

农药企业棕地土壤中多环芳烃的分布特征*

刘廷凤¹ 何欢² 孙成² 王荣俊^{3**} 蔡焕兴³

(1. 南京工程学院环境工程系, 南京, 211167; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210046; 3. 常州市环境监测中心, 常州, 213001)

摘要 为了解农药企业搬迁遗留场地土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征,在某农药企业搬迁遗留场地的不同功能区设置采样点,分层采集土壤样品并分析其污染物的垂向分布特征.结果表明,在表层、亚表层土壤样品中PAHs含量较高,随着深度的增加土壤中PAHs含量逐渐下降,但下降幅度呈现出一定的波动性.通过研究污染物的组成以及土壤理化性质与污染物含量间的相关性分析发现,厂区土壤中PAHs含量与土壤有机质相关性显著,说明该场地土壤中的有机质是影响PAHs分布的重要因素之一.污染标志物参数分析表明,厂区PAHs主要来源于石油源.

关键词 PAHs, 污染场地, 垂向分布, 相关性分析.

环境中的多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)来源广泛,因其具有难降解性、毒性及致癌性,其16种化合物被美国、加拿大等多个国家列入优先控制的有机污染物名单之中.近年来,国内外研究者相继开展了土壤中PAHs来源和分布的研究,但大多数针对农田土壤、沉积物或城市土壤^[1-5].

随着工业的发展和城市化进程的推进,许多位于人口密集区或城市中心的污染企业被要求关闭或搬迁,产生了大量的污染场地,又称为“棕地”.这些棕地的存在带来两方面的问题,其一是环境和健康风险,其二则是阻碍了城市建设与地方经济的发展.对这些土地进行修复并再利用是解决这一问题的最佳途径.然而由于受到生产的影响,棕地再利用的安全性问题引起了人们的广泛关注.人们对棕地土壤进行调查研究发现PAHs往往为一类主要污染物^[6-8].多环芳烃主要来源于有机物的不完全燃烧,或者存在于石油产品如煤焦油、沥青中^[9].许多化工厂以煤为生产原料,而含有多环芳烃的煤焦油及其下游产品甚至某些多环芳烃化合物是农药等化工生产的重要原料^[10],企业生产过程中可能导致PAHs类物质的排放.因此,棕地污染物调查过程中,PAHs的含量及分布应引起关注.

本文以常州市某农药厂棕地为研究对象,以美国EPA规定的16种优先控制PAHs为目标,对场地土壤进行了调查研究,以便了解该场地PAHs的含量、分布及来源,为场地土壤的修复提供决策依据.

1 材料与方法

1.1 研究场地概况

研究场地位于常州市新北区,地处长江三角洲平原地区,南濒太湖、北靠长江.企业所处区域地貌类型为平原,成土母质为河湖相沉积的黄土状母质,该区域地下水流向基本为由北向南,地下水位在4.5—5 m左右.该企业有着近30年的生产历史,主要生产农药制剂、农药中间体以及聚酯类化工产品.主要产品为拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类及酰胺类除草剂系列等.上世纪70年代,该生产企业的“三废”只是经过简单的处理后直接排放,90年代后期才进行“清污分流”,对污废进行简单处理后送往有资质的单位统一处理,并对场地进行固化处理.

企业各功能区夹杂分布,现在的办公区为20世纪70年代的生产车间所在区域,办公区附近为泵房、原料成品仓库、磺酰脲车间、酰氯车间和噻嗪酮车间.菊酯车间附近为吡虫啉车间、酰胺类车间,氨基甲酸酯车间邻近为萘酚类车间.该企业已于2010年搬迁,但由于其长达30年的生产史,该厂址的土壤

2010年9月14日收稿.

* 江苏省社会发展项目(BS2007026);江苏省自然科学基金项目(BK2009254)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0519-86644931; E-mail: wrj-cz@hotmail.com

可能是 PAHs 的重点污染区域。

1.2 样品的采集

2008 年 9 月—2010 年 3 月在该场地不同功能区采用网格布点法,设置柱状采样法,各采样点的深度为 3.0 m. 各采样点分布如表 1 所示。

表 1 厂区采样点
Table 1 Sampling sites in target areas

采样点位	功能和用途	北纬	东经
厂区外	居民区,对照点	31°50.817'	119°59.531'
办公区	办公区域	31°51.120'	119°58.879'
泵房	生产设备热力供应	31°51.205'	119°58.909'
车间外	车间区域以外,对照点	31°51.267'	119°58.840'
车间 1	生产甲萘酚	31°51.262'	119°58.843'
车间 2	生产噻嗪酮	31°51.202'	119°58.824'
车间 3	生产酰胺类农药	31°51.251'	119°58.941'
车间 4	生产氨基甲酸酯类农药	31°51.280'	119°58.846'
车间 5	生产菊酯类农药	31°51.241'	119°58.873'

1.3 样品中目标污染物的提取和净化

土壤样品中的 PAHs 用正己烷-丙酮提取,提取液经硅胶或弗罗里硅土柱净化,二氯甲烷和正己烷的混合溶剂洗脱,洗脱液浓缩后用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测^[11]。

土样 pH 值、含水率、土样有机物测试分析方法参照《土壤农业化学分析方法》进行。

1.4 分析测试条件

采用 HPLC(Agilent1200)测定样品中的 PAHs. 外标法定量,外标为 16 种 PAHs 混标:萘(Nap)、蒽(Acty)、芘(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP)。色谱条件为:柱温,30℃;流速,1.0 mL·min⁻¹;紫外检测波长,310 nm;流动相,甲醇:水=90:10(V/V);固定相,C18 反相柱(supelco, 250 mm×4.6 mm,5 μm 120A)。土壤 PAHs 含量单位均以土壤干重计。整个分析过程采用方法空白、基质加标、样品平行样等质控,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响。分析方法的检测限(S/N=3)在 0.003—0.005 μg·kg⁻¹之间,回收率在 55.7%±5.4%和 94.3%±4.8%之间。方法空白中无待测物检出。采用 Microsoft Excel 软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 在土壤中的分布特征

所采集的土壤样品中各土层 ΣPAHs 的垂向分布情况如图 1 所示。从图 1 可以看出,在各采样点表层或亚表层中 PAHs 较高,各车间表层土壤 ΣPAHs 含量范围为 0.02—1.89 mg·kg⁻¹。随着深度增加,逐渐呈下降趋势,但在下降过程中具有一定的波动性。1 m 处 ΣPAHs 含量范围 0.02—0.14 mg·kg⁻¹。有些采样点在 1.0—3.0 m 间的土壤样品中的 PAHs 已低于检出限。土壤 ΣPAHs 最高含量值出现在泵房,是车间外 ΣPAHs 含量的 41 倍。车间 3 和车间 4 两个样点的污染水平相似,其表层土壤 ΣPAHs 含量均值为 0.983 mg·kg⁻¹。从不同车间表层土壤 ΣPAHs 含量可以看出各车间的污染程度为:泵房>办公区>车间 3、4>车间 5>车间 1>车间 2>车间外。各个车间土壤 ΣPAHs 污染差异可能和其不同的生产工艺有关。

化工生产企业的泵房为油泵或蒸汽泵,可能的污染源为动力油或润滑油。办公区为早期的生产车间,而车间 3 的产品为酰胺类除草剂,车间 4 的产品为氨基甲酸酯除草剂。这两类物质的生产原料为:苯胺、甲苯、苯以及酚类等石油下游产品。生产过程中的“跑、冒、滴、漏”可能是导致两个车间土壤 ΣPAHs

污染程度较严重的主要原因. 车间 5 主要生产菊酯农药, 生产原料为醚醛、氰化钠、丁酰氯. 车间 1 主要生产甲萘酚, 车间 2 主要生产噻嗪酮, 主要原料为甲萘胺、硫酸、精萘、固碱、N-甲基苯胺、丁丙硫脲等, 污染相对较小. 通过对各车间可能污染源的分析可见, 农药厂的土壤污染主要产生于酰胺类、氨基甲酸酯类生产车间中.

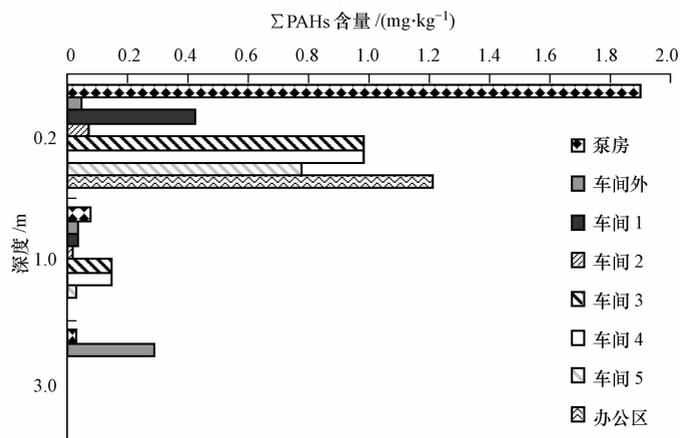


图 1 Σ PAHs 的垂向分布

Fig. 1 Vertical distribution of Σ PAHs in the soils

该农药厂不同采样点的 Σ PAHs 垂直分布差异较大(图 1). 由于该厂在 30 年的生产过程中部分土地受到基建扰动, 这可能是造成垂直分布差异显著的主要原因. 车间外土壤因为绿化、基建等原因, 人为扰动频繁, Σ PAHs 在土壤剖面中的分布规律性较差. 而泵房、车间内显示了受扰动较小的分布特点. Σ PAHs 含量随着地面深度的增加而减少, 这与一般土壤中 PAHs 的垂直分布规律一致. 尽管污染物已经在一定的土壤层迁移扩散, 但是 3 m 以下 Σ PAHs 含量很低, 土壤中的 PAHs 对地下水造成污染的可能性不大.

2.2 土壤样品中 PAHs 的组成特征

萘(Nap)、菲(Phe)和芘(Pyr)分别是 2,3 和 4 环的代表性物质^[2]. 土壤中主要的 PAHs 为五环的苯并[a]芘、苯并[k]荧蒹和四环的芘、苯并[a]蒽、二环的萘. 芘的含量高达 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 萘的含量最高 $0.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 五环的苯并[k]荧蒹最高含量为 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与高环 PAHs 溶解度低, 生物转化和降解系数等性质一致. 不同功能区产生的污染物总量和种类有较大的区别. PAHs 集中分布于办公区、泵房区域和车间 3、4 和车间 5. 车间 1 土壤中萘的含量远远高于其他区域. 而厂外土壤对照样品中 PAHs 含量低于检测限.

PAHs 的 16 种物质中, 与 PAHs 总量线性相关的物质为芘和苯并[a]芘(R^2 分别为 0.81 和 0.806), 因此, 苯并[a]芘和芘可作为研究区域多环芳烃的指示化合物. 一般高环的芘在土壤表层富集, 这与高环物质迁移能力较弱有关^[3]. 也有研究者认为, 煤炭和石油是化工厂生产的主要原料, 在原料的堆放、运输、加工及燃烧过程中引起的扬尘和烟尘沉降或降雨淋滤是化工场地土壤中高环数芳烃相对含量较高的直接原因^[12]. 从图 2 可以看出, 研究区域中 4 环的荧蒹和苯并[a]芘含量大于萘和菲等, 可见, 企业生产是导致场地土壤 PAHs 累积的主要因素.

目前在国际上没有对土壤中多环芳烃污染评价的统一标准. 前苏联曾经制定并颁布了苯并[a]芘在土壤中的最高容许浓度为 $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[13]. 研究区域中苯并[a]芘的含量远远高于此浓度值. 文献[13]指出, 根据 Σ PAHs 含量将土壤分为 4 个级别: 清洁 ($<0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 轻度污染 ($0.2\text{—}0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 中度污染 ($0.6\text{—}1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和重污染 ($>1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 该标准广泛用于辨别欧洲土壤是否被污染, 也可以估算人群的暴露水平. 从研究区域表层土壤的污染 (0—20 cm) 来看, 车间外、车间 2 土壤属于清洁土壤, 而车间 1 污染较轻, 车间 3、4、5 为中度污染水平, 其他样点的表层土壤 Σ PAHs 含量均远远超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 达到重污染水平. 研究区域可能存在一定的环境风险.

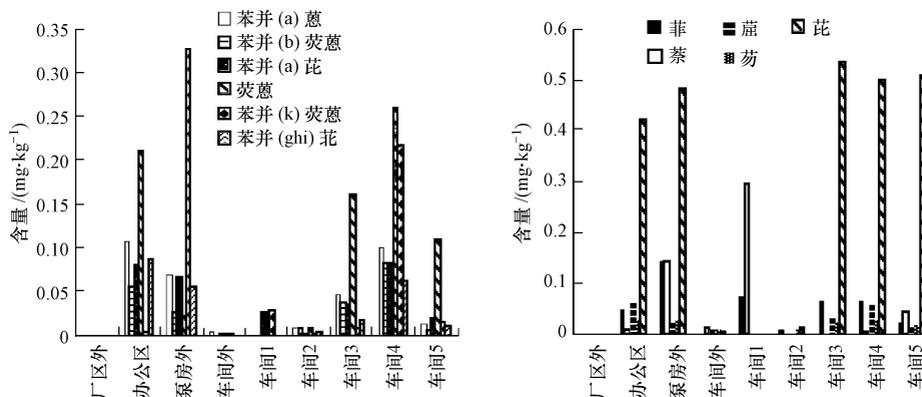


图2 土壤中 PAHs 的分布

Fig. 2 Composition characteristics of PAHs in the soil samples

2.3 PAHs 在土壤中分布的影响因素

有机污染物在土壤中的分布及其环境行为受诸多因素的影响,除受物质本身的理化性质、土壤的物理化学特性(如 pH、有机质含量、土壤结构)等因素影响外,还受气象条件(如温度和降水等)影响^[14]. 一般来说,土壤有机质(TOC)含量越高,土壤中的 PAHs 的含量也越高. 土壤有机质是公认的 PAHs 最重要的吸附剂^[15].

Jones 等^[16]发现土壤 PAHs 含量与有机碳的相关性随着 PAHs 分子量的增加而增加,高环 PAHs 与土壤有机碳有更好的相关性. 然而,在 Wilcke^[17]以及 Bucheli^[18]等人的研究中,仅发现低环数 PAHs 与有机碳有较好的相关性. 低分子量(或低环数)PAHs 化合物,在大气中主要以气相形式存在,有机碳是控制这些轻组分 PAHs 沉降富集的主因素. 气态 PAHs 被大气中各种颗粒物有机质捕获进而沉降进入土壤. 本文调查发现,企业部分区域土壤受到的人为扰动较小,90 年代后期土壤固化处理,土壤 PAHs 含量与有机碳具有一定的相关性. 从图 3 中可以看出,高环 PAHs 与土壤有机质相关性较好,办公区与泵房之间,车间 3 和车间 4 的土壤有机质含量较高,而相应地其多环芳烃总量、苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽含量都较高. 而低分子量的 PAHs 与土壤有机质含量相关性仍然较好,萘、菲的含量正比于土壤有机质. 厂外区域土壤有机质含量少,PAHs 含量低的可能原因是缺少 PAHs 源,而厂区泵房燃料及润滑油等是该区域的主要 PAHs 源,进入土壤后,较容易吸附到土壤中的有机碳颗粒上. 车间 3 主要生产乙草胺、丁草胺等酰胺类除草剂,车间 4 主要生产氨基甲酸酯类农药,车间原辅料,反应釜、加料泵等的动力油以及燃料等都可能“跑、冒、滴、漏”进入土壤. 土壤 PAHs 含量与土壤含水率相关性不强,车间 1 土壤样品含水率最高,达到 30%,而 PAHs 总量却不高,相反,车间 5 土壤样品含水率为 20%,而 PAHs 含量却高于车间 1.

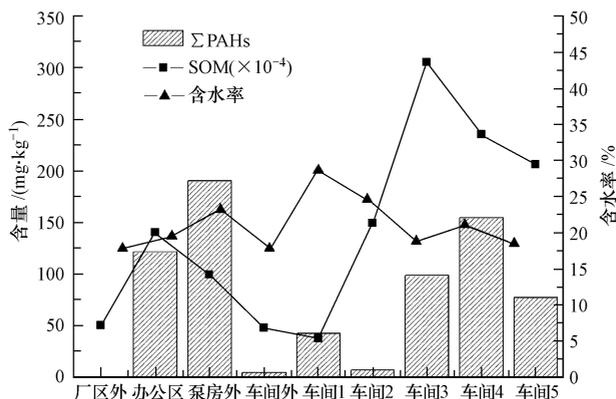


图3 土壤性质与 PAHs 含量的关系

Fig. 3 Correlation between the contents of pollutants and soil properties

2.4 PAHs 来源

PAHs 在环境中的组成和分布取决于其来源与传输过程,因此可以用 PAHs 特征组分的分子指标来判断其来源:高温燃烧源或石油来源. 根据前人的研究成果^[19],选取 5 种分子标志物:低环/高环 (>1 表示石油源, <1 表示燃烧源)、Fla/Pyr ($=0.6$ 表示汽油燃烧源, $0.6-0.9$ 表示原油源, 1 表示木柴燃烧源, 1.4 表示煤燃烧源)、Chr/BaA (>1 表示其它源, <1 表示燃烧源)、Pyr/BaP ($1-6$ 表示交通污染源, <1 表示煤和生活污染源)、BaP/BghiP ($0.3-0.44$ 表示交通污染, $0.9-6.6$ 表示燃煤污染源). 文中低环物质:菲、蒽、芘和荧蒽的总和,高环组分指苯并[a]蒽、芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[g,h,i]芘的总和.

从表 2 可看出,大部分区域低环/高环 >1 ,表明土壤中 PAHs 来源于石油源;Pyr/BaP >1 ,表明如果土壤中 PAHs 来源于燃烧源,燃料可能为石油类,交通源主要是以石油为燃料. 而所有区域 Fla/Pyr <1 ,表明污染来源于原油源或汽油燃烧源. 其中,大部分区域 <0.6 ,可能 PAHs 主要来自于汽油燃烧源. 而大部分 Chr/BaA <1 ,表明污染来源于燃烧源. BaP/BghiP 的值基本上 >0.9 ,表明 PAHs 污染可能来源于燃煤污染源,但与其它 PAHs 的比值结论矛盾. 文献[20]指出,分子比值荧蒽/(荧蒽 + 芘) [Flua/(Flua + Pyr)] <0.4 ,说明 PAHs 主要是油成源的,否则为热成源. 而热成源又分为油料燃烧和煤/木材的燃烧. Flua/(Flua + Pyr) $=0.4-0.5$ 为油料燃烧,Flua/(Flua + Pyr) >0.5 为煤和木材燃烧. 本文大部分研究区域中 Flua/(Flua + Pyr) <0.4 ,说明 PAHs 主要是油成源.

综合考虑多个分子标志物参数的计算结果,可以推断目标区域绝大部分地区的 PAHs 污染源是石油源(低环/高环 >1 的部分、Fla/Pyr <1 的部分、Pyr/BaP >1 的部分). 本研究表明,Chr/BaA 和 BaP/BghiP 不适用于该厂 PAHs 污染源的判断.

表 2 分子标志物参数

Table 2 The molecular marker indices

采样区域	Pyr/BaP	低环/高环	Chyr/BaA	Flua/Pyr	BaP/BghiP	Flua/(Flua + Pyr)
办公区	5.27	1.46	0.59	0.5	0.93	0.33
泵房外	7.33	1.25	0.27	0.04	1.175	0.040
车间外	27.5	1.20	2.12	0.4	1.15	0.28
车间	3.5—25.6	0.74—8.8	0.19—0.93	0.21—0.70	0.70—2.11	0.41

本文研究区域为农药厂生产场地,农药生产过程中生产原料以及动力燃料、润滑油等的“跑、冒、滴、漏”现象普遍,这些生产原辅料如苯胺、甲苯、苯以及酚类等石油下游产品均有可能进入土壤,这些原料中可能含有的多环芳烃也随之进入了土壤. 因此,土壤中 PAHs 的来源可能为农药厂生产的原辅料. 而办公区 20 世纪 90 年代以前为生产场地,PAHs 可能来源于生产原辅料、基建时生产垃圾填埋和进出车辆的滴漏.

3 结论

研究场地的表层、亚表层土壤样品中 PAHs 较高,随着深度的增加,PAHs 呈下降趋势,但有一定的波动性. 土壤中的 PAHs 对地下水造成污染的可能性不大. 该场地土壤中的污染物对生态系统和人体健康具有潜在的危害性,应考虑适当的修复措施. 相关性分析结果显示,厂区土壤中的 PAHs 与有机质相关性显著,说明研究场地土壤中有有机质对 PAHs 在土壤中的吸附起到较为重要的作用. 以分子标志物参数分析推测,研究区域 PAHs 污染源为石油源.

参 考 文 献

- [1] 胡雄星,周亚康,韩中豪,等. 黄浦江表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源[J]. 环境化学, 2005, 24(6):703-706
- [2] 陈静,王学军,陶澍,等. 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2):287-290
- [3] 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

- [4] 张天彬,杨国义,万洪富. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源[J]. 土壤,2005, 37(3):265-271
- [5] Jiao W T, Lu Y L, Wang T Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around Guanting Reservoir, Beijing, China[J]. Chem Ecol, 2009, 25(1): 39-48
- [6] Sébastien R, Suzanne L, Punita M, et al. Phytoremediation of heavy metal and PAH-contaminated brownfield sites[J]. Plant Soil,2005, 272(1/2): 277-290
- [7] Bryan M, Truesdale R, Heller K, et al. Brownfields assessment pilot project report, research triangle institute center for geosciences[R]. Wilmington, 2000
- [8] 李慧,蔡信德,罗琳,等. 某氮肥厂场地土壤 PAHs 污染特征研究[J]. 农业环境科学学报,2009, 28(4):702-706
- [9] Ishitake M, Moriwaki H, Katahira K, et al. Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka City[J]. Environ Geo, 2007, 52(1): 123-129
- [10] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [EB/OL]. [2010-09-04]. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1995/2010-12-15. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=122&tid=25>
- [11] 朱利中,沈学优,刘勇建,等. 高效液相色谱法分析水中痕量多环芳烃[J]. 环境化学,1999,18(5):488-492
- [12] 冯嫣,吕永龙,焦文涛. 北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J]. 生态毒理学报,2009, 4(3): 399-407
- [13] 赵沁娜,徐启新. 城市土地置换过程中土壤多环芳烃污染的健康风险评价[J]. 长江流域资源与环境,2009, 18(3): 286-290
- [14] 丛鑫,朱书全,薛南冬,等. 有机氯农药企业搬迁遗留场地土壤中污染物的垂向分布特征[J]. 环境科学研究,2009, 22(3): 351-355
- [15] 姜永海,韦尚正,席北斗. PAHs 在我国土壤中的污染现状及其研究进展[J]. 生态环境学报,2009, 18(3): 1176-1181
- [16] Kelyn C J, Jennlfer A S, Keith S W, et al. Organic contaminants in Welsh soils polynuclear aromatic hydrocarbons[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(5): 540-550
- [17] Wileke W, Muller S, Kanchankool C N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Hydromorphic Soils of the Tropical Metropolis Bangkok [J]. Geoderma, 1999, 91(3/4): 297-309
- [18] Thomas D B, Franziska B, André D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland [J]. Chemosphere, 2004, 56(11): 1061-1076
- [19] 刘瑞民,王学军,陶澍,等. 天津表层土壤 PAHs 分子标志物参数的空间特征[J]. 中国环境科学,2004, 24(6): 684-687
- [20] Peng X, Wang Z, Yu Y, et al. Temporal trends of hydrocarbons in sediment cores from the Pearl River Estuary and the northern South China Sea[J]. Environ Pollut, 2008, 156(2): 442-448

DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF PAHS IN A BROWNFIELD IN CHANGZHOU

LIU Tingfeng¹ HE Huan² SUN Cheng² WANG RongJun³ CAI Huanxing³

(1. Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, 211167, China;

2. School of the Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing, 210046, China;

3. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, 213001, China)

ABSTRACT

In this study, the concentrations of PAHs from soil samples collected from different functional areas of a factory that previously manufactured pesticides in Changzhou were analyzed. Then the origination and distribution characteristics of PAHs in the brownfield were investigated. The results showed that the concentrations of PAHs in surface and subsurface soil samples were higher than that in deeper soil. PAHs content decreased gradually as soil depth increased. The downtrend appeared to have some fluctuation. PAHs contents in the soil were significantly correlated to soil properties such as soil organic matter, indicating that soil organic matter is an important factor for the distribution of PAHs. Molecular marker index analysis showed that PAHs mainly came from oil source.

Keywords: PAHs, brownfield, distribution characteristic, relevance analysis.