

# 成都经济区土壤中多环芳烃的含量及其分布特点

高媛, 祁士华, 许峰, 邢新丽, 张凯, 杨丹, 田芳, 张原

(中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 应用GC/MS分析成都经济区土壤剖面中多环芳烃含量及分布特点, 得出成都经济区不同高度土壤中多环芳烃的检出率和分布规律, 结果表明: 多环芳烃含量范围为0~58.09 ng/g; 剖面I中多环芳烃含量随高程增加而减少, 多数物质最高值出现在海拔433 m处; 剖面II中多环芳烃含量随高程增加而增加。

**关键词:** 成都; 多环芳烃; 含量; 分布

**中图分类号:** X833      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1671-1556(2009)01-0011-04

## Content and Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Chengdu Economic Region

GAO Yuan, QI Shi-hua, XU Feng, XING Xin-li, ZHANG Kai, YANG Dan, TIAN Fang, ZHANG Yuan

(Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The content and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils from Chengdu economic region are studied using GC/MS. The results show that the concentrations of PAHs are in the range of 0~58.09ng/g dry weight. The concentration of PAHs decreases with the depth increase in Profile One, and the total concentration of PAHs is found to have the peak at the altitude of 433 meters; however, the concentration of PAHs increases with the depth increase in Profile Two.

**Key words:** Chengdu; PAHs; content; distribution characteristic

## 0 引言

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类持久性有机污染物(POPs), 自然环境中含量极微, 主要来源于森林火灾和火山爆发<sup>[1]</sup>。在人类生产和生活环境中, 煤矿、木柴、烟叶以及汽油、柴油、重油等各种石油馏分燃烧、烹调油烟以及废弃物等均可造成环境中多环芳烃的污染。多环芳烃排入空气后被固体微粒吸附, 通过干湿沉降进入土壤、地表水以及植株地面, 由于具有低溶解度、高稳定性、强烈的致病性, 已经引起人们的广泛关注<sup>[2~5]</sup>。

四川省成都经济区是“天府之国”的核心地带, 是四川省经济最发达的地区之一。区内气候温和,

四季分明, 雨量充沛, 湿度大, 云雾多, 日照少, 年平均湿度为70%~80%, 无霜期长; 地势特征显著, 西北部、西缘及西南缘为山地, 东部为川中丘陵。同时, 四川省是我国人口大省, 各种资源需求高, 人类活动频繁, 极易对环境造成污染和危害。为了可持续发展, 对该地区环境进行调查是很有必要的。为此笔者以成都经济区土壤为研究对象, 运用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)分析土壤中PAHs的含量及分布特点。

## 1 采样与分析方法

### 1.1 采样

样品采集时间为2006年4月, 在选定的两条剖

收稿日期: 2008-09-22      修回日期: 2008-10-09

基金项目: 四川省成都经济区区域土壤有机地球化学调查项目(编号: 2006040007)资助。

作者简介: 高媛(1984—)女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境有机化学。E-mail: gaoyuan913@126.com

面上共采集样品 30 个, 采样点位图如图 1 所示。野外采样采用便携式 GPS 导航和定点, 采样深度为 0~20 cm 的表层土样。样品采集量应保证在过 20 目 (1 mm) 筛后干重达到 500 g, 样品用聚乙烯保鲜 (密封) 袋盛装。样品采集后尽快放置于阴凉、清洁的房间内阴干, 样品之间间隔 1 m 以上, 避免较大的空气对流。样品晾干后, 土壤样品过 20 目不锈钢筛, 将筛下样品装入棕色磨口玻璃瓶中, 并在 -18℃ 的冷冻柜中保存。

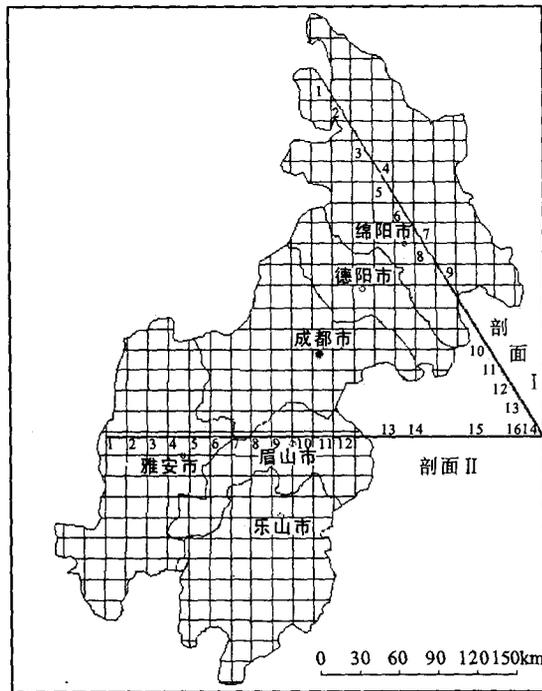


图 1 采样点位图

Fig. 1 Locations of sampling

## 1.2 分析方法

准确称取 10 g 干燥的样品与无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (在马弗炉中经 450℃ 焙烧) 均匀混合, 加入回收率指示物四氯间二甲苯 (TCMX) 和十氯联苯 (PCB209), 用二氯甲烷索氏抽提 24 h, 提取液经铜片脱硫, 旋转蒸发至 1 mL, 经硅胶-氧化铝 (体积比 2:1, 硅胶在 180℃、氧化铝在 240℃ 活化后加 3% 去离子水去活化) 层析柱分离净化, 洗脱液经高纯氮气浓缩至 0.2 mL, 加内标六甲基苯 (Hexamethylbenzene)。采用 Agilent 公司 5973N 气相色谱-质谱仪, 气相色谱条件: 色谱柱为 30 m×0.25 mm 的 DB-5MS 熔融石英毛细柱, 液膜厚度 0.25  $\mu\text{m}$ ; 色谱柱初始温度为 45℃, 保持 2 min, 以 8℃/min 的速度升温至 300℃, 保持 4 min 至所有组分从色谱柱中流出; 进样口温度为 250℃, 无分流进样 0.75 min; 载气为氮气, 流

量为 1 mL/min。质谱条件: 离子源温度为 230℃, 接口温度为 280℃, 电子轰击源能量为 70 eV, 扫描范围为 35~450 amu, 扫描速率为每秒扫描 1 次。采取自动进样装置, 进样 2  $\mu\text{L}$ 。

PAH 标准物质购自美国 ULTRAScientific, 混合标准, 由 naphthalene [s, s-2], naphthalene (Nap)、acenaphthylene、acenaphthene-d10 [s, s-3], acenaphthene、fluorene (Flu)、phenanthrene-d1, phenanthrene (Phe)、athracene (Ant)、fluoranthene (Fluo)、pyrene (Pyr)、benzo[a]anthracene (BaA)、chrysene-d12, chrysene (Chr/y)、benzo[b]fluoranthene (BbF)、benzo[k]fluoranthene (BkF)、Benzo[a]pyrene (BeP)、benzo[a]pyrene (BaP)、perylene-d1, perylene (Per)、indeno [1, 2, 3-cd] pyrene (Ind), dibenz[b, h]anthracene (Dib)、benzo[ghi]perylene (BghiP) 组成。利用混合标准中各种物质在 GC/MS 中的保留时间对样品中的 PAHs 进行定性, 保留时间的误差范围在 0.13% 之内, 采用内标法定量, 定量结果经仪器校对、回收率校正。

## 1.3 质量控制

分析测试执行美国 EPA 方法, GC-MS 仪器的标定和指标的定量采用国际多环芳烃标准溶液; 每个样品在索氏抽提前加入回收率指示物 TCMX 和 PCB209, 回收率平均值为 85%, 范围为 51%~116%; 其中有 4 个样品的回收率较低, 为 51%~67% 之间, 其他样品普遍达到 75% 以上; 所有样品经过回收率校正。每批样品 (18 个左右) 分析一个方法空白样和一个试剂空白, 空白样品中目标化合物都低于仪器检出限; 分析了 10% 的平行样, 以确认测试结果的再现性, 总的的数据质量可靠。

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究区域 PAHs 的现状

PAHs 在不同剖面的不同高程均有检出。剖面 I 中 Nap、Phe、Chr/y、BbF、BeP、BghiP 均有较高检出, 含量最高点全部超过 30 ng/g, 其中 Chr/y 高达 58 ng/g, 除 BkF (9.57 ng/g) 低于 10 ng/g 外, 其余均超过 10 ng/g。剖面 II 中 Nap、Phe、Fluo、Chr/y、BbF、BeP 含量均超过 30 ng/g, 只有 Ant (5.71 ng/g) 和 Per (6.11 ng/g) 在 10 ng/g 以下。PAHs 含量剖面 I 中高海拔地区低于低海拔地区, 剖面 II 中高海拔地区高于低海拔地区, 这种差异主要是由于两条剖面所处的大气传输方向与人类活动范围不同产生的。自然环境中 PAHs 量很低,

PAHs 含量是随人类活动的增加而增高,因此剖面 I 中低海拔地区的 PAHs 有较高的检出率<sup>[6]</sup>。

### 2.2 剖面 I PAHs 含量及分布特征

根据 PAHs 的化学结构式,把美国 EPA 优控的 16 种 PAHs 以 4 环为分界点分为轻环、重环两类<sup>[7]</sup>。图 2 为剖面 I 多环芳烃分布图。由图 2 可知:14 个采样点中 16 种优控 PAHs 中有 14 种都在同一海拔高度点达到最高值;在高程 1 129~469 m 地区 PAHs 含量较低,低海拔地区的 PAHs 含量较高,多数 PAHs 都在海拔 433 m 处出现了锐增;除 BkF(9.57 ng/g)外,所有 PAHs 最高含量都高于 10 ng/g,重环 PAHs 更加明显。出现这种情况的原因可能是剖面 I 与研究区主风向一致,由于风向是由低海拔向高海拔,高海拔地区位于青藏高原东缘侵蚀构造山地,人类活动稀少,而自然环境中 PAHs 产生较少,其来源较多由大气传输带来<sup>[8~9]</sup>,且研究区剖面 I 高海拔地区森林覆盖度高,森林对 PAHs 的吸收和自然净化也起到了一定作用的缘故。

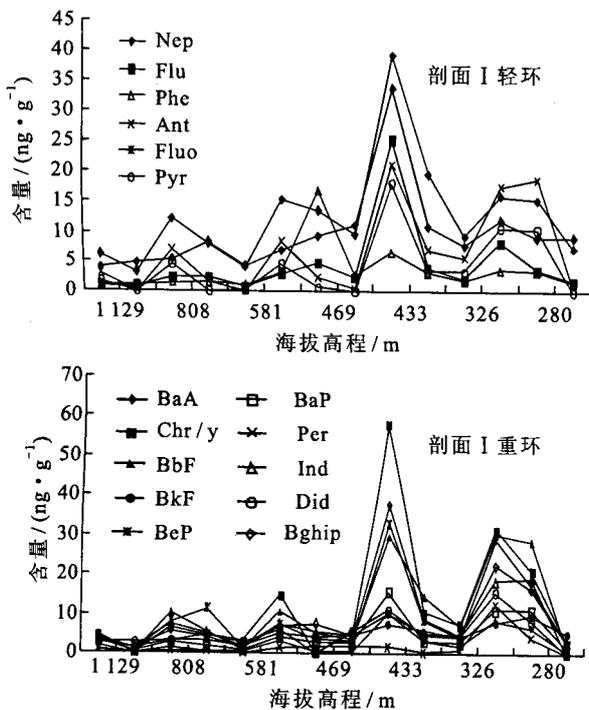


图 2 剖面 I 多环芳烃分布特征  
Fig. 2 Distribution characteristics of PAHs in Profile One

### 2.3 剖面 II PAHs 含量及分布特征

剖面 II(图 3)中整个 PAHs 的分布如锯齿状,其含量出现 4 次上升和下降,但总体情况趋于高海拔地区高于低海拔地区,在高海拔地区有较高检出

率,低海拔地区则有所减少,这与剖面 I 是完全相反的。剖面 II 不同于剖面 I,剖面 II PAHs 扩散的主要动力是来自于分子的扩散力,同时也受到水平方向的大气传输的影响,从图 3 中数据可以看出各较高点与相邻点之间的互相扩散传输明显;剖面 II 上多数点处于堆积平原,周围总共有 12 个县市(其中眉山市人口 348.09 万人,面积 7 186 km<sup>2</sup>),采样点位置人类活动范围比剖面 I 更集中、频繁,其各点的 PAHs 含量都较高,明显不同于剖面 I 的单一一点 PAHs 含量较高的现象;从图 3 中仍可看出多数物质在海拔 483 m 处含量较高,但其并不影响剖面 II 含量分布特征。

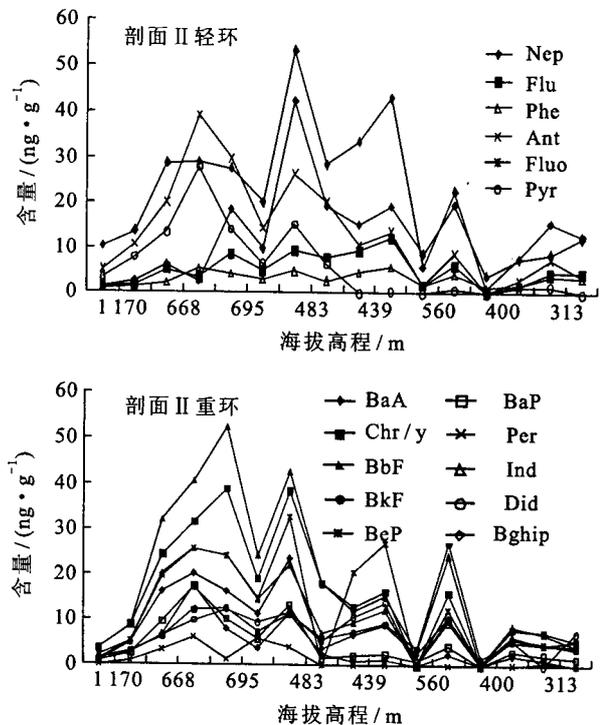


图 3 剖面 II 多环芳烃分布特征  
Fig. 3 Distribution characteristics of PAHs in Profile Two

### 2.4 研究区 PAHs 污染水平分析

表 1 为研究区与参照区多环芳烃含量统计表。由表 1 看出:相对荷兰控制标准研究区多环芳烃只有 Nap 和 Chr/y 严重超标,其余含量都少量超标或未超标;相对加拿大控制标准所有指标均未超标;与国内同为长江沿岸城市的武汉相比,除 BaP、Fluo 外,其他已知数据均超标。笔者认为这种现象的出现是由于研究区处于四川盆地,周边地区多山、有限的大气传输距离、能源结构的不同及人口密度大等决定的<sup>[10]</sup>。

表1 研究区与参照区多环芳烃含量统计 (ng/g)  
Table 1 Comparisons of PAHs amounts in soil  
of study area and other regions(ng/g)

物质名称	剖面 I	剖面 II	荷兰控制标准	加拿大标准	武汉
Nap	3.85~33.82	1.45~42.19	15	100	0~7.51
Any	0~0.88	0~0.40	—	—	—
Ane	0~3.92	0~1.04	—	—	—
Fle	0.65~25.13	0.45~12.10	—	—	—
Phe	3.06~39.05	0.94~53.16	45	100	0~10.22
Ant	1.09~16.86	0.85~5.71	50	—	0~1.98
Fla	0~21.09	0~39.03	15	—	0~55.88
Pyr	0~18.10	0~27.63	—	100	—
BaA	0~10.15	0~17.38	20	100	—
Chr/y	0~58.09	0~38.31	20	—	—
BbF	0.06~30.21	0.05~52.36	—	100	0~38.28
BkF	1.45~9.57	1.58~26.98	25	100	0~3.20
BaP	0.35~15.61	0~17.16	25	100	0~39.06
Dib	0~15.48	0~13.74	—	100	—
Ind	0~18.95	0~25.72	25	—	0
BghiP	1.03~37.61	0~23.73	20	100	0~37.44

注:表中数据来源于美国 EPA 网站(<http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/index.htm>)

### 3 结论

(1)剖面 I 中高海拔地区的含量要低于低海拔地区,多数物质在海拔 433 m 处出现含量最高值,随高程增加含量递减;剖面 II 中的含量分布特征与剖面 I 相反,随高程的增加而增加。

(2)从总体含量上看,对比不同的参照区标准,

仅有少数物质严重超标;对比国内城市武汉研究区又有多数物质超标,这主要是由研究区所处的地理位置、人口密度与气候环境所决定的。

### 参考文献:

- [1] 祁士华,吴建勋.不同高程气溶胶中多环芳烃(PAHs)分布研究[J].环境科学学报,2000,20(3):308-311.
- [2] 丁爱芳.南京市六合区农田土壤中 PAHs 的含量及评价[J].南京晓庄学院学报,2007,23(6):63-65.
- [3] 冯承莲,夏星辉,周追,等.长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J].环境科学学报,2007,21(11):1900-1908.
- [4] 祁士华,张干,刘建华,等.拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃[J].中国环境科学,2003,23(4):349-352.
- [5] 龚香宜,祁士华,吕春玲,等.湖北省洪湖沉积物中有机氯农药的垂直分布特征[J].环境化学,2006,25(04):513-513.
- [6] 张延青,孙英兰,王燕,等.青岛市近岸大气气溶胶中多环芳烃的分布及其相关分析[J].中国海洋大学学报,2007,37(3):475-480.
- [7] 马晓轩,冉勇,邢宝山,等.珠江三角洲一些菜地土壤中多环芳烃的含量及来源[J].环境科学学报,2007,27(10):1727-1733.
- [8] 赵淑莉,戴天有,段小丽,等.北京城市空气中多环芳烃的污染特征[J].环境科学研究,2007,20(3):16-20.
- [9] 张震.天津市区降尘中多环芳烃的含量与来源研究[J].天津科技,2007,34(2):63-65.
- [10] Rissato, S. R., M. S. Galhiane, V. F. Ximenes, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the northeastern part of Sao Paulo State, Brazil [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11):1949-1958.

通讯作者:祁士华(1963-),男,教授,博士研究生导师,主要从事环境有机化学研究。E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn