

辽河流域表层土壤多环芳烃污染现状初步研究

宋雪英¹, 孙丽娜¹, 杨晓波², 曲亚军², 孙铁珩¹

(1. 沈阳大学环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110044; 2. 辽宁省地质矿产调查院, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 土壤是环境中多环芳烃(PAHs)的储库和中转站, 本文调查了辽河流域表层土壤(0~20 cm)中 PAHs 的含量水平及其空间分布规律。结果表明, 辽河流域土壤已经受到一定程度的 PAHs 污染, 其表土 16 种 PAHs 总量为 285~8 347 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 2 292 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 沈阳和抚顺市区是土壤 PAHs 含量超标最严重的区域。在此基础上, 参照荷兰环境标准, 对区域表层土中 10 种 PAHs 的污染现状进行了评价。结果显示, 10 种被评价的 PAHs 组分都存在超标点, 其中, 菲(Phe)和荧蒽(Fla)的超标最为普遍, 超标率为 100%; 其次是蒎(Chy)、蒎(An)和萘(Nap)。辽河流域表土的 PAHs 污染来源主要是燃烧源和交通源。

关键词: 多环芳烃; 土壤; 辽河流域

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0216-05

Contamination Status of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Topsoils of Liao River Basin

SONG Xue-ying¹, SUN Li-na¹, YANG Xiao-bo², QU Ya-jun², SUN Tie-heng¹

(1. Key Laboratory of Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Institute of Geology and Mineral Resource Investigation of Liaoning Province, Shenyang 110032, China)

Abstract: Soil is the storage pool and transfer station of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Concentrations and spatial distributions of PAHs in the topsoil (0~20 cm) in Liao River basin, the important industrial and mining areas of Northeast China, were investigated. Results showed that soils in Liao River basin had been contaminated by PAHs to some degree. The concentrations of total 16 PAHs (TPAHs) listed in the USEPA ranged from 285 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 8 347 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, with the average of 2 292 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. And the concentration of TPAHs in the city zone especially for Shenyang and Fushun was high, but were relatively high and low in the suburban zone and the remote county zone, respectively. The percentage of high molecular weight PAHs ($n \geq 4$) of TPAHs in Liao River basin topsoils was 65.2%. Based on the soil quality standard of Netherlands, 10 out of the USEPA 16 PAHs in the topsoil of Liao River basin were evaluated, suggesting that several PAHs exceeded the standard thresholds. Phenanthrene (Phe) and fluoranthene (Fla) concentrations widely exceeded the environmental standard by 100%, with chrysene (Chy), anthracene(An), and naphthalene (Nap) as the next. The main source of PAHs contaminants in the Liao River basin was from combustion and traffic exhaust.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; soil; Liao River basin

含有两个或两个以上苯环的芳香烃统称为多环芳烃(PAHs)。PAHs 类化合物具有疏水性和难降解性, 因此在环境中长期滞留。很多种类的 PAHs 具有致癌、致畸、致突变性, 对生物和人类的生存和健康构成威胁^[1,2]。因此, 在美国环保局 (USEPA) 所公布的 129 种优先控制污染物中就有 16 种 PAHs, 我国环保局第一批公布的 68 种环境优先监测污染物黑名单中,

PAHs 有 7 种。土壤是环境中 PAHs 的储库和中转站。土壤中的 PAHs 主要来自不完全燃烧产物、工业废水和石油污染等。工业发达国家的研究表明, 近 100 ~ 150 年来, 土壤 (尤其是城市地区土壤) 中的 PAHs 浓度在不断增加^[6,7]。

辽河流域位于我国东北地区西南部。地处北纬 40°31' ~ 45°17', 东经 116°54' ~ 125°32' 之间, 横跨经度约 8°38', 纵贯纬度约 4°47'。辽河流域是东北地区重要的工矿业经济区, 在我国国民经济中占有重要的地位^[9]。然而, 由于工农业生产活动使辽河流域土壤受到有机污染物的严重污染。本文通过对辽河流域表层土壤的 PAHs 污染状况研究, 初步探讨辽河流域

收稿日期: 2006-12-11

基金项目: 辽宁省辽河流域农业地质调查项目; 国家自然科学基金项目 (20477029); 沈阳市科技攻关项目 (1053115-101)

作者简介: 宋雪英 (1978—), 女, 黑龙江佳木斯人, 博士, 主要从事污染土壤生态修复与生态毒理学研究。

E-mail: songxy2002@hotmail.com

PAHs 含量、分布特征及主要来源。

1 研究方法

1.1 样点与样品采集

于 2004 年在辽河流域采用均匀网格布点法采集表层 0~20 cm 土壤样品。采样密度为每 16 km² 一个样点,在每一个采样点,先划定一正方形地块,在地块的四角各采一个土样,混合后作为该采样点的待测样品。本文用于辽河流域土壤 PAHs 调查的样品为前面样品的进一步混合,即 64 km² 一个 PAHs 组合样。从辽河流域不同地区抽取 20 个组合样品,采样中心点分布在不同城市区域。所调查辽河流域的土壤类型涉及到棕壤、褐土、潮土、风沙土、草甸土、水稻土及滨海盐土等 7 个土类,涉及农田和城市用地(具体参见表 1)。

1.2 样点处理和分析

采回的土样经阴暗处自然风干、去杂、研磨,过 60 目筛,分析 16 种 USEPA 优先检测的 PAHs。土壤 PAHs 提取方法参见文献[8],称取 5.00 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,用 20 mL 的二氯甲烷浸湿,并超声萃取 20 min,以 4 000 r·min⁻¹ 离心并吸取上清液于旋转浓缩瓶中。用重复萃取 2 次,合并 3 次萃取液,将萃取液在旋转蒸发仪中蒸发近干,再用 1 mL 正己烷溶解萃取物,经硅胶层析柱,收集淋洗液。将淋洗液旋转蒸发近干,用乙腈重新溶解定容至 1 mL,最后用 PVDF 过滤并装入样品瓶中待 HPLC 分析。

PAHs 的测定采用荧光检测-高效液相色谱法。分析条件,以乙腈/水为流动相梯度淋洗 40 min (0 min 乙腈/水体积比为 50:50,20 min 后为 100:0),流速为 1.00 mL·min⁻¹,进样量为 15.0 μ L,柱温 25 $^{\circ}$ C。以 16 PAHs 混合标准液为外标,以保留时间和峰面积直接对照进行 PAHs 定性和定量。本方法对 16 种 PAHs 的测定线性较好,检出限较低,相关系数 r 值均大于 0.999,检出范围为 0.008~0.298 ng。对 16 种 PAHs 的回收率分别为 2 环的萘(Nap)46.3%、3 环的苣(Ace)78.7%、苣(Flu)80.6%、菲(Phe)97.7%、蒽(An)83.1%、4 环的荧蒽(Fla)96.7%、芘(Py)90.4%、苯并(a)蒽(BaA)88.9%、蒎(Chy)101.8%、5 环的苯并(b)荧蒽(BbF)83.2%、苯并(k)荧蒽(BkF)84.9%、苯并(a)芘(BaP)90.4%、二苯并(a,h)蒽(DaA)85.5%、6 环的苯并(g,h,i)芘(BgP)94.2%、3 环的苣烯(Acy)和 6 环的茚并(1,2,3-c,d)芘(I1P)因荧光峰太弱,采用紫外检测进行辅助测定,两者的回收率分别为 54.6%和

86.3%。

1.3 主要试剂和仪器

正己烷、二氯甲烷、无水硫酸钠、层析硅胶(100~200 目)为分析纯,乙腈为色谱纯,超纯水(18.2 M Ω ·cm, Millipore),16 种 PAHs 混合标准溶液购自美国 AccuStandard 公司。高效液相色谱仪(Angilent 1100 型),配有荧光检测器(FLD)和二级阵列检测器(DAD);超声波清洗仪(KQ-250);旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);Waters C₁₈ PAH 专用色谱柱(5 μ m, 4.6 mm $\times$ 250 mm);孔径为 0.2 μ m PVDF 针头式过滤器,玻璃层析柱(内径 0.6 cm,长 18 cm)。

2 结果与讨论

2.1 总 PAHs 含量与分布特征

在所有测试采样点中,共检测到 16 种优控 PAHs 中的 15 种(苣烯未被检出)。辽河流域表土 16 种 PAHs(TPAHs)总含量(干重,下同)变异很大(见表 1),从最低的 285 μ g·kg⁻¹ 到最高的 8 347 μ g·kg⁻¹,TPAHs 含量平均为 2 292 μ g·kg⁻¹。不同地区的 PAHs 污染程度有一定的差异,TPAHs 含量基本上符合市区>近郊区>郊县>远郊县这样的分布规律。根据 TPAHs 含量大体可以划分为 3 个区间,即 PAHs 低值区(TPAHs 含量 <500 μ g·kg⁻¹)、PAHs 次高值区(TPAHs 含量为 500~2 000 μ g·kg⁻¹)和 PAHs 高值区(TPAHs >2 000 μ g·kg⁻¹)。从表 1 可以看出,昌图、新民、台安等地土壤 PAHs 污染较轻,为 PAHs 低值区;阜新、盘锦、营口和铁岭地区为 PAHs 次高值区;沈阳、抚顺、锦州等城区周边为 PAHs 高值区,尤其是工厂分布区和城市中心区,最高处达 7 000~9 000 μ g·kg⁻¹。

目前,国际上尚无统一的 PAHs 土壤环境质量标准,我国只是规定农用污泥中 PAHs 最高容许含量为 3 000 μ g·kg⁻¹。相对而言,荷兰的 PAHs 治理和评价标准较为完善,政府建立了一套通用标准。荷兰政府规定无污染土壤的 PAHs 值为 20~50 μ g·kg⁻¹(干重),根据这一标准,辽河流域土壤普遍存在 PAHs 污染,最低值是标准的 5~10 倍。研究者调查了我国一些无污染源的表层土壤,如清原县对照土壤 PAHs 总量为 270 μ g·kg⁻¹,中国科学院沈阳生态试验站荒地清洁土壤为 283 μ g·kg⁻¹。这些结果比典型内源土壤 PAHs 总量 1~10 μ g·kg⁻¹ 高一个数量级以上。由此可见,即使在距市中心区相对较远的土壤也有轻微污染,TPAHs

表 1 辽河流域各采样点基本情况及表层土壤 TPAHs 含量

Table 1 Basic information of sampling sites and TPAHs concentrations in surface soil of Liao River basin

样品编号	分布区域和土地用途	土壤类型	有机碳含量/%	pH 值	TPAHs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
SP028	铁岭市昌图县农田	风沙土	0.65	6.63	302
TL115	铁法市郊区农田	棕壤	1.16	6.32	1 389
TL151	铁岭市开原县农田、林地	棕壤	1.18	5.69	771
TL200	铁岭山区林地	棕壤	2.09	5.69	1 498
LY022	抚顺市区城市用地	棕壤	2.61	6.85	7 019
LY004	沈阳市郊农田	棕壤	1.37	5.7	2 049
LY030	沈阳市铁西区城市用地	棕壤	2.46	7.69	8 347
LY031	沈阳市和平区火车站附近	棕壤	2.71	7.65	7 517
LY041	沈阳市郊苏家屯农田	棕壤	1.76	6.18	2 394
LY038	沈阳市郊农田	棕壤	0.94	5.54	1 645
LY040	沈阳市郊农田	棕壤	1.51	5.78	1 467
FX136	沈阳新民市梁山镇农田	潮土	0.54	8.3	428
TE017	锦州市区城市用地	棕壤	1.60	7.36	2 937
AS039	锦州市黑山县农田	草甸土	0.77	6.87	1 884
AS144	鞍山市台安县农田	草甸土	0.67	6.78	285
AS210	盘锦市辽河油田农田	水稻土	0.90	7.93	784
FX004	阜新市章古台镇农田	风沙土	0.32	8.05	1 538
FX096	阜新市阜新县北山区	褐土	0.90	6.30	1 328
YK027	营口石佛镇农田	水稻土	0.99	7.23	1 360
YK022	营口辽河入海口盐田	滨海盐土	0.74	8.63	893

远高于自然值。Edwards 等指出内源土壤 PAHs 主要来自植物合成和自然起火^[4,5]。因此,无污染源土壤中高含量 PAHs 很可能与大气飘尘有关。Jones 等曾报道大气飘尘曾使英国南部土壤耕层 PAHs 总量在过去 100~150 a 间增加了 4~5 倍^[3]。

与我国其他地区调查结果相比较,辽河流域表土 PAHs 含量最高值高于天津表土和广州菜地土壤最高值(分别为 $5\,190\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3\,077\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。研究发现,在上述这些工业发展历史悠久的地区,钢铁、电力、交通等消耗大量的化石燃料,使这些地区土壤 PAHs 累积量较大,因此土壤 PAHs 污染都比较严重。辽河流域表土 2~6 环 PAHs 平均百分含量分别约为 1.8%、33.0%、43.2%、12.8%和 9.2%。4 环以上 PAHs 的难降解性和“三致”效应更强。计算结果表明,辽河流域土壤中 4 环以上 PAHs 百分含量为 65.2%,这一结果与天津市相当但较广州低(广州约为 82%)^[1,3]。

2.2 单个 PAHs 的含量与分布特征

引用荷兰标准(见表 2)进行评价,选取荷兰标准中的目标值(表 2 中 A 项)作为一个评价指标,来判断目前辽河流域土壤 PAHs 含量水平能否保障土壤的多种用途。对有标准可依的 10 种 PAHs 进行评价,结果见表 3。可见,在辽河流域范围内表层土壤已经受到 PAHs 的污染,10 种被评价 PAHs 组分都存在

超标点,其中, Phe 和 Fla 的超标现象最普遍,超标率为 100%;其次是 Chy、An 和 Nap, 超标率分别为 75%、65%和 55%;其余 5 种 PAHs (BaA、BaP、BkF、BgP 和 IIP)超标率均为 40%。值得注意的是,这 5 种 PAHs 相伴同时超标(见表 3),这种情况集中出现在

表 2 荷兰土壤 PAHs 污染的评价和治理标准

Table 2 Assessment and remediation standard of PAH-contaminated soil in the Netherlands

PAHs	标准含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	A	B	C
Nap	0.015	5	50
Phe	0.05	10	100
An	0.05	10	100
Fla	0.015	10	100
Chy	0.02	5	50
BaA	0.02	5	50
BaP	0.025	1	10
BkF	0.025	5	50
BgP	0.02	10	100
IIP	0.025	5	50

注:A:目标值,恢复土壤多种用途允许 PAHs 含量;B:治理精度要求较高时的标准;C:治理精度要求不高时的标准。

Nap:萘, Phe:菲, An:蒽, Fla:荧蒽, Chy:䓛, BaA:苯并(a)蒽, BaP:苯并(a)芘, BkF:苯并(k)荧蒽, BgP:苯并(g,h,i)芘, IIP:茚并(1,2,3-c,d)芘,下同。

表 3 辽河流域各采样点土壤 10 种 PAHs 超标倍数

Table 3 The multiple exceeding Netherlands standard thresholds of 10 PAHs in each sampling site of Liao River basin

采样点编号	PAHs 超标倍数									
	Nap	Phe	An	Fla	BaA	Chy	BkF	BaP	BgP	IIP
AS039	4.4*	18*	2.4*	26*	—	2.5*	0.1	0.1	0.2	—
AS144	—	2.1*	0.2	3.1*	—	0.8	0.3	0.5	0.6	0.4
AS210	5.3*	7.5*	0.8	7.1*	—	0.8	0.1	0.1	—	—
FX004	5.5*	15*	1.3*	22*	—	1.3*	0.1	0.1	—	—
FX096	1.8*	13*	1.5*	18*	1.0	1.7*	0.2	0.2	0.3	—
FX136	—	4.3*	0.6	4.4*	0.2	0.6	0.1	0.1	—	—
LY004	4.4*	13*	1.9*	24*	2.0*	5.1*	1.6*	2.5*	2.6*	2.3*
LY022	—	15*	2.1*	86*	23*	43*	11*	18*	23*	21*
LY030	—	19*	2.8*	104*	29*	44*	12*	20*	30*	26*
LY031	5.5*	24*	3.0*	105*	19*	18*	2.1*	23*	25*	20*
LY038	1.0	12*	1.3*	18*	2.0*	3.0*	1.1*	2.2*	2.3*	1.6*
LY040	—	4.8*	0.6	15*	4.0*	8.1*	2.4*	3.8*	4.9*	3.7*
LY041	2.2*	12*	2.1*	29*	5.0*	4.3*	3.1*	5.1*	6.3*	4.3*
SP028	—	3.0	0.3	3.7*	—	0.6	0.1	0.1	0.2	0.2
TE017	—	14*	2.1*	43*	6.0*	14*	3.5*	5.3*	6.8*	5.0*
TL115	7.0*	13*	1.3	15*	—	2.1*	0.3	0.4	0.6	0.4
TL151	—	5.8*	1.0	12*	—	1.6*	0.3	0.4	0.7	0.6
TL200	6.1*	14*	1.6*	15*	—	1.8*	0.3	0.3	0.6	1.0
YK022	7.9*	8.4*	0.9	8.0*	—	0.6	0.1	0.1	—	—
YK027	2.3*	13*	1.7*	19*	—	1.4*	0.2	0.2	0.2	0.1

注:表中“-”表示该 PAH 在土壤中的含量低于检出限;“*”表示超标。

沈阳市区及其辖县和抚顺市区的土壤中。从最大超标倍数进行判断,Fla 的超标程度最严重(平均超标 29 倍),其次是 Phe(平均超标 12 倍),而 An、BkF 和 Nap 的超标程度最轻。

2.3 辽河流域土壤 PAHs 的主要污染源

表层土壤的 PAHs 分布是多种污染源共同作用的结果,在自然环境中不同组分的行为也不尽相同,这些均给污染源的识别带来较大困难。前人研究发现,特定组分的比值可以用来作为污染源识别的线索,这种比值被称为分子标志物参数。参考前人工作,针对本研究选取了 4 种参数,即 Fla/Py、Phe/An、Py/BaP 和 Bap/BgP,判断标准为:Fla/Py<1 指示石油源,>1 燃烧源;Phe/An>15 表示石油源,<10 燃烧源;Py/BaP 为 1~6 表示交通污染源,<1 表示煤和生活污染源;Bap/BgP 为 0.3~0.44 表示交通污染源,0.9~6.6 表示燃煤污染源。

综合以上分子标志物参数标准,辽河流域表层土壤的 PAHs 污染源主要为燃烧污染源和交通污染源,两种污染源有一定的重叠。对于污染严重的沈阳地区(LY004~LY041)及抚顺市区主要污染源为燃烧源,其次为交通源,这与工业区煤炭使用量大和生活燃料

消费量高相符。同时,这些地区城市化水平高、交通密集,汽车尾气排放量较大。由此可见,PAHs 污染源的区域分布状况决定了土壤 PAHs 浓度的高值区位置。在远市区的郊县地区,PAHs 污染水平为低值和次高值区,其污染源除了主要的燃烧源和交通源,还有生活污染源。需要说明的是,上述相关比值仅有相对意义,只能从宏观上说明表土中 PAHs 的主要来源。事实上,辽河流域土壤 PAHs 污染来源除燃料燃烧、交通等因素外,石油行业可能是一重要污染源,但由于本研究采样数量有限,未能对石油源给予充分反映,在这方面还有待于进一步地深入研究。

3 结论

辽河流域表层土壤中普遍存在 PAHs 污染问题。沈阳、抚顺和锦州城市地区为 PAHs 污染高值区,尤其是沈阳、抚顺市区的 PAHs 污染最为严重,需要给予足够的关注,并作进一步的加密布点调查。各市的郊县为 PAHs 污染次高值区,远离市区和县城地区为 PAHs 污染的低值区。整个辽河流域的 PAHs 污染来源主要是燃烧源和交通源,不同区域的 PAHs 来源不尽相同,偏远地区生活源也存在着一一定的贡献。

参考文献:

- [1] 陈来国,冉 勇,麦碧娴,等. 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状[J]. 环境化学, 2004, 23(3):341-344.
- [2] Daane L L, Harjono I, Zylstra G J, et al. Isolation and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria associated with the rhizosphere of salt marsh plants [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 2683-2691.
- [3] 段永红,陶 澍,王学军,等. 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源 [J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 942-947.
- [4] Edwards D A, Luthy R G. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactants solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 127-133.
- [5] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3): 825-832.
- [6] Jones K C. Contamination trends in soil and crops [J]. *Environmental Pollution*, 1991, 69: 311-325.
- [7] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S. Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(5): 540-550.
- [8] 宋玉芳,区自清,孙铁珩. 土壤、植物样品中多环芳烃分析方法研究 [J]. 应用生态学报, 1995, 6(2): 56-59.
- [9] 闫百兴,宋新山,闫敏华,等. 辽河流域水资源演化趋势分析[J]. 水土保持通报, 2000, 20(6): 1-5.

征文通知

本刊将集中刊登农业面源污染防治方面的研究论文,有关我国重要湖泊、水库的水质富营养化与治理,农业种植业、养殖业、水产业以及农村废弃物对面源污染的贡献等方面的研究内容均在征集之列,经专家审阅合格的稿件将于 2008 年第 4 期(2008 年 7 月 20 日)出版,欢迎大家踊跃投稿。

《农业环境科学学报》编辑部

2008 年 1 月 10 日