

长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究

· 典型地区农业土壤中多环芳烃的污染状况及其源解析 *

倪进治^{1,2} 骆永明^{1†} 魏 然² 李秀华¹ 钱 薇¹

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008)

(2 福建师范大学地理科学学院生态环境系, 福州 350007)

摘 要 对长江三角洲典型地区(无锡和台州)农业表层土壤(0~20 cm)中 15 种美国环境保护署(USEPA)优控的多环芳烃(PAHs)含量和来源进行了研究。结果表明,无锡地区农业土壤中 15 种 PAHs 总量的含量范围为 1 058~9 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, PAHs 污染较重,主要来源于石油以及石油和草/木材/煤的燃烧,PAHs 的组成以 4~6 环为主;台州地区农业土壤中 PAHs 的含量范围为 128~604 $\mu\text{g kg}^{-1}$, PAHs 污染较轻,主要来源于石油以及石油的燃烧,PAHs 的组成以 3~6 环为主。

关键词 多环芳烃;土壤污染;源解析;长江三角洲

中图分类号 X53 **文献标识码** A

多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌、致畸以及能够诱导有机体突变的有机化合物,它们在化石燃料和煤焦油中含量相对较高^[1]。在工业发达国家,燃料燃烧是土壤中 PAHs 的主要来源。因此,随着国家和区域工业化的发展,农业土壤中 PAHs 含量有增加的趋势,尤其是城市周边地区^[2,3]。由于 PAHs 为脂溶性,可以通过大气沉降作用经植物叶片吸收直接进入植物体内,或者通过污泥施用和污水灌溉进入土壤中由植物根系吸收,并在植物体内迁移、代谢和积累,进而通过食物链危及人类健康^[4]。因此,PAHs 在土壤环境中的行为已成为目前环境科学界的研究热点之一。

长江三角洲地区是我国经济快速增长的地区之一,随着工业化、城市化和农业集约化的进程加快,势必会有大量的微量毒害污染物如 PAHs 进入表层土壤。据我们的调查研究,长江三角洲部分地区已遭受 PAHs 的污染⁽¹⁾。然而,有关此地区农业土壤中 PAHs 污染状况和来源的研究报道较少。本文选择了经济高速发展的江苏无锡地区和浙江

台州地区作为长江三角洲典型地区,研究了这两个地区某乡镇农业土壤中美国环境保护署(USEPA)规定的 15 种优控 PAHs 污染状况及其来源,为该地区农业土壤 PAHs 污染的风险评价和治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土样共 18 个,均为农业土壤表层土(0~20 cm)。9 个土样采自江苏省无锡地区某乡镇,采样面积范围约为 4 km^2 ,采样时间为 2005 年 5 月,土样编号为 AZ 加采样点序号;另外 9 个土样采自浙江省台州地区某乡镇,采样面积约为 10 km^2 ,采样时间为 2004 年 9 月,编号为 LQS 加采样点序号。新鲜土样采集后,于 4 条件下保存,一周内运回实验室处理。新鲜土样拣去石子和植物残体,过 2 mm 筛,自然风干后常温下保存,一个月内分析。土壤的利用方式和一些基本性质见表 1。

* 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB4108010)、中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-429)、中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金和江苏省博士后科研资助计划项目资助

† 通讯作者, E-mail: ymluo@issas.ac.cn

作者简介:倪进治(1971~),男,安徽无为,人,博士,主要从事土壤有机污染化学方面的研究

(1) 平立凤. 长江三角洲地区典型土壤环境中多环芳烃污染、化学行为和生物修复研究. 中国科学院博士学位论文, 2005

收稿日期:2006-10-22;收到修改稿日期:2007-04-24

表1 供试土壤性质

Table 1 Selected properties of the tested soils (0~20 cm)

土样号 Soil No.	利用方式 Land use	pH (H ₂ O)	总有机碳 TOC (g kg ⁻¹)	全氮 TN (g kg ⁻¹)	土样号 Soil No.	利用方式 Land use	pH (H ₂ O)	总有机碳 TOC (g kg ⁻¹)	全氮 TN (g kg ⁻¹)
AZ-01	蔬菜 Vegetable	4.4	13.98	1.37	LQS-038	蔬菜 Vegetable	5.1	27.9	3.11
AZ-02	水稻 Rice	5.4	18.07	1.69	LQS-041	葡萄 Grape	4.8	22.5	2.44
AZ-03	小麦 Wheat	5.3	15.95	1.63	LQS-042	葡萄 Grape	5.4	25.8	2.71
AZ-04	水稻 Rice	5.3	17.7	1.61	LQS-054	甘蔗 Sugar cane	4.8	24.3	2.88
AZ-05	蔬菜 Vegetable	6.7	18.67	1.91	LQS-076	水稻 Rice	5.0	23.0	2.57
AZ-06	水稻 Rice	5.9	18.48	1.80	LQS-162	水稻 Rice	5.2	37.2	4.24
AZ-07	小麦 Wheat	6.2	15.94	1.60	LQS-177	水稻 Rice	6.1	35.0	3.35
AZ-08	蔬菜 Vegetable	7.8	14.97	1.68	LQS-210	甘蔗 Sugar cane	4.6	23.3	2.46
AZ-09	荒地 Wasteland	4.8	16.96	1.94	LQS-267	水稻 Rice	4.6	27.0	3.07

1.2 研究方法

1.2.1 土壤理化性质的测定 土壤总碳和全氮含量采用元素分析仪(德国 ELEMENTAR 公司)测定,土壤 pH 值用玻璃电极测定,土水比为 1:2.5^[5]。

1.2.2 多环芳烃的测定 供试土壤用二氯甲烷索氏抽提 24 h,提取液于旋转蒸发仪上浓缩至干,用环己烷定容至 2 ml,取 0.5 ml 转移至装有 1.0 g 硅胶的预处理柱中,再用正己烷/二氯甲烷(1:1)混合液洗脱,弃去第一组分 1 ml 洗脱液,收集 2 ml 第二组分的洗脱液,氮气吹干,乙腈定容,高效液相色谱(HPLC)测定^[6]。液相色谱为日本岛津 Class-VP 高效液相色谱分析系统,配荧光检测器 RF-10AXL,色谱分离柱为美国 Varian 公司的 ChromSpher 5 PAH。由于二氢苊荧光反应较弱,实验中测定了 15 种 USEPA 优控的 PAHs,文中 PAHs 总量是指 15 种 PAHs 含量的总和。

1.3 统计分析

数据制图和统计分析均采用软件 Origin 7.5 进行。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 污染状况

由表 2 可知,两个地区乡镇农业土壤中 PAHs 总量相差很大,无锡地区土壤中 PAHs 总量的范围为 1 058~9 500 μg kg⁻¹,远远高于 PAHs 总量范围为 128~604 μg kg⁻¹的台州地区。无锡地区土壤中 PAHs 组成以高环为主(图 1),二环萘均未检测出,三环 PAHs 只占总量的 5.6%~13.0%,三环以上的

PAHs 占总量的范围为 87.0%~94.5%,其中四环 PAHs 含量最高,占总量的 47.9%~53.0%。台州地区土壤 PAHs 的组成以三环和四环为主(图 1),分别占 PAHs 总量的 9.9%~38.0%和 39.4%~59.4%,二环萘含量很低,在含量最高的土样中只占 PAHs 总量的 7.8%。按照荷兰土壤中 PAHs 含量的标准,即 10 种 PAHs 化合物(An, BaA, BkF, Bap, Chry, Phe, FluA, IP, Na 和 BghiP)含量之和大于 1 000 μg kg⁻¹为污染土壤的临界值,台州地区土壤中 PAHs 含量均未超标;而无锡地区除了 AZ-04 和 AZ-06 土样外,均超过标准,为污染土壤。如果以加拿大农业环境部长会议制定标准,即土壤中单个 PAHs 化合物(BaA, Bap, BbF, DBA, IP, Na, Phe, Pyr)含量不超过 100 μg kg⁻¹,无锡地区所有土样均受到了 PAHs 的污染;而台州地区只有 LQS-210 土样中芘的含量超标, LQS-267 土样中菲的含量超标。

张天彬等^[3]对东莞市 64 个农业土壤中的 PAHs 含量进行了研究,结果表明 16 种 PAHs 总含量最高达 4 079 μg kg⁻¹,最低值为 29 μg kg⁻¹,平均含量为 413 μg kg⁻¹。表层土壤中含量最高的是菲,含量次高的依次为荧蒽、屈、苯并[b]荧蒽、芘。苯并[a]芘在土壤中的平均含量为 27.7 μg kg⁻¹。陈静等^[7]对天津污灌区耕作土壤中多环芳烃的研究表明,在表层土壤中(0~30 cm),水稻田中总 PAHs 含量最高,其次是菜地,高粱地中 PAHs 含量最低。水稻田中的土样 PAHs 含量范围为 181~21 015 μg kg⁻¹,菜地中土样 PAHs 含量范围为 289~4 391 μg kg⁻¹,高粱地中土样 PAHs 含量为 855~3 311 μg kg⁻¹。香港地区农业用地土壤中 PAHs 含量较低,16 种 PAHs 总量

表 2 供试土壤中 PAHs 的含量

Table 2 Concentrations of PAHs in tested soils ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

样本号 Sample No.	萘 Na	苊 Ace	芴 Flu	菲 Phe	蒽 An	荧蒽 FluA	芘 Pyr	苯并 [a]蒽 BaA	屈 Chry	苯并[b] 荧蒽 BbF	苯并[k] 荧蒽 BkF	苯并 [a]芘 Bap	二苯并 [a,h]蒽 DBA	苯并 [g,h,i]花 BghiP	茚并 [1,2,3-cd] 芘 IP	总量 Total
AZ-01	ND	6	20	486	16	1 923	1 386	789	915	1172	469	565	88	926	739	9 500
AZ-02	ND	6	19	412	25	1 155	961	354	484	596	240	440	49	468	370	5 579
AZ-03	ND	3	52	185	10	468	336	171	219	282	117	170	27	250	202	2 492
AZ-04	ND	ND	6	111	5	285	232	87	116	141	59	84	13	123	76	1 338
AZ-05	ND	7	26	267	25	598	456	217	251	333	139	274	30	297	245	3 165
AZ-06	ND	ND	9	126	3	225	169	56	85	107	43	68	10	88	70	1 059
AZ-07	ND	ND	6	96	4	354	274	126	164	205	81	123	19	166	136	1 754
AZ-08	ND	20	34	471	18	1 096	827	367	463	575	243	424	55	496	352	5 441
AZ-09	ND	4	23	265	8	513	367	143	209	241	102	180	23	207	150	2 435
LQS-038	5	ND	10	25	1	22	25	4	7	10	3	4	1	6	5	128
LQS-041	ND	ND	1	23	1	34	49	7	12	15	4	7	1	10	8	172
LQS-042	ND	ND	12	36	1	36	46	7	12	20	8	18	2	29	2	229
LQS-054	2	ND	15	40	2	22	32	5	7	11	4	6	1	7	7	161
LQS-076	1	ND	11	53	3	47	36	9	16	20	7	11	2	15	12	243
LQS-162	4	ND	13	53	6	54	60	15	19	26	9	20	2	20	17	318
LQS-177	32	31	21	59	5	55	60	16	31	29	10	19	2	23	18	411
LQS-210	ND	4	6	43	6	100	106	47	53	63	25	46	6	55	44	604
LQS-267	2	17	17	115	5	57	68	14	25	26	8	16	2	20	14	406

注: ND 指低于检出限 Note: ND indicates below detection limit

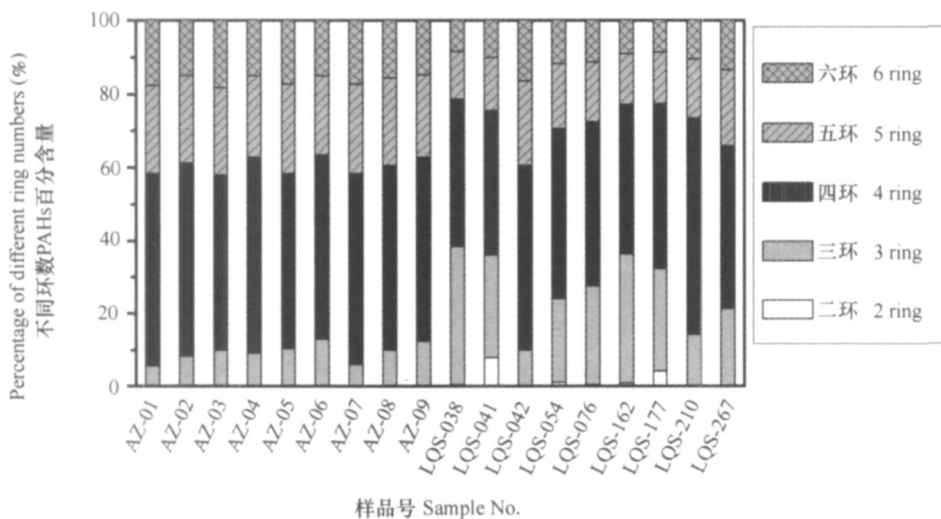


图 1 不同环数占 PAHs 总量的百分比

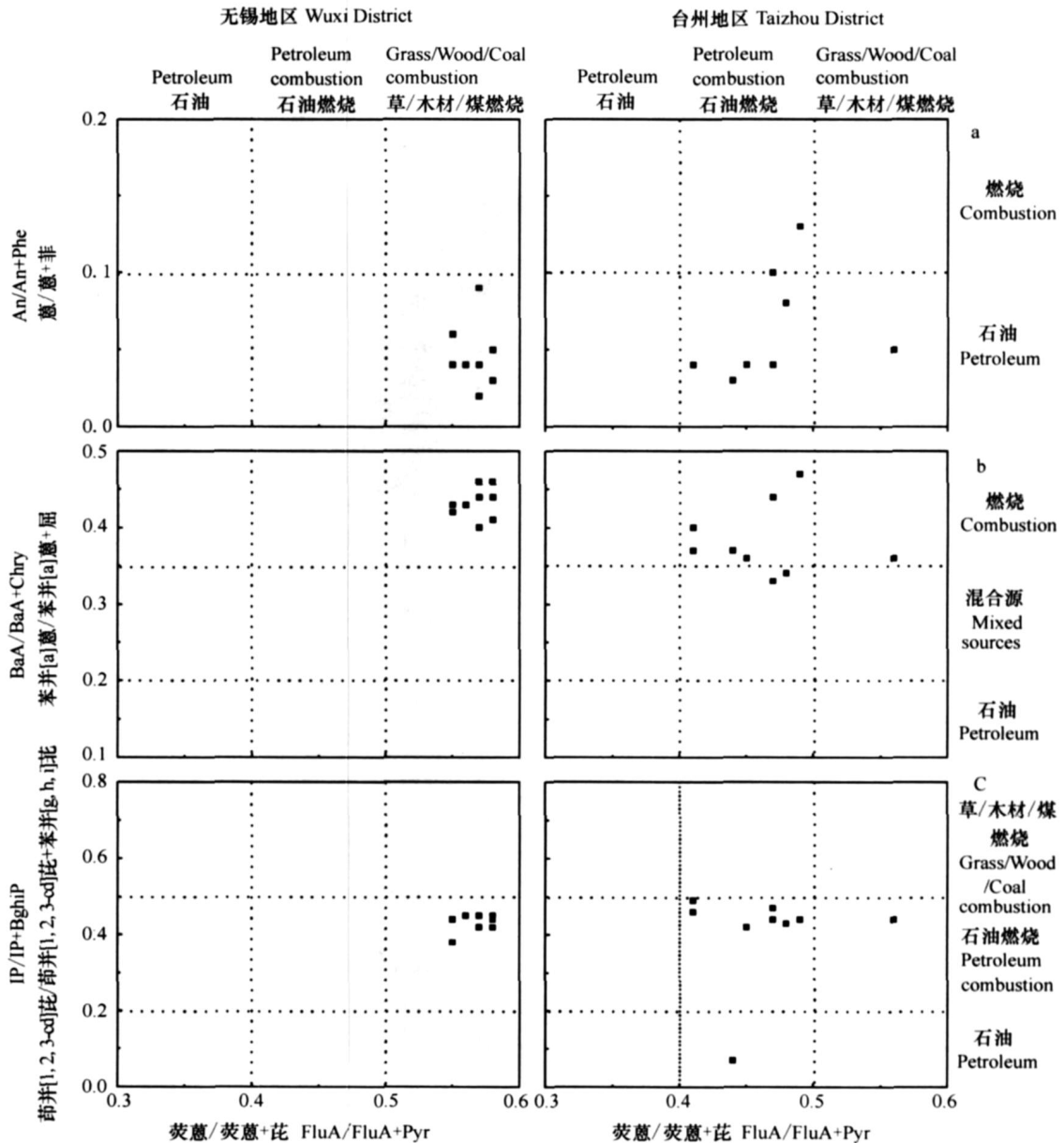
Fig. 1 Percentages of different ring numbers to total PAHs

的平均值只有 $31 \mu\text{g kg}^{-1}$ [8]。与文献中的研究结果相比,无锡地区农业土壤中 PAHs 的污染较重,与天

津污灌区农用土壤相近,而台州地区农业土壤中 PAHs 含量较低,污染较轻。另外,本研究结果和文

献中的结果均表明,不同地区或同一地区土壤中 PAHs 含量变化范围很大,这可能与 PAHs 的来源以及采样点与污染源(如加油站、煤气站、工厂和公路等)的距离远近有关。如无锡地区样品中,AZ-01 土样中 PAHs 总量的含量最高,因为距采样点 200 m 左右的地方有个气体供应站,供应石油液化气和乙炔

等气体。AZ-02 土样离气体供应站约 1 km,它的 PAHs 总量就稍低一点,其他采样点离气体供应站较远,PAHs 含量也就相对较低。而 AZ-08 土样中 PAHs 含量较高,是因为距采样点 200 m 左右的地方有个加油站。台州地区土样 LQS-210 的 PAHs 含量较高,也是因为采样点附近有个煤气供应站。



注:a 为 An/ An + Phe 与 FluA/ FluA + Pyr , b 为 BaA/ BaA + Chry 与 FluA/ FluA + Pyr , c 为 IP/ IP + BghiP 与 FluA/ FluA + Pyr
 Note : a is An/ An + Phe vs. FluA/ FluA + Pyr , b is BaA/ BaA + Chry vs. FluA/ FluA + Pyr , c is IP/ IP + BghiP vs. FluA/ FluA + Pyr

图2 PAHs 比值十字交叉图

Fig. 2 Cross plots for PAHs ratios

很多研究结果均表明,土壤中 PAHs 含量与土壤有机质含量呈显著的正相关^[7, 9]。本研究中,土

壤中 PAHs 总量与土壤有机碳含量无任何显著性关系。在有特定污染源的不断输入情况下,土壤有机

质含量高低并不能决定土壤中 PAHs 含量的多少,亦即土壤有机质含量与土壤中 PAHs 含量没有必然的联系,土壤中 PAHs 含量的多少只与污染源的特性有关;而在无特定污染源的情况下,PAHs 的总量相对稳定,那么 PAHs 在土壤中的分配就与土壤有机质含量有密切关系。

2.2 土壤中 PAHs 的来源

化石燃料和矿物形成过程中的地热反应,森林植被和灌木的燃烧,以及一些植物和细菌的自身合成均能形成 PAHs,这些是 PAHs 主要的自然来源^[10]。而高浓度 PAHs 通常是由人类活动,如工业生产、石油溢溅和燃料的不完全燃烧等产生。

判别环境中 PAHs 来源目前较常用的为比值法,分子量为 178 和 202 的 PAHs 通常用来区分燃烧源和石油源^[11,12]。对分子量为 178 的 PAHs 来说,蒽/蒽+菲 (An/An + Phe) 比值小于 1.0 通常可以指示石油源,而比值大于 1.0 表明主要是燃烧源^[12];对分子量为 202 的 PAHs,荧蒽/荧蒽+芘 (FluA/FluA + Pyr) 比值小于 0.4 指示石油源,0.4~0.5 指示液体化石燃料(如机动车和原油)燃烧源,而大于 0.5 指示草、木材或煤的燃烧源^[13]。分子量为 228 和 276 的 PAHs 被用来指示 PAHs 母体化合物来源较少,Yunker 等^[13]认为,苯并[a]蒽/苯并[a]蒽+屈 (BaA / BaA + Chry) 比值小于 0.2 可能指示石油源,0.2~0.35 指示石油源或燃烧源,而大于 0.35 表示燃烧源;茚并[1,2,3-cd]芘/茚并[1,2,3-cd]芘+苯并[g,h,i]芘 (IP / IP + BghiP) 比值小于 0.2 可能指示石油源,0.2~0.5 指示来源于液体化石燃料(如机动车和原油)的燃烧,大于 0.5 指示草、木材和煤的燃烧源。

图 2 为无锡地区和台州地区农业土壤中 PAHs 的比值十字图,由图可以看出无锡地区土壤中 PAHs 的来源主要为石油源和燃烧源。采样区域内有主要的交通干线,再加上中小企业的燃煤,所以燃烧源包括机动车尾气、以及草/木材/煤的燃烧,石油源可能主要来源于当地的气体供应站、加油站以及机动车的漏油等;台州地区土壤中 PAHs 的来源也主要为石油源和燃烧源。石油源可能与当地的煤气供应站以及废旧机器漏油有关。对采样区域实地调查发现,该区域内有废电子垃圾随意堆置和焚烧现象。燃烧源主要是石油的燃烧,可能是残存于废电子垃圾中的化石燃料通过焚烧而释放。另外,机动车尾气对 PAHs 燃烧源也有一定的贡献,因为该区域交通也比较发达。

3 小结

长江三角洲典型地区无锡地区农业土壤中 15 种 USEPA 优控的 PAHs 总量的平均含量为 3 640 $\mu\text{g kg}^{-1}$,台州地区为 296 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。按照加拿大农业环境部长会议制定的标准,无锡地区农业土壤中 PAHs 污染较重,土样超标率达 100%,台州地区农业土壤中 PAHs 污染较轻,有 22% 的土样受到轻度污染。无锡地区农业土壤中的 PAHs 以 4~6 环为主,主要来源于石油以及石油和草/木材/煤的燃烧;台州地区农业土壤中的 PAHs 以 3~6 环为主,主要来源于石油和石油的燃烧。

参考文献

- [1] Alloway B J, Ayres D C. eds. Chemical Principles of Environmental Pollution. 2nd Ed. Chapman and Hall, 1997. 395
- [2] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. Environ. Sci. Technol., 1989, 23: 95~101
- [3] 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. 土壤, 2005, 37(3): 265~271. Zhang T B, Yang G Y, Wan H F, et al. Concentration, indicators, and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil in Dongguan (In Chinese). Soils, 2005, 37(3): 265~271
- [4] Jones K C. Contaminated trends in soils and crops. Environ. Pollution, 1991, 69: 311~325
- [5] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社, 1999. 12~19. Lu R K. ed. Analytical Methods of Soil and Agricultural Chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999. 12~19
- [6] 丁克强,骆永明,刘世亮,等. 黑麦草对土壤中苯并[a]芘动态变化的影响. 土壤学报, 2004, 41(3): 348~353. Ding K Q, Luo Y M, Liu S L, et al. Dynamics in benzo[a]pyrene concentrations in soil as influenced by ryegrass plants (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(3): 348~353
- [7] 陈静,王学军,陶澍,等. 天津污灌区耕作土壤中多环芳烃的纵向分布. 城市环境与城市生态, 2003, 16: 272~274. Chen J, Wang X J, Tao S, et al. Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater irrigated soil in Tianjin Area (In Chinese). Urban Environment & Urban Ecology, 2003, 16: 272~274
- [8] 章海波,骆永明,黄铭洪,等. 香港土壤研究. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探. 土壤学报, 2005, 42(6): 936~941. Zhang H B, Luo Y M, Huang M H, et al. Hong Kong soil researches. PAHs contents in soils and their origins (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(6): 936~941
- [9] Tang L, Tang X Y, Zhu Y G, et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. En-

- vironment International, 2005, 31: 822 ~ 828
- [10] Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature. Scientific American, 1976, 234: 34 ~ 45
- [11] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Grande estuary. Mar. Chem., 1997, 58: 85 ~ 97
- [12] Scolo H H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. Mar. Pollut. Bull., 2000, 40: 387 ~ 396
- [13] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratio as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489 ~ 515

SOIL ENVIRONMENTAL QUALITY AND REMEDIATION IN YANGTZE RIVER DELTA REGION . POLLUTION STATUS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN AGRICULTURAL SOILS OF TYPICAL DISTRICTS

Ni Jinzhi^{1,2} Luo Yongming^{1†} Wei Ran² Li Xuhua¹ Qian Wei¹

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Department of Ecology and Environmental Sciences, School of Geography Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract The contents and sources of 15 USEPA priority PAHs in agricultural surface soils (0 ~ 20 cm) of typical districts, Wuxi and Taizhou in the Yangtze River Delta were studied. The results showed that the PAHs pollution was heavy in agricultural soils of Wuxi district and the sum of 15 PAHs contents ranged from 1 058 to 9 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The composition of PAHs was mainly 4 to 6 rings and the main sources were petroleum and combustion of petroleum, grass, wood and coal. In agricultural soils of Taizhou district, the PAHs pollution was light and the sum of 15 PAHs contents ranged from 128 to 604 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The composition of PAHs was mainly 3 to 6 rings and the main sources were petroleum and petroleum combustion.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Soil pollution; Source identification; Yangtze River Delta