

特征研究^[1-3]。为弥补我国中部地区工业区域关于 PAHs 污染调查情况的欠缺, 本文选取河南省境内大型化工企业周边、油田、工业园区等三个工业典型区域, 对其土壤样品中的多环芳烃含量及分布特征进行深入研究, 为我国中部地区土壤环境保护提供基础技术支持。

1 实验设计和方法

1.1 点位布设

为了说明不同工业区域类型土壤中 PAHs 的分布状况, 同时, 兼顾土壤采样的便利性, 分别选取 1 个大型化工企业周边、1 个油田和 1 个工业园区的表层土壤作为监测对象, 土地利用类型主要为耕地。同时, 选取 1-3 个点位作为土壤背景点位。

布点采取以下原则:

大型化工企业周边按水流方向自纳污口起在 200 米内两侧农田由密渐疏布设 (50m、150m、300m、500m、1000m); 主导风向下风向增加 2 个点以上 (高度大于 100m 的烟囱, 主导风向下风向 2000m 范围内增加两个点; 高度小于 100m 的烟囱, 主导风向下风向 1500m 范围内增加两个点)。油田按油田 (或油井群) 为中心由密渐疏向周围放射状布设, 在每个方向的 50 米、100 米处布 2 个点; 工业园区按 300m × 300m 进行网格布点; 土壤背景点位: 选定典型区域周边国家“七五”土壤普查背景点位 1-3 个 (现场调查情况良好, 未受干扰), 作为可置信背景。

1.2 样品采集

样品采集参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166) 执行。农田区域采集混合样, 非农田区域采集单独样品。

1.3 样品分析

一定量土壤样品以快速溶剂萃取仪萃取, 经氮吹浓缩后以凝胶色谱净化, 定量浓缩净化液, 以气相色谱质谱仪 (选择离子扫描, SIM) 进行分析, 外标法定量。采用仪器和药剂如下: HP5975BGC/MS (美国安捷伦公司), ASE200 快速溶剂萃取仪 (美国戴安公司), J2 凝胶色谱仪 (美国 J2 公司)、色谱纯级二氯甲烷、丙酮。十氟三苯基磷、GPC 校准溶液、16 种 PAHs 混标购于美国 Supelco 公司。

2 结果和讨论

2.1 质量浓度

在 32 个大型化工企业周边农田点位土壤样品中, 共检出 14 种 PAHs, 萘烯、茛并 (1, 2, 3, -cd) 芘未检出, 多环芳烃总量范围为 37.7-279.8 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 强致癌物质苯并(a)芘最大测定值为 9.2 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在 48 个油田点位土壤样品中, 共检出 14 种, 萘烯、茛并 (1, 2, 3, -cd) 芘未检出。多环芳烃总量范围为 10.4-99.5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 强致癌物质苯并(a)芘最大测定值 9.9 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 在 64 个工业园区点位土壤样品中, 共检出 14 种, 萘烯、茛并 (1, 2, 3, -cd) 芘未检出, 多环芳烃总量范围为 3.8-86.2 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 强致癌物质苯并(a)芘最大测定值 5.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如表 1 所示。

表 1 三种典型工业区域土壤中多环芳烃质量浓度统计表

Table 1 Contents of PAHs in soil from three kinds of classical industrial areas

化合物名称	含量范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			检出率 (%)		
	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区
萘	0.3-75.9	ND-39	ND-51.6	29.5	18.0	14.9	100	96	92
萘烯	ND-41.6	ND-43.9	ND-41.7	15.5	10.1	15.7	97	57	77
茛	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0	0
茛并	ND-9.3	ND-8.9	ND-10.2	5.5	3.5	2.1	81	57	65
菲	0.4-57.8	ND-25.1	ND-39.9	22.4	22.8	25.0	100	41	42

化合物名称	含量范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)			检出率 (%)		
	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区
蒽	ND-19.2	ND-11.6	ND-8.9	3.1	2.8	1.9	97	85	71
荧蒽	ND-5.9	ND-12.5	ND-16.9	2.0	5.4	4.2	35	52	52
芘	0.2-26.0	ND-6.6	ND-8.9	6.9	1.4	2.8	100	59	92
苯并(a)蒽	0.4-56.5	ND-9.1	ND-8.1	19.0	3.0	3.3	100	72	100
屈	0.3-21.8	ND-38.7	ND-10.7	5.7	8.2	3.5	100	93	94
苯并(b)荧蒽	0.5-12.4	0.1-8.6	ND-16.0	5.4	2.4	5.0	100	100	95
苯并(k)荧蒽	ND-6.5	ND-7.3	ND-12.5	2.8	2.4	3.4	81	61	83
苯并(a)芘	ND-9.2	ND-9.9	ND-5.4	4.1	4.4	0.5	97	96	55
茚并(1,2,3-cd)芘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0	0
二苯并(a,h)蒽	ND-7.9	ND-5.0	ND-3.7	3.1	2.3	1.2	77	59	55
苯并(ghi)芘	0.1-9.5	ND-9.6	ND-13.6	5.4	3.9	1.6	100	93	74

2.2 含量分布特征

由表 2 可以看出,大型化工企业、油田、工业园区所测土壤中多环芳烃项目: 蒽烯和茚并(1,2,3,-cd)芘变异系数为 0, 未检出, 其他有机物均大于 0.75, 属于强叠加。工业园区土壤中苯并[ghi]芘、苯并(a)蒽、苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽、蒽、二苯并(a,h)蒽、菲、萘、屈九类有机物含量服从正态分布。油田土壤中芘、蒽、菲、茚、屈五类有机物服从对数正态分布。大型化工企业周边土壤中苯并(b)荧蒽、芘、蒽、茚、荧蒽五类有机物服从对数正态分布。

表 2 三种典型工业区域土壤中多环芳烃监测结果分布情况

Table 2 Distribution characteristics of PAHs in the soil from three kinds of classical industrial areas

化合物名称	变异系数			偏度系数			峰态系数		
	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区	大型化工企业	油田	工业园区
萘	1.33	6.39	2.52	1.57	7.47	2.58	1.56	56.65	5.59
蒽	1.46	3.17	1.85	1.85	4.12	1.63	3.05	18.33	1.26
蒽烯	0	0	0	/	/	/	/	/	/
茚	1.06	2.01	1.42	2.68	4.62	2.13	10.53	27.17	4.40
菲	1.36	2.49	2.25	1.78	3.85	2.92	2.70	16.80	7.83
蒽	1.11	1.22	1.56	1.43	2.15	2.46	2.41	4.76	7.18
荧蒽	1.46	1.55	1.65	2.39	1.55	2.19	7.43	1.01	4.91
芘	1.21	1.55	1.09	2.28	1.78	1.50	6.00	2.13	2.20
苯并(a)蒽	0.97	1.10	1.18	1.52	1.41	2.41	2.50	2.37	6.25
屈	0.99	1.15	1.02	1.47	1.96	1.66	2.12	5.33	3.22
苯并(b)荧蒽	1.07	0.75	1.01	2.03	0.77	2.38	6.08	0.99	8.17
苯并(k)荧蒽	1.09	1.08	0.98	0.77	1.06	0.98	-0.64	0.83	0.38
苯并(a)芘	0.99	0.86	1.96	0.79	0.32	2.48	-0.29	-1.12	5.81
茚并(1,2,3-cd)芘	0	0	0	/	/	/	/	/	/
二苯并(a,h)蒽	1.32	1.18	1.30	1.27	1.17	1.90	0.37	1.02	3.64
苯并(ghi)芘	0.93	0.75	1.35	1.09	0.42	2.20	1.11	0	5.94

2.3 不同区域结果比较

通过对三种工业典型区域的 16 种 PAHs 检出情况的比较, 见图 1, 可得到以下结论: 河南省土壤中萘、苊并(1, 2, 3, -cd) 苊均未检出; 其他 14 种 PAHs 检出率范围为 60.9%–100%, 其中萘、苊、屈、苯并(a)蒽、苯并(b)蒽为具有较高的检出水平。油田区域和工业园区均检出的 PAHs 中多数物质检出情况无明显差别。三个典型区域 16 种 PAHs 检出 14 种, 明显高于所属区域内背景点检出种类。大型化工企业周边农田所检出的 PAHs 的检出率均高于油田区域和工业园区。大型化工企业周边和农田油田区域强致癌物质苯并(a)苊检出率分别为 97%、96%。

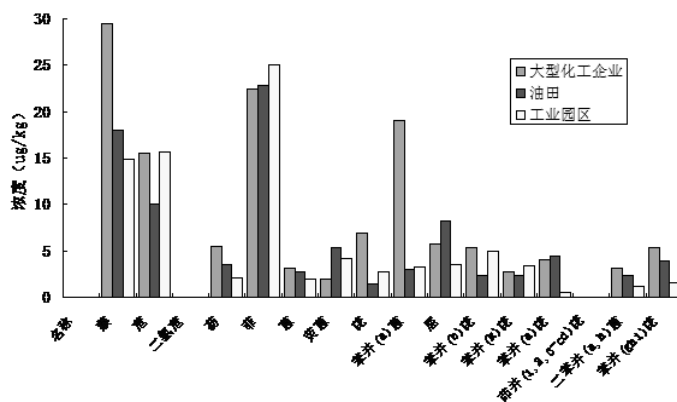


图 1 典型工业区域土壤中多环芳烃检出情况

Figure 1 Typical industrial area PAHs detection comparison

通过对三种工业典型区域的检出 PAHs 平均浓度情况的分析(图 2), 可得以下结论: 河南省三种工业典型区域土壤中萘、菲、苯并(a)蒽检出的平均浓度情况为大型化工企业周边土壤明显高于油田区域和工业园区, 强致癌物质苯并(a)苊平均浓度工业园区明显低于大型化工企业周边农田土壤和油田区域, 其他检出 PAHs 平均浓度无明显差异。三个典型区域检出的 PAHs 平均浓度, 明显高于所属区域内背景点平均浓度(见表 3)。

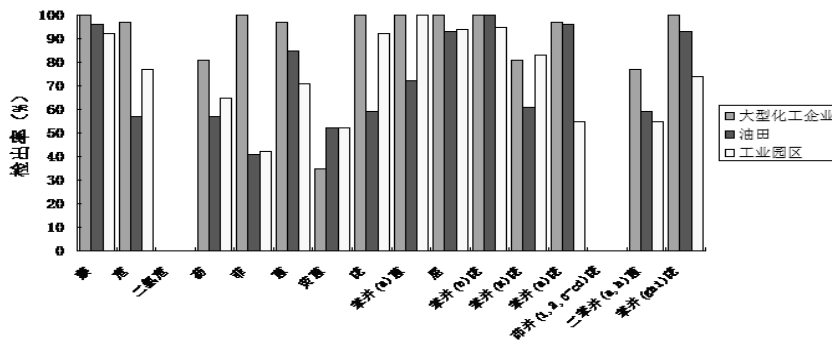


图 2 典型工业区域 PAHs 平均浓度比较

Figure 2 Typical industrial area PAHs comparison of average concentration

三种工业典型区域的检出 PAHs 总量情况的统计: 大型化工企业周边土壤 PAHs 总量为 $128.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 油田区域 PAHs 总量为 $33.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 工业园区 PAHs 总量为 $28.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可得到以下结论: 河南省三种典型区域土壤中 PAHs 含量由小到大依次为工业园区 < 油田区域 < 大型化工企业周边土壤。

2.4 污染状况评价

目前, 国内现行土壤环境质量标准中无 PAHs 标准限值, 参照表 3 可知, 3 个典型区域 144 个点位中在标准中有限值 13 种 PAHs 的单个测定最大值, 远低于《展览会用地土壤环境质量标准》

(HJ350-2007)(暂行)A级标准限值,尚未受到污染。但从与可信区域内背景值的比较来看,我省典型工业区域内土壤中多环芳烃测定值明显高于背景值,土壤已受到多环芳烃的影响。

表3 国内环境质量标准要求

Table 3 Domestic environmental quality standards

化合物名称	单点测定最大值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			《展览会用地土壤环境质量标准》 (HJ350-2007)(暂行) A级 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	可信区域 背景值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	大型化工企 业	油田	工业 园区		
芴	9.3	8.9	10.2	210	ND
菲	57.8	25.1	39.9	2300	ND
蒽	19.2	11.6	8.9	2300	ND
荧蒽	5.9	12.5	16.9	310	ND
芘	26.0	6.6	8.9	230	0.49
苯并(a)蒽	56.5	9.1	8.1	0.9	0.33
屈	21.8	38.7	10.7	9.0	1.1
苯并(b)荧蒽	12.4	8.6	16.0	0.9	0.52
苯并(k)荧蒽	6.5	7.3	12.5	0.9	0.76
苯并(a)芘	9.2	9.9	5.4	0.3	0
二苯并(a,h)蒽	7.9	5.0	3.7	0.33	ND
苯并(ghi)芘	9.5	9.6	13.6	230	ND
茚并(1,2,3,-cd) 芘	ND	ND	ND	0.4	ND

此外,查询相关文献^[9]及国外相关标准中对 PAHs 中苯并(a)芘的可忽略风险浓度的具体规定,进行了比较,6个国家苯并(a)芘的可忽略风险浓度在 $0.01\sim 0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,我省3个典型工业区域,苯并(a)芘最大测定值为 $9.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于加拿大等6国标准限值。

表4 国外苯并(a)芘标准限值

Table 4 The foreign benzo (a) pyrene standard limit

名称	标准值 (mg/kg)	来源	标准值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	来源
苯并(a)芘	0.10	加拿大	0.01	比利时
	0.02	俄罗斯	0.10	捷克
	0.10	丹麦	0.10	斯洛伐克

根据欧洲农业土壤多环芳烃含量和分布情况,将土壤多环芳烃污染分为四个水平:无污染($<200\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、轻度污染($200\sim 600\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、中等污染($600\sim 1000\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、严重污染($>1000\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),我省典型工业区域土壤污染水平均为无污染,见表5。

表5 河南省典型工业区域污染水平

Table 5 The typical regional pollution level of industry of Henan Province

典型区名称	总量平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总量最大值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总量最小值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	均值污染水平	轻度污染率
化工企业	131.9	279.8	37.7	无污染	16%
油田	33.6	99.5	10.4	无污染	/
工业园区	28.3	86.2	3.8	无污染	/

2.5 来源分析

近年来,多环芳烃的比值法(异构体比率)常用于判断污染的来源,有文献表明^[9]对于分子量178的多环芳烃而言,用来区分燃烧源和石油源,当蒽/(蒽+菲) >0.1 为燃烧源、 <0.1 为石油源;对于分子量252的多环芳烃而言,根据荧蒽与(荧蒽+芘)比值,也可以做一下确定:荧蒽/(荧蒽+芘) <0.4 为石油源,0.4~0.5液体燃料燃烧 >0.5 为草、木材和煤的燃烧。依据比值法可对3个典型工业区的污染源进行解析。由表6可知,从蒽/(蒽+菲)的比值来看多在0~0.20之间,可以判断主要为污染的原因主要是燃烧源和石油源,油田区和工业园区的荧蒽与(荧蒽+芘)的比值均大于0.5,可见我省典型工业区域内的PAHs污染多来自草、木材和煤的燃烧,也有来自于液体燃料的燃烧。

表6 比值法源解析(异构体比率)

Table 6 Ratio method source analytical (isomers ratio)

典型区名称	蒽/(蒽+菲)	源	荧蒽/(荧蒽+芘)	源
化工企业	0.12	石油源	0.22	石油源
油田	0.07	燃烧源	0.80	草、木材和煤的燃烧
工业园区	0.18	石油源	0.60	草、木材和煤的燃烧

3 结论

(1) 在大型化工企业周边农田点位、油田点位、工业园区点位土壤样品中,均检出14种PAHs,萘烯、茚并(1,2,3,-cd)芘未检出,其中蒽、芘、屈、苯并(a)蒽具有较高的检出水平。除萘烯和茚并(1,2,3,-cd)芘外,其他14种有机物变异系数均大于0.75,属于强叠加。其中,苯并[ghi]芘等九类有机物含量服从正态分布,苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽两类有机物含量为非正态分布。

(2) 河南省典型工业区土壤中检出的14种的PAHs平均浓度,大型化工企业周边农田土壤明显高于油田区域和工业园区,PAHs总量工业园区 $<$ 油田区域 $<$ 大型化工企业周边农田土壤,强致癌物质苯并(a)芘平均浓度工业园区较低。

(3) 典型工业区域144个点位中在标准中有限值13种PAHs的单点测定最大值,远低于《展览会用地土壤环境质量标准》(HJ350-2007)(暂行)A级标准限值,表明尚未受到污染。按照欧洲对农业土壤要求进行评价,结果表明均处在无污染水平,仅化工企业周边部分点位处于轻度污染水平。PAHs污染多来自草、木材和煤的燃烧,也有来自于液体燃料的燃烧。

(4) 研究结果表明,河南省典型工业区域的土壤中PAHs的检出浓度较之国内工业区域平均水平偏低,但是已经明显高于省内的背景区域。究其原因是我省产生PAHs的工业源较少,PAHs污染多来自草、木材和煤的燃烧,也有来自于液体燃料的燃烧。

参考文献:

- [1] 郭丽, 惠亚梅, 郑明辉. 气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃 [J]. 环境化学, 2007, 26(2):192-196
- [2] 廖书林, 梁印海, 王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布与生态风险评价[J]. 环境化学, 2011, 30(2):423-429
- [3] 彭华, 王维思. 河南省典型农业区域土壤中多环芳烃污染状况研究[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2):61-62
- [4] 王振, 高云涛, 刘晓海. 化工厂土壤多环芳烃分布特征及评价[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(4):86-89
- [5] 廖书林, 梁印海, 王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布及来源研究[J]. 环境科学, 2011, 9(4):38-39
- [6] 李静, 吕永龙, 焦文涛. 天津滨海工业区土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. 区域环境与生态, 2008, (10):2111-2117
- [7] 刘增俊, 腾应, 陈勇. 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
- [8] 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[J]. Org. Geochem. 2002, 33B:489-515.
- [9] 刘增俊, 腾应, 陈勇. 长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析[J]. 土壤学报, 2010, 47(6):1110-1116
- [10] Atlanta, GA; U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [M]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995,25-36.