

## 湛江市区不同利用类型土壤的 PAHs 污染特征和来源\*

赵利容 孙省利 柯 盛

(广东海洋大学海洋资源与环境监测中心, 广东湛江 524088)

CHARACTERISTICS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC  
HYDROCARBONS IN SOILS DIFFERENT IN LAND USE IN ZHANJIANG CITY

Zhao Lirong Sun Shengli Ke Sheng

(Monitoring Center for Marine Resources and Environments, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China)

关键词 土地利用类型; 多环芳烃; 湛江

中图分类号 X53 文献标识码 A

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAHs) 由于具有致癌、致畸、致突变等特性, 以及存在较大的健康风险而成为国内外重点研究的污染物之一<sup>[1-2]</sup>。土壤作为一种重要的环境介质, 是 PAHs 的重要储库和中转站, 承担着 90% 以上的 PAHs 环境负荷<sup>[3]</sup>。近年来, 我国土壤 PAHs 的研究指出, 随着工业的快速发展, 城市、工业区、农业等土壤 PAHs 污染日益严重, 对人群健康存在较大风险<sup>[4-6]</sup>。

湛江是我国最早开放的沿海城市之一, 但经济一直落后于珠江三角洲城市。“十一五”期间, 湛江市大力发展临港重化工业和相关产业, 轻重工业之比由 43.5:56.5 变为 31.0:69.0。与其他中小型城市相同, 湛江正处于经济转型的关键期, 经济的快速发展、交通量的急剧增加、人口数量的增长等给湛江市的环境带来不利影响。目前, 我国城市土壤 PAHs 研究主要集中在发达地区或重工业城市。中小型城市, 尤其是正处于高速发展的城市研究较少, 此研究对于探讨这些城市在经济发展过程中的 PAHs 污染问题有着重要意义。

## 1 材料与方法

## 1.1 采样点的布局与样品采集

湛江经济以石化、中小型企业 and 农业为主, 同时也是一个城市绿化环境较好的城市, 依此特点选取了郊区农业耕作区、市区公园、交通干道、郊区工业区 (工业 1)、石化工业区 (工业 2)、搬迁工厂旧址 (旧厂址) 等 6 种类型 19 个采样点, 依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 在 2010 年 10 月采集表层 (10 cm) 土壤样品, 用聚氯乙烯袋带回实验室自然风干, 研磨后过 80 目筛, 保存于干燥皿中。各类型土壤的特征描述和采样点见图 1 和表 1。

## 1.2 实验试剂

实验所用溶剂均为分析纯, 二次蒸馏用; 硅胶 (80~100 目)、氧化铝 (100~200 目) 层析用, 经甲醇、二氯甲烷依次抽提后自然干, 分别于 130℃ 和 200℃ 下活化 12 h, 冷却后加入 5% 的去离子水去活, 放置平衡 12 h, 于正己烷中保存; 无水硫酸钠 (分析纯) 经甲纯和二氯甲烷超声后于 450℃ 马弗炉中灼烧 6 h, 冷却后存于干燥器中备用。标准样品和

\* 海洋公益性行业科研专项 (201105008-E) 和广东省海洋渔业科技推广专项 (A200899J01) 资助

作者简介: 赵利容 (1977-), 女, 四川人, 博士, 主要从事海洋有机污染研究。E-mail: zlrms@sina.com

收稿日期: 2011-05-18; 收到修改稿日期: 2011-08-09

回收率指示剂均购自 SUPELCO 公司,PAHs 标样为 15 种 PAHs 单体的混合溶液,名称和缩写见表 2;PAHs 回收率指示物为 5 种混合标样,包括萘-d<sub>8</sub>、芘-d<sub>10</sub>、菲-d<sub>10</sub>、屈-d<sub>12</sub>和芘-d<sub>12</sub>。

### 1.3 样品提取和净化

称取约 15 g(精确至 0.01 g)土壤于滤纸筒,放入蛇形索氏提取器中,加入回收率指示剂。在 250 ml 平底烧瓶中依次加入 150 ml 二氯甲烷、20~30 片的铜片(0.5 cm<sup>2</sup>),在水浴锅上提取 48 h。提取液浓缩至约 1 ml 后加入 10 ml 正己烷,继续浓缩至 1~2 ml。净化柱为硅胶/氧化铝(2:1)层析柱,正己烷湿法装柱,层析柱内依次装入硅胶 12 cm、氧化铝 6 cm、无水硫酸钠 1 cm。提取液加入净化柱后,分别用 15 ml 正己烷和 70 ml 二氯甲烷/正己烷(体积比 3:7)淋洗出饱和烷烃和 PAHs。PAHs 淋洗液经



图 1 采样点分布

正己烷转换溶剂后,氮气吹至 0.5 ml,加入内标物(六甲基苯)进行定量分析。

### 1.4 分析测定与质量控制

色谱条件:日本岛津 QP2010-GC/MS,色谱柱 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 310℃,接口温度 300℃,EI 源,70 eV,SIM 模式,无分流进样 1 μl。升温程序为 50℃(1 min),以 8℃ min<sup>-1</sup>升高至 300℃,保持 5 min,载气为高纯氮气。

质量保证与控制(QA/QC)体系:采用方法空白、基质加标、平行样等监控,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响。方法空白无待测物检出,回收率为萘-d<sub>8</sub>为 50%~70%,芘-d<sub>10</sub>为 70%~82%,菲-d<sub>10</sub>为 84%~103%,屈-d<sub>12</sub>为 92%~114%和芘-d<sub>12</sub>为 80%~118%。目标化合物的测试结果已经回收率进行校正,由于萘的挥发损失大,本研究中不对其进行讨论。

## 2 结果与讨论

### 2.1 湛江市土壤 PAHs 的浓度和组成

湛江市土壤 15 种 PAHs 单体的平均浓度见表 2:∑PAHs 平均浓度为 491.1 ng g<sup>-1</sup>,变化范围为 44.3~1 868 ng g<sup>-1</sup>;15 种 PAHs 单体的检出率均为 100%,相对标准差为 96%~178%;PAHs 以四环和五环为主,占∑PAHs 的 65.1%;Phe、Fla、Chr 和 Bbf 是主要污染物。

表 1 采样点的分类和描述

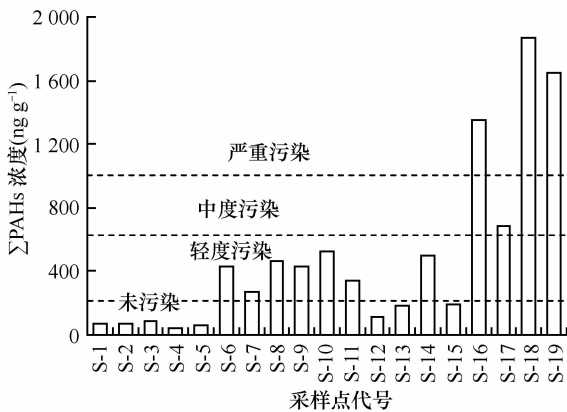
序号	利用类型	采样点代号	特征描述
1	农业	S-1, S-2	郊区菜地,采样点离公路 100 m 以上
2	休闲	S-3, S-4, S-5, S-6, S-7	市区公园,湛江著名的海边景观休闲区
3	交通	S-8, S-9, S-10, S-11	主干道、十字路口绿化隔离带或花坛
4	工业 1	S-12, S-13, S-14, S-15	郊区中小型工厂,包括糖厂、烟厂等,周围开阔,零散分布一些居民点、学校、加油站等
5	工业 2	S-16, S-17, S-18	近市中心,石化厂、化工厂、化肥厂等。交通繁忙,重型油车比例大
6	旧厂址	S-19	某搬迁工厂旧址,现已成为建筑工地,位于市中心,周围为商业中心,居民集中区

图 2 为湛江市各采样点∑PAHs 的含量,S-18(化肥厂)含量最高,∑PAHs 为 1 868 ng g<sup>-1</sup>;其次为 S-19 和 S-16,即旧厂址和炼油厂,分别为 1 651 ng g<sup>-1</sup>和 1 350 ng g<sup>-1</sup>。根据荷兰研究人员 Maliszewska-Kordybach<sup>[7]</sup>在 1996 年对土壤中 PAHs 的分类标准

(<200 μg kg<sup>-1</sup>未污染,200~600 μg kg<sup>-1</sup>轻度污染,600~1 000 μg kg<sup>-1</sup>中度污染,>1 000 μg kg<sup>-1</sup>严重污染),湛江市大多数土壤处于轻度污染或未污染水平,S-16、S-18 和 S-19 则处于严重污染水平。

表 2 湛江市表层土壤 PAHs 浓度

PAHs	简写	环数	PAHs 浓度 ( $\text{ng g}^{-1}$ )					占 $\Sigma$ PAHs 百分比 (%)	检出率 (%)
			均值	最大值	最小值	中位数	标准差		
萘	Acy	3	7.5	35.9	0.4	3.8	9.8	1.5	100
苊	Ace	3	3.4	12.7	0.3	2.1	3.3	0.7	100
芴	Fle	3	8.9	35.1	1.1	5.5	8.8	1.8	100
菲	Phe	3	60.9	209.2	4.0	35.5	63.2	12.4	100
蒽	Ant	3	9.1	44.2	0.8	4.5	11.7	1.9	100
荧蒽	Fla	4	54.4	195.7	4.0	39.6	60.1	11.1	100
芘	Pyr	4	45.5	161.3	3.4	30.9	48.0	9.3	100
苯并(a)蒽	Baa	4	24.3	97.3	1.6	15.6	26.6	5.0	100
屈	Chr	4	48.9	207.9	3.2	26.5	62.9	10.0	100
苯并(b)荧蒽	Bbf	5	67.8	246.7	6.1	55.5	70.6	13.8	100
苯并(k)荧蒽	Bkf	5	39.1	237.0	1.7	14.2	69.6	8.0	100
苯并(a)芘	Bap	5	30.2	114.0	2.3	24.8	29.0	6.1	100
茚并(1,2,3,-cd)芘	Iip	6	37.1	133.8	3.6	28.7	39.1	7.6	100
二苯(a,h)蒽	Daa	5	9.3	34.9	0.9	6.5	9.8	1.9	100
苯并(g,h,i)芘	Bpe	6	44.7	179.5	1.7	33.8	48.2	9.1	100
$\Sigma$ PAHs			491.1	1 868	44.3	340.1	544.1	100	100

图 2 各采样点土壤  $\Sigma$  PAHs 浓度

## 2.2 不同利用类型土壤的 PAHs 浓度

此研究中将湛江市土壤分为 6 种利用类型(详见表 1),图 3 为不同利用类型土壤  $\Sigma$  PAHs 的平均浓度水平,  $\Sigma$  PAHs 含量的变化趋势为旧厂址 > 工业 2 > 交通 > 工业 1 > 休闲 > 农业。旧厂址位于市中心,虽然工厂早已搬迁多年,但此地 PAHs 污染水平仍然很高,与杨秀虹等<sup>[8]</sup>对废弃化肥厂及旧机场的研究相符。工业 2 为湛江主要的石化基地,近市中心,主要为化工厂、石化厂、化肥厂等,交通繁忙,多为重型油车。

湛江市郊区 PAHs 水平明显低于市区。与珠江

三角洲和长江三角洲一些城市农业区相比<sup>[9-10]</sup>,湛江农业区土壤的含量较低,  $\Sigma$  PAHs 为  $67.2 \text{ ng g}^{-1}$ 。工业 1 为糖厂等中小型企业,位于郊区,周围为学校、居民区,大气扩散条件好。值得注意的是,湛江市休闲区土壤  $\Sigma$  PAHs 为  $178.7 \text{ ng g}^{-1}$ 。此区域为湛江市主要的滨海景区和著名的公园,经现场调查局部地区还有污水排放。

## 2.3 不同利用类型土壤的 PAHs 的组分构成

图 4 为湛江市不同利用类型土壤三环至六环 PAHs 的百分比构成图,各采样点距离市中心由近至远为旧厂址 > 休闲和交通 > 工业 2 > 工业 1 > 农业,三环组分的比重随距市中心距离的增大而增加,而四环和五环则相反,六环组分除农业用地中明显低外,其他类型差异较小。农业和工业 1 中高比重的三环可能与市区 PAHs 的大气输送有关。Wang 等<sup>[11]</sup>指出在大连城区到郊区再到乡村中,低环 PAHs 所占的比重由 13% 提高到了 51%,其组分含量变化趋势与各种 PAHs 通过大气运输能力的变化趋势一致;高环数组分则相反。

## 2.4 湛江市土壤 PAHs 的来源

PAHs 来源于煤、油、植物、化工燃料的不完全燃烧,或直接来源于石油产品,通常高分子量的 PAHs 主要是由于石化燃料高温燃烧,而低分子量则来源于石油类污染;当 PAHs 低环/高环 < 1 时,

PAHs 主要来源于燃烧源;而当低环/高环  $> 1$  时,则来源于油类污染,其中低环组分包括 Phe、Ant、Fla 和 Pyr,高环组分包括 Baa、Chr、Bbf、Bkf、Bap、Daa、Bpe 和 Iip<sup>[12-14]</sup>。湛江 80% 的站点低环/高环  $< 1$ ,表明主要来自燃烧源,同时也受到石油源的影响。

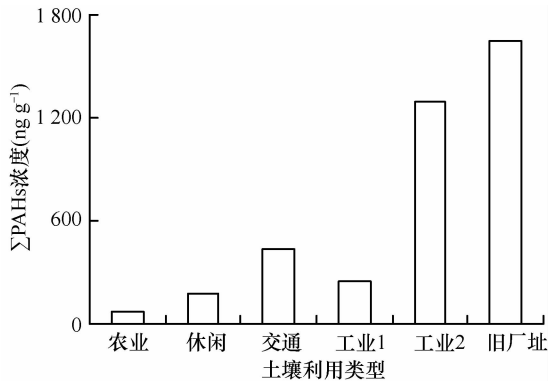


图3 不同利用类型土壤 ΣPAHs 的平均浓度

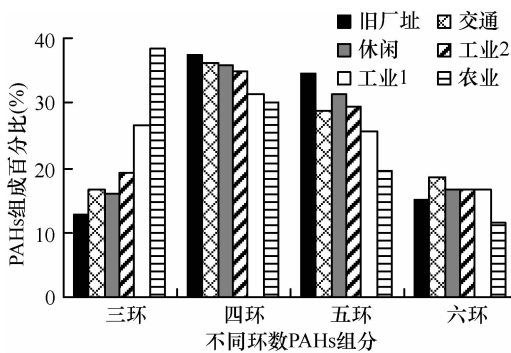


图4 不同利用类型土壤 PAHs 的百分比组成

比值法也是用于判断环境 PAHs 来源的最为常用的方法之一。图 5 为  $Ant/(Ant + Phe)$ ,  $Fla/$

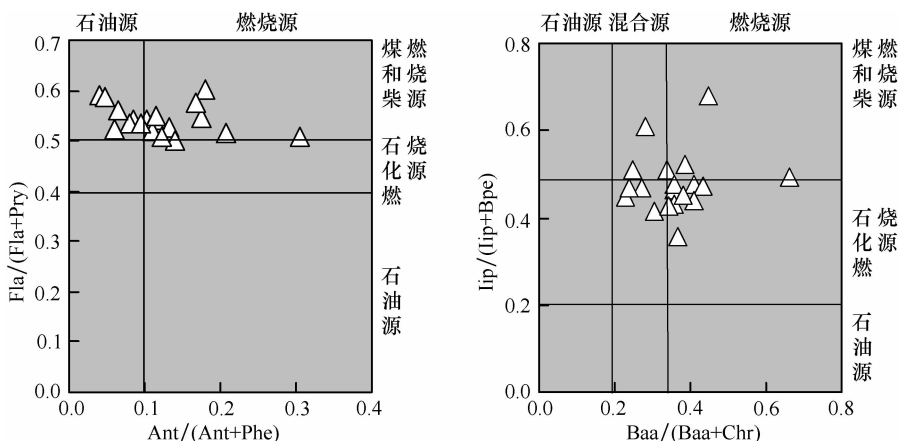


图5 PAHs 的异构体比值

( $Fla + Pyr$ ),  $Baa/(Baa + Chr)$  和  $Iip/(Iip + Bpe)$  比值图。 $Ant/(Ant + Phe) < 0.1$  指示为石油源,  $> 0.1$  是燃烧源<sup>[15]</sup>。湛江市郊区(即农业和工业 1)  $An/(An + Phe) < 0.1$ , 市区  $An/(An + Phe) > 0.1$ , 表明郊区为石油源, 市区为燃烧源。 $Fla/(Fla + Pyr) < 0.4$  指示石油源,  $> 0.5$  是烧煤、烧柴等生物烧煤,  $0.4 \sim 0.5$  是石化燃料源<sup>[16]</sup>, 此研究中所有采样点  $Fla/(Fla + Pyr) > 0.5$ 。Yunker 等<sup>[17]</sup> 建议  $Baa/(Baa + Chr) < 0.20$  为石化来源,  $0.20 \sim 0.35$  为石化和燃烧的混合源,  $> 0.35$  为燃烧源。在本研究中, 45% 的采样点比值介于  $0.20 \sim 0.35$  之间, 其他  $> 0.35$ 。 $Iip/(Iip + Bpe)$  比值  $< 0.2$  为石化来源,  $0.20 \sim 0.50$  为石化燃烧来源(主要是机动车辆造成),  $> 0.50$  表示燃煤、烧柴来源, 湛江市土壤样品中大部分比值介于  $0.20 \sim 0.50$  之间。

综上所述, 湛江市土壤 PAHs 来源于石油、石化燃烧和煤、柴等生物燃烧混合源, 与湛江市的社会经济发展情况相符。石化产业是湛江市的经济支柱之一, 近年来更是发展迅速, 石油及其产品在生产和运输过程中均会产生大量 PAHs, 而湛江市郊区 PAHs 则可能来自这些石油源的大气输送。湛江市近年来机动车拥有量急剧增加, 尤其是摩托车数量, 2010 年机动车保有量达 57 万辆, 市区汽车保有量已超过 6 万辆, 摩托车约 15 万辆, 是湛江市土壤石化燃烧源的主要贡献者。煤是湛江市主要的能源之一, 如电厂等均均以煤为燃料, 其产生的污染对湛江市的环境有重要影响。湛江郊区和农村一般将秸秆、树枝等作为柴燃烧或者燃烧后沤肥, 秋冬季节更是如此。

### 3 结 论

此研究表明虽然湛江市土壤 PAHs 目前处于未污染或轻度污染水平,但已出现局部严重污染的情况。产业结构的调整,重工业的高速发展,随之带来的交通量激增等已经对湛江市土壤环境质量产生了影响。湛江市土壤由于利用类型不同,各区域 PAHs 污染水平和组成特征也不同。位于市中心、石化工业区和交通干道土壤 PAHs 含量较高,而郊区和农业区土壤由于大气输送等原因也检测出一定含量的 PAHs,石油、石化燃烧和煤、柴等生物燃烧混合源是湛江土壤的主要源。

人类活动仍然是影响城市土壤环境质量的主要因素,湛江作为欠发达城市在经济高速腾飞的发展过程中污染问题也日显突出,尤其是诸如 PAHs 一些健康风险较大的污染物质,应该引起人们的足够重视。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Chen S C, Liao C M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Science of the Total Environment*, 2006, 366: 112—123
- [ 2 ] Szabová E, Zeljenková D, Nescáková E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and occupational risk factor. *Reproductive Toxicology*, 2008, 26: 74
- [ 3 ] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 1995, 88: 91—108
- [ 4 ] 沈亚婷,王开颜,张树才,等.北京地区表土中多环芳烃的源解析. *农业环境科学学报*,2008, 27(2): 549—554
- [ 5 ] 李静,吕永龙,焦文涛,等.天津滨海工业区土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 2 111—2 117
- [ 6 ] 薛建涛,张金祥,黄咸雨.武汉城区土壤剖面多环芳烃的分布特征及来源分析. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 1—5

- [ 7 ] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland; Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 121—127
- [ 8 ] 杨秀虹,李适宇,李岚,等.广州市工业、交通区表层土壤中多环芳烃分布特征初探. *中山大学学报:自然科学版*, 2008, 47(1): 93—97
- [ 9 ] 刘增俊,滕应,黄标,等.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. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1 110—1 117
- [ 10 ] 杨国义,张天彬,高淑涛,等.珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染来源. *环境科学*, 2007, 28(10): 2 350—2 354
- [ 11 ] Wang Z, Chen J W, Qiao X L, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China. *Chemosphere*, 2007, 68: 965—971
- [ 12 ] Basheer C, Obbard J P, Lee H K. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment; Part II, Sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, 149: 315—323
- [ 13 ] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia; A widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1 907—1 918
- [ 14 ] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40: 387—396
- [ 15 ] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 1997, 58: 85—97
- [ 16 ] Fraser M P, Gass G R, Simoneit B R, et al. Air quality model evaluation data for organics. 5. C6—C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(12): 1 760—1 770
- [ 17 ] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 489—515