

福建某钢铁厂区域表层土壤 PAHs 污染特征与风险分析*

侯艳伟¹ 张又弛^{2**}

(1. 华侨大学化工学院环境科学与工程系, 厦门, 361021;
2. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门, 361021)

摘要 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析福建某钢铁厂区域不同功能区表层土壤中16种优控PAHs含量,并对其组成、来源和环境风险进行了分析.结果表明,各样点土壤中16种优控PAHs的检出率达到100%,其总含量范围为68.7—18100.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为5084.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.7个功能区土壤中PAHs主要以高环(4—6环)为主.异构体比值法分析表明该钢铁厂区域各功能区土壤中PAHs主要来源于石油燃料的燃烧.土样中16种PAHs的 TEQ_{BaP} 为6.01—3110 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为852 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,7种致癌PAHs对16种PAHs总 TEQ_{BaP} 的贡献达到99.1%,其中BaP和DBA对总 TEQ_{BaP} 的贡献值较大,分别达到61.6%和14.5%.除郊区外,其它6个功能区土壤样品10种PAHs的总 TEQ_{BaP} 都超过荷兰土壤标准目标参考值,表明该钢铁厂区域多数功能区表层土壤均存在潜在的环境风险.

关键词 土壤, 多环芳烃, 来源, 风险分析, 钢铁厂.

多环芳烃(PAHs)作为一类广泛存在于环境中的有机污染物,主要来源于化石燃料和有机质等的不完全燃烧.随着工业化和城市化的迅猛发展,煤、石油等化石燃料在生产生活中被广泛使用,由此产生的PAHs大量进入环境,因其具有潜在的“三致”作用^[1]和内分泌干扰作用^[2],PAHs污染已成为世界各国共同关注的环境问题.1976年美国环境保护总署(EPA)确定其中的萘(Nap)、苯并[a]芘(BaP)等16种PAHs作为优先控制对象.在各种环境介质中,土壤中PAHs污染的研究倍受关注.由于PAHs的辛醇/水分配系数(K_{ow})很高,且极难溶于水,因而一旦进入土壤就会吸附到土壤有机质中而长期赋存.同时进入土壤中的PAHs可以通过手-口途径、食物链等进入人体,进而危及人类健康.因此,研究土壤中PAHs的污染特征、来源、风险及研发相关的污染控制技术一直是政府与土地管理者关注的热点问题^[3-9].

钢铁企业是我国国民经济的重要支柱,在企业生产活动中涉及了炼焦、烧结、炼铁、炼钢、轧钢等生产行为,由于这些生产过程中需要使用大量化石燃料,可以预见在钢铁厂区域环境内很可能存在大量PAHs等污染物,进而严重威胁区域内的生态环境安全,如徐州市PAH环境地球化学特征的分析表明,PAH污染主要集中在钢铁厂为中心的城区约20 km^2 范围^[10].这些污染物的迁移还可能影响区域内农田生产的产品,进而通过食物链影响人体健康.如沈菲等研究了钢铁工业区附近农田蔬菜PAHs的浓度水平及分布,认为杭州钢铁工业区附近农田蔬菜的PAHs污染严重^[11].虽然近几年已经有一些关于工业活动导致的污染风险及评估分析,但总体来看我国对钢铁厂区域土壤PAHs赋存状况及分布特征等方面的研究尚少.

本研究选择福建省某钢铁厂区域不同功能区表层土壤为研究对象,对钢铁厂核心厂区及其周边区域表层土壤中16种优控PAHs的残留状况进行调查,同时解析PAHs的来源,评价其潜在风险,研究结果可为钢铁企业所在区域的土壤污染控制和治理提供科学依据.

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集

在钢铁厂厂区及其周边地区内按照功能区分布采集7个样点的表层土壤样品(0—15cm),采样点

2012年3月8日收稿.

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-04);福建省自然科学基金项目(2012J01177);中央高校基本科研业务费专项资金(11HZR07);云南省社会发展科技计划(社会事业发展专项)(2010CA001)资助.

** 通讯联系人, E-mail: ychzhang@iue.ac.cn

信息见表 1. 每个样品在 3 m × 3 m 的采样范围内,取 5 份表层土样品均匀混合,四分法取 1 kg 土壤作为 1 个样品. 采回的土壤样品,去除碎石块和植物残体,用纸袋包好,冷冻干燥. 随机选取一部分样品研磨后过 10 目和 200 目筛分别用于土壤理化性质等分析. 另取部分土壤样品研磨过 60 目筛用于 PAHs 含量的测定.

表 1 福建某钢铁厂区域采样点分布
Table 1 Sampling sites in the area of steel works in Fujian Province

功能区类型	样点编号	坐标
钢铁厂厂区	S1	N26° 15'398" E 117°36'505"
农田区	S2	N26° 16'162" E117°37'258"
居民区	S3	N26° 15'40.6" E117°37'21.0"
文教区	S4	N26° 15'43.7" E117°37'17.2"
商住混合区	S5	N26°16'20.2" E117°36'54.7"
交通带	S6	N26°15'25.7" E117°37'28.8"
郊区	S7	N26° 18'236" E117° 30'817"

1.2 样品 PAHs 的萃取与测定

实验使用的 16 种优控 PAHs 混合标准品及氘代物均购自德国 Dr. Ehrenstorfer BMGH 公司;实验所用有机试剂均为色谱纯. 土壤样品中 PAHs 的提取采用经典的索氏提取法,准确称取 5 g 土壤样品,加入 10 μL 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 5 种氘代物(包括蒽(acenaphthene-d10)、蒽(chrysene-d12)、萘(naphthalene-d8)、芘(perylene-d12)、菲(phenanthrene-d10)),混合均匀后 4 $^{\circ}\text{C}$ 放置 12 h,所有样品用 200 mL 二氯甲烷和丙酮混合液(1/1, V/V)连续索氏抽提 48 h,提取液用旋转蒸发仪浓缩至约 2 mL,溶剂更换为 15 mL 正己烷,再次浓缩至 1 mL,将浓缩后的提取液用硅胶氧化铝层析柱分离净化,样品上柱后,先用 15 mL 正己烷淋洗并弃去洗脱液,然后用 70 mL 正己烷/二氯甲烷(7/3, V/V)混合液洗脱,收集洗脱液,并再次浓缩至 1 mL 左右,再用 10 mL 正己烷分 3 次洗涤,转移至 K-D 浓缩器,加入进样内标(10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 氘代蒽) 10 μL ,氮吹定容至 1 mL,待分析.

测定仪器为气相色谱-质谱联用仪 GC-MSD(HP6890A/5973, Agilent Co. USA),所有样品在 GC-MSD 上以选择离子模式(SIM Mode)检测. 色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为 He,流速为 1 mL·min⁻¹;程序升温条件:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 后,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 12 min;无分流进样 1 μL . 质谱条件:70 eV 电子轰击源,质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,数据采集采用选择离子模式(SIM). 采用保留时间和质谱法定性,同位素稀释法定量. 通过检索 NIST 质谱谱库和色谱峰保留时间进行定性分析,内标法定量.

主要检测美国 EPA 规定的 16 种优控 PAHs 单体:萘(Nap)、蒽烯(Acy)、蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]蒽(BbF)、苯并[k]蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)和苯并[g,h,i]芘(BghiP).

1.3 质量保证和质量控制

样品分析过程中,利用方法空白,加标空白,基质加标,样品平行样严格控制检测流程. 试验中方法空白未检出目标化合物,分析方法的检测限为 0.078—1.45 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,基质加标(5 种氘代物)的回收率在 (53.6 ± 5.4)%—(96.15 ± 3.2)% 之间,每个样品平行分析 2 次,平行样相对标准偏差 < 15%.

1.4 土壤理化性质的测定

土壤 pH 值利用 pH 计测定,电导率通过电导仪测定,土水比均为 1:5. 土壤有机质(SOM)测定方法为:准确称量 10 g 风干土壤于坩埚中,然后放入马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,在干燥器中冷却至室温后称重,根据质量损失计算土壤中 SOM 含量;土壤样品的 C、N、S 含量通过元素分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 钢铁厂区域各功能区土壤的理化性质

对钢铁厂区域各功能区土壤理化性质进行分析,结果如表 2 所示. S1、S3 和 S4 土壤 pH 值相近,高

于其它4个功能区,呈弱碱性,而S2、S6和S7土壤pH值低于5.5,呈酸性. S2土壤电导率明显高于其它功能区,达到 $272.19 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. S1土壤的SOM含量最高,为 $92.25 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,S4土壤的SOM含量最低,仅为 $16.14 \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 7个功能区土壤的C、S含量S1最高,S2次之,其它功能区相对略低. N含量S2最高,S1次之,其它功能区相对略低. 由于S2土壤取自农田区,施肥等人类耕作活动强度较大,而且农作物的根系活动也会促使微生物活性增强,这些因素都可以有效改善土壤养分状况,使该功能区土壤C、N、S含量高于其它多数功能区. S1土壤取自钢铁厂厂区内,企业的生产活动会导致大量的芳烃类污染物输入土壤表层,从而使C含量显著增加.

表2 各功能区土壤的理化性质

Table 2 Soil features in different functional areas

样品号	功能区类型	pH	电导率 / $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	SOM / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	C / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	N / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	S / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
S1	钢铁厂厂区	7.88	83.62	92.25	65.76	1.43	0.62
S2	农田区	5.34	272.19	63.82	46.66	1.52	0.53
S3	居民区	7.38	75.85	61.77	19.26	1.1	0.38
S4	文教区	7.45	24.37	16.14	16.46	0.58	0.27
S5	商住混合区	6.76	85.39	56.74	13.49	0.95	0.33
S6	交通带	4.47	63.88	47.56	5.74	0.55	0.32
S7	郊区	4.99	31.73	66.21	9.72	0.85	0.22

2.2 钢铁厂区域各功能区土壤中PAHs的含量和组成特征

从表3可以看出,16种优控PAHs在钢铁厂区域各功能区表层土壤中均有检出,其总含量($\Sigma 16\text{PAHs}$)在 $68.7\text{—}18100.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $5084.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同功能区土壤中PAHs总量差异较大. 其中,样点S1、S2土壤中PAHs含量较高,分别为 $18100.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $11257.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;S7土壤中含量最低,仅为 $68.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;其余功能区 ΣPAHs 的含量高低为:S5($2098.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > S3($1865.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > S4($1607.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > S6($593.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 在S6和S7土壤中含有量最高的PAH是Pyr;在S1、S2和S4土壤中含有量最高的PAH是BbF,分别高达 $3059.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1429.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $203.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;S3和S5土壤中含有量最高的PAH是Flua,为 $221.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $282.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同功能区土壤中PAHs含量差异的原因较为复杂. 该区域的农田与钢铁厂厂区相邻,且多年以来较少发生土壤的物理迁移,长期受到企业生产行为的影响,可能导致农田中PAHs含量明显高于其它功能区;居民区、文教区、商住混合区和交通带除硬化路面外,土壤主要用于绿化,而这些土壤多数是外界搬运来的客土. 因此,虽然这几个功能区距离厂区并不远,但是表土在当地驻留的年限不尽相同,受钢铁厂生产活动的影响程度也必然不同,可能导致土壤中输入的PAHs量差异较大;取自郊区的样点S7距钢铁厂厂区较远,尽管表土较少发生搬运行为,但是工业活动产生的污染物输入较少,因而其表土中PAHs含量较低.

根据Trapido对未受人类活动干扰的土壤PAHs本底值($100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的界定^[14],7个功能区土壤中只有S7土壤未受到污染. 参照Maliszewska-Kordybach建议的土壤中16种优控PAHs污染程度的分级方法^[15],7个功能区土壤样品可以分为3个污染级别:未污染土壤($\Sigma \text{PAHs} < 200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,S7);轻度污染土壤($200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \leq \Sigma \text{PAHs} < 600 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,S6);严重污染土壤($\Sigma \text{PAHs} \geq 1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,包括5个功能区,S1、S2、S3、S4和S5). 从分级结果来看,在钢铁厂工业活动的影响下,该区域内5个功能区表层土壤均已被PAHs严重污染,存在的潜在环境风险隐患需要引起有关部门的重视,有必要对重度污染的功能区加强环境监测,开展表层土壤的治理工作.

钢铁厂区域各功能区土壤中不同环数PAHs单体的组成情况呈现一定的规律性(图1). S1和S2土壤中PAHs组成规律相似,均以4环、5环和6环为主,三者之和分别占到了总量的90.15%和93.28%;S3—S6土壤中PAHs分布规律相似,以4环和5环为主,3环和6环含量居中,2环含量最少;而S7土壤中PAHs以3环和4环为主,约占总量的61%,2环和5环含量居中,6环含量最少. 综合分析,受钢铁厂影响较大、且相互间距离亦较近的S1—S6土壤中2—3环PAHs占总量的6.72%—21.30%,平均值为14.24%;4环PAHs占33.22%—40.96%,平均值为37.00%;5—6环PAHs占37.74%—58.65%,平均

值为 48.77%。总体来看,各功能区表层土壤中除 S7 外都是以高环(4 环以上)PAHs 为主。从图 1B 中还可以看出,S1—S6 土壤中不同 PAHs 的组成比例相近,暗示这 6 个功能区土壤中 PAHs 污染状况可能类似,而采自郊区的 S7 土壤中 PAHs 赋存状况与其它功能区土壤可能有所不同。

表 3 各功能区土壤中 PAHs 的浓度、毒性当量浓度及荷兰土壤质量标准中 10 种 PAHs 的目标值($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 Concentration, toxic equivalent concentration of PAHs components in soils and Dutch target values of 10 PAHs

化合物	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	荷兰目标值 ^[12]	TEF ^a	毒性当量含量范围 /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	毒性当量含量均值 /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Nap	261.7	102.6	74.4	58.7	65.0	31.9	11.3	15	0.001	0.0113—0.262	0.087
Acy	95.7	49.4	14.8	7.4	8.9	4.9	1.4		0.001	0.0014—0.096	0.026
Ace	28.5	20.7	7.9	4.4	6.6	2.4	1.1		0.001	0.0011—0.029	0.010
Flu	84.9	38.1	23.7	12.6	14.5	10.9	6.3		0.001	0.0063—0.085	0.027
Phe	1161.9	460.4	204.3	138.2	182.9	69.5	7.8	50	0.001	0.0078—1.162	0.318
Ant	150.1	84.9	27.9	11.6	18.6	6.8	0.4	50	0.01	0.004—1.501	0.429
Flua	2007.8	1129.7	221.3	151.6	282.1	72.3	4.3	15	0.001	0.0043—2.008	0.553
Pyr	1769.2	1005.0	208.1	142.3	261.7	90.3	16.2		0.001	0.0162—1.769	0.499
Chr ^b	1569.7	925.2	123.7	106.1	136.2	29.4	1.3	20	0.01	0.013—15.7	4.13
BaA ^b	666.6	839.6	142.4	170.0	167.6	51.1	3.2	20	0.1	0.32—83.96	29.2
BbF ^b	3059.5	1429.8	189.3	203.0	223.0	53.7	3.8		0.1	0.38—305.95	73.7
BkF ^b	970.1	1291.1	170.9	183.3	201.4	48.5	3.4	25	0.1	0.34—129.11	41.0
BaP ^b	1753.5	1391.4	159.4	139.5	186.4	38.7	4.7	25	1	4.7—1753.45	524
DBA ^b	607.6	182.3	20.8	31.6	18.3	2.9	0.1		1	0.1—607.62	123
BghiP	2039.4	1158.7	160.4	154.9	188.6	43.6	2.6	20	0.01	0.026—20.4	5.36
InP ^b	1874.3	1149.0	116.0	92.2	136.6	36.4	0.8	25	0.1	0.08—187	48.6
$\Sigma 16\text{PAHs}$	18100.6	11257.9	1865.3	1607.4	2098.4	593.4	68.7			6.01—3110	852
7CarPAHs ^c	10501.3	7208.4	922.5	925.7	1069.5	260.7	17.3			5.93—3083	845
荷兰 10PAHs	12455.1	8532.6	1400.7	1206.1	1565.4	428.2	39.8			5.506—2194	654

注: a. 毒性当量因子数据引自 Tsai 的文章^[13]; b. 具有致癌性的 PAHs; c. 其中致癌性 PAHs 含量总和。

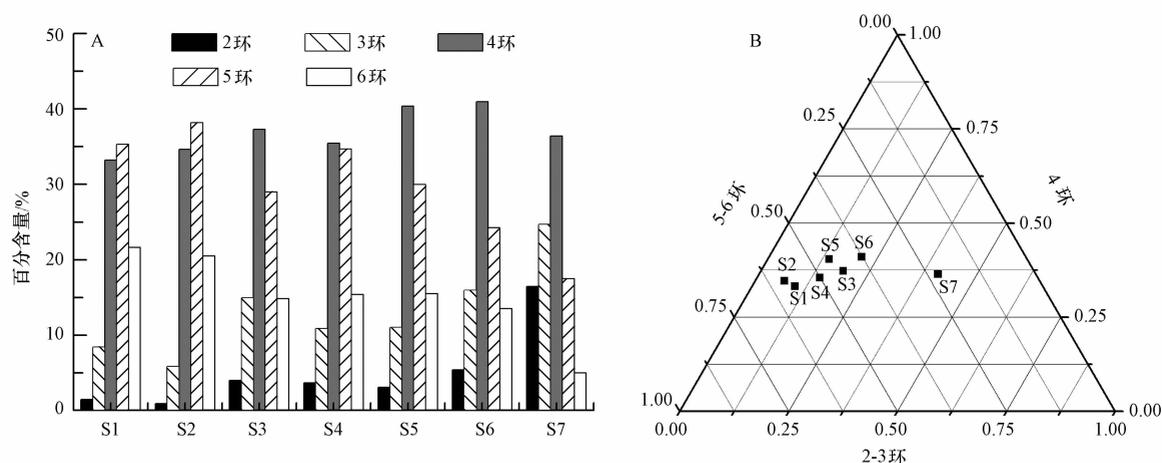


图 1 各功能区土壤中 PAHs 的组成

Fig. 1 Composition of PAHs in soils in different functional areas

2.3 钢铁厂区域各功能区土壤中 PAHs 的来源分析

环境中 PAHs 的来源大致分为燃烧源和石油源,通常高分子量的 4 环及其以上 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧,而低分子量(2 环和 3 环)PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石油产品的泄露^[16-17]。环境中 PAHs 来源的解析方法很多,主要有比值法、轮廓图法和特征化合物法等^[18-20],其中同分异构体比值法是判断 PAHs 来源的常用方法。Yunker 认为 $\text{Flua}/(\text{Flua} + \text{Pyr})$ 比值大于 0.50 表明 PAHs

主要是煤和生物质的燃烧源,小于 0.40 表明 PAHs 主要来自石油源,介于 0.40—0.50 之间则是石油燃烧源; $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})$ 比值小于 0.20 为石油源,大于 0.50 为煤和生物质燃烧源,介于 0.20—0.50 之间为石油燃烧源; $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 比值小于 0.20 为石油源,大于 0.35 为燃烧源,介于 0.20—0.35 之间则为混合源^[21]. 图 2 为钢铁厂区域各功能区土壤中 PAHs 异构体比值图,由图 2A 可知,各功能区土壤的 $\text{Flua}/(\text{Flua} + \text{Pyr})$ 值都小于 0.4,表明该区域土壤中 PAHs 主要来自石油源;其 $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})$ 值都介于 0.2—0.5 之间,表明该区域各功能区土壤中 PAHs 均主要来自石油燃烧源. 由图 2B 可以看出,只有 S1 的 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 值介于 0.20—0.35 之间,表明其土壤中 PAHs 来自混合源,这主要是由于该样点位于钢铁厂厂区内,除了企业生产过程中化石燃料燃烧产生的 PAHs 会输入表土外,厂区内繁忙的运输工作很可能发生部分化石燃料的泄漏,从而污染该样点的土壤;而其它 6 个功能区 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 值都大于 0.35,表明这 6 个功能区土壤中 PAHs 主要还是来自燃烧源. 总体而言,钢铁厂区域不同功能区表层土壤中的 PAHs 主要来源于化石燃料的燃烧,石油类污染源的贡献较少.

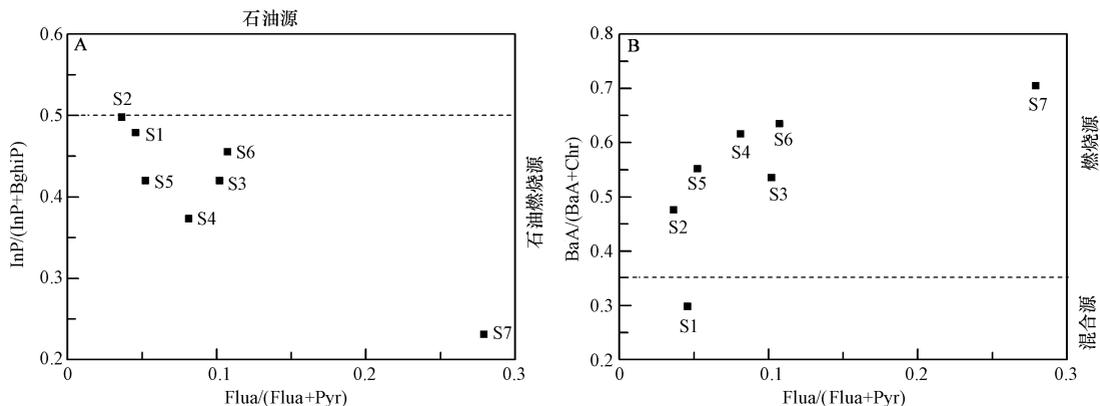


图 2 各功能区土壤中 PAHs 异构体比值

Fig. 2 Isomeric ratios of PAHs in soils in different functional areas

2.4 钢铁厂区域各功能区土壤中 PAHs 的风险分析

目前,我国还没有制定统一的 PAHs 土壤质量标准,通常采用荷兰土壤质量标准中 10 种 PAHs 的目标值进行风险评价. 根据荷兰土壤质量目标值(表 3),S7 中 10 种 PAHs 含量都低于目标值,其它采样点都存在部分 PAHs 超标. 其中 Ant 只在 S1 和 S2 中超标,其它 15 种 PAHs 在 S1—S6 中都超标. 因此,钢铁厂区域各功能区土壤已经受到广泛的 PAHs 污染.

由于低环 PAHs 能造成急性中毒,而部分高环 PAHs 具有致癌性^[22],土壤中 PAHs 的风险分析研究具有重要意义. 由表 3 可知,7 种致癌性 PAHs 浓度为 17.3—10501.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 目前,国内外学者常用基于 BaP 的毒性当量浓度 (TEQ_{BaP} , PAHs 的实测浓度与其毒性当量因子之积)进行 PAHs 的风险评价^[23-24]. 本文用 PAHs 毒性当量因子计算了各功能区表层土壤中 PAHs 的 TEQ_{BaP} ,结果显示 16 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 在 6.01—3110 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 852 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 荷兰土壤标准中涉及的 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 值在 5.506—2194 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,在本文的调查数据中,只有 S7 没有超过荷兰土壤标准 TEQ_{BaP} 目标参考值(33.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,由 10 种 PAHs 的目标值与其相应的 TEF 计算而得),表明研究区域内多个功能区表层土壤 PAHs 已具有一定的潜在致癌性,特别是厂区内表土 PAH 毒性当量浓度较高,需要管理部门特别注意. 各功能区 7 种致癌 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 在 5.93—3083 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 845 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,占 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 值的 99.14%,表明该区域表土中 7 种致癌性 PAHs 是总 TEQ_{BaP} 的主要贡献者. 对 PAHs 单体的分析发现, BaP 和 DBA 对总 TEQ_{BaP} 的贡献值较大,分别达到 61.6% 和 14.5%,对这两种 PAH 单体在表土中的变化应重点监控.

3 结论

(1) 16 种优控 PAHs 在钢铁厂区域各功能区表层土壤中均可检出,含量在 68.7—18100.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

之间,平均值为 $5084.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同功能区土壤中 PAHs 主要以高环(4—6 环)为主. 异构体比值法分析表明钢铁厂区域各功能区表层土壤中 PAHs 主要来源于石油燃料的燃烧,石油类污染源也有一定的贡献.

(2) 钢铁厂区域各功能区表土中 16 种 PAHs 的 TEQ_{BaP} 在 $6.01\text{—}3110 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $852 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 7 种致癌 PAHs 对 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 的贡献达到 99.14%, 其中 BaP 和 DBA 对总 TEQ_{BaP} 的贡献值较大,分别达到 61.6% 和 14.5%. 除郊区外,其它各功能区土壤样品 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 都超过荷兰土壤标准目标参考值,表明钢铁厂区域土壤存在潜在的环境风险.

参 考 文 献

- [1] Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, et al. Human cellmutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. *Mutation Research*, 1996, 371: 123-157
- [2] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity[J]. *Chemosphere*, 1997, 34: 835-848
- [3] Aamot E, Steinnes E, Schmid R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: Impact of long range atmospheric transport [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 92(3): 275-280
- [4] Sun C G, Snape C E, McRae C, et al. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints[J]. *Fuel*, 2003, 82: 2017-2023
- [5] Sabbah I, Rebhun M, Gerstl Z. An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 75: 55-70
- [6] 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, 5(2): 95-99
- [7] 王学彤, 贾英, 孙阳昭, 等. 典型污染区农业土壤中 PAHs 的分布、来源及生态风险[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(11): 2433-2439
- [8] 廖书林, 郎印海, 王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布与生态风险评价[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 423-429
- [9] 姜林, 钟茂生, 张丹. 污染场地土壤多环芳烃(PAHs)生物可利用浓度的健康风险评估方法[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(6/7): 1168-1175
- [10] 葛晓立, 严加永, 焦杏春, 等. 徐州市区多环芳烃的环境地球化学特征[J]. *物探与化探*, 2008, 32(6): 622-626
- [11] 沈菲, 朱利中. 钢铁工业区附近农田蔬菜 PAHs 的浓度水平及分布[J]. *环境科学*, 2007, 28(3): 669-672
- [12] VROM. Environmental quality objectives in the Netherlands: A review of environmental quality objectives and their policy framework in the Netherlands [M]. The Hague: Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, 1994
- [13] Tsai P J, Shih T S, Chen H L, et al. Assessing and predicting the exposure of PAHs and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 333-343
- [14] Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: Contamination and profiles[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105: 67-74
- [15] Maliszewska-Kordybach 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
- [16] 卜庆伟, 张枝焕, 夏星辉. 分子标志物参数在识别土壤多环芳烃(PAHs)来源中的应用[J]. *土壤通报*, 2008, 39: 1204-1209
- [17] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 48-62
- [18] Zhang H Y, Andrews A R J, Rews. Preliminary studies of a fast screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by using solvent microextraction-gas chromatography[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(6): 656-661
- [19] 徐绍箐, 马启敏, 李泽利, 等. 锦州湾表层沉积物中多环芳烃测定与生态风险评估[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1900-1905
- [20] 庄婉娥, 汪霞霞, 姚文松, 等. 泉州湾表层沉积物中多环芳烃的含量、分布特征及污染来源[J]. *环境化学*, 2011, 30(5): 928-934
- [21] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 489-515
- [22] Neff J M, Burns W A. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15: 2240-2253
- [23] Qiao M, Wang C X, Huang S B, et al. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China[J]. *Environment International*, 2006, 32: 28-33
- [24] Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, et al. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 163: 1033-1039

Assessment on contamination and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in area of steel works in Fujian Province

HOU Yanwei¹ ZHANG Youchi^{2*}

(1. Department of Environmental Science and Technology, College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen, 361021, China;

2. Key Lab of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China)

ABSTRACT

The concentrations of 16 US EPA PAHs in soils from seven districts in the area of steel works were analyzed by GC-MS, and their distribution, sources and environmental risk were investigated. The results showed that all 16 target PAHs were detected in all of the soil samples. The total concentrations of PAHs in the soils ranged from 68.7 to 18100.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the average concentration was 5084.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The analysis of PAHs fingerprint indicated that the dominant components were high molecular weight (4—6 ring) PAHs in soil samples. The isomeric ratios analysis revealed that the PAHs in the soils originated mainly from fossil fuel combustion. The toxic benzo[a]pyrene equivalents (TEQ_{BaP}) of the 16 PAHs ranged from 6.01 to 3110 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the average value is 852 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 99.1% of which was contributed by 7 carcinogenic PAHs. Among 16 PAHs, BaP and DBA contributed 61.6% and 14.5% to the total TEQ_{BaP} respectively. The total TEQ_{BaP} of 10 PAHs with target value in 6 soil samples exceeded the Dutch target reference values, which suggested that soils PAHs in some functional areas in the study region may have a potential environmental risk.

Keywords: soil, PAHs, sources, risk analysis, steel works.