

某石化场地土壤中 PAHs 污染特征研究

贾军元¹⁾, 姜月华¹⁾, 张达政²⁾

1) 南京地质调查中心, 南京, 210016; 2) 浙江省地质环境监测院, 杭州, 310007

多环芳烃 (PAHs) 是一种广泛存在于环境中的微量有毒有机污染物。由于其毒性及致癌性, 早在 1976 年, 美国 EPA 就将 16 种 PAHs 列入优先控制的有毒有机污染物黑名单。PAHs 产生于各种工业过程, 主要来源于化石燃料及化工、石油加工、交通排放等人类活动和能源利用过程 (曹云者等, 2012; 程家丽等, 2007), 并不断地排放到大气、水和土壤中, 而土壤是环境中 PAHs 的储库和中转站 (杜永强等, 2012)。研究表明, 由土壤进入人体的 PAHs 数量要高于来自大气和水, 且土壤中的 PAHs 会通过接触直接进入人体, 影响人体健康 (段永红等, 2005; 肖汝等 2006)。本文通过研究土壤中 16 种 PAHs 的污染分布特征, 为土壤 PAHs 污染控制提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 样品布 设与采 集

本次研究选取的石化场地位于滨海淤积平原, 场地土壤主要由粉质粘土、淤泥质粉质粘土夹粉砂或粉土组成。该场地研究范围包括生产厂区、扩建区、油库区和农田区。生产厂区的生产装置主要有炼油装置、化工装置和化肥生产装置; 扩建区有新建的炼油装置, 油库区主要是原油及成品油储油设施, 农田区主要是水稻田。为了查明石油化工场地土壤中 PAHs 的分布特征, 本次在该场地共布设 15 个样点, 其中, 生产厂区 9 个样点, 扩建区 2 个样点, 油库区 2 个样点, 居民区 2 个样点 (图 1), 并选取 4 个样点进行不同深度分层取样, 共采集土样 25 组。

1.2 样品测 试

各样点使用自制竹质铲采集样品, 装满 500ml 棕色玻璃广口瓶 (磨口), 带回实验室避光自然风

干, 去除植物根茎和碎物, 研磨过 0.15mm (100 目) 筛。称 10.0 克风干土样于滤纸筒中, 加 50ml 二氯甲烷浸泡过夜, 再加入 200ml 二氯甲烷于圆底烧瓶中。然后于 50℃ 索氏抽提 48h, 每小时循环 4~6 次。将提取溶液收集, 经无水硫酸钠干燥。35℃ 水浴条件下旋转蒸发, 用正己烷溶剂替换后浓缩至 1~2ml 左右用硅胶柱净化, 接收芳烃组分, 经旋转蒸发器浓缩至 5ml, 再经氮气吹扫浓缩至 2ml, 上机前加入内标物质苊-D10。采用 Agilent-1100 高效液相色谱仪进行分析测定。分析过程中, 对每批样品进行方法的空白及加标空白实验, 以保证实验结果的准确性和精密度。

2 结果与讨 论

2.1 表层土 壤 (0~20cm) 中 PAHs 分布特征

所有样品中 16 种 U.S.EPA 优先控制的 PAHs 均被检出, Σ PAHs 浓度范围为 26.4~437.1 μ g/kg, 平均值为 204.6 μ g/kg。

其中, 油库区 T12、T13 表层土样 Σ PAHs 含量为 437.1 μ g/kg 和 379.6 μ g/kg, 扩建区 T14、T15 表层土样 Σ PAHs 含量为 178.4 μ g/kg 和 215.8 μ g/kg, 生产厂区 T01~T09 表层土样 Σ PAHs 含量在 26.4~322.7 μ g/kg, 农田区 T10、T11 表层土样 Σ PAHs 含量为 57.2 μ g/kg 和 192.9 μ g/kg。不同区域表层土壤中 Σ PAHs 平均值大小顺序为油库区>扩建区>生产厂区>农田区。

参照欧洲土壤是否被 PAHs 污染的总量标准 (Σ PAHs 浓度): 清洁 (小于 200 μ g/kg), 轻度污染 (200~600 μ g/kg), 中度污染 (600~1000 μ g/kg), 重度污染 (大于 1000 μ g/kg)。可以看出, 本研究中化工区土壤均遭受不同程度的 PAHs 污染, 其中, 油库区土壤属轻度污染, 扩建区和老厂区土壤有部

注: 本文为中国地质调查局地质调查项目 (121201063400) 成果。

收稿日期: 2015-02-02; 改回日期: 2015-02-28; 责任编辑: 费红彩。

作者简介: 贾军元, 男, 1981 年生, 助理研究员, 主要从事水文地质和环境地质方面的科研工作。E-mail: jiajunyuan828@163.com。

分样品属轻度污染, 而农田区土壤未受污染。说明化工企业在生产过程中对周围表层土壤造成了 PAHs 的污染, 但污染仅限石化场地范围。

2.2 土壤剖面中 PAHs 的垂直分布特征

为查明 Σ PAHs 含量随土壤深度的变化特征, 对生产厂区和油库区的 4 个土壤剖面(T01、T04、T05、T12) 进行分析(图 2)。结果表明, 4 个土壤剖面 PAHs 含量随土壤深度增加而变化趋势却不同, 油库区土壤中 Σ PAHs 含量随土层深度增加呈减少趋势, 表明这些土壤中的 PAHs 主要是大气沉降的输入, 这与一般土壤中 PAHs 的垂直分布规律一致(刘廷凤等, 2011); 而生产厂区土壤剖面中表层(0~20cm) Σ PAHs 含量最小, 随着深度增加至 20~50cm 和 60~80cm 处, Σ PAHs 含量却增高, 表明该处土壤中 PAHs 除来自大气沉降以外还有其它方式(泄露)的输入。

而根据 T05 和 T12 土壤剖面, 剖面中 Σ PAHs 含量最高值在地表以下 0~80cm 处, 其在深度 5m 处趋于稳定, 且接近土壤背景值。说明浅层土壤能够有效地吸附 PAHs, 并对深层土壤及地下水起到保护作用。

2.3 土壤中 PAHs 的来源探讨

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, 选取 3 种分子标志物: ①低/高环 PAHs 的相对丰度(低环为主表示石油源, 高环为主表示燃烧源); ②FLA/(FLA+PYR) (<0.4 为石油源, 0.4~

0.5 为燃烧源, >0.5 为煤和生物质燃烧); ③BaA/(BaA+CHR) (<0.2 为石油源, 0.2~0.35 为混合源, >0.35 为燃烧源)(Peng et al., 2008)。

从表 1 可以看出, 生产厂区低环 PAHs 含量 14%~56%, FLA/(FLA+PYR) 为 0~0.1, BaA/(BaA+CHR) 为 0~0.97, 指示了该区土壤中 PAHs 来源于化石燃烧和石油类污染的混合污染。油库区低环 PAHs 的含量大于 50%, FLA/(FLA+PYR) 值大于 0.5, BaA/(BaA+CHR) 值大于 0.35, 表明该区土壤中 PAHs 来源于石油源或燃烧源。扩建区和农田区低环 PAHs 的含量小于 50%, PAHs 值大于 0.5, BaA/(BaA+CHR) 值大于 0.35, 表明该区土壤中 PAHs 主要为燃烧源, 包括化石燃料燃烧、煤和生物质燃烧。

3 结论

该石油化工场地中的土壤均遭受不同程度的 PAHs 污染。从污染来源来看, 生产厂区和油库区土壤中 PAHs 来源于化石燃烧和石油类泄露污染的混合污染; 扩建区和农田区土壤中 PAHs 主要为燃烧源, 包括化石燃料燃烧、煤和生物质燃烧。

从污染深度来看, 当达到 5m 深度时 Σ PAHs 含量接近土壤背景值, 说明浅层土壤能够有效地吸附 PAHs, 对深层土壤起到保护作用; 但生产厂区在 0~80cm 深度处污染最为严重, 说明存在生产过程中的泄露污染。

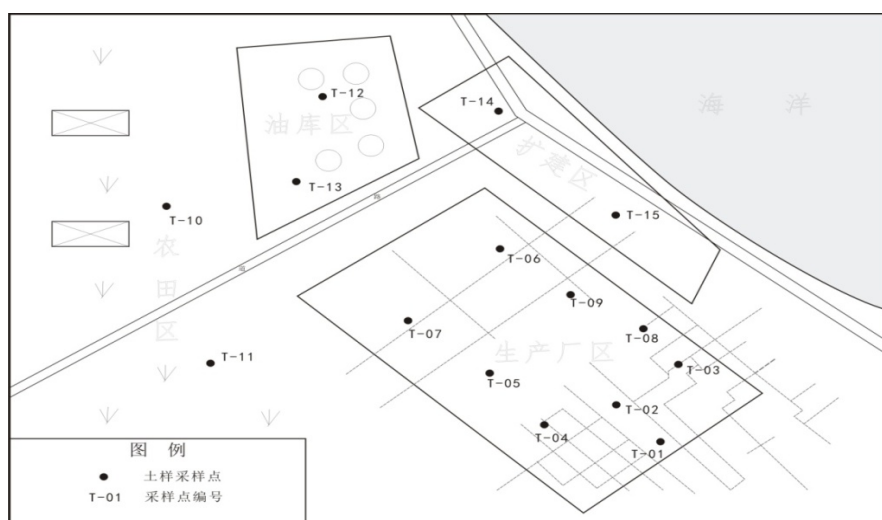


图 1 采样点分布图

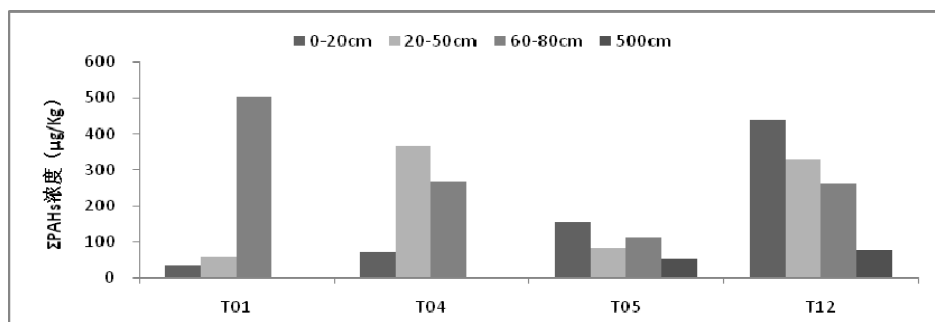


图 2 不同深度土壤剖面 PAHs 含量

表 1 各分子标志物参数

	生产厂区	油库区	扩建区	农田区
3 环以下含量 (%)	14%~56%	66%~73%	23%~43%	28%~43%
4 环以上含量 (%)	44%~86%	27%~34%	57%~73%	57%~72%
FLA/(FLA+PYR)	0~1	0.62~0.67	0.61~0.7	0.58~0.71
BaA/(BaA+CHR)	0~0.97	0.38~0.99	0.40~0.96	0.40~0.95

参 考 文 献 / References

- 曹云者, 柳晓娟, 谢云峰. 等. 2012. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析. 环境科学学报, 32(1): 197~203.
- 程家丽, 黄启飞, 魏世强. 等. 2007. 我国环境介质中多环芳烃的分布及其生态风险. 环境工程学报, 1(4): 138~144.
- 杜永强, 曲蛟, 丛俏. 等. 2012. 石油化工园周边土壤中多环芳烃的分布研究. 中国环境监测, 28(1): 33~36.
- 段永红, 陶澍, 王学军. 等. 2005. 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源. 土壤学报, 42(6): 942~947.
- 刘廷凤, 何欢, 孙成. 等. 2011. 农药企业棕地土壤中多环芳烃的分布特征. 环境化学, 30(8): 1456~1461.
- 肖汝, 汪群慧, 杜晓明. 等. 2006. 典型污灌区土壤中多环芳烃的垂向分布特征. 环境科学研究, 19(6): 49~53.
- Peng X, Wang Z, Yu Y, et al. 2008. Temporal trends of hydrocarbons in sediment cores from the Pearl River Estuary and the northern South China Sea. Environ. Pollut., 156(2): 442~448.