

钢铁工业区附近农田蔬菜 PAHs 的浓度水平及分布

沈菲, 朱利中*

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 分析了钢铁工业区附近农田蔬菜的 PAHs 污染状况, 发现 8 种蔬菜可食用部分的 15 种 PAHs 总浓度为 227.1 ~ 1 533.2 ng/g, 平均为 759.1 ng/g, 8 种可疑致癌多环芳烃(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DahA、BghiP、IcdP)的总浓度为 7.1 ~ 231.2 ng/g, 平均达 70.6 ng/g. 蔬菜可食用部分 PAHs 的含量为叶菜类 > 果菜类 > 肉质根茎类. 果菜类和根茎类蔬菜可食用部分的 PAHs 大多富集在果(根)皮上, 皮中 PAHs 浓度约为肉中的 3 倍. 植物积累 PAHs 的能力与其脂肪含量呈正相关, 脂肪含量对叶片吸收亲脂性高的化合物影响较大, 而对根部吸收的影响则相反. 脂肪含量相近时, 表面粗糙或具有细密绒毛的叶片富集 PAHs 的能力较强, 须根系根吸收 PAHs 的能力比直根系根强.

关键词: PAHs; 蔬菜; 钢铁工业区

中图分类号: X503.231 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0669-04

Concentration and Distribution of PAHs in Vegetables Grown near an Iron and Steel Industrial Area

SHEN Fei, ZHU Li-zhong

(Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Concentrations of 15 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) were determined in 8 vegetable species and their growing environment (soil and atmosphere) near an iron and steel industrial area. The total concentrations of 15 kinds of PAHs ($\sum$ PAHs) were 227.1 ~ 1 533.2 ng/g, 759.1 ng/g in average. The concentrations of 8 carcinogenic PAHs ($\sum$ carePAHs) were 7.1 ~ 231.2 ng/g, 70.6 ng/g in average. Of the various vegetable species determined, the highest polyaromatic burden was observed in the leafy vegetables, followed by melon and fruit species, while the rhizome species accumulated the lowest amount. In melon and fruit species, most PAHs were accumulated on the peel, only about 30% transfer into the core. The ability of the plant accumulating PAHs was mainly influenced by the lipid content of the plant. Leaf with pubescence or rough surface was found to have higher $\sum$ PAHs than the other, and the fibre higher than the taproot, when the lipid contents were close.

Key words: PAHs; vegetable; iron and steel industrial area

多环芳烃(PAHs)是环境中普遍存在的持久性有机污染物(POPs), 具有“三致”效应^[1], 主要来自化石燃料的不完全燃烧. 因此, 钢铁、火力发电、炼油等工业区附近的农田土壤往往 PAHs 污染严重^[2~4], 影响农产品的质量. 这些污染物还可通过食物链进入人体, 进而危害人类健康.

蔬菜是人类饮食的重要组成部分. 已有的研究表明^[2,5,6], 蔬菜的 PAHs 含量与其生长点以及暴露面积有关; 蔬菜地上部分的 PAHs 含量远大于地下部分的含量; 种属差异是影响蔬菜可食用部分 PAHs 浓度水平的主要因素. 但蔬菜种类繁多, 不同蔬菜以及蔬菜的不同部分 PAHs 污染程度、特征都不一样, 如何选择适宜 PAHs 污染地区种植的蔬菜品种, 减少蔬菜中 PAHs 的含量, 降低其食用风险, 成为人们关注的问题. 目前, 这方面的报道还较少.

本文以杭州钢铁工业区为 PAHs 污染区的代表, 研究附近农田中 8 种典型蔬菜 PAHs 的浓度水平及分布规律, 分析其吸收积累 PAHs 的种属差异,

为 PAHs 污染的农田筛选出适宜种植的蔬菜品种, 在 PAHs 污染地区生产安全农产品提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent-1100 高效液相色谱仪(G1321A 荧光检测器, 4.6 mm × 250 mm C18 PAHs 专用色谱柱), KQ-300DE 医用数控超声波清洗器, RE-52AA 旋转浓缩蒸发仪, Heraeus 台式高速冷冻离心机, IKA A11basic 分析用研磨机, PALL 纯水机.

16 种 PAHs 混合标样购自 Supelco 公司, 乙腈、二氯甲烷、正己烷均为色谱纯. 无水硫酸钠、层析用硅胶(200 ~ 300 目)为分析纯, 实验用水为超纯水.

收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40571143, 20337010); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004)

作者简介: 沈菲(1982 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤有机污染的植物修复, E-mail: vovohaze@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zlz@zju.edu.cn

1.2 样品采集

选取了杭州钢铁工业区西部(主下风向)的 4 块农田,距工业区 0.5 ~ 1.5 km,在每块农田中采集蔬菜、土壤及空气样品,采样时间为 2005-09-27.蔬菜样品包括小白菜和苏州青(叶菜类)、茄子、辣椒、丝瓜、大豆、四季豆(果菜类)、萝卜、茭白(根茎类)等.每种蔬菜在同一农田采集 3 份,密封在样品袋内带回实验室,洗净表面尘土;按地上部分、地下部分和可食用部分(按食用习惯,丝瓜去皮,茭白取其嫩茎),晾干表面水份,保存在低温冰箱中备用.用 DDY-1.5 型低噪音、小体积采样泵同时采集气态和颗粒态 PAHs,采样流量为 1.0 L/min,采样时间为 3 h,采样高度为 1.5 m.样品采集后用冰袋冷藏并快速运往实验室保存于低温冰箱待分析.土壤样品均采自 0 ~ 10 cm 的表层土,风干研磨后过 40 目筛,备用.

1.3 样品处理与 PAHs 测定

蔬菜样品和土壤样品处理方法见文献[7,8],用二氯甲烷和丙酮(1:1)混合液超声萃取、旋转蒸发仪浓缩、乙腈稀释定容后,用 HPLC 分析.大气样品用二氯甲烷超声提取、氮吹浓缩、乙腈定容,滤膜过滤后用 HPLC 分析^[9].

上述实验均重复 2 次,并设置 1 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.测定对象为 15 种 PAH:萘(Nap)、二氢苊(Ace)、苊(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[g,h,i]花(BghiP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP);方法的检测限为 0.1 ~ 0.3 ng/g.土壤和植物样品中 PAHs 的回收率除萘和苊外均高于 85%(萘 75.4%,苊 78.1%),大气样品中 PAHs 的回收率大于 90%.

1.4 植物脂肪和水含量测定

称取一定量的植物样品,在 105 ℃下烘 24 h,重新称重,前后重量差即为植物含水量.称取一定量的植物烘干样品,用 1:1 的丙酮和正己烷溶液超声萃取 2 次,每次 1 h,收集萃取液至已知重量的玻璃器皿中,待丙酮和正己烷挥发至干后,将玻璃器皿重新称重,前后重量差即为植物脂肪含量^[7].

2 结果与讨论

2.1 大气与土壤中 PAHs 的含量

4 个采样点的空气及土壤中均能检出 15 种 PAHs,

结果见表 1.与文献[2,10~13]相比,该工业区附近农田中大气与土壤的 PAHs 浓度均处于较高水平.

表 1 工业区附近大气及农田土壤中 PAHs 的含量

PAHs	the industrial area			
	大气/ng·m ⁻³		土壤/ng·g ⁻¹	
	浓度范围	平均值	浓度范围	平均值
Nap	271.8 ~ 320.9	302.7	51.0 ~ 144.7	91.0
Ace	13.6 ~ 76.3	34.8	7.7 ~ 35.2	17.3
Fl	19.5 ~ 116.8	54.3	8.2 ~ 495.9	170.9
Phe	66.1 ~ 184.5	124.4	54.8 ~ 253.3	124.4
Ant	3.5 ~ 6.0	4.7	6.7 ~ 75.5	30.9
Flu	8.5 ~ 14.9	10.9	50.0 ~ 250.0	128.3
Pyr	10.6 ~ 30.8	19.5	30.9 ~ 173.1	82.5
BaA	5.5 ~ 7.6	6.4	29.9 ~ 286.4	119.5
Chr	1.4 ~ 4.5	2.5	29.5 ~ 238.7	101.9
BbF	0.8 ~ 2.7	1.6	38.2 ~ 289.1	125.4
BkF	0.3 ~ 1.3	0.8	15.9 ~ 152.1	63.4
BaP	0.5 ~ 5.7	2.3	30.3 ~ 337.3	138.3
DahA	0.2 ~ 2.5	1.0	4.2 ~ 53.1	21.4
BghiP	0.5 ~ 2.5	1.5	24.5 ~ 227.0	96.0
IcdP	0.1 ~ 7.1	2.7	48.5 ~ 240.6	119.0
ΣPAHs	408.6 ~ 764.9	570.1	476.2 ~ 3 251.9	1 435.3

2.2 蔬菜 PAHs 的含量

8 种蔬菜可食用部分 PAHs 的含量见表 2(4 个采样点的平均值).所采蔬菜均能检出 15 种 PAHs,总浓度为 221.7 ~ 1 533.2 ng/g,平均为 759.1 ng/g,比国外文献报道值高十几至几十倍^[2,5],与土壤及空气中较高的 PAHs 浓度水平有关.8 种疑可致癌多环芳烃(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DahA、BghiP、IcdP)^[1]的总浓度为 7.1 ~ 231.2 ng/g,平均达 70.6 ng/g;8 种蔬菜中,苏州青可食用部分中 PAHs 含量最高,其次是小白菜和四季豆,萝卜中 PAHs 含量最低.

不同种类蔬菜可食用部分 PAHs 的含量为叶菜类 > 果菜类 > 根茎类.叶子是叶菜类蔬菜可食用部分,接触空气的面积较大,富集 PAHs 的能力也较强;而果菜类和根茎类蔬菜可食用部分的暴露面积或者比表面积都较小,PAHs 含量相对较低.四季豆的 PAHs 含量较高,可能与其表面密被绒毛,表面积较大有关.此外,果菜类和根茎类蔬菜可食用部分 PAHs 大多富集在果(根、茎)皮上.茄子、丝瓜(果菜类的代表)和萝卜(根菜类的代表)3 种蔬菜,其肉与皮中的 PAHs 浓度见图 1,表明肉中 ΣPAHs 约为皮中的 30%,尤其高环 PAHs,在果肉中的浓度较低.

2.3 蔬菜富集 PAHs 的差异性分析

在相同环境条件下,蔬菜的种间差异是影响植

表 2 工业区附近农田蔬菜(可食用部分)中 PAHs 含量/ng·g⁻¹

Table 2 PAHs concentrations in edible part of vegetable near the industrial area/ng·g⁻¹

PAHs	叶菜类		果菜类				根茎类	
	小白菜	苏州青	茄子	丝瓜	四季豆	大豆	茭白	萝卜
Nap	452.8	497.7	188.0	162.1	533.0	178.0	241.3	114.0
Ace	63.7	95.8	20.5	43.1	32.6	10.5	30.4	10.0
Fl	88.6	70.0	41.6	117.1	119.1	14.0	58.9	23.0
Phe	163.6	369.4	139.9	218.4	166.2	96.6	90.3	46.9
Ant	17.0	19.2	3.2	0.5	72.9	6.4	24.3	8.2
Flu	69.9	72.7	13.0	52.9	18.5	38.3	14.3	8.4
Pyr	95.6	177.4	10.7	84.8	27.0	13.3	29.7	3.5
BaA	22.3	45.7	2.4	11.1	7.0	12.2	2.8	2.6
Chr	28.3	52.2	4.1	4.4	8.4	4.5	4.8	2.3
BbF	3.3	30.5	1.1	3.7	9.8	2.0	3.6	0.4
BkF	14.4	19.8	1.5	2.1	3.9	2.4	1.0	0.4
BaP	18.1	25.2	6.0	1.7	7.4	2.3	1.1	1.0
DahA	12.9	18.6	0.8	0.8	1.8	1.7	0.3	ND
BghiP	0.5	36.5	3.2	ND	0.4	3.1	1.5	0.5
IcdP	1.1	2.8	ND	2.2	1.7	1.0	0.9	ND
∑PAHs	1 052.0	1 533.2	436.0	704.8	1 009.8	386.1	505.2	221.7
∑carePAHs ¹⁾	100.8	231.2	19.2	25.9	40.4	29.1	16.0	7.1

1) ∑carePAHs = BaA + Chr + BbF + BkF + BaP + DahA + BghiP + IcdP

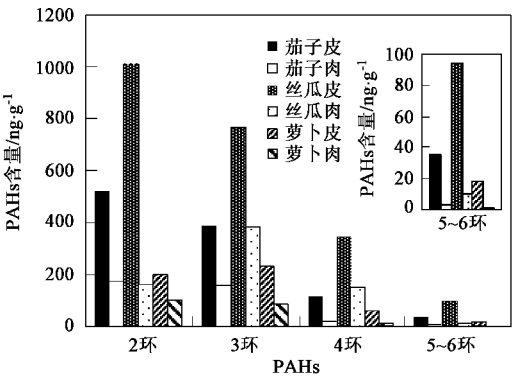


图 1 蔬菜果皮与果肉中 PAHs 含量比较

Fig.1 Comparison of PAHs concentration in peel and pulp of vegetables

物体内 PAHs 浓度的主要因素^[2]. 下面重点讨论蔬

菜积累 PAHs 的能力与蔬菜叶或根的脂肪含量(f_{lip})及叶片绒毛等表面性状的关系. 脂肪含量是影响植物茎叶吸收疏水性有机污染物的主要因素^[14, 15]. 萝卜叶、茄子叶等 8 种表面性质相似、叶面积相近的叶片, 它们对 PAHs 的富集系数 $BCF(c_v/c_a)$ (植物叶片中与空气中 PAHs 浓度之比) 与其脂肪含量有较好的线性关系, 见图 2(a). 苏州青和小白菜叶片脂肪含量分别为 9.33%、3.28% (质量分数), 因此, 苏州青叶片 PAHs 含量也远高于小白菜. 由于低环 PAHs 挥发性较大, 在气-叶分配体系中受环境因素限制较多而高环 PAHs 亲脂性较强, 更容易分配至叶片表面蜡质层, 因此叶片吸收高环 PAHs 的能力与其脂肪含量的相关性更好, 如图 2(a). 高环 PAHs 的致癌

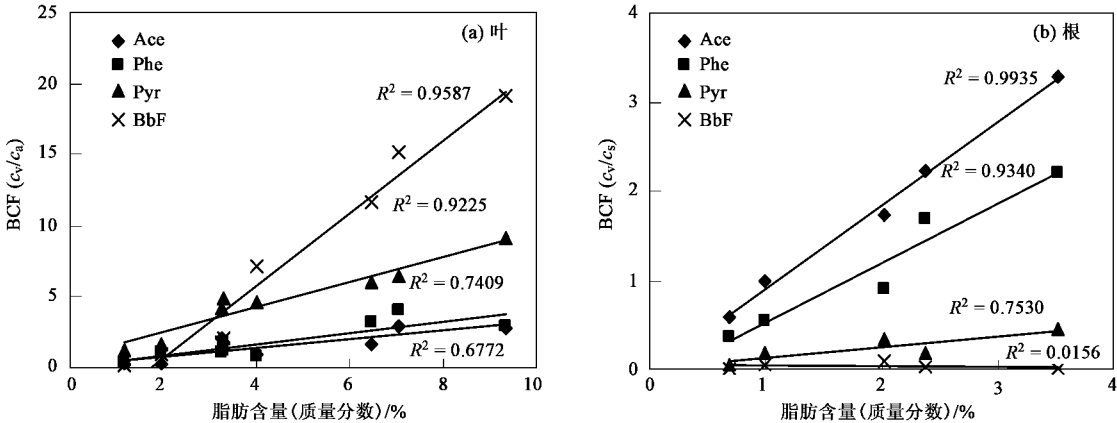


图 2 植物 BCF 值与脂肪含量的相关性

Fig.2 Relationship between BCF and f_{lip} of vegetable

性通常都相对较强,所以,在 PAHs 污染地区食用叶片脂肪含量高的叶菜类蔬菜风险性较高.

茄子、四季豆等根系大小接近的 5 种根的富集系数 $BCF(c_v/c_s)$ (植物根中与土壤中 PAHs 浓度之比)与其脂肪含量也有较好的相关性,见图 2(b),与 Gao 和 Chiou 等^[16,17]的研究结果相符.与叶片吸收规律不同的是,根部吸收低环的能力与其脂肪含量的关系较密切.这可能是因为高环 PAHs 亲脂性强,土壤有机质对其吸附作用更大.

植物的表面特征也是影响植物吸收 PAHs 能力的因素之一.表 3 表明,在脂肪含量相近情况下,粗糙的丝瓜皮 PAHs 含量高于光滑的茄子皮,密被绒毛的大豆叶、大豆壳吸收 PAHs 的能力也比表面无绒毛的萝卜叶强.表面粗糙或具有绒毛的叶片(表皮)的表面积较大,接触面积广,同时粗糙的表面或密集的绒毛可以滞留叶片表面附着的颗粒物,进而提高叶片吸附这些颗粒物中附着的 PAHs 的能力^[18].同样,根的吸收能力也与根系类型相关.相同环境下茭白、水稻等须根系根的富集能力比大豆、茄子等直根系根高 4~6 倍,而大豆、茄子等根的富集系数又比萝卜高约 3 倍.这可能与根系的比表面积不同有关.

表 3 不同类型叶片(表皮)对 PAHs 的 BCF 值(c_v/c_a)

Table 3 Bioconcentration factors of PAHs in different types of leaves or peels					
项目	茄子皮 (光滑, 无绒毛)	萝卜叶 (光滑, 褶皱)	丝瓜皮 (粗糙)	大豆叶 (密被 绒毛)	大豆壳 (密被 绒毛)
$f_{lip}/\%$	1.35	3.26	2.19	1.42	0.70
2 环	1.73	1.91	3.35	3.23	2.50
3 环	1.78	2.11	3.53	1.31	1.70
4 环	2.93	4.61	8.81	8.07	9.75
5~6 环	3.56	3.40	9.54	14.95	6.92
Total	1.86	2.20	3.90	3.03	2.77

3 结论

杭州钢铁工业区附近农田蔬菜的 PAHs 污染严重.可食用部分 PAHs 的含量为叶菜类>果菜类>根茎类,果菜类及根茎类蔬菜的可食用部分中 PAHs 大多富集在果(根)皮上.植物积累 PAHs 能力与植物脂肪含量呈正相关.脂肪含量相近时,表面粗糙或具有细密绒毛的叶片富集 PAHs 能力强,须根系根吸收 PAHs 的能力比直根系根强.在钢铁工业区等 PAHs 污染地区,种植茄子、萝卜等表面光滑的果菜类和根茎类的蔬菜相对较安全,去皮食用更安全.

参考文献:

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

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

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

[4] 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[J]. Chemosphere, 1996, **32**(2): 293 ~ 314.

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

[6] Tao S, Cui Y H, Xu B G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. Sci. Total Environ., 2004, **320**: 11 ~ 24.

[7] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(5): 939 ~ 943.

[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[J]. Chemosphere, 2002, **48**: 993 ~ 1001.

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

[10] 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[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 2417 ~ 2422.

[11] Ngabe B, Poissant L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air in the St. Lawrence Basin (Quebec)[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, **37**: 140 ~ 147.

[12] Zhu T, Sun R, Zhang L, et al. Study on identifying the distribution and pollution airborne particulate in Dagang Area, Tianjing China[J]. Environmental Science, 1998, **18**(4): 289 ~ 298.

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

[14] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, **29**: 2905 ~ 2914.

[15] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, **40**: 45 ~ 52.

[16] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils[J]. Chemosphere, 2004, **55**: 1169 ~ 1178.

[17] Chiou C T, Sheng G, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 1473 ~ 1444.

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