# 某大型化工场地土壤中多环芳烃(PAHs)污染现状与风险评价

张 玉[1] 宋光卫[2,3] 刘海红[4,5*] 田 垚[6,8] 王 静[7,8] 代子俊[8]

([1]北京建工环境工程咨询有限责任公司, 北京 100085; [2]中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081; [3]中国科学院大学, 北京 100049; [4]天津师范大学地理与环境科学学院, 天津 300387; [5]天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; [6]山西大学环境与资源学院, 太原 030006; [7]西北大学城市与环境学院, 西安 710127; [8]中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘 要** 以东北某大型化工场地为研究区域,采集了18个剖面点,4个土层,共计95个土壤样品;使用GC/MS检测了16种PAHs。本研究主要分析PAHs在该场地浅层(0~3 m)土壤的分布特征及在土壤剖面中的垂直分布特征,采用终生致癌风险进行了健康风险评价。结果表明:浅层土壤∑PAHs范围为0.13~553.5 mg·kg$^{-1}$,均值67.0 mg·kg$^{-1}$,化学品公司和热电厂周围土壤样点中PAHs含量相对较高;0~3、4~7 m土壤层中PAHs以中环4环为主,8~11 m土壤层PAHs以低环2~3环为主。场地中未受扰动的土壤样品PAHs浓度随土壤深度增加而减小,受扰动的样点在深度大于16 m仍有较高浓度的PAHs。根据我国《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》,BaP浓度超出一类建设用地筛选值60.6倍。健康风险评估显示,场地ILCRs值为$9.6\times10^{-11}$~$7.2\times10^{-5}$,具有潜在致癌风险。

**关键词** 化工场地; 多环芳烃(PAHs); 土壤剖面; 健康风险评估

**Pollution status and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a large chemical engineering site.**

ZHANG Yu[1], SONG Guang-wei[2,3], LIU Hai-hong[4,5*], TIAN Yao[6,8], WANG Jing[7,8], DAI Zi-jun[8] ([1]*Beijing Construction Engineering Environmental Engineering Consulting Co., Ltd., Beijing* 100085, *China*; [2]*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550081, *China*; [3]*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*; [4]*College of Geography and Environmental Science, Tianjin Normal University, Tianjin* 300387, *China*; [5]*Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin* 300387, *China*; [6]*College of Environmental & Resource Sciences, Shanxi University, Taiyuan* 030006, *China*; [7]*College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an* 710127, *China*; [8]*Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085, *China*).

**Abstract**: A total of 95 soil samples from 18 profiles and five soil layers were collected from a large chemical engineering site in northeast China, with 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) being detected by GC/MS. The concentration, spatial distribution of PAHs in surface soils (0-3 m) and the vertical distribution across soil profile (0-16 m) were analyzed. The potential risks were assessed by the model of incremental lifetime cancer risk (ILCR). The results showed that ∑PAHs in the surface soils ranged from 0.13 to 553.5 mg·kg$^{-1}$, with an average of 67.0 mg·kg$^{-1}$. The ∑PAHs concentration was relatively high around the chemical company and the thermal power plant. 4-ring PAHs were dominant in the depths of 0-3 m and 4-7 m, while low-ring (2-ring and 3-ring) PAHs were dominant in the depths of 8-11 m. The ∑PAHs concentrations decreased with increasing soil depth in the undisturbed soil profiles,

国家重点研发计划项目(2018YFC1800306)资助。
收稿日期: 2019-03-19 接受日期: 2019-06-17
*通讯作者 E-mail: lhhw1213@163.com

while relatively high concentrations of PAHs were found at a depth of more than 16 m in the disturbed soil profiles. According to the Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Development Land in China, the concentration of BaP exceeded the value of soil environmental quality pollution risk control standards for class I construction land by 60.6 times. The results of health risk assessment showed that the ILCRs value was $9.6\times10^{-11}-7.2\times10^{-5}$, being potential carcinogenic risk.

**Key words**: chemical field; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); soil profile; health risk assessment.

随着经济的快速发展、产业调整步伐的加快(刘庚,2013)及"退二进三"政策的实施,我国多数的大中城市面临着工业企业搬迁(张孝飞等,2015)和遗留场地污染等问题,对后期开发存在潜在威胁。根据污染物类型大致可以将城市工业场地污染分为有机污染、无机污染及二者均存在的复合污染,有机污染物主要是指多环芳烃(PAHs)、石油类、有机氯农药、多氯联苯、二噁英等。其中,PAHs 是由 2 个或 2 个以上苯环连接在一起的一类化学性质稳定、具有较强致癌、致畸、致突变的持久性有机污染物(Jones *et al.*,1989;Hites,2006),是最早被发现的世界公认的致癌污染物之一,可累积在土壤、空气和地下水中,影响周围生态环境和人体健康(Xiao *et al.*,2014)。工业场地中 PAHs 可能源于生产加工过程和燃料堆放、渗漏(尹勇等,2012;Lin *et al.*,2017)。

工业场地土壤中 PAHs 的污染特征及其健康风险已引起高度的关注。研究表明,焦化厂、发电厂、钢铁厂、化工厂等区域的土壤 PAHs 污染水平较高。冯嫣等(2009)对北京废弃焦化厂车间土壤 PAHs 污染状况进行研究,发现焦化厂不同车间的 PAHs 分布具有明显的差别,炼焦车间的浓度最高,PAHs 主要聚集在浅层土壤,部分车间的浅层土壤和深层土壤中 PAHs 含量均达到重污染水平;郭瑾等(2018)研究化工区不同距离的土壤中 PAHs 含量和组成的变化、来源及健康风险研究,发现距化工区越远,土壤中 PAHs 含量越低。孔露露等(2018)对大港油田土壤中 PAHs 的组成特征及风险评估进行了研究,结果表明,土壤中 PAHs 处于重度污染水平;风险评估结果显示,大港油田 PAHs 点源污染土壤超过了加拿大土壤环境质量标准中的安全限值,具有潜在的生态风险。

本研究区域东北某大型化工场地始建于 20 世纪 30 年代,占地面积 300 余万 $m^2$。场地包括有铸铁管公司、合成氨厂、化工有限公司、热电厂和石油化工有限公司。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。本研究以该化工场地为对象,分析土壤中表层以及土壤剖面中 PAHs 浓度分布、组成、垂直分布规律,评估土壤污染状况及健康风险,为城市化工场地土壤 PAHs 污染研究及后期的修复处理提供理论支持。

## 1　材料与方法

### 1.1　样品采集

2017 年 10 月进行土壤剖面样品采集,剖面深度范围为 0~16 m。本次采样共设置 18 个剖面样点(图 1),根据厂区内的地质沉积条件和土层厚度不同,剖面划分层位在 4~6。在厂区各个功能分布都进行了样品采集,且保证采样点在厂区均匀分布。样点 1~6 位于 I 区,其中样点 1 靠近某特钢集团,其他样点周围无生产工艺;样点 7~12 位于 II 区,其中样点 8 位于合成氨厂和储运公司附近;样点 13~18 位于 III 区,其中样点 13 位于原热电厂油库和储运公司附近,样点 14 位于热电厂和化学品公司附近,样点 18 主要位于氨碱车间。选用直径 110 mm 中空螺旋钻钻井进行土壤剖面采集,可相对完好地保存土壤原样,减少对样品和土层的扰动。采集后的样品装入聚四氟乙烯袋中低温存放并尽快运回实验室。

本研究主要检测美国环境保护署(USEPA)优

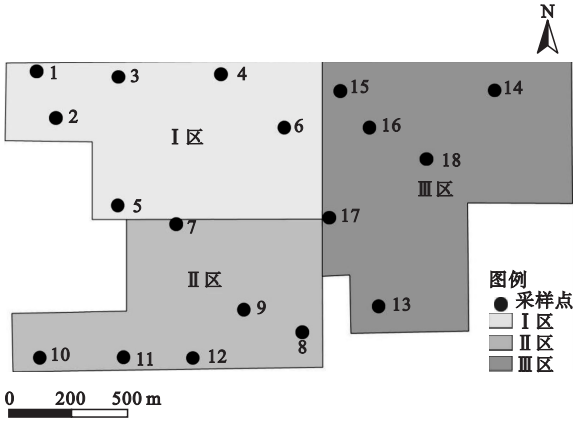



**图 1　化工场地采样点分布示意图**

**Fig.1　Soil sampling sites of the chemical plant**

控的 16 种 PAHs(∑PAHs):萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(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(Ind)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]苝(BghiP)。

**1.2** 材料与试剂

实验中正己烷、二氯甲烷等有机试剂为农残级,多环芳烃 16 种混合标准溶液(2000 mg·$L^{-1}$)为 AccuStandard 公司生产。5 种氘代内标溶液:萘-d8(Nap-d8)、苊-d10(Ace-d10)、菲-d10(Phe-d10)、䓛-d12(Chr-d12)和芘-d12(Pyr-d12),无水硫酸钠 Supelco 公司生产,固相萃取小柱 CNW 公司生产。该实验所用全部器皿均以 10%的铬酸洗液浸泡 24 h 以上,再用纯水清洗、烘干。无水硫酸钠、玻璃器具使用前均用马弗炉 450 ℃烧制 4 h。

**1.3** 样品前处理

采集的土壤样品经冷冻干燥机干燥后,剔除石砾、植物根系等杂物进行研磨后过 100 目筛,低温保存备用。

准确称量 5.0 g 过筛干燥后的土壤样品、3.0 g 无水 $Na_2SO_4$ 于离心管中,添加 200 μL 回收率指示物(Nap~d8、Ace~d10、Phe~d10、Chr~d12 和 Pyr~d12),再加入 25 mL 二氯甲烷。用超声波清洗仪(SB25~12DTDN)进行超声萃取,萃取 3 次,合并 3 次萃取液并浓缩,转换溶剂为正己烷,再过 CNW HC-C18(1 g·6 $mL^{-1}$)固相萃取小柱净化,二氯甲烷洗脱、浓缩,转换溶剂为正己烷,定容至 1 mL 待测。

**1.4** 样品分析

土壤样品中 PAHs 采用气相色谱-质谱仪(Agilent GC QTOF)测定,离子源为 EI 源,电子能力 70 eV,离子源温度为 230 ℃;质量分析器为单四级杆;扫描范围($m/z$)35~500,定量分析为选择离子扫描(SIM),电子倍增电压,色谱柱为(HP~5MS,15 m×250 μm×0.25 μm)。以高纯氦气为载体,流速为 1 mL·$min^{-1}$。升温程序为:起始温度 70 ℃,保持 2 min,然后以 18 ℃·$min^{-1}$的速率上升至 140 ℃,再以 12 ℃·$min^{-1}$的速率上升至 240 ℃,保持 1 min,最后以 5 ℃·$min^{-1}$的速率上升到 280 ℃保持 10 min,不分流进样。

**1.5** 质量保证与控制

实验过程保证严格的质量控制,每 10 个样品加上一个实验室空白分析,其中 Nap-$d_8$ 的回收率为 66.5%±2.5%,Ace-$d_{10}$的回收率为 75.5%±7.6%,Chr-$d_{12}$的回收率为 80.8%±10.1%,Phe-$d_{10}$的回收率为 82.2%±12.2%,Pyr-$d_{12}$的回收率为 73.2%±11.1%,16 种 PAHs 样品空白加标回收率为 70.3%~100.9%,基质加标回收率为 61.2%~105.2%,方法检测限为 0.021~50 μg·$kg^{-1}$,所有结果没有经过空白和回收率的校正。

**1.6** 数据处理

使用 SigmaPlot 12.5、ArcGIS 10.2 软件作图。根据荷兰 PAHs 土壤标准规定的各组分毒性当量因子,计算出苯并芘的毒性当量浓度,公式如下:

$$TEQ_{\mathrm{Bap}} = \sum C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中:$C_i$是第 $i$ 个 PAHs 组分含量(mg·$kg^{-1}$),$TEF_i$为第 $i$ 个 PAHs 组分对应的毒性当量因子,毒性当量因子如表 1 所示。

根据 USEPA 推荐的 PAHs 终身致癌风险评价方法(Wang *et al.*,2011;Zhang *et al.*,2015),对该场地土壤 16 种 PAHs 进行健康风险评估。终生致癌风险(ILCRs)主要评估 PAHs 通过直接接触、皮肤接触、呼吸接触 3 种途径对儿童、成年人的潜在致癌风险(Yin *et al.*,2008)。公式如下:

$$ILCRs_{\text{皮肤接触}} = Cs \times \left( DSCF \times \left(\frac{BW}{70}\right)^{1/3} \times SA \times FE \times M \times RAF \times EF \times ED/BW \times AT \times 10^{6} \right) \quad (2)$$

$$ILCRs_{\text{直接接触}} = Cs \times \left( SCSF \times \left(\frac{BW}{70}\right)^{1/3} \times IR_{\mathrm{soil}} \times EF \times ED/BW \times AT \times 10^{6} \right) \quad (3)$$

$$ILCRs_{\text{呼吸接触}} = Cs \times \left( ICSF \times \left(\frac{BW}{70}\right)^{1/3} \right) \times IR_{\mathrm{air}} \times EF \times ED/BW \times AT \times PEF \quad (4)$$

式中:$DSCF$:经皮肤接触致癌斜率因子(mg·$kg^{-1}$·$d^{-1}$);$SCSF$:直接接触致癌斜率因子(mg·$kg^{-1}$·$d^{-1}$);$ICSF$:经呼吸接触致癌斜率因子(mg·$kg^{-1}$·$d^{-1}$);$IR_{\mathrm{soil}}$:土壤经口接触率(mg·$d^{-1}$);$BW$:体重(kg);$SA$:皮肤面积($cm^2$);$FE$:暴露于土壤的皮肤面积占比;$M$:土壤-皮肤粘着因子(mg·$cm^{-2}$);$RAF$:皮肤附着因子;$EF$:暴露频率(d·$a^{-1}$);$ED$:暴露年数(a);$AT$:致癌天数(d);$IR_{air}$:呼吸速率($m^3$·$d^{-1}$);$PEF$:土壤尘因子($m^3$·$kg^{-1}$)。

## 2 结果与讨论

**2.1** 浅层土壤中 PAHs 分布状况

所有剖面土壤样品中检测出的PAHs如表1所

**表 1　场地浅层土壤 PAHs 含量及污染状况(mg·kg$^{-1}$)**
**Table 1　PAHs content and pollution status in shallow soil of the site**

| 化合物 | 环数 | Ⅰ区 | | Ⅱ区 | | Ⅲ区 | | 建设用地筛选值一类用地 | 毒性当量因子/TEF | 超标率(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 含量 | 均值 | 含量 | 均值 | 含量 | 均值 | | | |
| Ace | 3 | ND~0.39 | 0.26 | ND~0.54 | 0.20 | ND~11.2 | 2.7 | | – | 0.001 |
| Flu | 3 | ND~0.23 | 0.22 | ND~0.97 | 0.58 | ND~18.2 | 5.2 | – | 0.001 | – |
| Phe | 3 | ND~2.00 | 0.89 | 0.02~4.6 | 1.30 | 0.31~124.5 | 32.0 | – | 0.001 | – |
| Ant | 3 | ND~0.53 | 0.30 | ND~1.70 | 0.81 | 0.04~29.4 | 7.5 | – | 0.01 | – |
| Fla | 4 | 0.41~3.70 | 1.50 | 0.04~8.2 | 2.30 | 0.42~102.0 | 32.2 | – | 0.001 | – |
| Pyr | 4 | 0.26~4.20 | 1.50 | 0.03~7.1 | 2.00 | 0.32~86.9 | 27.8 | – | 0.001 | – |
| BaA | 4 | 0.13~2.50 | 0.90 | ND~4.5 | 1.40 | 0.11~31.4 | 11.8 | 5.5 | 0.100 | 16.7 |
| Chr | 4 | 0.13~2.10 | 0.84 | 0.02~4.70 | 1.20 | 0.13~28.4 | 11.0 | 490 | 0.010 | – |
| BbF | 5 | 0.19~2.10 | 0.94 | 0.02~5.60 | 1.40 | 0.20~33.7 | 11.9 | 5.5 | 0.100 | 22.2 |
| BkF | 5 | ND~0.72 | 0.42 | ND~1.70 | 0.60 | 0.10~17.6 | 8.9 | 55 | 0.100 | – |
| BaP | 5 | 0.13~2.00 | 0.86 | ND~5.20 | 1.60 | 0.13~33.3 | 12.2 | 0.55 | 1.000 | 44.4 |
| Ind | 6 | 0.11~1.30 | 0.64 | ND~2.60 | 1.10 | 0.07~19.6 | 7.7 | 5.5 | 0.100 | 16.7 |
| DBA | 5 | ND~0.37 | 0.22 | ND~0.17 | 0.17 | ND~2.9 | 2.3 | 0.55 | 1.000 | 16.7 |
| BghiP | 6 | 0.13~1.40 | 0.69 | ND~2.80 | 1.20 | ND~18.4 | 8.8 | – | 0.010 | – |
| ∑PAHs | | 1.70~23.60 | 9.7 | 0.13~50.3 | 13.40 | 1.92~553.5 | 177.9 | – | – | – |

示,浅层(0~3 m)土壤中 PAHs 检出浓度范围为 0.13~553.50 mg·kg$^{-1}$,均值 67.0 mg·kg$^{-1}$。其中 I 区∑PAHs 含量为 1.7~23.6 mg·kg$^{-1}$,II 区∑PAHs 为 0.13~50.3 mg·kg$^{-1}$,III 区∑PAHs 为 1.9~553.5 mg·kg$^{-1}$。厂区内 3 个区域浅层土壤∑PAHs 表现为:III 区>II 区>I 区。浅层土壤样点中 PAHs 含量相对最高点出现在 III 区的 14 号样点,而 II 区 10、12 号样点 PAHs 含量相对较低;14 号样点浅层 PAHs 含量是 10 号样点浅层 PAHs 含量的 4257 倍。样点 14 位于热电厂和化学品公司,受其影响该点表层土壤 PAHs 含量较高。II 区样点 9、10、11、12 浅层土壤 PAHs 含量均较低,可能是由于 II 区主要由废渣填埋而成且无工业生产导致。不同分区浅层土壤中 PAHs 含量差异与各自生产过程/工艺有关(冯嫣等,2009)。

该工业场地土壤 PAHs 含量低于刘庚等(2013)研究的焦化场地 PAHs 的 0.01~4100 mg·kg$^{-1}$,高于日照市岚山化工园区土壤多环芳烃 2.7~3.4 mg·kg$^{-1}$,高于天津滨海工业区土壤 PAHs 的 0.07~6.0 mg·kg$^{-1}$(李静等,2008;郭瑾等,2018)。

**2.2**　土壤 PAHs 垂直浓度分布特征

为分析同一深度层土壤 PAHs 分布状况,现将所有剖面点分层定为:0~3、4~7、8~11、12~16 m。图 2 为该化工厂区 18 个土壤剖面中∑PAHs 垂直变化状况,由图 2 可知,∑PAHs 垂直分布差异明显。样点 1、2、5、11、15 的∑PAHs 垂直分布呈现较为明显的先增后减继而趋向于零;这些样点在 0~3 m 表现为增长趋势,4~7 m 至 11~16 m 之间逐渐趋于零。样点 3、9、12 垂直分布特征表现为:先减后增再减继而逐渐趋向于零;土壤采样点 3、9、12 的 PAHs 含量在 0~3 m 表现为减少的趋势,在 4~7 与 8~11 m 之间增长,在 8~11 与 12~16 m 之间迅速减少为零。样点 6、7、8、10、13、14、16、17、18 的∑PAHs垂直分布特征表现为逐渐减少至趋向于零。样点 4 呈现出不同于其他样点的特征,该点 PAHs 含量在 0~3、4~7、8~11 m 之间逐渐减少,而在 8~11 与 12~16 m 之间迅速增加。在土壤深度为 4~7 和 8~11 m 之间,土壤 PAHs 变化幅度明显。

然而,PAHs 作为疏水性有机污染物主要通过吸附土壤中的有机质实现迁移(Richnow *et al.*, 1998),在自然情况下深层土壤质地较坚硬、孔隙度小,不利于污染物的迁移扩散,通常富集在土壤浅层(Cousins *et al.*,1999;Bu *et al.*,2009)。而 I、II、III 区域 PAHs 垂向分布特征各异,可能与该化工厂地层状况(郝丽虹等,2018)及场地土壤扰动有关。场地土壤扰动意为场地生产/搬迁等过程中以土壤翻动、填埋、污染物渗漏等方式造成土壤原发生土层序列的破坏。据调查该工业厂区中的 I、II、III 区土壤均有翻动历史,II 区主要由煤渣、矿渣填埋而成,原厂区建筑设施拆除及厂区后期规划建设过程中对土壤扰动较大。土壤受扰动层主要出现在 0~3、3~7、8~11　m。按照其垂直分布趋势,该厂区土壤在更深

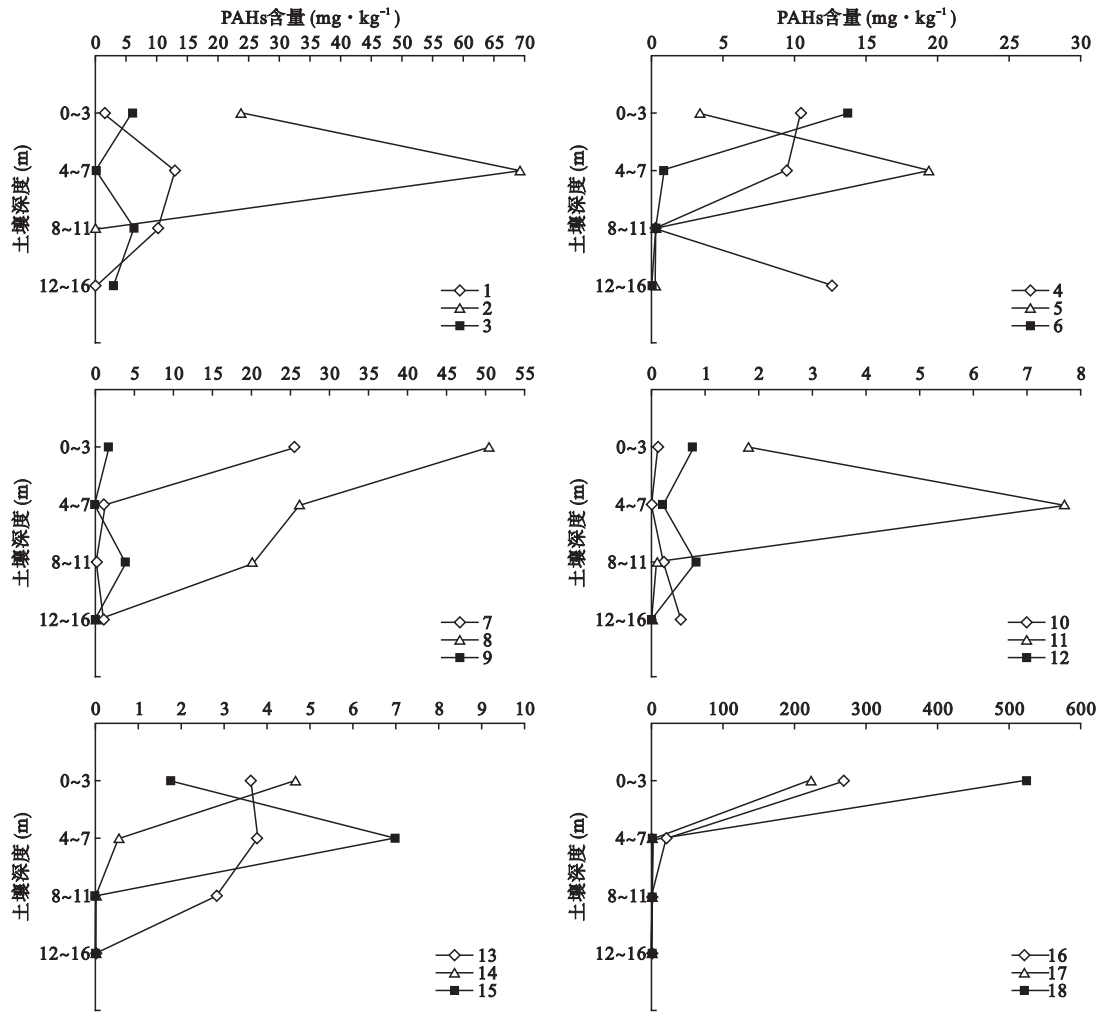



**图 2 土壤中∑PAHs 垂直分布特征**
**Fig.2 Vertical distribution characteristics of total PAHs in soil**

层中可能存在多环芳烃。

**2.3** 多环芳烃的组成特征

按照 PAHs 的环数组成不同划分为,低环(2~3 环)、中环(4 环)、高环(5~6 环)。因 12~16 m 数据存在较多未检出数据,故只对 0~3、4~7、8~11 m 三层土壤的数据进行分析,结果如图 3 所示。

研究区所有样点的浅层(0~3 m)土壤中 2~3 环所占比例为 7.1%~33.1%,均值为 17.1%;4 环所占比例为 37.6%~69.2%,均值为 51.1%;5~6 环所占比例为 15.4%~44.3%,均值为 31.8%。4~7 m 土壤中 2~3 环所占比例为 9.5%~90.5%,均值为 34.1%;4 环所占比例为 9.5%~59.6%,均值为 44.1%;5~6 环所占比例为 ND~46.8%,均值为 21.8%。8~11 m 土壤中 2~3 环所占比例为 15.7%~100%,均值为 45.1%;4 环所占比例为 ND~64.8%,均值为 42.8%;5~6 环所占比例为 ND~40.1%,均值为 12.1%。

0~3、4~7 m 层土壤 PAHs 组成以中环为主,8~11 m 层土壤 PAHs 组成以低环为主。随着土层深度的增加,低环 PAHs 含量所占比例逐渐增加,高环 PAHs 含量占比逐渐减少。可能是由于土壤浅层中的 PAHs 一部分挥发到空气中,一部分随着地表径流损失,残留在土壤浅层中的低环 PAHs 相对较少,再加上人为影响土壤向下翻动导致。中环和高环 PAHs 较低环 PAHs 挥发性弱,中环 PAHs 来源途径多样,如煤和石油类物质燃烧均可产生。因此,土壤浅层中中环 PAHs 占主要部分。迁移到深层土壤中的低环 PAHs 较少。根据土壤 PAHs 组成、∑PAHs 浓度分布特点以及各样点位置综合分析发现深层土壤的 PAHs 污染主要来自浅层土壤 PAHs 的向下迁移、人为扰动造成的浅层土壤下翻等因素(吕喆等,2008)。

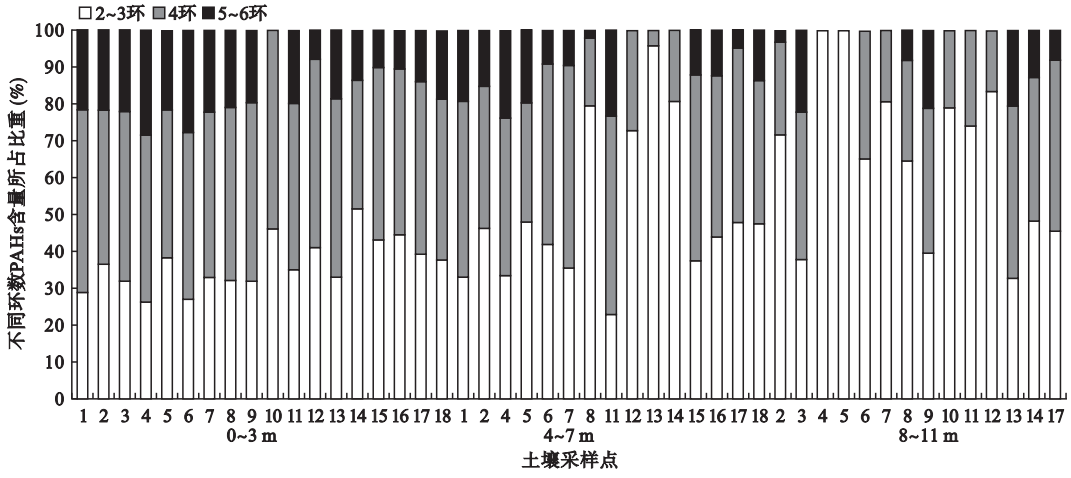



**图 3　各层土壤 PAHs 含量组成特征**
**Fig.3　Composition characteristics of PAHs in different layers of soil**

### 2.4　土壤污染水平分析

Maliszewska-Kordybach(1996)根据 PAHs 含量将土壤分为 4 个级别:无污染<0.2 mg·kg$^{-1}$,轻度污染 0.2~0.6 mg·kg$^{-1}$,中度污染 0.6~1.0 mg·kg$^{-1}$,重度污染>1.0 mg·kg$^{-1}$。如图 4,该工业厂区浅层土壤中∑PAHs 范围在 0.13~553.5 mg·kg$^{-1}$;浅层土壤中样点 10 为清洁土壤,样点 12 为中度污染,其余样点均达到重度污染水平。在 4~7 m 土壤∑PAHs 范围在 ND~69.2 mg·kg$^{-1}$,样点 3、9、10 无 PAHs 残留,样点 14 为清洁土壤,其余样点达到重度污染水平。在 8~11 m ∑PAHs 浓度范围为 ND~20.1 mg·kg$^{-1}$;样点 1、15、16、18 无 PAHs 残留,样点 7、11 为清洁土壤,其余样点处于重度污染水平。0~3 m 土壤样点中 88.9%处于重度污染水平;4~7 m 土壤样点中 66.7%,8~12 m 土壤样点中 38.9%处于重度污染水平。

根据我国生态环境部国家市场监督管理总局 2018 年 6 月 22 日发布的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 36600—2018)》中规定一类建设用地筛选值来判断该工业区内土壤污染总体水平。由表 1 可知,95 个剖面土壤数据中,BaP(苯并[a]芘)超标率最高达到 44.4%,采样点 14 在 0~3 m 层的 BaP 浓度是 33.3 mg·kg$^{-1}$,超出一类建设用地筛选值 60.6 倍。BbF(苯并[b]荧蒽)超标率达到 22.2%;BaA(苯并[a]蒽)、Ind(茚并[1,2,3-cd]芘)、DBA(二苯并(a,h)蒽)超标率均为 16.7%。该工业厂区存在较严重的 PAHs 污染。

### 2.5　场地土壤健康风险评估

根据公式(1)计算可得 I、II、III 区的 $TEQ_{BaP}$ 当量浓度分别为1.3、1.7、17.7 mg·kg$^{-1}$。采用终生致

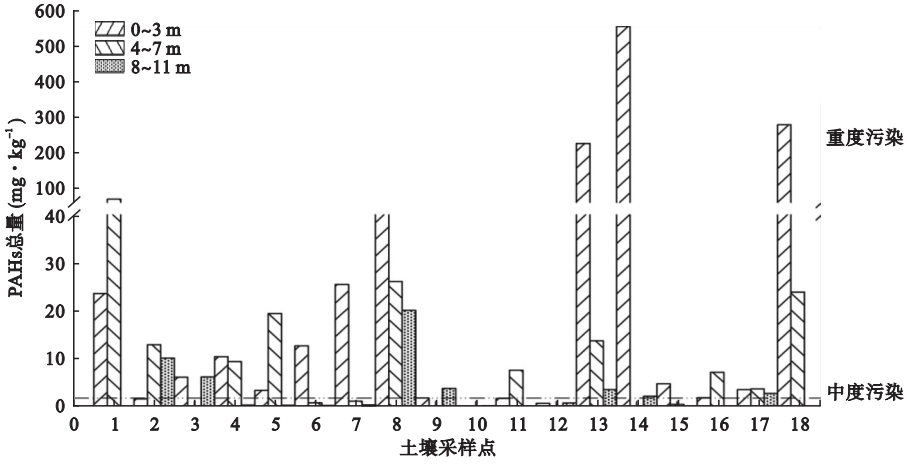



**图 4　各层土壤 PAHs 污染状况**
**Fig.4　PAHs pollution in different depths of soils**

**表 2 终生致癌风险评价模型参数**

**Table 2 Model parameters of lifetime cancer risk assessment**

| 参数 | 儿童 | 成年人 |
|---|---|---|
| $IR_{soil}$(mg·d$^{-1}$) | 100 | 50 |
| *BW* (kg) | 17 | 57 |
| FE | 0.61 | 0.61 |
| *M* (mg·cm$^{-2}$) | 0.2 | 0.07 |
| *RAF* | 22.4 | 22.4 |
| *EF* (d·a$^{-1}$) | 350 | 350 |
| *ED* (a) | 11 | 30 |
| $IR_{air}$(m$^3$·d$^{-1}$) | 10.9 | 17.5 |
| *PEF* (m$^3$·kg$^{-1}$) | $6.20\times10^9$ | $6.20\times10^9$ |
| *AT*(d) | 25550 | 25550 |
| *SA*(cm$^2$) | 0.71 | 1.69 |
| *DCSF*(mg·kg$^{-1}$·d$^{-1}$) | 25 | 25 |
| *SCSF*(mg·kg$^{-1}$·d$^{-1}$) | 7.30 | 7.30 |
| *ICSF*(mg·kg$^{-1}$·d$^{-1}$) | 3.85 | 3.85 |

癌风险评价模型(公式(2)(3)(4))计算Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区 PAHs 的致癌风险,各参数及敏感因子取值详见表 2。结果显示:儿童 $ILCRs_{直接接触}$为 $5.3\times10^{-6}$~$7.2\times10^{-5}$,$ILCRs_{皮肤接触}$为 $3.5\times10^{-7}$~$4.7\times10^{-6}$,$ILCRs_{呼吸接触}$致癌风险值为 $4.9\times10^{-11}$~$6.6\times10^{-10}$。成年人 $ILCRs_{直接接触}$为 $3.2\times10^{-6}$~$4.4\times10^{-5}$,$ILCRs_{皮肤接触}$为 $3.6\times10^{-7}$~$4.8\times10^{-6}$,$ILCRs_{呼吸接触}$为 $9.6\times10^{-11}$~$1.3\times10^{-9}$。儿童直接接触致癌风险值高于成年人,皮肤接触与呼吸接触致癌风险值均低于成年人。儿童较成年人活泼好动,土壤吞噬率相对较高,使得儿童直接接触致癌风险值高。成年人空气的摄入量高于儿童,使得成年人呼吸接触致癌风险值高于儿童。

Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区接触致癌风险值表现为:$ILCRs_{直接接触}$>$ILCRs_{皮肤接触}$>$ILCRs_{呼吸接触}$(表 3)。Ⅲ区为焦化车间、氨碱车间、合成氨厂等生产工艺,导致土壤中 PAHs 持续累积,使得 III 区 $TEQ_{BaP}$当量浓度大,终生致癌风险相对Ⅰ、Ⅱ区较高。Ⅲ区 3 种途径致癌风险值显著高于西安市公园土壤、沈北新区绿地和宁波土壤;$ILCRs_{直接接触}$、$ILCRs_{皮肤接触}$高于通州改造区、华宇电解铝厂。Ⅰ、Ⅱ区 ILCRs 与沈北新区、宁波土壤风险值相当,低于通州改造区、华宇电解铝厂等工业厂区。

当 ILCRs 值为 $10^{-6}$或更小时可忽略此风险,当 ILCRs 值介于 $10^{-6}$~$10^{-4}$之间为存在潜在风险(刘庚等,2013;孙焰等,2016)。本研究中除了呼吸摄入小于 $10^{-6}$之外,其余两种摄入方式大于 $10^{-6}$。直接摄入、呼吸接触是 PAHs 进入人体的主要途径,具有较高的致癌风险。

**表 3 致癌风险评价计算结果**

**Table 3 Results of carcinogenic risk assessment**

| 区域 | $ILCRs_{直接接触}$ | $ILCRs_{皮肤接触}$ | $ILCRs_{呼吸接触}$ | 数据来源 |
|---|---|---|---|---|
| Ⅰ区 | $3.2\times10^{-6}$~$5.3\times10^{-6}$ | $3.5\times10^{-7}$~$3.6\times10^{-7}$ | $4.9\times10^{-11}$~$9.6\times10^{-11}$ | 本研究 |
| Ⅱ区 | $4.3\times10^{-6}$~$7.0\times10^{-6}$ | $4.6\times10^{-7}$~$4.7\times10^{-7}$ | $6.0\times10^{-11}$~$1.3\times10^{-10}$ | 本研究 |
| Ⅲ区 | $4.4\times10^{-5}$~$7.2\times10^{-5}$ | $4.7\times10^{-6}$~$4.8\times10^{-6}$ | $6.6\times10^{-10}$~$1.3\times10^{-9}$ | 本研究 |
| 通州改造区 | $9.3\times10^{-7}$ | $3.5\times10^{-7}$ | $2.6\times10^{-9}$ | 安永龙等,2017 |
| 华宇电解铝厂 | $1.1\times10^{-6}$~$2.2\times10^{-6}$ | $2.6\times10^{-6}$~$3.8\times10^{-6}$ | $4.4\times10^{-11}$~$1.5\times10^{-6}$ | 郭瑾等,2018 |
| 沈北新区绿地 | $4.0\times10^{-8}$ | $3.4\times10^{-8}$ | $5.8\times10^{-12}$ | 李嘉康等,2017 |
| 西安市公园 | $1.1\times10^{-7}$ | $2.0\times10^{-7}$ | $8.6\times10^{-12}$ | 周燕等,2017 |
| 宁波土壤 | $4.8\times10^{-7}$ | $4.9\times10^{-7}$ | $2.4\times10^{-12}$ | 冯焕银等,2011 |

## 3 结 论

该化工场地浅层土壤中∑PAHs 为 0.13~553.5 mg·kg$^{-1}$,均值 67.0 mg·kg$^{-1}$,PAHs 含量从浅层向深层递减;浅层土壤 PAHs 组成以中环 4 环为主,中层土壤(8~11 m)PAHs 以低环 2~3 环为主。

不同深度层土壤 PAHs 的污染水平各有差异,0~3 m土壤样点中 88.9%处于重度污染水平;4~7 m 土壤样点中 66.7%,8~12 m 土壤样点中 38.9%处于重度污染水平。随着深度的加深,污染逐渐减轻。

据我国《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》,BaP 浓度超出一类建设用地筛选值 60.6 倍健康风险评估显示,场地 ILCRs 值为 $9.6\times10^{-11}$~$7.2\times10^{-5}$,具有潜在致癌风险。

**参考文献**


安永龙, 黄 勇, 孙 朝, 等. 2017. 北京通州某改造区土壤中 PAHs 的来源分析及风险评价. 水文地质工程地质, **44**(5): 112-120.

冯 嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 2009. 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. 生态毒理学报, **4**(3): 399-407.

冯焕银, 傅晓钦, 赵 倩, 等. 2011. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价. 农业环境科学学报, **30**(10): 1998-2004.

郭　瑾, 葛　蔚, 柴　超, 等. 2018. 化学工业区周边土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评估. 环境化学, **37**(2): 296-309.

郝丽虹, 张世晨, 武志花, 等. 2018. 低山丘陵区焦化厂土壤中 PAHs 空间分布特征. 中国环境学, **38**(7): 2625-2631.

孔露露, 史明静, 梁晶晶, 等. 2018. 大港油田土壤中 PAHs 的组成特征及来源分析. 环境科学与技术, **41**(5): 151-157.

李　静, 吕永龙, 焦文涛, 等. 2008. 天津滨海工业区土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析. 环境科学学报, **28**(10): 2111-2117.

李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 等. 2017. 沈北新区土壤中多环芳烃潜在风险评价. 农业环境科学学报, **36**(12): 2462-2470.

刘　庚, 毕如田, 王世杰, 等. 2013. 某焦化场地土壤多环芳烃污染数据的统计特征. 应用生态学报, **24**(6): 1722-1728.

刘　庚. 2013. 典型焦化场地土壤 PAHs 污染分布表征及不确定性研究(博士学位论文). 山西: 山西农业大学.

吕　喆, 曾凡刚, 薛南冬, 等. 2008. 某油泥堆放场地中多环芳烃的污染及其垂向分布特征. 环境科学究, **21**(1): 85-89.

孙　焰, 祁世华, 李　绘, 等. 2016. 福建闽江沿岸土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评价. 中国环境科学, **36**(6): 1821-1829.

尹　勇, 戴中华, 蒋　鹏, 等. 2012. 苏南某焦化厂场地土壤和地下水特征污染物分布规律研究. 农业环境科学学报, **31**(8): 1525-1531.

张孝飞, 林玉锁, 邓绍坡, 等. 2015. 典型农药厂污染场地土壤中 PAHs 分布特征及来源分析. 生态与农村环境学报, **31**(3): 390-397.

周　燕, 卢新卫. 2017. 西安市公园土壤中多环芳烃污染特征、来源及风险评价. 环境科学, **38**(11): 4800-4807.

Bu QW, Zhang ZH, Song L, *et al*. 2009. Vertical distribution and environmental significance of PAHs in soil profiles in Beijing, China. *Environmental Geochemistry and Health*, **31**: 119-131.

Cousins IT, Gevao B, Jones KC. 1999. Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data. *Chemosphere*, **39**: 2507-2518.

Hites RA. 2006. Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes. Berlin: Springer.

Jones KC, Stratford JA, Waterhouse KS, *et al*. 1989. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environmental Science & Technology*, **23**: 95-101.

Lin H, Wang XP, Gong P, *et al*. 2017. The influence of climate change on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and mercury in a shrinking remote lake of the southern Tibetan Plateau. *Science of the Total Environment*, **601-602**: 1814-1823.

Maliszewska-Kordybach B. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, **11**: 121-127.

Richnow HH, Eschenbach A, Mahro B, *et al*. 1998. The use of $^{13}$C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. *Chemosphere*, **36**: 2211-2224.

Wang W, Huang MJ, Kang Y, *et al*. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, **409**: 4519-4527.

Xiao R, Bai J, Wang J, *et al*. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wetland soils under different land uses in a coastal estuary: Toxic levels, sources and relationships with soil organic matter and water-stable aggregates. *Chemosphere*, **110**: 8-16.

Yin CQ, Jiang X, Yang XL, *et al*. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China. *Chemosphere*, **73**: 389-394.

Zhang JQ, Qu CK, Qi SH, *et al*. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric dustfall from the industrial corridor in Hubei Province, Central China. *Environmental Geochemistry & Health*, **37**: 891-903.

**作者简介**　张　玉,女,1986 年生,硕士研究生,主要研究方向为污染场地调查、风险评估与修复工作生态治理与修复工程。E-mail: zhangyu@163.com

**责任编辑**　魏中青