

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

张祥志¹, 赵永刚¹, 胡冠九¹, 章勇¹, 范迪富², 廖启林²

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

摘要: 采集了江苏省某典型生态示范区内 58 个监测单元的土壤样品, 并对样品中的多环芳烃 (PAHs) 进行了定量分析。结果表明, 生态示范区土壤中的 PAHs 平均含量较低, 但不同土壤样品之间 PAHs 的变异系数较大, 以二苯[a, h]并蒽、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽为主要组成成分。从 8 个生态类型区分析, 工矿企业搬迁区 PAHs 含量最高, 达 49.196 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其次是化工区周边, 农业科技园土壤中的 PAHs 含量最低。工业区的 PAHs 多来源于石油输入, 而以农业为主的生产基地、科技园等, PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧。生态风险评价结果显示生态示范区内的 PAHs 处于较低毒性水平, 尚未对生物造成不利的影响。

关键词: 生态示范区; 土壤; 多环芳烃; 生态风险评价

中图分类号: X131

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是由两个或两个以上的苯环以直链状、角状或串状排列组成的化合物, 它是一类典型的有机污染物, 具有致癌、致畸和致突变作用。PAHs 来源广泛, 主要由有机物质的不完全燃烧, 包括生物和石化燃料的燃烧、火山爆发和地质成岩过程产生, 石油泄漏和废水排放也会增加环境中 PAHs 的含量。由于土壤是 PAHs 积累、迁移和转化的重要介质, 从土壤进入人体的 PAHs 显著高于大气和水, 因此土壤中 PAHs 含量与生态风险评价一直是环境科学关注的一项重要研究内容^[1-3]。

国内对不同环境中 PAHs 的含量、组成与分布进行了较多的研究, 但对生态示范区 PAHs 的研究较少^[4-7]。生态示范区建设是实施可持续发展战略的最基本的经济社会形式, 是可持续发展思想的集中体现。生态示范区坚持经济效益、社会效益与环境效益统一, 因而对生态环境质量提出了更高的要求。近年来, 江苏省在经济快速增长的同时也出现各种生态环境问题, 尤其是土壤中的有机污染物种类和数量呈现不断上升的趋势^[8-9]。2004 年 9 月, 江苏省环境监测中心在“江苏省国土生态地球化学调查”前期获得的基础性资料基础上, 结合环境监测部门积累的相关历史数据, 重点对江苏省某典型生

态示范区内水质、空气、土壤、植物中的 16 种优先控制的 PAHs (萘 (Nap)、苊 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苊烯 (Any)、苯并[a]蒽 (Baa)、屈 (Chr)、苯并[b]荧蒽 (Bbf)、苯并[k]荧蒽 (Bkf)、苯并[a]芘 (Bap)、茚并[1, 2, 3]芘 (I1p)、二苯[a,h]并蒽 (Daa) 和苯并[g,h,i]芘 (Bgp)) 进行了现状调查, 监测区域覆盖贯穿示范区境内的河流、水库、生活居住区、开发区等区域 (水域)。本文以上述调查数据为基础, 对江苏省典型生态示范区土壤中的 PAHs 含量、组成与来源进行分析, 对土壤中的 PAHs 进行风险评估, 为江苏省生态示范区典型有机污染物控制、为土壤 PAHs 修复以及环境管理政策的制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

按照点位布点代表性、针对性等原则, 2004 年 9 月在生态示范区的 6 个主要乡镇内, 4 个典型的作物种植基地, 以及工业科技园、化工园、工矿企业搬迁区和垃圾堆放地共 8 个生态类型区 58 个监测单元进行了土壤样品采集。每个监测单元至少 5 个采样点, 采样面积根据调查范围而定。采集深度 5~15 cm, 各分点土样混合均匀后取 1000 g 混合土样保

①基金项目: 国土资源部中国地质调查局与江苏省人民政府合作项目“江苏省国土生态地球化学调查”(20031230008 和 20031230009-03) 资助。

作者简介: 张祥志 (1967—), 女, 安徽巢湖人, 硕士, 高级工程师, 主要从事环境监测与管理工。E-mail: zhangxz@jshb.gov.cn

存。土壤样品封装在玻璃容器中，放在暗处带回实验室自然风干，去除根系和石块等杂物，过20目筛后于冰箱中保存。

1.2 样品预处理与 PAHs 分析

准确称取 10 g 土样 2 份，一份用于土壤含水量测定，另一份用于 PAHs 测定。在 PAHs 分析土样中加入 30 ml 丙酮/正己烷混合溶液（丙酮: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，用甲醇定容至 1 ml，供高效液相色谱测定。

主要实验仪器：微波萃取仪（CEM 公司）、氮吹浓缩仪（LABCONCO 公司）、高效液相色谱仪（WATERS 2695/2996）、液相色谱柱（Waters PAH C18, S-5 μm , 4.6 \times 250 mm）。

色谱条件：柱温：27 $^{\circ}\text{C}$ ；流动相：水/乙腈（40%/60%）；流速：1.2 ml/min；荧光检测器：激发波长 350 nm，激发波长：275 nm；紫外检测器：

波长范围 200 ~ 380 nm，定量波长 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 的含量

生态示范区土壤中的 PAHs 含量不高，其中 2 种 PAHs（萘、芘）未检出，其他 14 种 PAHs 平均含量 0.01 ~ 10.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同土壤样品中的 PAHs 含量存在明显的差别，变异系数平均值高达 200.62%。58 个土壤样品检出的 PAHs 同系物，含量最高的是二苯[a,h]并蒽，>50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次是苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽，>15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PAHs 平均含量是 4 环>5 环>6 环>3 环>2 环，4 环以上的 PAHs 约占总量的 94.6%，其中 4 环和 5 环两项占近 90%。PAHs 在组成方面与江苏省其他地区报道的土壤 PAHs 组成是相似的，但 PAHs 的平均含量比其他地区低^[10-11]。由此可见，本次调查的生态示范区在 PAHs 的组成方面，以 4 环、5 环 PAHs 占优势。

表 1 土壤中 PAHs 含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 1 Contents of PAHs in soils

| PAHs | 平均值 | 最大值 | 最小值 | 方差 | 变异系数 (%) |
|------------------|--------|--------|-------|--------|----------|
| 萘 (Nap) | 0.552 | 4.329 | 0.000 | 0.731 | 132.343 |
| 芘 (Ace) | 0.013 | 0.214 | 0.000 | 0.031 | 236.549 |
| 芴 (Flu) | 0.131 | 1.378 | 0.000 | 0.268 | 204.289 |
| 菲 (Phe) | 0.038 | 1.394 | 0.000 | 0.195 | 510.606 |
| 蒽 (Ant) | 0.162 | 1.300 | 0.000 | 0.231 | 142.909 |
| 荧蒽 (Fla) | 0.849 | 4.323 | 0.000 | 0.874 | 102.947 |
| 苯并[a]蒽 (Baa) | 4.658 | 63.434 | 0.000 | 8.827 | 189.504 |
| 屈 (Chr) | 1.222 | 13.496 | 0.000 | 2.113 | 172.977 |
| 苯并[b]荧蒽 (Bbf) | 3.756 | 26.333 | 0.038 | 4.877 | 129.834 |
| 苯并[k]荧蒽 (Bkf) | 3.334 | 28.602 | 0.245 | 5.130 | 153.889 |
| 苯并[a]芘 (Bap) | 0.152 | 3.862 | 0.000 | 0.534 | 351.496 |
| 茚并[1,2,3]芘 (I1p) | 1.056 | 9.588 | 0.000 | 1.992 | 188.557 |
| 二苯[a,h]并蒽 (Daa) | 10.562 | 96.627 | 0.000 | 18.109 | 171.455 |
| 苯并[g,h,i]芘 (Bgp) | 1.748 | 9.643 | 0.000 | 2.122 | 121.383 |

2.2 土壤中 PAHs 的分布与来源

生态示范区可分为有机食品基地、化工区周边、农业科技园、无公害大米基地、工业科技园、无公害双油料基地、生活垃圾堆放地和工矿企业搬迁区共 8 个生态类型区。从表 2 可以看出，8 个生态类型区中的土壤 PAHs 总量差别显著，其中工矿企业搬迁区最高，达 49.196 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，农业科技园土壤中的 PAHs 含量最低，仅为 8.522 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由此可见，PAHs 在生态示范区的含量主要受土地利用方式

的影响，且工业用地比农产品生产基地的 PAHs 含量要高。

PAHs 除自然成因外，主要来自有机物质的不完全燃烧，包括生物和石化燃料的燃烧。一般认为，低分子量（2 环或 3 环）的 PAHs 主要来源于石油类污染，4 环及以上 PAHs 主要由于高温不完全燃烧。目前解析环境中 PAHs 污染源的定性和半定量的方法主要有比值法、轮廓图法和特征化合物法等。本研究中采用定性方法对江苏省典型生态示范区土壤

表 2 PAHs 在不同监测单元土壤中的分布 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 2 Distribution of PAHs in soils of different monitoring plots

| PAHs | 生态类型区 | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|-------|---------|--------|----------|---------|---------|
| | 有机食品基地 | 化工区周边 | 农业科技园 | 无公害大米基地 | 工业科技园 | 无公害双油料基地 | 生活垃圾堆放地 | 工矿企业搬迁区 |
| 萘 (Nap) | 0.281 | 0.171 | 0.301 | 0.405 | 0.265 | 0.268 | 0.251 | 1.005 |
| 芴 (Ace) | 0.010 | 0.049 | 0.003 | 0.008 | 0.009 | 0.005 | 0.002 | 0.010 |
| 芘 (Flu) | 0.159 | 0.103 | 0.045 | 0.000 | 0.043 | 0.019 | 0.294 | 0.198 |
| 菲 (Phe) | 0.000 | 0.000 | 0.074 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 蒽 (Ant) | 0.102 | 0.052 | 0.041 | 0.180 | 0.151 | 0.174 | 0.080 | 0.010 |
| 荧蒽 (Fla) | 0.378 | 1.211 | 0.182 | 0.285 | 0.913 | 1.111 | 0.408 | 0.000 |
| 苯并[a]蒽 (Baa) | 2.260 | 5.275 | 1.120 | 2.974 | 1.175 | 2.689 | 1.484 | 13.406 |
| 屈 (Chr) | 0.561 | 1.151 | 0.199 | 0.647 | 0.330 | 1.043 | 0.278 | 3.402 |
| 苯并[b]荧蒽 (Bbf) | 2.873 | 1.575 | 1.179 | 3.653 | 1.953 | 2.373 | 2.055 | 5.025 |
| 苯并[k]荧蒽 (Bkf) | 2.847 | 1.271 | 1.153 | 2.235 | 1.497 | 1.852 | 2.370 | 5.323 |
| 苯并[a]芘 (Bap) | 0.075 | 0.132 | 0.019 | 0.148 | 0.032 | 0.030 | 0.045 | 0.687 |
| 茚并[1, 2, 3]芘 (I1p) | 0.754 | 1.426 | 0.312 | 1.315 | 0.410 | 0.418 | 0.488 | 1.432 |
| 二苯[a,h]并蒽 (Daa) | 7.202 | 20.324 | 3.314 | 5.528 | 4.465 | 4.579 | 5.862 | 17.982 |
| 苯并[g,h,i]芘 (Bgp) | 1.075 | 1.666 | 0.580 | 1.540 | 0.835 | 1.492 | 1.224 | 0.714 |
| PAHs 总量 | 18.578 | 34.406 | 8.522 | 18.919 | 12.076 | 16.053 | 14.841 | 49.196 |

中的 PAHs 的可能来源进行分析。分析结果表明,生态示范区内工业区 PAHs 含量明显高于以农业为主的农产区,且工矿企业区和化工区附近的 4 环及其以上的 PAHs 含量明显高于 2 环 ~ 3 环 PAHs,反映了石油输入的 PAHs 较多,而以农业为主的生产基地、科技园等 PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧。

2.3 土壤中 PAHs 的生态风险评估

采用 Long 等^[12]建立的生物毒性评价方法,对生态示范区土壤中的 PAHs 进行生态风险评价。生态示范区内土壤检出的 PAHs 化合物中,苯并[b]荧蒽 (Bbf)、苯并[k]荧蒽 (Bkf)、苯并[a]芘 (Bap)、茚并[1,2,3]芘 (I1p)、二苯[a,h]并蒽 (Daa) 和苯并[g,h,i]芘 (Bgp) 都是致癌的化学物质,但都远远低于风险评价的高值 (effects range-media, ERM),也没有超过风险评价的低值 (effects range-low, ERL),说明该生态示范区内 PAHs 的毒性效应评估处于较低水平 (表 2、3)。

3 结论

生态示范区是自然环境较为优越的区域,由于远离城市、交通和工矿企业区,环境质量总体较高。本文通过对江苏省某典型生态示范区土壤中 PAHs 的定量分析,发现土壤中 PAHs 总含量不高,58 个

表 3 生态示范区内土壤 PAHs 的毒性评估

Table 3 Toxicological assessment of PAHs in soils of the ecological demonstration areas

| PAHs | 质量标准 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | 样品风险效应 (%) | | |
|--------------|----------------------------------|------|------------|-----------|-----|
| | ERL | ERM | <ERL | ERL ~ ERM | ERM |
| 芴 (Ace) | 44 | 640 | 10 | - | - |
| 蒽 (Ant) | 85.3 | 1100 | 10 | - | - |
| 芘 (Flu) | 19 | 540 | 10 | - | - |
| 萘 (Nap) | 160 | 2100 | 10 | - | - |
| 菲 (Phe) | 240 | 1500 | 10 | - | - |
| 苯并[a]芘 (Bap) | 430 | 1600 | 10 | - | - |
| 荧蒽 (Fla) | 600 | 5100 | 10 | - | - |
| 屈 (Chr) | 384 | 2800 | 10 | - | - |
| 芘 (Pyr) | 665 | 2600 | 10 | - | - |

监测单元 PAHs 总含量平均为 $29.04 \mu\text{g}/\text{kg}$, 远远低于一般农田。生态示范区可分为不同的功能类型区,区域内部土地利用方式方面有一定差别,土壤中 PAHs 也存在明显的分异。总体而言,工矿企业搬迁区,以及化工区附近土壤中 PAHs 含量高于农业科技园区和有机食品基地。

从 PAHs 的来源来看,不同类型的生态示范区 PAHs 总量不同,其主要原因是不同的土地利用方式导致 PAHs 的输入存在差别。工业区的 PAHs 以石油输入的较多,而以农业为主的生产基地、科技

园等, PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧。

江苏省典型生态示范区 PAHs 的毒性效应评估表明, 示范区内 PAHs 的毒性效应评估处于较低水平, 对生物潜在的风险较小。但这仅是一个初步的判断, 更为敏感和精确的评估应涉及到 PAHs 的组成、赋存形态和毒性机理, 这方面的工作有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Menzie CA, Potocki BB, Santodonato J. Exposure to Carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26 (12): 1278-1284
- [2] Johnsen AR, Wick LY, Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 2005, 133 (1): 71-84
- [3] 高学晟, 姜霞, 区自清. 多环芳烃在土壤中的行为. *应用生态学报*, 2002, 13 (4): 501-504
- [4] Zhang HB, Luo YM, Wong MH, Zhao QG, Zhang GL. Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils. *Environmental Pollution*, 2006, 14 (1): 107-114
- [5] 张天彬, 杨国义, 万洪富, 饶勇, 高原雪, 夏运生. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源. *土壤*, 2005, 37 (3): 265-271
- [6] 陈卓敏, 高效江, 宋祖光, 麦碧娴. 杭州湾潮滩表层沉积物中多环芳烃的分布及来源. *中国环境科学*, 2006, 26 (2): 233-237
- [7] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 张甘霖, 赵其国. 香港土壤研究 III. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探. *土壤学报*, 2005, 142 (16): 936-941
- [8] 吴新民, 潘根兴, 李恋卿. 长江三角洲土壤质量演变趋势分析. *地理与地理信息科学*, 2006, 22 (3): 88-91
- [9] 喻建华, 张露, 高中贵, 彭补拙. 昆山市农业生态环境质量评价. *中国人口·资源与环境*, 2004, 14 (5): 64-67
- [10] 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. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (6): 1166-1170
- [11] 葛成军, 安琼, 董元华, 俞花美. 南京某地农业土壤中有机污染分布状况研究. *长江流域资源与环境*, 2006, 15 (3): 361-365
- [12] Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 1995, 19: 81-97

PAHs Content in Soils of Typical Ecological Demonstration Areas and Its Risk Assessment in Jiangsu Province

ZHANG Xiang-zhi¹, ZHAO Yong-gang¹, HU Guan-jiu¹, ZHANG Yong¹, FAN Di-fu², LIAO Qi-lin²

(1 The Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China;

2 Institute of Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: The contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of 58 soil samples collected from 8 typical ecological demonstration areas in Jiangsu province were analyzed quantitatively. The results showed that the mean content of PAHs in the soils was relatively lower, but with a high variance coefficient. Dibenzo[a,h]anthracene, benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene were found to be the dominant components of PAHs. In the 8 typical ecological demonstration areas, the highest content of PAHs (49.196 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was found in soils from the industry and mining removal areas, while the lowest content of PAHs in soils from the agricultural technological gardens. In industry areas the PAHs mainly come from petroleum input, while in agricultural product bases and science and technology gardens the PAHs mainly from inefficient combustion of fossil fuel. The ecological risk assessment indicated that the low toxicological level of PAHs in soils of the typical ecological demonstration areas, which did not produced the negative influence on organism.

Key words: Ecological demonstration area, Soil, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Ecological risk assessment