

杭州市郊区表层土壤中多环芳烃的风险分析

于国光, 叶雪珠, 赵首萍, 张永志, 张棋, 王钢军

浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 浙江 杭州 310021

摘要: 采集杭州市郊区表层土壤中多环芳烃的样品, 用色谱-质谱技术对多环芳烃化合物进行定量分析。美国环保总署推荐优先控制的 16 种多环芳烃单体质量分数在 1.49 ~ 87.43 ng·g⁻¹ 之间, 萘、苊、芘等低分子量芳烃质量分数相对较低; 蒽、苊并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘等高分子量芳烃质量分数相对较高, 其中苯并[ghi]芘质量分数最高。对照荷兰的土壤标准, 杭州市郊区表层土壤中的荧蒽、蒽、苊并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘超标比较严重, 超标率 100%; 多环芳烃的 Bap 等效毒性当量是荷兰规定目标值的 2 倍; 因此, 杭州市郊区表层土壤中存在一定的潜在风险。多环芳烃 Ant/(Phe+Ant)、BaA/(Chr+BaA)、Flua/(Pyr+Flua) 等参数表明, 多环芳烃主要来源于燃烧源, 且以机动车尾气为主; BeP/(BeP+BaP) 比值偏高, 可能与土壤中的多环芳烃主要来源于大气沉降有关。

关键词: 多环芳烃; 分布; 风险; 土壤

中图分类号: X825

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 05-0966-04

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称PAHs)是由2个或2个以上苯环(或具有和苯环相同结构的5元环)以稠环形式相连的有机化合物; 多种PAHs具有致癌、致畸、致突变性^[1-2], 受到越来越多的关注。美国环保总署(USEPA)公布的129种优先控制污染物中, 有16种PAHs; 我国环保总局第一批公布的68种环境优先监测污染物黑名单中, 有7种PAHs。

PAHs除少量来自于天然植被、地质尘埃和成岩作用等自然源, 其余绝大部分来源于人为污染; 机动车尾气, 化石燃料(煤和石油等)、木材、塑料等物质的不完全燃烧^[3], 都能产生多环芳烃。研究表明, 土壤作为一种重要的环境介质, 承担着90%以上的PAHs环境负荷^[4]。PAHs可由大气沉降、污水灌溉、污泥和农药化肥施用等多种途径进入土壤^[5]; 土壤中PAHs可被植物根系吸收, 并能在植物体内迁移、代谢和积累, 进而通过食物链危害人类健康^[6]。

此次研究, 采集土壤表层样品, 分析多环芳烃的组成特征, 并对多环芳烃的风险和来源进行研究, 可以为农业环境保护和土壤污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

超声波抽提仪: 江苏昆山禾创有限公司。

旋转蒸发器: 瑞士 Buchi 公司。

氮气吹脱装置: 美国 Lab-Line 公司。

Ther-Finnigan Trace-DSQ 气相色谱质谱联用仪。

1.2 药品与试剂

正己烷、二氯甲烷、甲醇: 分析纯, 使用前进

行重蒸。

无水硫酸钠: 分析纯。

硅胶(100~200 目)、三氧化二铝(80~100 目): 使用前抽提 72 h, 并进行活化处理。

内标: 六甲基苯, 美国 ULTRA SCIENTIFIC 公司生产。

标准溶液: SUPELCO 公司生产。

1.3 样品的采集和前处理

在杭州郊区选择3个采样点(旱地, 每个采样点采集10个样品), 共采集样品30个。采样时先去除土壤表面的砾石和动植物残体等, 然后采集0~20 cm 深度的土壤表层样品, 阴暗处自然风干、去杂、磨, 过60目筛。

用 $V_{(二氯甲烷)}: V_{(甲醇)}=99:1$ 混合溶剂对样品进行超声抽提, 抽提液经定量滤纸过滤, 除去不溶微粒; 滤液用旋转蒸发器浓缩, 再转移至细胞瓶中用氮气吹至半干。

采用三氧化二铝-硅胶柱层析法, 分别用正己烷、 $V_{(正己烷)}: V_{(二氯甲烷)}=6:4$ 混合液逐次冲淋, 分离出饱和烃、芳烃组分备用。

1.4 GC/MS 条件及定量分析

美国 Finnigan SSQ710 型色谱质谱仪, 配置 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 色谱条件: 载气为 99.99%的氦气; 进样室与传输线均恒温 310 °C; 升温程序: 65 °C 恒温 5 min 后, 3 °C·min⁻¹ 升至 290 °C, 恒温 20 min。质谱条件: EI 模式, 电子能量 70 eV; 离子化电流: 300 μA; 倍增器电压: 1 100 V。

将多环芳烃混合标准溶液, 稀释成 7 种不同浓

度的溶液，加入六甲基苯，利用 GC-MS 进行检测；分别作标准曲线，求出单个化合物对六甲基苯的相对响应因子。

芳烃组分加入六甲基苯作为内标，用相对响应因子校正结果，得到多环芳烃的绝对质量分数。

1.5 质量控制与质量保证 (QC/QA)

严格执行质量控制与质量保证(QC/QA)的要求，进行方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样分析，以保证实验结果的准确性和可靠性。样品萃取前，加入回收率指示物 Surrogates，其回收率平均值在 82.48%~109.25%之间，相对偏差为 6.85%~11.48%。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的组成与质量分数

样品中检出 2~7 环的母核 PAHs 及含 C₁ 至 C₃ 取代基的 PAHs 150 余种，母核 PAHs 主要包括：萘(Nap)、苊(Acy)、二氢苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、䓛(Chr)、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、苯并[ghi]芘(BghiP)和晕苯(Cor)等。其中，美国环保总署推荐优先控制的 16 种多环芳烃均被检出。

多环芳烃单体质量分数在 1.49~87.43 ng·g⁻¹ 之间(图 1)。萘、芴、苊等低分子量芳烃质量分数相对较低；䓛、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘等高分子量芳烃质量分数相对较高，其中苯并[ghi]芘质量分数最高。

美国环保总署推荐优先控制的 16 种多环芳烃总质量分数在 507.21~781.44 ng·g⁻¹ 之间，平均值为 675.26 ng·g⁻¹。

2.2 土壤 PAHs 的风险分析

PAHs 具有亲脂性的特点，其亲脂性会随着苯环数量的增加而增强，并通过食物链的富集作用，威胁人类健康。目前，我国尚未制定 PAHs 土壤环境质量标准，只是规定了农用污泥中 PAHs 最高容许含量为 3 000 μg·kg⁻¹。相对而言，荷兰的 PAHs 治理和评价标准较为完善，政府建立了一套通用标准(表 1)。参照荷兰的土壤标准，对杭州市郊区表层土壤中多环芳烃的风险进行分析。

杭州市郊区表层土壤中，荧蒽、䓛、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘超标比较严重，超标率 100%，超标倍数大于 2；强致癌性苯并[a]芘的超标倍数为 0.91~1.75，超标率为 88.95%。所有样品中的萘都没有超标，可能与萘的挥发性较强，土壤中的含量较低有关；也可能与分析检测过程中萘的损失较大有关。宋雪英等^[7]对辽河流域表层土壤的研究

表 1 荷兰土壤中 PAHs 污染的评价和治理标准及超标值
Table 1 assessment and remediation standard of PAHs-soil in the Netherlands and the multiple exceeding standard

多环芳烃 单体	w(标准量)/(μg·g ⁻¹)			超标倍数
	A	B	C	
Nap	0.015	5	50	0.18~0.36
Phe	0.05	10	100	0.83~1.42
Ant	0.05	10	100	0.15~0.30
Flua	0.015	10	100	3.23~6.48
BaA	0.02	5	50	1.20~2.42
Chr	0.02	5	50	2.72~5.76
BkF	0.025	5	50	1.15~2.12
BaP	0.025	1	10	0.91~1.75
IcdP	0.025	5	50	2.61~5.41
BghiP	0.02	10	100	2.44~5.07

A: 目标值，恢复土壤多种用途允许 PAHs 质量分数；B: 治理；精度要求较高时的标准；C: 治理精度要求较高时的标准

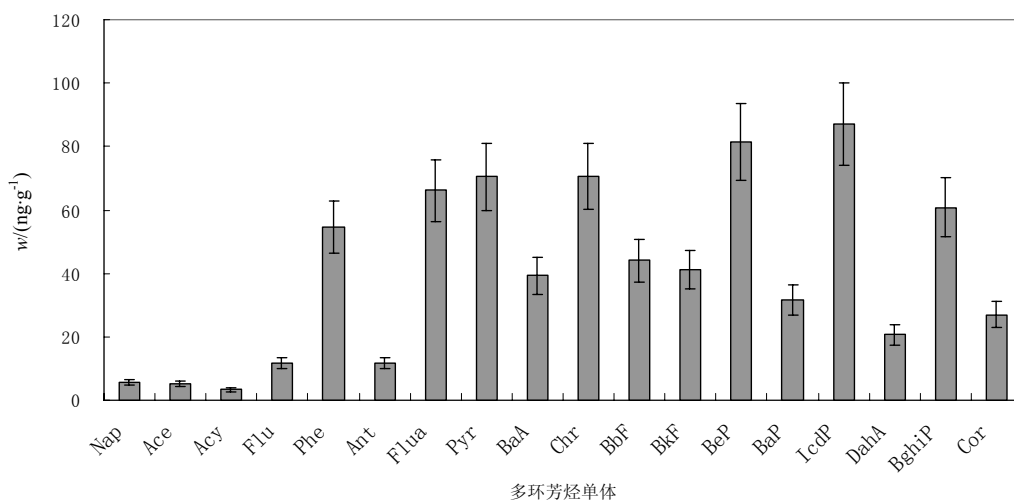


图 1 土壤中多环芳烃单体质量分数

Fig.1 The concentrations of individual PAHs in topsoil

表明,也是茈萸超标最为严重。

多环芳烃的毒性主要表现为致癌性,其差异较大;一般而言,低分子量PAHs的致癌性较低,而某些高分子量PAHs具有相对较强的致癌性^[8-9]。为了比较PAHs单体的致癌性,通常将其与BaP的毒性相比较,得到PAHs单体的毒性当量因子(Toxic equivalent factor, TEF);使用毒性当量因子将其他PAHs单体的质量分数转化为相当于BaP的质量分数(Bapeq)。采用Crnkovic等^[10]使用的TEFs来计算杭州市郊区表层土壤中PAHs的等效毒性当量(表2)。杭州市郊区表层土壤中PAHs的BaP等效毒性当量是荷兰规定的目标值(32.96 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的两倍;其中苯并[a]芘的贡献率最大,约为50%;其次为二苯并[a,h]蒽,其它PAHs的贡献不大。

表2 多环芳烃的苯并[a]芘等效毒性当量值
Table 2 Toxic equivalent concentration (Bapeq) of PAHs

多环芳 烃	毒性当量 因子 TEFs	w(BaP 等效毒 性)($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	多环芳 烃	毒性当量因 子 TEFs	w(BaP 等效毒 性)($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Nap	0.001	0.01	Chr	0.01	0.71
Ace	0.001	0.01	BbF	0.1	4.40
Acy	0.001	0.00	BkF	0.1	4.11
Flu	0.001	0.01	BaP	1	31.71
Phe	0.001	0.05	IcdP	0.1	8.70
Ant	0.01	0.12	DahA	1	20.63
Flua	0.001	0.07	BghiP	0.01	0.61
Pyr	0.001	0.07	总 Bapeq		70.87
BaA	0.1	3.93			

2.3 多环芳烃的来源分析

研究表明,土壤中典型的内源性多环芳烃为 $1\sim 10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,主要来自植物的分解和自然火灾^[11]。杭州市郊区土壤中PAHs明显高于自然值,说明研究区的农田土壤已经受到了一定程度的人为PAHs污染。此次研究,选择Ant/(Phe+Ant)、BaA/(Chr+BaA)、Flua/(Pyr+Flua)、BeP/(BeP+BaP)等参数来识别多环芳烃的来源。

一般来说, Ant/(Ant+Phe) < 0.1被认为是石油源; > 0.1为燃烧源^[11]。BaA/(BaA+Chr) < 0.2被认为是石油源; > 0.3为燃烧源; 0.2~0.3之间为两者的混合来源^[12]。此次研究中, Ant/(Ant+Phe)比值为0.18, BaA/(BaA+Chr)的比值为0.36,应该判定为燃烧来源。

Flua/(Flua+Pyr) < 0.2,为石油源; 0.4~0.5为液体燃料的燃烧(主要指机动车尾气); > 0.5,为草、木材、煤燃烧来源^[12]。此次研究中, Flua/(Flua+Pyr)为0.48,应该判定为机动车尾气污染为主;但非常接近0.5,说明燃煤污染也有一定的影响。

此外,研究表明BaP对光降解要比BeP敏感^[3],

因此常将BeP/(BeP+BaP)的比值作为表征光降解的参数。此次研究中, BeP/(BeP+BaP)的比值为0.72,比值偏高;分析认为,原因可能与土壤中的多环芳烃主要来源于大气沉降有关, BaP在大气中停留时间较长,光降解的程度大。

3 结论

(1) 杭州市郊区农田中,美国环保总署推荐优先控制的16种多环芳烃单体质量分数在 $1.49\sim 87.43\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,萘、芴、茈萸等低分子量芳烃的含量相对较低;蒽、茈萸并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]花等高分子量芳烃的质量分数相对较高,其中苯并[ghi]花的质量分数最高。

(2) 对照荷兰的土壤标准,杭州市郊区表层土壤中的茈萸、蒽、茈萸并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]花的超标比较严重,超标率100%,超标倍数大于2;多环芳烃的BaP等效毒性当量是荷兰规定目标值的2倍。因此,杭州市郊区表层土壤中存在一定的潜在风险。

(3) 多环芳烃 Ant/(Phe+Ant)、BaA/(Chr+BaA)、Flua/(Pyr+Flua)等参数说明,多环芳烃主要来源于燃烧源,且以机动车尾气为主; BeP/(BeP+BaP)比值偏高,可能与土壤中的多环芳烃主要来源于大气沉降有关。

参考文献:

- [1] 陈来国,冉勇,麦碧娟,等. 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状[J]. 环境化学, 2004, 23(3): 341-344.
CHEN Laiguo, RAN Yong, MAI Bixian, et al. Pollution situation of polynuclear aromatic hydrocarbons in vegetable soils around Guangzhou[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(3): 341-344.
- [2] DAANE L L, HARJONO I, ZYLSTRA G J, et al. Isolation and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria associated with the rhizosphere of salt marsh plants[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001: 2683-2691.
- [3] 于国光,王铁冠,朱先磊,等. 北京市西北郊大气气溶胶中多环芳烃的源解析[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 245-250.
YU Guoguang, WANG Tiegua, ZHU Xianlei, et al. Source apportionment of PAHs in aerosol of northwest of Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(2): 245-250.
- [4] WILD S R, JONES K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source in inventory and budget [J]. Environment Pollution, 1995, 101(1): 91-108.
- [5] 肖汝,汪群慧,杜晓明,等. 典型污染区土壤中多环芳烃的垂直分布特征[J]. 环境科学研究, 2006, 19(6): 49-53.
XIAO Ru, WANG Qunhui, DU Xiaoming, et al. Vertical Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Typical Waste water Irrigated Soils[J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(6): 49-53.
- [6] 潘根兴, CHANG A C, PAGE A L. 土壤-作物污染物迁移分配与食物安全的评价模型及其应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7): 854-858.
PAN Genxing, CHANG A C, PAGE A L. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for

- human food security[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(7): 854-858.
- [7] 宋雪英, 孙丽娜, 杨晓波, 等. 辽河流域表层土壤多环芳烃污染现状初步研究. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 216-220.
SONG Xueying, SUN Lina, YANG Xiaobo, et al. Contamination Status of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Topsoils of Liao River Basin. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 216-220.
- [8] DOUBEN P E T. PAHs: An Ecotoxicological Perspective[M]. New York: Wiley, 2003: 377.
- [9] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. Mar Pollut Bull, 1995, 31(4/12): 237-248.
- [10] CRNKOVIC D, RISTIC M, JOVANOVIC A, et al. Level of PAHs in the soils of Belgrade and its environs [J]. Environ Monit Assess, 2007, 125: 75-83.
- [11] 吴启航, 麦碧娴, 彭平安, 等. 不同粒径沉积物中多环芳烃和有机氯农药分布特征[J]. 中国环境监测, 2004, 20(5): 1-6.
WU Qihang, MAI Bixian, PENG Pingan, et al. The study of grain-size distribution of PAHs and organochlorine in sediment[J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(5): 1-6.
- [12] BUDZINSKI H, JONES I, BELLOCQ J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. Marine Chemistry, 1997, 8: 85-97.
- [13] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489-515.

The risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoil of suburbs of Hangzhou

YU Guoguang, YE Xuezhu, ZHAO Shouping, ZHANG Yongzhi, ZHANG Qi, WANG Gangjun

Institute of Quality and Standard for Agro-Products, Zhejiang Academy of Agriculture Sciences, Hangzhou 310021, China

Abstract: samples were collected in topsoil of Suburbs of Hangzhou and PAHs were quantified with GC-MS. The content of individual PAHs recommended by USEPA was between 1.49 and 87.43 ng·g⁻¹. The PAHs with low molecular weight, such as Nap, Flu, Ace were observed in relatively low content. The PAHs with high molecular weight, such as Chrysene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[ghi]perylene were relatively abundant. Fluoranthene, Chrysene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[ghi]perylene exceeded standards of Holand by 100%. The total Bap toxic equivalent of PAHs was two times of Dutch target value of soil. This meant there were ecological risk in topsoil of Suburbs of Hangzhou. The ratios of Ant/(Phe+Ant), BaA/(Chr+BaA), Flua/ (Pyr+Flua) showed the sources of PAHs were mainly from combustion, especially vehicles. The ratio of BeP/(BeP+BaP) was relatively high, and maybe relate to atmospheric deposition.

Key words: PAHs; risk analysis; topsoil