-10-20

基金项目: 国土资源部中国地质调查局和江苏省人民政府合作基金资助项目 (20031230008 200312300009-03); 江苏省国土生态地球化学调查基金资助项目 (EG002)

作者简介: 张祥志 (1967—), 女, 安徽含山人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

边、农业科技园、无公害优质大米基地、工业科技园、无公害双油料基地、生活垃圾堆放地、工业企业搬迁区, 58 个监测单元, 99 个样品; 苏州某生态示范区的 8 个监测区域, 分别为: 无公害旱生蔬菜基地、茶场 Ⅲ、茶场 Ⅱ、蔬菜西瓜生产基地、生物农产品公司、化工企业搬迁区、生活垃圾填埋场、村庄, 31 个监测单元, 31 个样品。

1.1.1 样品采集

土壤样品采集后装满玻璃容器, 置于暗处, 带回实验室自然风干, 研磨。

1.1.2 样品预处理

每个样称取 2 份, 每份称土样 10 g, 1 份为含水量用, 另一份为微波萃取用。在萃取 1 份中加入 30 mL 丙酮和正己烷混合溶液 [$V(\text{丙酮}):V(\text{正己烷}) = 1:1$], 微波萃取 20 min。萃取液过滤, 除水, 放入氮吹浓缩仪浓缩, 后用甲醇定容至 1 mL。

1.1.3 实验仪器与分析条件

微波萃取仪 (CEM 公司), 氮吹浓缩仪 (LABCONCO 公司), Waters 2695 型高效液相色谱仪, 2996 型二极管阵列检测器, 2475 型荧光检测器。液相色谱柱: Waters PAH C₁₈, S-5 μm , 4.6 mm \times 250 mm; 柱温: 27 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: $V(\text{水}):V(\text{乙腈}) = 40:60$ 流速: 1.2 mL/min, 荧光检测器: 激发波长为 350 nm, 激发波长为 275 nm。紫外检测器: 波长为 200 nm ~ 380 nm, 定量波长 254 nm。

1.2 质量控制

(1) 空白样和加标样。空白样品用石英砂代替, 同步分析 10% 的空白加标样, 回收率要求在 70% ~ 120% 之间。

(2) 平行样和加标样。分析 10% 实际样品平行样和加标样, 其中平行样相对偏差要求低于 50%; 实际样品加标样, 即在微波萃取前加入标准物质到样品中混匀, 然后加入萃取试剂, 回收率要求在 60% ~ 130% 之间。

1.3 测定项目

测定土壤中多环芳烃化合物有 16 种, 分别为萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并 [a] 蒽、1, 2- 苯并菲、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、茚并 [1, 2, 3- cd] 芘、二苯并 [a h] 蒽和 1, 12- 苯并芘。

2 结果与分析

2.1 不同功能区污染特征比较

2.1.1 南京某生态示范区

南京某生态示范区土壤中未检出二氢苊、芘, 检出最多的苯环数为 4 环和 5 环。质量比最高的是二苯并 [a h] 蒽, > 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 其次是苯并 [a] 蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽, > 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。南京某生态示范区不同监测区域多环芳烃总量统计见表 1。

表 1 南京某生态示范区不同监测区域多环芳烃总量统计结果

$\mu\text{g}/\text{kg}$

项目	有机食品 基地	农业科 技园	无公害优质 大米基地	无公害双 油料基地	生活垃圾 堆放地	工业科 技园	化工区 周边	工矿企业 搬迁区
萘	0.281	0.301	0.405	0.268	0.251	0.265	0.171	1.01
苊	0.010	0.003	0.008	0.005	0.002	0.009	0.049	0.010
芴	0.159	0.045	0.000	0.019	0.294	0.043	0.103	0.198
菲	0.000	0.074	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
蒽	0.102	0.041	0.180	0.174	0.080	0.151	0.052	0.010
荧蒽	0.378	0.182	0.285	1.11	0.408	0.913	1.21	0.000
苯并 [a] 蒽	2.26	1.12	2.97	2.69	1.48	1.18	5.28	13.4
1, 2- 苯并菲	0.561	0.199	0.647	1.04	0.278	0.330	1.15	3.40
苯并 [b] 荧蒽	2.87	1.18	3.65	2.37	2.06	1.95	1.58	5.03
苯并 [k] 荧蒽	2.85	1.15	2.24	1.85	2.37	1.50	1.27	5.32
苯并 [a] 芘	0.075	0.019	0.148	0.030	0.045	0.032	0.132	0.687
茚并 [1, 2, 3- cd] 芘	0.754	0.312	1.32	0.418	0.488	0.410	1.43	1.43
二苯并 [a h] 蒽	7.20	3.31	5.53	4.58	5.86	4.47	20.3	18.0
1, 12- 苯并芘	1.08	0.580	1.54	1.49	1.22	0.835	1.67	0.714
PAHs 总量	18.6	8.52	18.9	16.1	14.8	12.1	34.4	49.2

2.1.2 苏州某生态示范区

苏州某生态示范区土壤样品中未检出二氢萘、芘、蒽、菲、茚并 [1, 2, 3-cd] 芘, 在检出的芳烃中苯环数最多的为 4 环、5 环。其中质量比最高的是

萘, > 30 μg/kg 其次是苯并 [b] 芘、苯并 [a] 芘、苯并 [k] 芘, > 20 μg/kg 苏州某生态示范区 8 个监测区域多环芳烃监测结果见表 2。

表 2 苏州某生态示范区 8 个监测区域多环芳烃监测结果统计

项目	μg/kg							
	无公害旱生蔬菜基地	茶场 #	茶场 #	蔬菜西瓜生产基地	生物农产品公司	化工企业搬迁区	生活垃圾填埋场	村庄
萘	2.01	0.862	3.16	0.465	3.66	7.51	12.7	1.96
芘	1.70	0.050	0.067	0.032	0.124	0.725	0.721	0.051
蒽	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000
菲	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
芘	0.173	0.000	0.000	0.000	0.000	0.210	0.000	0.000
蒽	0.083	0.028	0.113	0.018	0.075	0.203	0.104	0.019
芘	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
芘	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
苯并 [a] 芘	9.58	1.71	15.2	1.52	7.92	1.41	8.04	1.23
1, 2- 苯并菲 (蒽)	0.463	0.055	1.10	0.050	0.498	0.105	0.396	0.069
苯并 [b] 芘	6.71	0.729	6.79	0.600	4.56	6.78	3.32	0.194
苯并 [k] 芘	0.186	0.019	0.196	0.016	0.137	0.127	0.339	0.044
苯并 [a] 芘	0.188	0.015	0.259	0.021	0.160	0.011	0.332	0.021
二苯并 [a,h] 芘	4.05	0.651	8.21	0.612	4.42	1.33	0.878	0.262
1, 12- 苯并菲	0.436	0.064	1.45	0.069	0.408	1.69	0.011	0.062
茚并 [1, 2, 3-cd] 芘	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PAHs 总量	25.6	4.18	36.6	3.40	22.0	20.1	26.9	3.91

南京和苏州两个生态示范区土壤中多环芳烃在不同土地利用类型中污染程度不同, 其中以工业用地为主的土壤中多环芳烃含量明显高于以农业用地为主的土壤。两地土壤中多环芳烃含量基本呈现出由工业区到蔬菜瓜果用地逐渐降低的趋势。

苏州某生态示范区 8 个监测区域多环芳烃含量总量组成是 4 环 > 2 环 > 5 环 > 3 环, 4 环以上 (主要是 4 环、5 环、6 环全部未检出) 的多环芳烃约占总量 80% 以上, 生态示范区多环芳烃环数构成见图 2。

2.2 多环芳烃环数组成特征

按多环芳烃组成的环数来分, 南京某示范区 8 个检测区域多环芳烃含量总量组成是 4 环、5 环 > 6 环 > 3 环 > 2 环, 4 环以上的多环芳烃约占总量的 94.6%, 其中 5 环和 4 环两项占近 90%。2 环—6 环多环芳烃组成见图 1。

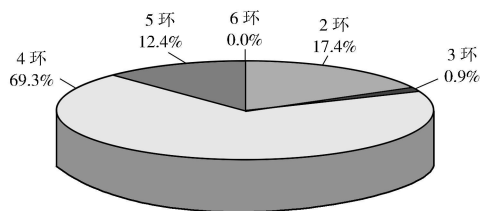


图 2 苏州某生态示范区土壤中多环芳烃的环数含量组成

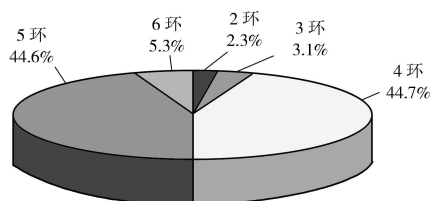


图 1 南京某生态示范区土壤中多环芳烃的环数含量组成

2.3 污染来源特征分析

不同来源的多环芳烃具有不同的组分分布特征。由于多环芳烃组分及来源的复杂性, 对于多环芳烃来源的判别大都利用特征化合物指数, 如芘/蒽、菲/蒽、2—3 环 /4 环以上比值法等^[1-9]。

南京某生态示范区内工业区多环芳烃含量明

显高于以农业为主的农产区。工业区 4 环及其以上 PAH 含量明显高于 2 环—3 环 PAH, 主要为石化燃料高温燃烧造成; 而以农业为主蔬菜生产基地、科技园等, 多环芳烃主要来源于石油类污染。

苏州某生态示范区除垃圾填埋场外, 各监测区域基本呈现出 4 环以上的多环芳烃总量高于 2 环—3 环, 但 2 环—3 环多环芳烃污染亦不容忽视, 反映了石油类输入较多。

2.4 土壤中多环芳烃剖面分层污染特征

为了解污染物在土壤中迁移、转化规律, 选择南京某生态示范区生活垃圾堆放地、工矿企业搬迁区 2 个多环芳烃污染较重的工业区进行土壤剖面分层采样。对分层采集的土壤样品中多环芳烃进行了分析^[10-11], 结果显示, 占多环芳烃总量主要成分的苯并 [a] 蒽、苯并 [b] 荧蒽、二苯并 [a, h] 蒽及萘浓度呈现出由表层向深层逐渐降低的趋势, 见表 3。

表 3 生活垃圾堆放地、工矿企业搬迁区土壤分层采集监测结果

$\mu\text{g}/\text{kg}$

监测区域	采样深度 s/cm	样品编码	萘	苯并 [a] 蒽	苯并 [b] 荧蒽	二苯并 [a, h] 蒽
生活垃圾堆放地	0~ 15	L- s- 7- 1- 1	0 389	2 38	3 40	11 0
	22~ 27	L- s- 7- 1- 2	0 179	2 42	3 74	10 5
	0~ 15	L- s- 7- 2- 1	0 073	1 90	2 82	7 38
	25~ 33	L- s- 7- 2- 2	0 299	0 360	0 508	1 47
工矿企业搬迁区	40	L- s- 8- 2- 1	0 723	1 25	1 01	3 23
	80~ 120	L- s- 8- 2- 2	0 388	0 151	0 194	0 504
	140~ 150	L- s- 8- 2- 3	0 493	0 578	0 196	0 454

3 结论

(1) 生态示范区土壤中多环芳烃污染程度随土地利用类型不同而污染程度有所不同, 其中以工业用地为主的土壤中多环芳烃含量明显高于以农业用地为主的土壤, 其总量基本呈现出由工业区到蔬菜瓜果用地逐渐降低的趋势。

(2) 两个示范区基本呈现出 4 环及其以上 PAH 含量明显高于 2 环—3 环 PAH。主要为石化燃料高温燃烧造成; 而以农业为主蔬菜生产基地等, 多环芳烃主要来源于石油类污染, 其中苏州的某示范区 2 环—3 环多环芳烃污染亦不容忽视。

(3) 生态示范区的土壤剖面分层采样检测结果显示, 占多环芳烃总量主要成分的苯并 [a] 蒽、苯并 [b] 荧蒽、二苯并 [a, h] 蒽及萘浓度呈现出由表层向深层逐渐降低的趋势。

[参考文献]

[1] 张祥志, 赵永刚, 胡冠九, 等. 江苏省典型生态示范区土壤中多环芳烃的含量与风险评价 [J]. 土壤, 2006, 38(6): 790-793

[2] 胡雄星, 周亚康, 韩中豪, 等. 黄浦江表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源分析 [J]. 环境化学, 2005, 24(6): 74

- 77.

[3] JOHNSEN A R, WICK L Y, HARM S H. Principles of microbial PAH-degradation in soil [J]. Environmental Pollution, 2005, 133(1): 71-84

[4] 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, 13(4): 501-504

[5] ZHANG H B, LUO Y M, WONG M H, et al. Distributions and concentrations of PAHs in hong kong soils [J]. Environmental Pollution, 2006, 14(1): 107-114.

[6] 张天彬, 杨国义, 万洪富, 等. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源 [J]. 土壤, 2005, 37(3): 265-271.

[7] 陈卓敏, 高效江, 宋祖光, 等. 杭州湾潮滩表层沉积物中多环芳烃的分布及来源 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 233-237

[8] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 等. 香港土壤研究 III. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探 [J]. 土壤学报, 2005, 142(16): 936-941

[9] 丁爱芳, 潘根兴, 张旭辉. 吴江市水稻土中多环芳烃 (PAHs) 含量及来源的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1166-1170

[10] 葛成军, 安琼, 董元华, 等. 南京某地农业土壤中有有机污染分布状况研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(3): 361-365

[11] 文峰, 范莉, 尹辉, 等. 岷江成都段有机物污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 16(3): 22-25.