

小冶炼地区 PAHs 污染及其风险评价

林道辉, 朱利中*, 王 静

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 采样分析了中国东部沿海某镇小冶炼地区多介质环境中 PAHs 的浓度水平, 发现小冶炼集中生产区内大气中 17 种 PAHs 总浓度(Σ PAHs)高达 4170 ng/m³, 是区外大气中 Σ PAHs 平均值的 6 倍; 该区内河及边境河流下游河水中 Σ PAHs 平均为 8.17 μ g/L, 远大于边境河流上游河水中的 Σ PAHs 平均值(2.17 μ g/L); 表层水稻土中 Σ PAHs 平均为 152 mg/kg, 并随着土壤深度增加逐渐减少; 水稻根、茎叶、籽实中 Σ PAHs 平均分别为 529 μ g/kg、539 μ g/kg、105 μ g/kg。类比调查表明, 小冶炼地区各环境介质中的 PAHs 浓度均不同程度地高于文献报道值。估算了当地居民及冶炼工人经呼吸进入体内的 8 种致癌 PAHs 的量, 分别达 530 ng/d 和 1138 ng/d。调查了小冶炼地区及其周围地区近 3a 死亡人群的死因, 发现该区死亡人群中病死比例和死于癌症比例平均分别达 32.2% 和 25.6%, 均高于周围地区的相应值(23.3% 和 16.0%)。

关键词: PAHs; 环境风险; 小冶炼

Assessment on the contamination and risk of PAHs in a metal smelting area

LIN Dao-Hui, ZHU Li-Zhong, WANG Jing (Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(2): 261~267.

Abstract: It is well known that small-scale metal smelting industry leads to heavy PAHs pollution. However, little information is available on PAHs concentrations and distribution in various environmental elements around the smelting industry and its risk to local people.

A field study was performed to determine the PAHs concentrations in different environmental elements, such as air ($n=6$), surface water ($n=5$), paddy soil ($n=9$), and rice ($n=5$) in 5 villages, located in a town of the eastern China, where still existed 5 smelters aggregated zones, respectively. Sampling was carried out on November 18th 2002, when rice was ripe for harvest. 17 PAHs in each sample were simultaneously measured by HPLC.

It was observed that average total 17 PAHs concentrations (Σ PAHs) in air of the studied area ranged from 550 ng/m³ to 4170 ng/m³, with the highest concentration of 4170 ng/m³ detected in one of the smelters aggregated zones, which was about 6 times of the mean Σ PAHs in air out of the zones. The average Σ PAHs in surface water of the downriver (running through the west boundary of the metal smelting area) and the branch river (located in the metal smelting area), being 8170 ng/L, was about 3.8 times higher than that of the upriver. Σ PAHs in surface paddy soil ranged from 108 mg/kg to 183 mg/kg, with a mean of 152 mg/kg. In addition, although Σ PAHs in soil decreased with the increase of the soil depth, it still was 92.4 mg/kg in the depth of 70~100 cm, implying that the paddy soil in the studied area had been contaminated by PAHs for a long time. The average Σ PAHs in rice root, rice shoot, and rice seed reached 529 ng/g, 539 ng/g, 105 ng/g, respectively. It was evident that Σ PAHs in all environmental elements were higher than recorded data, implying that the environment in this study was

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20337010, 20125719); 浙江省自然科学基金资助项目(403041)

收稿日期: 2003-10-19; **修订日期:** 2004-03-03

作者简介: 林道辉(1973~), 男, 浙江省瑞安市人, 硕士, 讲师, 主要从事环境污染控制及可持续发展研究。E-mail: dhlin@mail.hz.zj.cn

致谢: 杨坤、冯少良、徐霞等人帮助完成了采样, 在此一并表示感谢

* **通讯作者** Author for correspondence. E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 20337010, 20125719); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. 403041)

Received date: 2003-10-19; **Accepted date:** 2004-03-03

Biography: LIN Dao-hui, male, Master, Lecturer, mainly engaged in control of environment pollution and sustainable development. E-mail: dhlin@mail.hz.zj.cn

万方数据

heavily polluted by PAHs originated from the metal smelting industry.

Local residents and workers' daily exposures to 8 carcinogenic PAHs by breath were estimated to 530 ng/d and 1138 ng/d, respectively. The rates of the death because of diseases and cancers in the five villages reached 32.2% and 25.6%, respectively, being higher than those in 25 villages around (23.3% and 16.0%). It was certain that the metal smelting activity had already imposed threat on the health of the local people.

Key words: PAHs; environmental risk; metal smelting industry

文章编号:1000-0933(2005)02-0261-07 中图分类号:X171,X820.4 文献标识码:A

PAHs 是广泛存在于环境中数量最多的一类致癌物质,在多达 1000 多种致癌物中,PAHs 占 1/3 以上。其主要来源于煤、石油、木材、烟草等的不完全燃烧,自然源有生物合成、森林和草原的天然火灾、火山爆发等;人为源有居民取暖、垃圾焚烧、内燃机燃烧和工业行为(如焦炭生产、石油精炼、制铝业、有色金属冶炼)等^[1,2]。环境中 PAHs 的浓度、存在形态、迁移转化及其对人体健康的影响一直受到人们的重视,并成为比较热门的研究领域。不少学者研究了工业区及工业活动影响范围内大气、水、土壤、植物等环境介质中 PAHs 的污染状况,发现均比非工业区严重^[2~5]。也有学者研究了焦炭燃烧过程中 PAHs 产生情况及对大气的污染^[6]。小冶炼业多以焦炭为燃料,生产工艺落后,其环境影响已广为知晓,但还主要局限于 TSP、SO₂ 等造成的大气污染。虽然也了解冶炼过程中会产生 PAHs 污染,但鲜见报道其在各环境介质中的分布、污染程度及对当地人群的健康风险。这在一定程度上阻碍了我国禁止发展小冶炼业政策的落实,部分地区仅考虑经济利益,至今仍保留有许多小冶炼生产点。为此,本文系统研究了小冶炼地区大气、水、土壤、农作物(水稻)等多介质环境中的 PAHs 污染状况,并探讨了对当地人群的健康风险,试图为禁止发展小冶炼业政策的落实提供更强有力的科学依据,同时为修复小冶炼地区受污染的环境,特别是土壤和水环境,提供一些基础数据。

1 研究区概况

研究区位于中国东部沿海某镇,区内共有 5 个村,彼此接壤,面积共约 5 km²,粮食作物均为水稻,村民主要经济来源为小冶炼业。该区小冶炼业始于 20 世纪 30~40 年代,80 年代后得到迅速发展,冶炼土炉遍及各村的前后屋后,2001 年产值达 1.38 亿元,年耗焦炭 5520t。90 年代后,各村逐渐成立小冶炼集中生产点,但仅是将分散的小冶炼土炉简单集中,规模和技术上没有任何改进。冶炼原料主要是各种金属废料(铜渣、铝渣、锌渣),金属含量低(平均约 50%)。这些原材料经球磨后放进坩锅,以焦炭为燃料进行熔炼,产品主要为铜锭、铝锭、锌锭等。由于无任何废气治理设施,熔炼过程中产生大量的焦炭燃烧废气和冶炼工艺废气,为零高度、无组织排放,严重污染了该区环境。

2 样品采集、前处理与测定

采样时间为 2002 年 11 月 18 日,研究区内 5 个小冶炼集中生产点均与往常一样正常运营,水稻处于成熟待割状态。采样时晴天,上午风向偏东,下午风向偏西北。采样点布置详见图 1。

大气采样点 6 个,其中 6 号(冶炼区代表)位于小冶炼集中生产点内,1 号位于其下风向约 200 m 处,2~5 号(周围村代表)分别位于其余各村(不在冶炼集中生产点内)。用 DDY-1.5 大气采样器, XAD-2 和玻璃纤维滤膜同时采集空气中气态和颗粒态 PAHs,采样流量为 1 L/min,上、下午各采样一次,每次采样时间为 3 h(取上、下午平均值)。样品采集后用冰袋冷藏并快速运往实验室放进 -20℃ 冰箱待分析。样品用二氯甲烷超声提取、氮气吹干浓缩、乙腈稀释定容后进入 HPLC 分析^[7]。

水稻和土壤采样点各 5 个,位置与 1~5 号大气采样点对应,其中 5 号土壤采样点作了一个垂直剖面,深度分别为 0~10 cm、10~20 cm、20~40 cm、40~70 cm、70~100 cm。水稻样品直接从稻田中整株拔起,土壤样品采自水稻样品旁。样品采集后用冰袋冷藏并快速运往实验室。在实验室内,用水将水稻植株冲洗干净后,搓下籽实,用不锈钢剪刀将根和茎叶分别剪成小段,再将籽实、根、茎叶风干,并用植物组织捣碎器捣碎和匀浆处理。土壤样品风干后,用镊子拣去稻根、石子等杂质,研磨后过 1 mm 筛。处理后的水稻和土壤样品放进 4℃ 冰箱待分析。分析时,水稻、土壤样品用二氯甲烷和丙酮(1:1)混合液超声萃取、旋转蒸发浓缩、乙腈稀释定容后进入 HPLC 分析^[8]。

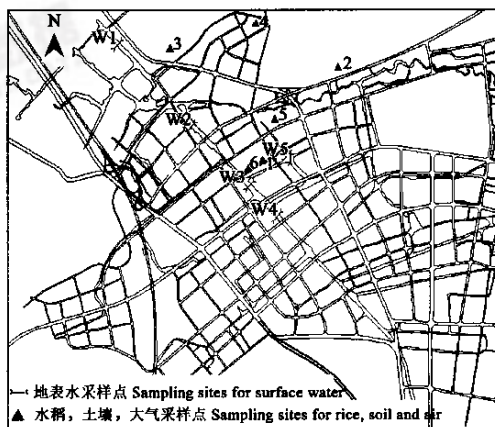


图 1 PAHs 采样点布置

Fig. 1 Map of the studied area showing the sampling sites

地表水采样点 5 个,其中 5 号位于小冶炼区内河,1~4 号位于该区西界过境河流,按顺序从上游往下游布置,其中 1~2 号位于上游,3 号位于区内支流汇入处,4 号位于下游。水样采集后用冰袋冷藏并快速运往实验室放进 4℃ 冰箱待分析。分析时,移取 25 ml 水样进入容量瓶,加入 25 ml 二氯甲烷,30℃ 恒温超声萃取 30min 后静置 10min,吸取 20 ml 下层二氯甲烷液体进入旋转蒸发瓶中,于 30℃ 水浴 100 r/min 蒸至近干,用 2 ml 乙腈稀释,摇匀后移取 1 ml 进入 HPLC 分析。

上述实验均重复两次,并设置一组空白实验,以消除溶剂背景值。所有样品均采用 HPLC(梯度淋洗、波长切换)测定,色谱柱为 Vydac PAHs 专用柱(4.6mm×250cm)。测定对象为 17 种 PAH:萘(NA)、二氢萘(ACE)、萘(ACY)、芴(FLU)、菲(PHEN)、蒽(AN)、荧蒽(FL)、芘(PY)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(CH)、苯并(e)芘(BeP)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(dBAn)、苯并(ghi)芘(BPe)、茚(1,2,3-cd)芘(In),检测限为 3.7~28.5 pg。大气样品中 PAHs 的回收率大于 90%,地表水、土壤和水稻样品中 PAHs 的回收率均高于 75%。

3 结果与讨论

分析结果见表 1,相关文献报道的 PAHs 浓度见表 2。从中可知,本研究区内各环境介质中 PAHs 浓度均不同程度地高于相关文献报道值。

3.1 大气中 PAHs 含量

小冶炼集中生产点(6 号采样点)大气中 Σ PAHs 高达 4170 ng/m³,其余 5 个监测点大气中 Σ PAHs 为 553~886 ng/m³,平均为 699 ng/m³,仅为集中生产点大气中 Σ PAHs 的 1/6,但仍高于相关文献报道值。大气中 PAHs 以萘、菲、芘、芴、荧蒽等 2~4 环 PAHs 为主,其浓度合计平均占 Σ PAHs 的 95.1%。小冶炼集中生产点 8 种可能致癌的 PAHs (BaA、CHRY、BkF、BbF、BaP、In、dBAn、BPe)^[1]含量(Σ carcPAHs)为 171 ng/m³,占 Σ PAHs 的 4.1%;其余 5 个监测点的 Σ carcPAHs 平均达 39.4 ng/m³,占 Σ PAHs 的 6.07%,与国外重工业城市大气中 Σ carcPAHs 水平相当^[1]。5 个测点大气中 BaP 浓度为 4.19~58.7 ng/m³,其中 1 号、3 号、6 号测点超出国家标准(10 ng/m³)。

3.2 地表水中 PAHs 含量

研究区地表水中 Σ PAHs 为 1.48~9.97 μ g/L,其中冶炼区内河 Σ PAHs 最高,其次是内河与边境河流的交汇处及其下游,3 处 Σ PAHs 平均达 8.17 μ g/L,是边界河流上游两测点 Σ PAHs 平均值的 3.8 倍。可见,小冶炼业明显增加了地表水中的 PAHs 含量。地表水中 PAHs 以 3 环为主,其浓度合计占 Σ PAHs 的 56.7%~81.3%。 Σ carcPAHs 为 82.7~1190 ng/L,平均为 507 ng/L,占 5 个测点平均 Σ PAHs 的 8.7%。

3.3 水稻土中 PAHs 含量

5 个表层水稻土(0~10 cm)中 Σ PAHs 为 108~183 mg/kg(干重),平均达 152 mg/kg,高于相关文献报道值,并已超出荷兰对土壤中 Σ PAHs 的较高要求(20 mg/kg),接近其较低要求(200 mg/kg)^[9],可见研究区内土壤 PAHs 污染严重。表层水稻土中 PAHs 也以菲、芴、芘、荧蒽、萘等中、低环 PAHs 为主,但没有水稻中明显,除在两个测点未检出 dBAn 和 BeP 外,其余全部检出 17 种 PAHs。 Σ carcPAHs 为 11.5~41.0 mg/kg,平均为 20.3 mg/kg,占 Σ PAHs 的 13.4%,高于水稻样品。

Σ PAHs 随土壤深度增加而逐渐减少,但 70~100 cm 剖面中仍高达 92.4 mg/kg,可见该地区土壤 PAHs 污染历史较长。分子量越大的 PAHs 越易滞留在表层,除 2 环、3 环外,其余 PAH 均主要分布在土壤表层。这主要是由于大分子量的 PAHs 的水溶性较差,易被土壤表层的有机质吸附,很难被淋溶进入土壤深层^[10],而 2 环(NA)和 3 环(PHEN 等)PAHs 水溶性相对较好,其污染范围可随时间扩大。

3.4 水稻中 PAHs 含量

水稻根中 Σ PAHs 为 326~834 ng/g(干重),平均为 529 ng/g;茎叶中 Σ PAHs 为 242~973 ng/g(干重),平均为 539 ng/g;籽实中 Σ PAHs 为 45.3~211 ng/g(干重),平均为 105 ng/g。 Σ PAHs 在水稻体内的分配顺序为茎叶>根>籽实,籽实 Σ PAHs 平均含量不到根和茎叶中的 1/5。水稻中 PAHs 以 2~4 环为主,其含量合计分别占根、茎叶、籽实中 Σ PAHs 的 98.8%、98.1%、97.5%。根、茎叶、籽实 Σ carcPAHs 平均分别为 16.1 ng/g、31.9 ng/g、9.86 ng/g,高于文献报道的工业区内 5 种作物(卷心菜、萝卜、韭、莴苣、菊苣)中的 Σ carcPAHs^[2],分别占各自 Σ PAHs 的 3.0%、5.9%、9.4%。

3.5 环境风险分析

PAHs 在人体内累积到一定程度时会增加肺癌、胃癌、膀胱癌及皮肤癌等的患病率^[29,30]。个人每日摄取 PAHs 的量可通过其呼吸量、食物和饮水进入量及皮肤接触渗入量等进行估算^[1]。研究区内居民的饮用水来自其他地区,米大多购自市场(当地生产的稻谷主要用于国家征购和出售)。因此,无法利用当地地表水和水稻中的 PAHs 含量来估算当地居民通过饮食和饮水的 PAHs 暴露量,仅估算了当地居民通过呼吸摄取 8 种致癌 PAHs 的量。研究区内室外大气中 Σ carcPAHs 平均为 39.4 ng/m³,以 50%进入室内^[11]则室内 Σ carcPAHs 约 20 ng/m³。人均呼吸量以 20 m³/d 计^[1],当地居民以 16h 在室内度过,8h 在室外度过计算,则当地居民人均通过呼吸从大气中摄取 Σ carcPAHs 约 530 ng/d,高于文献报道值(160 ng/d)^[1]。小冶炼集中生产点中

表 1 小冶炼地区各环境介质中 PAHs 浓度

Table 1 Concentrations of PAHs in various environmental elements of the metal smelting area

环境介质 Elements	采样点 Sampling site	NA	ACE	ACY	FLU	PHEN	AN	FL	PY	BaA	CH	BeP	BbF	BkF	BaP	dBAn	BPe	In	ΣPAHs	Σcarc PAHs
大气	1	342	23.7	7.09	27.0	161	12.8	65.9	74.2	17.4	16.2	27.5	ND	36.7	45.5	ND	5.71	3.58	866	125
Air	2	351	29.4	4.22	24.1	100	7.45	27.6	31.1	3.78	3.47	ND	ND	8.21	7.02	ND	ND	ND	598	22.5
(ng/m ³)	3	263	19.7	6.61	37.7	295	26.5	97.6	87.7	5.14	6.53	17.1	ND	8.16	10.9	ND	2.57	1.61	886	34.9
	4	391	17.0	6.14	24.3	85.7	6.12	17.9	21.3	1.93	1.60	9.51	ND	6.28	4.19	ND	ND	ND	593	14.0
	5	346	17.9	2.85	20.8	99.3	9.49	24.5	16.7	4.11	2.15	ND	ND	4.29	5.41	ND	ND	ND	553	16.0
	6	1850	124	20.5	176	954	57.3	321	460	29.6	25.8	31.7	12.1	18.5	58.7	1.66	13.7	10.7	4170	171
地表水	1	308	6.55	2.45	553	1740	15.1	34.8	89.9	3.88	5.32	19.0	ND	13.2	43.6	ND	10.3	6.44	2850	82.7
Surface water	2	440	4.42	2.45	638	179	14.5	32.6	65.6	3.88	5.32	19.0	ND	13.2	43.6	ND	10.3	6.44	1480	82.7
(ng/L)	3	396	103	235	2230	3230	541	562	1270	310	122	144	16.9	37.0	302	2.98	349	52.8	9900	1190
	4	274	86.8	186	255	2030	256	303	705	202	63.8	171	ND	23.8	36.9	ND	41.1	15.5	4650	383
	5	548	103	215	2420	3420	436	494	1210	248	117	335	ND	48.9	109	ND	226	43.8	9970	793
土壤	1	0.819	2.73	0.769	21.0	37.6	7.92	15.2	26.7	6.47	10.6	4.37	7.84	2.35	3.85	0.873	4.30	4.71	158	41.0
Soil	2	7.12	3.78	0.893	39.6	25.9	3.76	14.0	21.5	3.62	3.55	2.14	2.77	1.38	1.40	0.310	1.28	0.937	134	15.2
(mg/kg)	3	0.406	3.10	0.291	30.1	21.4	2.42	13.3	23.1	2.57	2.85	2.30	1.44	0.942	1.59	ND	1.22	0.919	108	11.5
	4	28.3	3.10	1.52	34.9	30.1	3.85	16.2	36.3	3.67	4.73	ND	4.24	1.50	2.08	0.369	2.12	1.99	175	20.7
	0~10cm	47.7	4.21	2.78	31.1	36.9	5.08	12.6	27.5	2.19	2.54	2.37	1.92	1.50	1.90	0.413	1.37	1.17	183	13.0
	10~20cm	12.3	3.46	1.28	24.3	42.0	3.46	17.5	26.6	7.99	4.95	2.10	1.77	1.66	1.92	0.435	0.193	1.99	154	20.9
	20~40cm	25.4	3.26	1.25	40.3	24.5	4.44	9.01	18.0	1.15	1.47	2.01	1.33	0.741	0.905	ND	ND	ND	134	5.59
	40~70cm	3.63	2.89	0.717	41.9	21.5	2.56	9.00	17.8	1.86	1.73	1.95	1.29	0.704	1.40	ND	ND	ND	109	6.97
	70~100cm	0.511	2.73	0.256	28.7	18.8	3.05	9.83	20.3	1.72	1.78	1.91	1.21	0.663	0.859	ND	ND	ND	92.4	6.24
水稻根	1	23.3	14.7	3.12	341	76.1	8.94	28.0	37.3	3.06	4.73	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	541	7.79
Rice root	2	1.82	11.1	4.72	188	61.7	5.62	23.3	24.3	2.87	2.77	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	326	5.64
(ng/g)	3	138	10.1	5.01	141	215	38.8	29.8	187	19.4	8.46	25.3	ND	ND	4.20	ND	7.89	3.96	834	43.9
	4	10.2	11.5	24.2	206	77.5	7.70	30.4	41.4	2.69	4.45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	416	7.14
水稻茎叶	1	90.8	11.0	6.25	233	288	43.9	71.4	134	38.1	11.1	11.9	7.16	4.60	5.06	ND	11.9	4.56	973	82.6
Rice shoot	2	ND	6.75	12.5	86.0	77.5	3.22	21.9	27.5	2.41	4.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	242	6.43
(ng/g)	3	154	12.2	3.15	272	210	41.2	20.2	86.0	20.9	10.3	12.2	ND	ND	ND	ND	10.7	7.04	860	48.9
	4	20.5	6.63	18.7	177	36.0	3.56	14.1	19.0	1.77	2.64	ND	4.62	ND	ND	ND	ND	ND	305	9.03
	5	ND	5.30	4.30	164	48.7	5.42	37.6	36.4	4.40	7.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	314	12.4
水稻籽实	1	8.82	1.74	0.539	29.6	10.3	1.11	3.59	5.72	0.63	1.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63.1	1.64
Rice seed	2	17.2	2.30	0.711	30.7	22.8	3.18	7.05	10.6	1.50	1.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	97.7	3.18
(ng/g)	3	1.04	2.14	0.461	16.9	11.1	2.26	4.35	5.43	0.473	1.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	45.4	1.67
	4	15.9	14.2	9.41	33.0	37.1	14.7	20.2	23.4	7.81	8.97	3.66	ND	11.6	11.1	ND	ND	ND	211	39.5
	5	28.2	2.42	0.900	22.8	23.1	10.5	7.83	10.1	1.14	2.22	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	109	3.36

ND 未检出 not detected;土壤剖面(0~10 cm, 10~20 cm, 20~40 cm, 40~70 cm,70~100 cm)位于 5 号采样点 Soil profile(0~10 cm, 10~20 cm, 20~40 cm, 40~70 cm, 70~100 cm) located at the site ▲5

表 2 各环境介质中 PAHs 浓度的文献报道值						
Table 2 Total concentrations of PAHs in various environmental elements recorded in references						
环境介质 Elements	采样点 Location	样品数量 Number of samples	PAHs 种类 Number of PAHs	浓度范围 Range	平均浓度 Mean	引用文献 References
大气 Air (ng/m ³)	冶炼区,中国 Smelting area, China	6	17	550~4170	1280	本研究 this study
	城市,中国 Urban, China	9	37	134.4~298.5	234.8	[11]
	工业区,中国 Industrial area, China	12	10	73.9~250.1	168.8	[12]
	城市,美国 Urban, USA		16	97.5~128	113	[13]
	城市,英国 Urban, UK		10	51~151	83	[14]
	城市与乡村,维吉尼亚 Rural and urban, Virginia	37	14	1.23~180		[15]
	乡村,加拿大 Rural, Canada		10	0.5~22.84	9.16	[16]
	乡村,美国 Rural, USA		16	2.78~3.36	3.07	[13]
地表水 Surface water (ng/L)	下游,中国 Downriver, China	3	17	4650~9970	8170	本研究 this study
	上游,中国 Upriver, China	2	17	1480~2850	2170	本研究 this study
	港口与海洋,中国 Estuary and sea, China	18	16	6960~26900	17000	[17]
	河流,欧洲 Rivers, Europe		5~16	23.0~2590		[18]
	淡水,英国 Freshwater, UK		10	1.80~93.1		[19]
	河流与港口,法国 River and estuary, France	6	11	4.00~36.0	20.0	[20]
土壤 Soil (mg/kg)	冶炼区,中国 Smelting area, China	5	17	108~183	152	本研究 this study
	城市,英国 Urban, UK	10	10		4.24	[19]
	城市与乡村,爱沙尼亚 Rural and urban, Estonia	140	11	0.011~153	4.14	[21]
	城市,美国 Urban, USA	27	16	0.647~40.7	3.73	[22]
	灌溉区,中国 Irrigated area, China	35	14	0.239~5.00	1.56	[23]
	工业区,希腊 Industrial area, Greece	12	16	0.038~2.24	0.707	[2]
	农田,波兰 Agricultural soil, Poland	39	13	0.028~2.45	0.264	[10]
	火电厂旁,希腊 Near a power plant, Greece	14	16	0.050~0.500	0.163	[4]
植物 Vegetation (ng/g)	水稻根,中国 Rice root, China	4	17	326~834	529	本研究 this study
	水稻茎叶,中国 Rice shoot, China	5	17	242~973	539	本研究 this study
	水稻籽实,中国 Rice seed, China	5	17	45.4~211	105	本研究 this study
	草茎叶,英国 Grass shoot, UK	9	16	153~2365		[24]
	植物叶子,美国 Vegetations leaf, USA	66	17	24.8~1810	545	[25]
	蔬菜可食部分,希腊 Vegetables edible parts, Greece	30	16	11.2~294	103	[26]
	树叶,英国 Tree leaf, UK	18	23	26~81	47	[27]
	蔬菜可食部分,巴西 Vegetables edible parts, Brazil		10	4.38~17.93	8.98	[28]

工人日工作时间以 8 h 计,由于大气中 $\Sigma_{\text{carc}}\text{PAHs}$ 高达 171 ng/m³,每个工人工作期间摄取致癌 PAHs 量可达 1138 ng/d,远高于周围居民全天摄入量。为了解研究区内环境污染造成的风险,本文调查分析了小冶炼区(5 个村)及其外围 25 个村(各村均无小冶炼业,但与小冶炼区属于同一镇域)近 3 a 来死亡人群中病死比例和死于癌症比例,详见表 3。该地区小冶炼工人大多来自外地,一般每年更换一批,因此缺少其身体状况的有关数据。从表 3 可知,小冶炼区近 3 a 死亡人群中病死比例和死于癌症比例分别达 32.2%和 25.6%,均高于周围地区相应值(23.3%和 16.0%),说明小冶炼区的环境污染已威胁到当地居民的生命安全。

4 结论

小冶炼业以焦炭为燃料,无组织排放大量含 PAHs 的废气,环境污染严重。小冶炼集中生产区大气中 ΣPAHs 高达 4170 ng/m³,是区外大气中 ΣPAHs 平均值的 6 倍;小冶炼地区内河及边境河流下游河水中 ΣPAHs 平均达 8.17 $\mu\text{g/L}$,约为边境河流上游河水中 ΣPAHs 平均值 3.8 倍;表层水稻土中 ΣPAHs 平均 152 mg/kg,已超出荷兰对土壤中 ΣPAHs 的较高要求,接近其较低要求;水稻根、茎叶、籽实中 ΣPAHs 平均分别为 529 ng/g、539 ng/g、105 ng/g。区内各环境介质中的 PAHs 浓度均不同程度地高于文献报道值,村民通过呼吸从大气中摄取 $\Sigma_{\text{carc}}\text{PAHs}$ 约 530 ng/d,而冶炼工人每日摄取量高达 1138 ng/d。小冶炼区内 5 个村近 3 a 死亡人群中病死比例和死于癌症比例分别达 32.2%和 25.6%,均高于外围 25 个村的相应值(23.3%和 16.0%),

说明该区的环境污染已威胁到当地村民的生命安全。

表 3 小冶炼区及其周围地区人群死亡原因

Table 3 Comparison of the death reason between the metal smelting area and its around area								
区域 Area	年份 Year	总人数 Population	死亡率 Death rate (‰)	病死比例 Die of diseases (%)	死于癌症比例 Die of cancers (%)	死于以下癌症比例 Die of the following cancers(%)		
						肺癌 Lung cancer	肝癌 Liver cancer	胃癌 Tummy cancer
小冶炼区 (5 个村) Metal smelting area (5 Villages)	1999	7099	4.8	29.4	20.6	0	8.8	8.8
	2000	7300	4.8	37.1	34.3	2.9	11.4	20
	2001	7313	5.3	30.1	21.9	3.6	6.1	6.1
	平均 Mean	7237	5.0	32.2	25.6	2.2	8.8	11.6
周围地区 (25 个村) Around area (25 Villages)	1999	34505	3.9	16.2	12.5	2.9	5.9	0.7
	2000	35008	5.2	23.6	15.4	2.7	4.4	4.4
	2001	37101	4.1	30.0	20.0	0	6.7	0
	平均 Mean	35538	4.4	23.3	16.0	1.9	5.7	1.7

References:

[1] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**(7): 1278~1284.

[2] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollut.*, 1999, **106**:369~380.

[3] Bodzek D, Luks-Betlej K, Janoszka B. Occurrence of PAHs in various elements of environment in Zabrze (upper Silesia, Poland). *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1998, **103**:91~100.

[4] Stalikas C D, Chaidou C I, Pilidis G A. Enrichment of PAHs and heavy metals in soils in the vicinity of the lignite-fired power plants of West Macedonia(Greece). *Sci. Total Environ.*, 1997, **204**:135~146.

[5] Van Brummelen T C, Verweij R A, Wedzinga S A, *et al.* Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soils near a blast furnace plant. *Chemosphere*, 1996, **32**(2):293~314.

[6] Mastral A M, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel.*, 1996, **75**(13):1533~1536.

[7] Liu Y J, Zhu L Z, Shen X Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and out door air of Hangzhou, China. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 840~844.

[8] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, *et al.* Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, 2002, **48**, 993~1001.

[9] Meng F P, Wu F Z. Pollution of PAHs in soil and its bioremediation. *Progress in Soil Science*, 1995, **23**(1): 32~44.

[10] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Appl. Chem.*, 1996, **11**:121~127.

[11] Bi X H, Sheng G Y, Peng P A, *et al.* Distribution of particulate- and vapor- phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, *China Atmosph. Environ.*, 2003, **37**, 289~298.

[12] Zhu T, Sun R, Zhang L, *et al.* Study on identifying the distribution and pollution airborne particulate in Dagang Area, Tianjing. *China Environmental Science*, 1998, **18**(4), 289~292.

[13] Buehler S S, Basu I, Hites R A. A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on lake superior. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 2417~2422.

[14] Coleman P J, Lee R G M, Alcock R E, *et al.* Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U. K. urban air, 1991~1995. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 2120~2124.

[15] Gustafson K E, Dickhut R M. Particle/gas concentrations and distributions of southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 140~147.

[16] Ngabé B, Poissant L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air in the St. Lawrence Basin (Québec). *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 2094~2099.

[17] Maskani J, Gao J L, Hong H S, *et al.* Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen Sea, China. *Environ. Pollut.*, 2002, **118**:109~122.

[18] Manoli E, Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends Anal. Chem.*, 1999, **18**(6), 417~427.

[19] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 1995, **88**: 91~108.

[20] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 1997, **34**: 857~867.

[21] Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles. *Environ. Pollut.*, 1999, **105**: 67~74.

[22] Mielke H W, Wang G, Gonzales C R, *et al.* PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments. *Sci. Total Environ.*, 2001, **281**: 217~227.

[23] Song Y F, Chang S J, Li L, *et al.* Accumulation and dynamic change of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in waste water irrigated soils, *Journal of Applied Ecology*, 1997, **8**(1):93~98.

[24] Meharg A A, Dyke W H, Osborn D. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environ. Pollut.*, 1998, **99**: 29~36.

[25] Wagrowski D M, Hites R A. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 279~282.

[26] Voutsas D, Samara C. Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area. *Sci. Total Environ.*, 1998, **218**: 203~216.

[27] Howsam M, Jones K C, Ineson P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species I. Concentrations and profiles, *Environ. Pollut.*, 2000, **108**: 413~424.

[28] Camargo M C R, Toledo M C F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 2003, **14**: 49~53.

[29] Kalina I, Brezani P, Gajdosova D, *et al.* Cytogenetic Monitoring in Coke Oven Workers. *Mutation Research*, 1998, **417**: 9~17.

[30] Mastrangelo G, Fadda E, Marzia V. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ. Health Perspect.*, 1996,**104**:1166~1170.

参考文献:

[9] 孟范平, 吴方正. 土壤的 PAHs 污染及其生物治理技术进展. *土壤学进展*, 1995, **23**(1): 32~44.

[12] 朱坦, 孙韧, 张林, 等. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究. *中国环境科学*, 1998, **18**(4):289~292.

[23] 宋玉芳, 常士俊, 李利, 等. 污灌土壤中多环芳烃(PAHs)的积累与动态变化研究. *应用生态学报*, 1997, **8**(1):93~98.

