

天津表土PAHs区域环境风险评价研究

刘瑞民, 王学军, 张巍

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:在参照国外相关标准基础上, 应用指示克立格方法对天津地区表层土壤PAHs进行区域环境风险评价, 并对评价结果进行比分析。结果表明, 按照美国风险评价标准, 只有组分Bap的含量超标, 风险区域仅为8.12%和2.34%; 按照荷兰风险评价标准, 除了Ant和Baa的风险区域所占天津地区总面积的比重比较小之外(分别为5.26%和68.42%), 其余所占比重都非常大, 全部超过90%以上; 按照加拿大风险评价标准, 除了Nap的风险区域所占比重比较大(为97.89%)、Phe和Pyr所占比重中等(分别为56.84%和47.65%)之外, 其余参与风险评价组分的风险区域所占比重都比较小, 全部都在5%以下; 按照丹麦(西兰岛)风险评价标准, 只有组分Nap超标, 且风险区域仅为9.26%。通过不同国家评价标准结果的比较, 能充分了解天津地区目前土壤PAHs风险特征, 对于制定符合天津地区特征以及符合中国特征的土壤PAHs风险评价标准具有重要的意义。

关键词:天津; 表层土壤; 多环芳烃; 指示克立格; 区域环境风险评价

中图分类号:X820.4; X825 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)06-1719-05

Regional Environment Risk Assessment and Probability Distribution of Topsoil PAHs in Tianjin Area

LIU Rui-min, WANG Xue-jun, ZHANG Wei

(Laboratory of Earth Surface Process, Ministry of Education, College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Based on some foreign standards of soil PAHs assessment, regional environment risk assessment of topsoil PAHs in Tianjin Area was discussed using the method of indicator Kriging. The results using different standards are also compared. It is shown that Bap is the only one component which exceeds the preliminary remedial goals and risk based concentration of U.S. in Tianjin area and the regions of exceeding standards are about 8.12% and 2.34% respectively. Most components of soil PAHs in Tianjin area are exceed the standard of Holland. The regions of exceeding standard are mostly 90% except the components of Ant (5.26%) and Bas (68.42%). Otherwise, the regions of exceeding Canada standard are mostly under 5% except Nap (97.89%), Phe (56.84%) and Pyr (47.65%). Based on the Soil Plan Zealand of Denmark, Nap is the only one component which exceeds the standard in Tianjin area and the region is about 9.26%. Comparing these risk distribution maps and spatial distribution maps of PAHs, it is found that the areas with high risk are mainly fallen in the areas with high concentrations of PAHs. The probability maps of PAHs risk are helpful for regional environmental management and planning.

Key words: Tianjin area; topsoil; PAHs; indicator Kriging; regional environment risk assessment

环境风险评价是指定量或定性估计风险水平的过程, 包括估计潜在的健康影响及其后果不确定程度的大小^[1,2]。环境风险评价已成为评价化学物质对环境以及人类健康产生潜在影响的重要工具^[3,4], 在制订政策和法规方面有着广泛的应用, 并成为重要的分析手段^[5,6]。在环境风险评价中, 不但要了解有害物质对人类及环境潜在的危害, 同时还需分析风险的空间分布特征^[7,8]。地统计学应用领域涉及很多方面, 其中包括环境风险评价^[9]。国内外很多学者探讨了地统计学在环境风险评价中的应用, 主要包括2个方面: 优化采样设计^[8,10]、污染物风险等级区域分布和风险概率分布^[11~14]。

PAHs是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物, 代表一类非常重要的化学致癌物质^[15,16]。研究表明, 由土壤进入人体的PAHs数量要高于大气和水^[17]。工业发达国家的研究显示, 近100~150年

来, 土壤(尤其是城市地区土壤)中的PAHs浓度在不断增加^[18]。因此, 针对土壤中的PAHs有机污染物的监测与研究早已引起人们的高度重视。为了确定污染土壤中PAHs含量对人类潜在的危害性, 有必要开展区域环境风险评价。

目前, 有关应用地统计学方法进行PAHs区域环境风险评价的报道还不多见。Carlton等^[19]研究了某化工厂旧址附近土壤中的PAHs污染, 用克立格法作出了污染物在水平和垂直方向上的浓度分布图, 建立了PAHs空间迁移的概念模型。Colin等^[20]揭示了土壤电阻系数与PAHs浓度之间的相关性, 通过指示克立格法成功的进行了土壤污染的风险

分析。

本研究在广泛收集国内外土壤 PAHs 风险标准的基础上,应用指示克立格法,对天津地区表层土壤 PAHs 的区域环境风险评价分析,以期为风险管理和服务可持续发展奠定基础。

1 研究区概况和数据采集

天津地区位于华北平原东北部,地处海河流域下游,面积 $11\ 305\ km^2$.天津地区地形变化较大,由东南部平原和北部及西部小面积山地组成.其中,平原面积占 93.57%,山区面积占 6.43%.采样方案和实验分析见文献[21,22].

2 不同国家风险评价标准

目前,国际上尚无用于土壤 PAHs 风险评价和治理的统一标准.前苏联曾规定 Bap 在土壤中的最高允许浓度为 $20\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[23].我国还没有制订土壤 PAHs 的治理标准,只是规定农用污泥中最高的容许含量为 $3\ mg/\text{kg}$ (GB 4284-84)^[24].

根据 Patterson 等^[25]提供的信息,找到了美国有关 PAHs 风险评价的 2 个主要标准:基本治理目标和风险浓度标准.标准中主要列出了 16 种优控 PAHs 中的 13 个组分.在前人研究基础上^[26~30],Imray 等^[31]提出了澳大利亚的土壤 PAHs 健康调查水平,根据土壤利用类型,划分了 6 个标准,每个标准划分为 4 类.在荷兰,为保持土壤和水体的多种用途,政府建立了一套通用标准^[32],根据目的不同,主要划分为 3 个级别.在土壤 PAHs 污染方面,荷兰政府同时制订了最大允许浓度和忽略浓度^[33,34].加拿大环境委员会在 1991 年制订了 PAHs 污染区域暂行环境质量标准,该标准分为评价标准和治理标准 2 种^[35].在丹麦西兰岛以及附近的岛屿的县市使用一

个统一的标准即“西兰岛土壤规划标准(Soil Plan Zealand)”,这个标准每年更新 1 次或 2 次^[36].在法国,应用在土壤环境中的标准主要有 2 个^[37]:土壤污染源确定标准和显著影响标准.在英国,成立于 1976 年的污染土地开发联合委员会致力于考虑有关污染地点的开发问题,并很早就制订了有关土壤 PAHs 污染的标准^[38].由于篇幅所限,仅列出部分美国风险浓度标准(表 1).

我国虽然还没有制订统一的土壤 PAHs 治理标准,但是为保护在工业企业中工作或在工业企业附近生活的人群以及工业企业界区内的土壤和地下水,对工业企业生产活动造成的土壤污染危害进行风险评价,政府出台了相应的风险评价基准^[39].

表 1 部分 PAHs 风险浓度标准¹⁾(美国)

Table 1 Part risk criteria of soil PAHs (U.S.)

PAHs	居住用土壤		工业用土壤	
	风险浓度 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	风险类型	风险浓度 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	风险类型
Ane	4 700	nc	61 000	nc
Ant	23 000	nc	310 000	nc
Baa	0.87	ca	3.9	ca
Bbf	0.87	ca	3.9	ca
Bkf	8.7	ca	39	ca

1) ca: 致癌性风险; nc: 非致癌性风险

3 评价结果和概率分析

3.1 按美国标准的评价结果

参照美国评价标准,天津表土中只有 Bap 在某些采样点有超标现象,Bap 区域风险评价分布图和风险概率分布图如图 1 所示.

从图 1 可以看出,在天津绝大多数地区 Bap 的含量是不超标,主要是中部市区和西部西青区的部

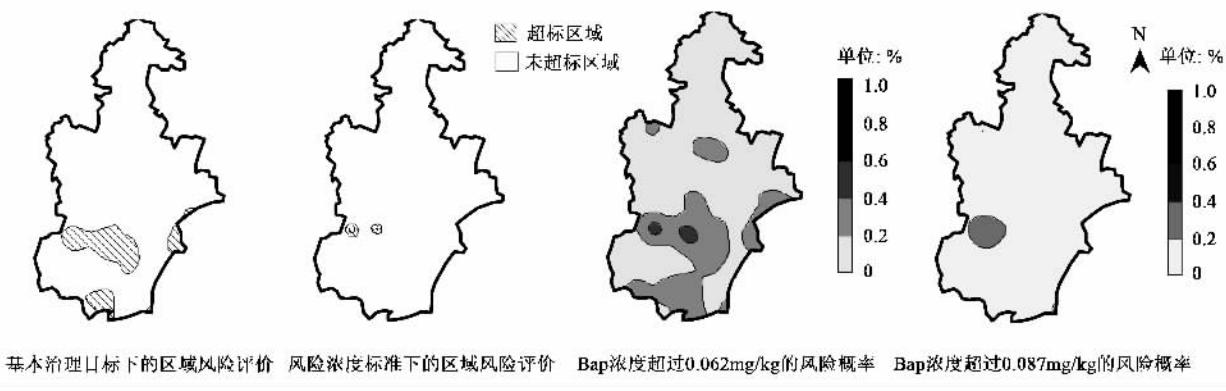


图 1 天津表土 Bap 在美国标准下的区域风险评价和风险概率

Fig. 1 Regional environment risk assessment and probability of Bap based on the US standard

分地区超过了居住用地土壤的标准。美国标准中基本治理目标下的超标面积占 8.12%，而风险浓度标准下的超标面积占 2.34%。同时可以看出，超过标准 0.062 mg/kg 最高的概率为 45%，而超过标准 0.087 mg/kg 最高的概率为 35%。

3.2 按荷兰标准的评价结果

参照荷兰评价标准，发现天津地区实际采样数据只有在 A 项中有超标现象，在 B、C 2 项标准中均没有超标现象。评价结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出，除了 Ant 和 Baa 的风险区域所占比重比较小之外（分别为 5.26% 和 68.42%），其余组分的风险区域所占比重都非常大，全部超过 90% 以上（分别为：Phe, 96.74%；Fla, 95.56%；Chr, 98.18%；Bgp, 99.37%；Iip, 99.14%）。从空间分布上看，多数组分的未超标地区主要分布在北部的蓟县和宝坻县部分地区，部分组分在南部存在着未

超标区域。

此外，PAHs 各组分在天津地区超过评价标准的概率是非常高的（Ant 除外），而且 > 80% 的条件概率广泛地分布在天津地区，而 Ant 的超标条件概率则偏低，最高才 45%。

3.3 按加拿大标准的评价结果

参照加拿大评价标准，天津地区实际采样数据只有在 A 项标准中有超标现象，在 B、C 2 项标准中均没有超标现象。评价结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出，除了 Nap 的风险区域所占比重比较大（为 97.89%）、Phe 和 Pyr 的风险区域所占比重中等（分别为 56.84% 和 47.65%）之外，其余组分的风险区域所占比重都比较小，全部都在 5% 以下（分别为：Bap, 1.88%；Bbf, 2.32%；Bkf, 2.15%）。从空间分布上来说，Nap 在天津绝大部分地区都超标，只有在北部蓟县和宝坻县的部分区域

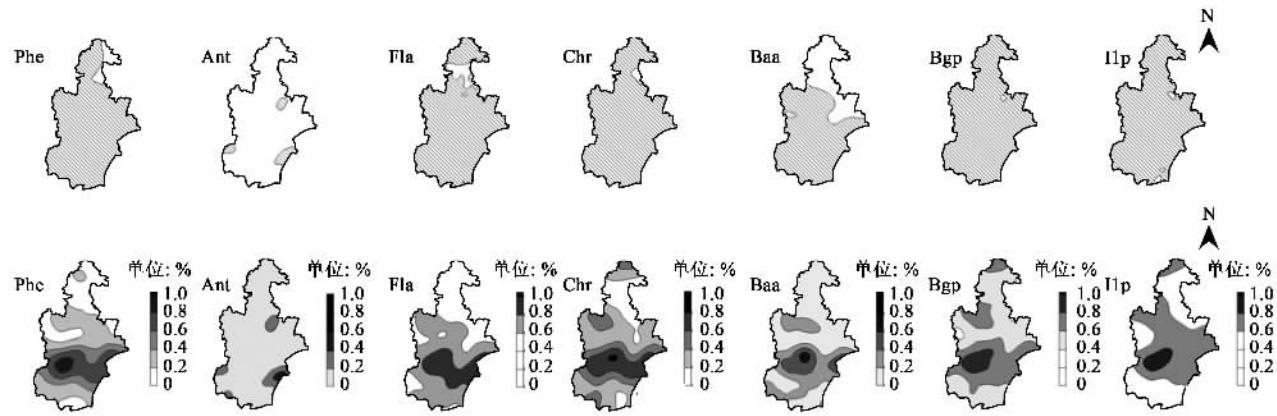


图 2 天津地区表层土壤 PAHs 在荷兰标准下的区域风险评价

Fig. 2 Regional environment risk assessment and probability of PAHs based on the Dutch standard

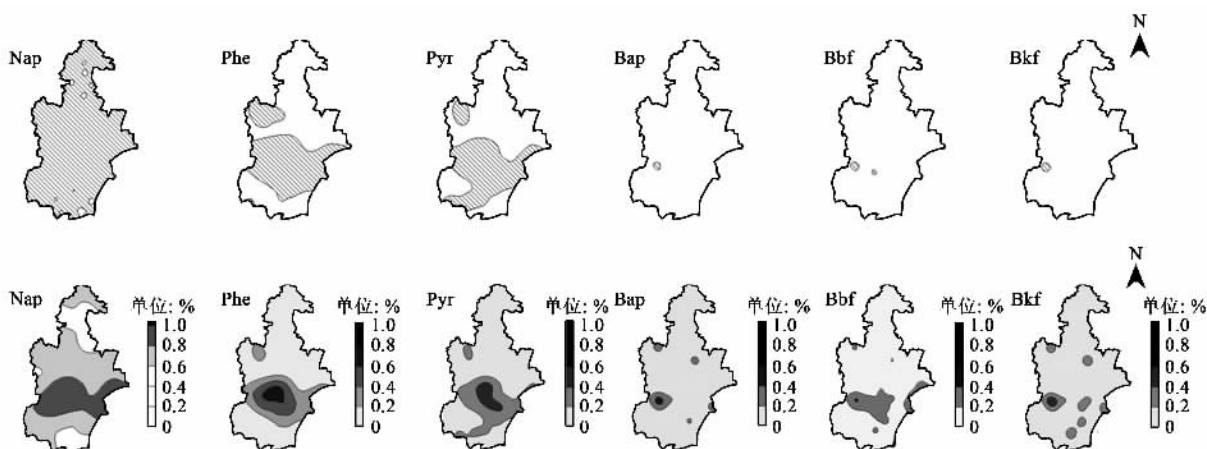


图 3 天津地区表层土壤 PAHs 在加拿大标准下的区域风险评价和风险概率

Fig. 3 Regional environment risk assessment and probability of PAHs based on the Canada standard

以及南部大港区的部分区域未超过标准。

此外,从总体来说 PAHs 各组分在天津地区超过评价标准的概率是比较低的(Nap 除外),而且很少有超过 50% 的条件概率分布。只有 Nap 的超标条件概率偏高(高达 80% 以上),而且高概率分布区域也比较广。

3.4 按丹麦西兰岛标准的评价结果

参照丹麦(西兰岛)评价标准,发现天津地区实际采样数据只有在等级 I 中有超标现象,在其它等级中均没有超标现象。评价结果如图 4 所示。

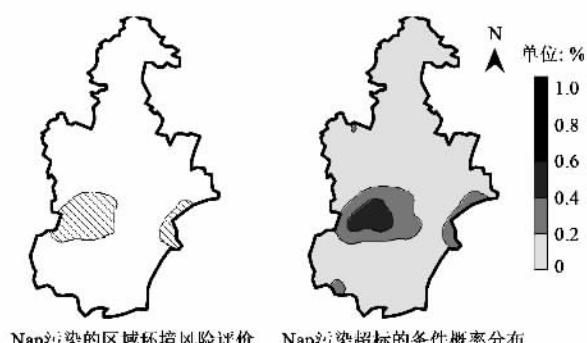


图 4 天津地区表层土壤 PAHs 在丹麦西兰岛标准下的区域风险评价图和风险概率分布

Fig. 4 Regional environment risk assessment and probability of Nap based on the Denmark standard

从图 4 可以看出,Nap 的风险区域所占天津地区总面积的比重比较小(为 9.26%)。从空间分布上来说,Nap 在天津绝大部分地区都不超标,只有在市区、西青区和北辰区接壤的部分区域以及沿海塘沽区的部分区域超过标准。在 Nap 污染超标的条件概率分布图中,污染超标的条件概率高达 80% 以上。

3.5 评价结果讨论

通过比较应用不同评价标准的风险评价结果,可以看出,由于不同国家的国情不同、自然条件差异很大、制订标准的目的不同,各个国家标准之间的差异非常大,相应地评价结果之间的差异也非常大。

由于美国标准考虑的是致癌性风险,因此在天津地区只有 Bap 超标。在加拿大和荷兰的评价标准中,考虑到了背景浓度,认为超过背景浓度也是一种风险,因此超标的组分比较多,同时超标的范围比较广。在丹麦西兰道德评价标准中,由于标准考虑的组分比较少,仅考虑了 Bap、Daa 和 Nap 3 种组分,同时也考虑到了背景浓度,因此在天津地区只有 Nap 超标。从总体上看,天津地区表层土壤 PAHs 污染主要的超标地区分布在市区、西青区、武清县以及塘沽区,其次分布在北辰区和大港区。而未超标地区主要分布在北部的蓟县、宝坻县等地。

区,其次分布在北辰区和大港区。而未超标地区主要分布在北部的蓟县、宝坻县等地。

目前我国还没有制定土壤 PAHs 风险评价标准,通过不同国家评价标准结果的比较,能充分了解天津地区目前土壤 PAHs 风险特征,对于制定符合天津地区特征以及符合中国特征的土壤 PAHs 风险评价标准具有重要的意义。

4 结论

(1)通过比较各个国家的土壤 PAHs 污染风险评价标准,可以看出,由于不同国家的国情不同、自然条件差异很大、制订标准的目的不同,因此各个国家标准之间的差异非常大。从系统的完整性看,澳大利亚、荷兰、加拿大和丹麦(西兰岛)等国家的标准最具有系统性;从涉及的 PAHs 组分来看,中国、美国、荷兰、加拿大和法国制订的标准最为详细,一般都涉及到 7 个以上的土壤 PAHs 组分;从制订标准的严格程度来看,美国、丹麦(西兰岛)、加拿大和荷兰等国家制定的土壤 PAHs 污染的风险评价标准最为严格,其中加拿大和荷兰标准尤为突出。

(2)在天津地区土壤 PAHs 空间分布的基础上,根据国外存在的一些土壤 PAHs 污染的风险评价标准,进行了不同标准下的天津地区土壤 PAHs 区域环境风险评价研究,同时作出了相应的风险概率分布图。从总体上看,天津地区表层土壤 PAHs 污染主要的超标地区分布在市区、西青区、武清县以及塘沽区,其次分布在北辰区和大港区。而未超标地区主要分布在北部的蓟县、宝坻县等地。

(3)目前我国还没有制定土壤 PAHs 风险评价标准,通过不同国家评价标准结果的比较,能充分了解天津地区目前土壤 PAHs 风险特征,对于制定符合天津地区特征以及符合中国特征的土壤 PAHs 风险评价标准具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 杨晓松,谢波. 区域环境风险评价方法的探讨[J]. 矿治, 2000, 9(3): 107-110.
- [2] Fiksel J R, Covello V T. The Suitability and Applicability of Risk Assessment Methods for Environmental Applications of Biotechnology [A]. In: Fiksel J R, Covello V T (Eds). Biotechnology Risk Assessment: Issues and Methods for Environmental Introduction[C]. New York: Pergamon Press, 1986. 1-34.
- [3] Karman C C. The Role of Time in Environmental Risk Assessment [J]. Spill Sci & Technol Bulletin, 2000, 6(2): 159-164.
- [4] Bridges J. Human Health and Environmental Risk Assessment: The Need for a More Harmonised and Integrated Approach [J]. Chemosphere, 2003, 52: 1347-1351.

- [5] Eduljee G H. Trends in Risk Assessment and Risk Management [J]. *Sci of Total Environ*, 2000, **249**: 13-23.
- [6] 程胜高, 鱼红霞. 环境风险评价的理论与实践研究[J]. 环境保护, 2001, **5**: 23-25.
- [7] Finizio A, Villa S. Environmental Risk Assessment for Pesticides: A Tool for Decision Making [J]. *Environ Impact Assessment Review*, 2002, **22**: 235-248.
- [8] Markus J, McBratney A B. A review of the contamination of soil with lead II . Spatial distribution and risk assessment of soil lead [J]. *Environment International*, 2002, **27**: 399-411.
- [9] Goovaerts P. Geostatistics in Soil Science: State-of-the-Art and Perspectives[J]. *Geoderma*, 1999, **89**: 1-45.
- [10] Van Groenigen J W, Stein A, Zuurbier R. Optimization of Environmental Sampling using Interactive GIS [J]. *Soil Technol*, 1997, **10**: 83-97.
- [11] Stein A, Staritsky I, Bouma J, et al. Interactive GIS for Environmental Risk assessment [J]. *International J of Geographical Information System*, 1995, **9**(5): 509-525.
- [12] Markus J A, McBratney A B. An Urban Soil Study: Heavy Metals in Glebe Australia [J]. *Aust J Soil Res*, 1996, **34**: 453-65.
- [13] Ginevan M E, Splitstone D E. Improving remediation decisions at hazardous waste sites with risk-based geostatistical analysis [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 92A-96A.
- [14] Rueda M, Defeo O. A Bioeconomic Multispecies Analysis of an Estuarine Small-scale Fshery: Spatial Structure of Biovalue [J]. *J Marine Sci*, 2003, **60**: 721-732.
- [15] Freeman D J, Cattell F C R. Wood burning as a source of atmosphere polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, **90**(24): 1581-1585.
- [16] Hong H S, Xu L, Chen J C, et al. Environmental Fate and Chemistry of Organic Pollution in the Sediment of Xiamen and Victoria Barbour [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **31**: 229-236.
- [17] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, **26**: 1278-1284.
- [18] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, **23**: 95-101.
- [19] Carlon C, Critto A, Marcomini A, et al. Risk Based Characterisation of Contaminated Industrial Site Using Multivariate and Geostatistical Tools [J]. *Environ Pollution*, 2001, **111**: 417-427.
- [20] Colin P, Froidevaux R, Garcia M, et al. Integrating Geophysical Data for Mapping the Contamination of Industrial Sites by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Geostatistical Approach [J]. *ASTM Special Technical Publication*, 1996, **1270**: 69-87.
- [21] 刘瑞民, 王学军, 陶澍, 等. 利用因子克立格方法研究天津土壤PAHs和土壤理化参数空间多尺度相关性[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 141-144.
- [22] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定[J]. 环境化学, 2002, **21**(4): 392-396.
- [23] 张从, 夏立江, 陈光, 等. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [24] 孟范平, 吴方正. 土壤的PAHs污染及其生物治理技术进展[J]. 土壤学进展, 1995, **23**(1): 32-42.
- [25] Patterson J, Hakkinen P J, Wullenweber A E. Human health risk assessment: selected internet and world wide web resources [J]. *Toxicology*, 2002, **173**: 123-143.
- [26] Langley A. Exposure Pathways [A]. In: El Saadi O, Langley A J (Eds). *The Health Risk Assessment and Management of Contaminated Sites. Proceedings of a National Workshop on the Health Risk Assessment and Management of Contaminated Sites*[C]. Monograph No. 1. Adelaide: South Australian Health Commission, 1991.
- [27] Langley A. Refining Exposure Assessment [A]. In: Langley A J, Van Alphen M (Eds). *The Health Risk Assessment and Management of Contaminated Sites. Proceedings of the Second National Workshop on the Health Risk Assessment and Management of Contaminated Sites*[C]. Monograph No. 2. Adelaide: South Australian Health Commission, 1993.
- [28] Langley A J, Sabord L. Exposure Factors in Risk Assessment [A]. In: Langley A J, Markey B R, Hill H S (Eds.), *Proceedings of the Third National Workshop on the Health Risk Assessment and Management of Contaminated Sites*[C]. Sydney, 1995. Monograph No. 5. Adelaide: South Australian Health Commission, 1993.
- [29] Cross S J, Taylor E R. Human Exposure to Soil Contaminants through the Consumption of Home-grown Produce [C]. *Contaminated Sites Monograph Series No. 6*. Adelaide: South Australian Health Commission, 1996.
- [30] Taylor R, Langley A J. Exposure Settings and Exposure Scenarios [C]. *National Environmental Health Forum Soils Monograph No. 2*. 2ed edition. Adelaide: South Australian Health Commission, 1998.
- [31] Imray P, Langley A. Health-based Soil Investigation Levels [C]. *National Environmental Health Forum Monographs. Soil Series No. 1*. 3rd Edition, 1999.
- [32] Annokkee G J. MT-TNO Research into the Biodegradation of Soils and Sediments Contaminated with Oils and PAHs [A]. In: Wolf K, Van den Brink J, Colon F J (Eds). *Contaminated Soil*[C]. Kluwer Academic Publishers, 1990. 941-945.
- [33] Kalf D F, Crommentuijn T, van de Plassche E J. Environmental Quality Objectives for 10 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997, **36**: 89-97.
- [34] Crommentuijn T, Sijm D, de Bruijn J, et al. Maximum Permissible and Negligible Concentrations for some Organic Substances and Pesticides [J]. *J Environ Management*, 2000, **58**: 297-312.
- [35] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Interim Canadian Quality Criteria for Contaminated Sites [R]. In: Report CCME EPC-CS3. Winnipeg, Manitoba, Canada, 1991. 26-27.
- [36] Jordplan Sjælland. Vejledning i håndtering af forurenset jord på SjællandDarmendrail[R]. 2001.
- [37] Darmendrail D. The French Approach to Contaminated-land Management [R]. BRGM/RP-51098-FR, 2001. 150.
- [38] ICRL. The assessment and redevelopment of contaminated land[R]. ICRL 59/83, 1983.
- [39] 国家环境保护总局. 工业企业土壤环境质量风险评价基准 HJ/T25-1999[R]. 1999.