

· 解析评价 ·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2013.02.010

搬迁化工厂区土壤中多环芳烃污染及来源分析

缪建军, 杜敏敏, 吴 鹏

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘 要: 分析南通某搬迁化工厂区土壤中 16 种优控多环芳烃(PAHs)污染物的含量特征及污染水平。结果表明, 车间和仓库土壤中多环芳烃总量为 200~300 ng/g, 在南通市耕地土壤污染水平范围内。停车场土壤中 PAHs 含量为 3 435 ng/g, 污染水平高于普通耕地, 与交通干线两侧土壤相当, 土壤中 PAHs 以 4 环及 4 环以上 PAHs 为主, 为汽车尾气污染, 若继续用于道路或停车场等功能无需进行 PAHs 修复。

关键词: 多环芳烃; 化工厂; 土壤

中图分类号: X833

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0038-03

Analysis of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of a Relocated Chemical Industrial

MIAO Jian-jun, DU Min-min, WU Peng

(Nantong Environmental Monitoring Central Station, Nantong, Jiangsu 226006, China)

ABSTRACT: The concentrations and pollution levels of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of a relocated chemical industry of Nantong were studied. The results showed that the PAHs concentrations of workshop and warehouse soils are in the range of 200~300 ng/g, within the PAHs pollution level of farmland soil of Nantong City. PAHs concentration of the parking lot soil is 3 435 ng/g. The pollution level is higher than the normal farmland, and comparable to the PAHs level of the soil of transportation routes. The PAHs pollution is mainly come from automotive exhaust pollution and the main pollutants are PAHs with 4 or more than 4 rings. If the parking lot zone continues to be used for roads or parking lot, PAHs remediation is not needed.

KEY WORDS: PAHs; chemical industry; soil

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是环境中广泛存在的一类环境有机污染物,除了某些天然源外,它们主要来自各种化石燃料如煤碳、石油等的不完全燃烧^[1]。PAHs 是一类由 2 个或 2 个以上苯环组成的物质,该类化合物具有高度的稳定性,在环境中难以降解。由于 PAHs 具有致癌、致畸、致突变等特性,对生物体产生遗传毒性,对人体具有潜在危害性,已引起环境工作者和各国政府的高度关注^[2]。中国 PAHs 最重要的排放源是有机物燃烧、燃煤和炼焦工业。排放到环境中的 PAHs 90% 以上通过各种途径进入土壤,使土壤成为 PAHs 最主要的储存库,尤其是石化工业区、交通干道等地^[3]。

为了可持续发展的需要,国内一些城市实施了城市中心区化工企业的搬迁工作,长年的化工生产造成搬迁遗留场地的严重污染,存在较大的环境风险,急待有效的管理和修复,以便实现土地的再开

发利用。笔者对搬迁化工厂区遗留场地土壤中 16 种优控多环芳烃的污染水平和来源进行了分析,并提出了修复利用建议。

1 材料和方法

1.1 主要仪器和试剂

加速溶剂萃取仪(ASE350 型,美国戴安公司),全自动凝胶渗透色谱仪(GPC,美国 LCTech 公司),气相色谱质谱联用仪(6890—5975B,美国安捷伦公司)。

多环芳烃混标 16 组分购于百灵威公司。正己烷、丙酮、二氯甲烷均为农残级。

收稿日期: 2012-01-29; 修订日期: 2012-02-20

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1008); 南通市科技项目(S2010027)。

作者简介: 缪建军(1980—),男,工程师,博士,从事环境监测工作。

1.2 样品的采集与处理

对搬迁化工厂区的2个主要生产车间、仓库和停车场4个采样点进行采样分析。各采样点半径为5 m的范围内采集5个点组成一个混合样品,混匀后取适量样品进行分析。

1.3 样品的提取和净化

称取约20 g样品,加入适量硅藻土研磨混匀后,装入34 mL萃取池,进行加速溶剂萃取,萃取溶剂为丙酮/二氯甲烷(V/V=1:1)。萃取液氮吹浓缩后用二氯甲烷定容至5 mL,进行凝胶色谱净化。净化液浓缩后定容至1 mL进行气相色谱质谱分析。

1.4 分析条件

HP-5MS柱;升温程序:50℃保持1 min,25℃/min升至200℃,8℃/min升至320℃,保持10 min;进样口温度:300℃;载气:氦气;进样方式:不分流;进样量:1 μL。质谱离子源:电子轰击源(EI);离子源温度:230℃;扫描方式:SIM。

2 结果与讨论

2.1 土壤中PAHs的浓度及污染水平

表1是化工厂区土壤中PAHs的浓度及2006年南通市耕地土壤中PAHs的调查浓度,在2个车间、仓库和停车场土壤中16种PAHs均有不同程度的检出,其中包括了美国环保局规定强致癌性物质苯并(a)芘、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(ghi)芘。车间和仓库土壤中单个PAH组分浓度在0~42 ng/g范围内,PAHs的总浓度也较接近,在220~300 ng/g左右,总浓度水平高于南通市耕地土壤中PAHs浓度均值63 ng/g,但比耕地土壤PAHs最高值1 227 ng/g低很多。文献报道,经济发展较快的珠江三角洲农田土壤中PAHs浓度为244 ng/g,长江三角洲农田土壤为397 ng/g,而国外一些老工业区土壤中PAHs浓度要高很多,如西班牙塔拉戈纳省化工区土壤为1 002 ng/g、美国新泽西州城区土壤为3 731 ng/g,法国塞纳河流域工业土壤为4 520 ng/g,可见车间和仓库土壤中PAHs浓度处于南通市土壤正常水平^[4-8]。

停车场土壤中PAHs浓度达3 435 ng/g,远超过南通市耕地土壤调查最高值1 227 ng/g。汤莉莉等对北京市城市居民生活区土壤中PAHs进行了研究,发现车流量较多的路边土壤PAHs含量很高,在1 601~5 284 ng/g范围内^[9],与停车场土壤

中PAHs浓度水平接近,可见化工区停车场长期汽车尾气排放对土壤产生了PAHs的污染。

目前,中国现行土壤质量标准中尚无PAHs污染物的标准限值,MALISZEWSKA根据欧洲农田土壤PAHs含量与分布情况,将土壤PAHs污染程度分成4个水平:无污染(<200 ng/g)、轻度污染(200~600 ng/g)、中度污染(600~1 000 ng/g)和重污染(>1 000 ng/g)^[10]。依据此划分标准,车间和仓库区土壤处于轻度污染水平,而停车场土壤属于重污染。

表1 各调查点土壤中PAHs的含量 ng/g

化合物	车间1	车间2	仓库	停车场	南通市耕地土壤	
					均值	最大值
萘	31.3	22.3	8.85	45.6	1.1	4.7
萘烯	2.06	1.00	2.28	23.7	10.6	204.0
芴	2.45	2.05	1.00	56.8	—	—
芴	10.5	6.63	4.60	44.2	1.3	9.3
菲	31.5	23.0	18.7	201	3.8	78.6
蒽	4.35	2.91	2.05	37.5	5.1	83.2
荧蒽	41.1	29.7	36.8	698	1.7	20.0
芘	31.6	19.8	28.6	330	10.9	209.0
苯并[a]蒽	14.1	8.54	12.9	270	6	136.0
屈	19.4	16.7	15.6	305	6.2	121.0
苯并[b]荧蒽	25.3	22.4	25.1	370	—	—
苯并[k]荧蒽	—	—	—	150	5.3	117.0
苯并[a]芘	25.3	22.4	25.1	330	5.7	151.0
茚并[123-cd]芘	24.7	20.1	27.7	199	1.1	13.1
二苯并[ah]蒽	8.76	6.57	6.12	104	—	—
苯并[ghi]芘	30.2	23.7	21.4	270	4.3	79.6
PAH总浓度	302	228	237	3435	63	1 227

2.2 停车场土壤中PAHs的组成特征及来源分析

PAHs主要是由石油、煤炭、木材、燃油等不完全燃烧以及在还原状态下热分解而产生的,通常低分子量的2环和3环PAHs来源于石油类污染或天然成岩过程,而4环及4环以上的高分子量PAHs主要来源于化石燃料高温燃烧^[11],因此可以通过PAHs环数相对丰度来判别PAHs的来源。SOCLO等指出,当低环/高环<1时,表明PAHs主要源于燃烧源,而当低环/高环>1时,则表明

PAHs 主要源于油类污染^[12]。图1显示了停车场土壤中不同环数多环芳烃的百分含量,2环、3环较低,4环和5环PAHs占有较高的比例,还存在较高浓度的六环芳烃,低环/高环 <1 ,这些都表明停车场区域污染主要来自化石燃料的燃烧污染。据文献,无论是汽油车还是柴油车排放的PAHs,都以4环组分的含量最高^[13],而5环和6环的PAHs被认为是汽油或柴油燃烧不充分的产物^[14],均与该停车场土壤中PAHs含量特征一致。可见,该停车场使用年代很长,在车辆停放和开出时,车辆低速运行,燃料不能充分燃烧,废气长期排放导致该区域PAHs污染严重。

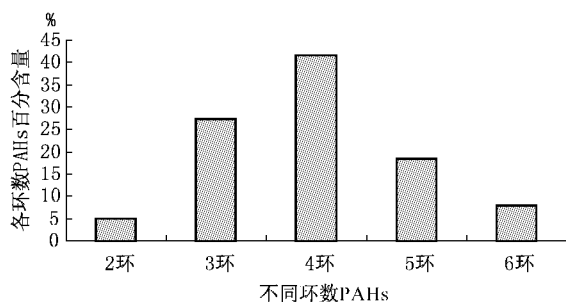


图1 停车场土壤中PAHs组分含量

3 结论

该搬迁化工区域中占厂区绝大部分的车间和仓库用地土壤中PAHs的浓度在近年来南通市耕地土壤中多环芳烃污染水平范围内,且处于较低水平。因此,该搬迁企业化工产品的生产并未对该区域土壤产生PAHs的污染,无需进行PAHs的修复。停车场区域PAHs浓度较高,污染较严重,主要来源是汽车燃料不完全燃烧排放。但该区域浓度与车辆长期经过和停放的车站、道路、小区绿地等区域土壤中PAHs的浓度处于同一水平,若继续用于道路或停车场则无需PAHs修复。

[参考文献]

- [1] GRIMMER G G. Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons. chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity [M]. USA: CRC Press, 1983.
- [2] 孟凡生, 陈晶, 王业耀. 环境中多环芳烃前处理和分析方法 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 12-16.
- [3] 俞飞, 林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中PAHs污染特征 [J]. 生态环境, 2005, 14(1): 6-9.
- [4] 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 [J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2350-2354.
- [5] PING L F, LUO Y M, ZHANG H B, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China [J]. Environmental Pollution, 2007, 147: 358-367.
- [6] NADAL M, SCHUHMACHER M, DOMINGO J L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain [J]. Environmental Pollution, 2004, 132: 1211.
- [7] MIELKE H W, WANG G D, GONZALES C R, et al. PAHs and metals in the soils of inner city and suburban New Orleans, Louisiana, USA [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2004, 18(3): 243-247.
- [8] MOTELAY M A, OLLIVON D, GARBAN B, et al. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France [J]. Chemosphere, 2004, 55: 555-565.
- [9] 汤莉莉, 唐翔宇, 朱永官, 等. 北京地区土壤中多环芳烃的分布特征 [J]. 解放军理工大学学报: 自然科学版, 2004, 2: 95-99.
- [10] MALISZEWSKA K B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 121-127.
- [11] MAI B X, FU J M, SHENG G Y, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2002, 117(3): 457-474.
- [12] SOCLO H H, GARRIGUES P H, EWALD M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40: 387-396.
- [13] 朱利中, 王静, 杜烨, 等. 汽车尾气中多环芳烃 (PAHs) 成分谱图研究 [J]. 环境科学, 2003, 24(3): 26-29.
- [14] 张枝焕, 陶澍, 沈伟然, 等. 天津地区表层土中芳香烃污染物化学组成及分布特征 [J]. 环境科学研究, 2003, 16(6): 29-34.