

焦化厂周边 PM_{10} -梧桐叶片-土壤介质中 PAHs 相关性研究

程金平, 赵文昌, 谢海赟, 马英歌, 张进, 马静, 梨伟, 王文华

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 为了研究焦化厂大气可吸入颗粒物(PM_{10})、梧桐叶片、土壤 3 介质中 PAHs 的污染特征、来源及相关性, 连续 1 a 采其周边 PM_{10} 、梧桐叶片及土壤样品, 利用美国 EPA8000 系列方法进行分析. 结果发现, PM_{10} 、梧桐叶片、土壤 3 种介质中 PAHs 总量年平均均值分别为 101.11 ng/m^3 、 79.45 ng/g 和 $121.53 \text{ } \mu\text{g/g}$; PM_{10} 中苯并(a)蒽、苯并(g, h, i)花、荧蒽、苯并(a)芘等高环数的多环芳烃占明显优势; 在梧桐叶片中萘、苊、苯并(a)芘和苯并(g, h, i)花的含量较高; 土壤中苊烯、芘、苯并(a)蒽等 3 和 4 环的 PAHs 占较大比例. 5 月梧桐树叶中只含有苊和芘, 而且浓度较低, 分别为 0.16 ng/g 和 0.63 ng/g ; 7、8 月梧桐叶中 PAHs 总量显著提高, 从 39.19 ng/g 上升到 150.94 ng/g . 通过相关性推断, 焦化厂 PAHs 主要来源为复合污染; 梧桐叶片中 PAHs 各组分浓度与土壤和 PM_{10} 中各组分的浓度均具有极显著的相关性($p < 0.01$).

关键词: 焦化厂; PM_{10} ; 梧桐叶片; 土壤; PAHs

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1802-04

Correlation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in PM_{10} - Phoenix Tree Leaves-Soil System of a Coking & Chemical Factory in Shanghai

CHENG Jin-ping, ZHAO Wen-chang, XIE Hai-ying, MA Ying-ge, ZHANG Jin, MA Jing, LI Wei, WANG Wen-hua

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to study the distributions characteristics, sources and relationship of PAHs in PM_{10} - phoenix tree leaves-soil system of a coking & chemical factory in Shanghai, the samples of PM_{10} , phoenix tree leaves and soil around the factory were collected for a year. The concentration of PAHs were analyzed according to the USEPA method 8 000 series. The results showed that the average concentration of PAHs in PM_{10} , phoenix tree leaves and soil were 101.11 ng/m^3 , 79.45 ng/g and $121.53 \text{ } \mu\text{g/g}$, respectively. Particulate phase (PM_{10}) contained mainly carcinogenic and mutagenic PAHs, among which BaA, BghiP, Flu and BaP were found at significant concentrations. In phoenix tree leaves, Nap, Chy, BaP and BghiP presented a higher level of concentration. In soil, 3 and 4-ring PAHs presented a higher level. PAHs concentrations of phoenix tree leaves were very lower in May. Only Ace (0.16 ng/g) and Pyr (0.63 ng/g) were detected. In July and August the concentrations (39.19 ng/g and 150.94 ng/g , respectively) were uplifted significantly. It could be concluded PAHs was from petroleum and coal-fired compound source. There were very strong positive relationships of 16 PAHs level among phoenix tree leaves, soil and PM_{10} ($p < 0.01$).

Key words: coking & chemical factory; PM_{10} ; phoenix tree leaves; soil; PAHs

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物,也是最早被发现和研究的化学致癌物之一,已引起各国环境科学家的极大重视和国际社会的共同关注^[1,2].

目前国内外关于单介质中 PAHs 的组成与含量的研究已有较多报道^[3~6],但关于典型化学工业多介质中 PAHs 相关性研究的文献较少.本研究对上海某焦化厂周边 PM_{10} 、梧桐叶片及土壤 3 种介质中 PAHs 含量、组成、季节性变化、来源及相关性进行探讨,以期了解上海典型工业区 PAHs 污染水平、生态风险评价提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采取

大气颗粒物中 PAHs 的含量除受企业排放影响外,风向、季节、气候等因素也具有较大影响,本研究每 2 个月采样 1 次;而土壤影响相对较小,按夏、冬两季进行采取;梧桐叶片从发芽到落叶每月进行采取.

具体采样时间为 PM_{10} 样品采取:用大流量采样器(KB-1000 型,青岛金仕达电子有限公司)于 11 月(2004 年)和 1、3、5、7、9 月(2005 年)在焦化厂采集 PM_{10} 样品,采样流量为 $1.01 \text{ m}^3/\text{min}$,采样时间为 6 h(采样选择晴天,风力 3 级以下的天气状况下进行);梧桐叶片采取:从梧桐叶片开始发芽到落叶整个生长过程中进行采取,分别于 2005-05 ~ 2005-10 在焦

收稿日期:2006-09-26;修订日期:2006-11-28

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415003)

作者简介:程金平(1973~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境化学与生态毒理, E-mail: jpccheng@sjtu.edu.cn

化厂厂区采集;土壤样品采取:分别于 2004-11 和 2005-07 在焦化厂厂区采取其表层 0~10 cm 土壤.

1.2 样品分析测定

1.2.1 主要仪器和试剂

高效液相色谱仪 Shimazu LC-10A,采用美国 Supelco 公司 PAHs 分析专用柱;EYE-LA 真空旋转蒸发器;PAHs 标样购自 SUPELCO 公司,包括 16 种美国 EPA 规定的优先控制污染物,表 1 详细列出;丙酮、正己烷、二氯甲烷、环己烷、均为农残级(A.G, Tedia Inc.).

1.2.2 分析方法

PAHs 分析方法参考美国 EPA 8000 系列方法,具体步骤见文献[7].

1.3 方法和分析测定的质量控制和质量保证(QA/QC)

参考 EPA 系列方法进行样品分析过程的 QA/QC. 在分析样品的同时进行方法回收率实验.分别选用较为洁净的大气、植物和土壤样品作为供试样品,分别加入 PAHs 混合标准液,同时进行样品本底实验,各做 5 个平行样品,进行方法回收率实验.本研究,大气样品中 PAHs 的回收率在 63.58%~106.29%,相对标准偏差 < 11.04%;植物样品中 PAHs 的回收率在 50.57%~128.44%,相对标准偏差 < 21.36%;土壤样品中 PAHs 的回收率在 64.27%~106.45%,相对标准偏差 < 15.63%.

2 结果与讨论

2.1 多介质中 PAHs 各组分年平均含量

PM₁₀、梧桐叶片及土壤介质中 PAHs 各组分含量如表 1 所示.从表 1 看出,焦化厂 PM₁₀ 中苯并(a)蒽、苯并(g,h,i)芘、荧蒹、苯并(a)芘等高环数的 PAHs 占明显优势,高环数 PAHs 占优势时,其主要来源是高温燃烧^[8],因此,可以推断 PM₁₀ 中 PAHs 主要来源是燃烧源.PM₁₀ 中强致癌性的 BaP 浓度在 0~21.38 ng/m³之间,平均值为 9.09 ng/m³;PM₁₀ 有 3 个样品超标(3、5、7 月),浓度分别为:21.38、11.40 和 19.01 ng/m³,分别超标 113.4%、13.96%和 90.11%.

依据各组分在梧桐叶片中浓度高低可以推测:梧桐叶片对萘、芘、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)芘富集能力强,对菲的富集作用极小,而不易富集苊、蒽.5 月梧桐树叶中只含有苊和芘,而且浓度较低,分别为 0.16 ng/g 和 0.63 ng/g;随着树叶的生长,所富集的 PAHs 组分也越多,到 8 月,有 14 种被富集和检出.

BaP 的含量从 7 月的 11.90 ng/g 逐渐提高到 9 月的 29.68 ng/g,到 10 月略有降低,为 16.25 ng/g, BaP 含量的变化趋势和梧桐树叶中 PAHs 总量的变化基本一致.上述有 BaP 检出的 4 个月中, BaP 的浓度分别占 PAHs 总浓度的 30.35%、15.93%、13.41%、26.92%, BaP 所占百分比在 20%左右浮动,初步推测可以用 BaP 浓度作为梧桐叶片中 PAHs 总浓度的指示物.

焦化厂土壤中,萘烯、芘、苯并(a)蒽等 3 和 4 环的 PAHs 占较大比例,低环的 PAHs(2 和 3 环)来自于石油源污染,而高环 PAHs(4 环及 4 环以上)来自于热源污染^[9,10].这表明,焦化厂附近土壤受石油类和燃煤类的复合污染,通过菲/蒽值、荧蒽/芘值的计算也能得出类似结论.从表 1 可以得出,焦化厂土壤中 PAHs 的特征因子为萘烯、芘和苯并(a)蒽,分别占总量的 24%,16.1%,21.7%.

表 1 PM₁₀、梧桐叶片及土壤介质中 16 种 PAHs 组分年平均含量

Table 1 Average concentrations of 16 PAHs in PM ₁₀ , phoenix tree leaves and soil			
PAHs	PM ₁₀ /ng·m ⁻³	梧桐叶片 /ng·g ⁻¹	土壤 /μg·g ⁻¹
萘	2.82	8.93	10.53
萘烯	6.07	5.39	29.15
苊	4.13	5.60	6.84
苊	1.32	0.10	3.48
菲	2.31	0.00	3.23
蒽	0.87	0.14	1.18
荧蒽	11.88	2.73	3.06
芘	3.25	2.51	19.51
苯并(a)蒽	18.65	2.30	26.41
蒽	7.16	8.20	7.30
苯并(b)荧蒽	9.36	3.98	2.89
苯并(k)荧蒽	8.66	1.47	2.91
苯并(a)芘	9.09	13.64	5.60
二苯并(a,h)蒽	1.81	8.02	14.87
苯并(g,h,i)芘	12.76	15.31	5.75
茚并(1,2,3-cd)芘	1.21	1.12	0.37
∑PAHs	101.11	79.45	121.53

2.2 梧桐叶片与土壤中 PAHs 各组分相关性

进入环境中的 PAHs 可以在不同的介质间(大气、水、植物、土壤等)不断地迁移、转化和降解.植物可经根部从土壤中吸收 PAHs,也可以从叶片吸收大气中 PAHs 然后转运至其他部位,这主要取决于植物种类及大气沉降情况.PAHs 的种类、含量、溶解度和植物的品种均可影响植物的吸收速率.图 1 为梧桐叶片与土壤中 PAHs 各组分相关性(年平均值),通过分析发现两者之间具有显著相关性($p < 0.01$).有些研究发现植物组织中所含的 PAHs 浓度与土壤

中 PAHs 含量相关,但也有研究认为这种关系不存在^[11,12].因为 PAHs 为亲脂性有机污染物易强烈地吸附在土壤的有机质上而很难进入植物组织中;PAHs 可以分配到植物根或者土壤颗粒中,但是不会进入植物根的内部和木质部,因为植物体内的物质运输以水为基础,而 PAHs 是难溶有机化合物.但研究者用¹⁴C-PAHs作实验,表明 PAHs 可以从黑麦草、鹰嘴豆、苜蓿、紫云英根部运移至地上部分,也可以从它们的叶部运至根部^[11,13].本研究发现,梧桐叶片与土壤中 PAHs 相关性显著,说明 PAHs 可以从土壤迁移到叶片.植物从土壤中吸收 PAHs 的速率取决于植物种类和土壤中 PAHs 的浓度.一般情况下,土壤 PAHs 浓度越高,能吸收 PAHs 植物对 PAHs 的吸收量就越多.此外,PAHs 的形态也影响植物对 PAHs 的吸收速率.

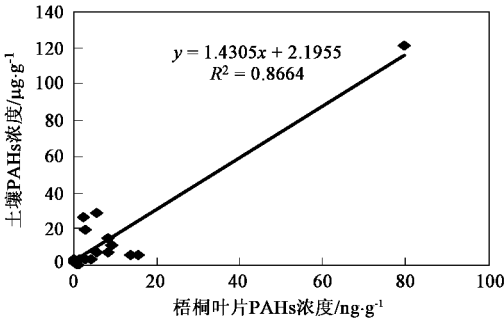


图1 梧桐叶片、土壤中 16 种 PAHs 组分相关性
Fig.1 Relationships of 16 PAHs level between phoenix tree leaves and soil

2.3 梧桐叶片生长过程对 PAHs 的富集与 PM₁₀ 中 PAHs 浓度的相关性

梧桐为落叶树种,梧桐叶片中积累的 PAHs 可以较好地反映大气中 PAHs 浓度的变化.梧桐叶片与 PM₁₀ 中 PAHs 各组分浓度具有极显著的相关性($p < 0.01$, 年平均值,图 2).梧桐叶片生长过程对 PAHs 的富集与 PM₁₀ 中 PAHs 浓度关系如图 3 所示.从图 3 可以看出,6 月梧桐刚发芽时,采集到的嫩叶中几乎不能检测到 PAHs,仅为 0.77 ng/g.7-8 月,梧桐叶中 PAHs 总量显著提高,从 39.19 ng/g 上升到 150.94 ng/g,这与梧桐的生长周期有关,7、8 月是初夏季节,树叶生命活动旺盛,有利于 PAHs 的富集. PAHs 的总量到 9 月达到最大值 221.24 ng/g,而到 10 月,部分树叶开始脱落,树叶对 PAHs 的代谢作用明显优于富集作用,这时 PAHs 的含量降低到 60.37 g/g.而焦化厂周边大气全年均受到较为严重的

PAHs 污染,在 9 和 11 月尤为严重,分别达到 144.41 ng/m³和 269.92 ng/m³.该焦化有限公司是上海最大的煤气供应厂家,日产城市煤气 320 万 m³,年产冶金焦 190 万 t,超过一半的城市煤气是由该厂通过对燃煤的炼焦得到的,同世界上其它许多城市 PAHs 浓度的季节变化一样^[14~16],大多数 PAHs 的最高浓度出现在冬季,最低浓度出现在夏季,全年 PAHs 浓度季节差异明显,分布呈“凹”形.上海属东亚副热带湿润季风气候,夏季气温高,光照充足,大气化学反应较强,PAHs 易发生光降解;夏季以东南风为主导风向,从海洋上带来的空气较为洁净,此外,春夏季节雨水较多,大气中颗粒物含量相对较低.从 1~7 月,含量变化不大,9 月以后(即秋冬季)焦化厂附近的大气中 PAHs 含量迅速上升.

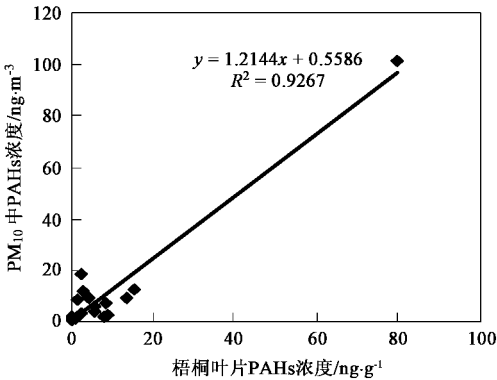


图2 焦化厂大气、梧桐叶片 16 种 PAHs 组分相关性
Fig.2 Relationships of 16 PAHs level between PM₁₀ and phoenix tree leaves

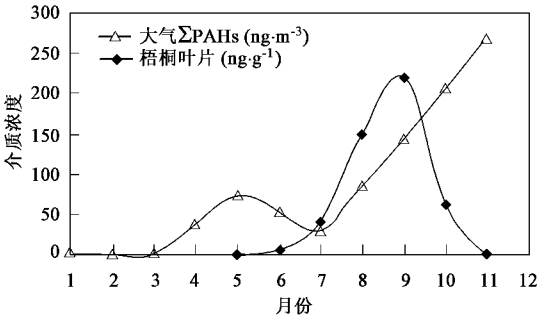


图3 焦化厂大气、梧桐叶片 ΣPAHs 浓度的比较

Fig.3 Comparison of concentrations of ΣPAHs in air/phoenix tree leaves

有研究表明,蒸汽相的 PAHs 与颗粒结合并在蜡制的叶片表皮上的保留是植物叶片吸收 PAHs 的主要途径^[17].PAHs 在植物体内的累积途径主要是从空气进入叶表面,但其从植物叶的外部进入植物

叶内部的过程是缓慢的,并且很少通过韧质部进行传输.因此,PAHs 很难经由植物根吸收,进而迁移和转化到植物的内部组织中,而小分子量的 PAHs(亨利常数 $>10^{-4}$)尤其是 2、3 环的 PAHs 可以从污染土壤中挥发出来,并被植物叶吸收^[18].本研究通过梧桐叶片与大气、土壤中 PAHs 各组分相关性分析发现,叶片中 PAHs 不仅来自于土壤,而且来自大气颗粒物.影响植物吸收 PAHs 的因素众多,包括各组分的物理化学性质、植物对不同组分的 PAHs 富集方式、PAHs 在植物体内各器官间的迁移转化方式等等.

3 结论

(1)焦化厂 PM₁₀、梧桐叶片、土壤 3 介质中 Σ PAHs 年平均浓度分别为 101.11 ng/m³、79.45 ng/g、121.53 μ g/g. PM₁₀ 中苯并(a)蒽、苯并(g,h,i)花、荧蒽、苯并(a)芘等高环数的多环芳烃占明显优势,其主要来源是高温燃烧;在梧桐叶片中萘、苊、苯并(a)芘和苯并(g,h,i)花的含量较高;土壤中,苊烯、芘、苯并(a)蒽等 3 和 4 环的 PAHs 占较大比例,受石油类和燃煤类的复合污染.

(2)进入环境中的 PAHs 可以在不同的介质间(大气、梧桐叶片、土壤等)迁移、转化和降解.植物可经根部从土壤中吸收 PAHs,也可以从叶片吸收大气中 PAHs 然后转运至其他部位.梧桐叶片中 PAHs 各组分浓度与土壤和 PM₁₀ 中各组分的浓度均具有极显著的相关性($p < 0.01$).

(3)5 月梧桐刚发芽时叶片中 PAHs 几乎未检出,7、8 月,梧桐叶中 PAHs 总量显著提高,从 39.19 ng/g 上升到 150.94 ng/g;全年 PM₁₀ 中 PAHs 浓度季节差异明显,分布呈“凹”形.

参考文献:

[1] 赵文昌,程金平,王文华,等. 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法[J]. 环境科学与技术,2006,29(3): 105 ~ 107.

[2] 张迪瀚,马永亮,贺克斌,等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃

(PAHs)污染特征[J]. 环境科学,2006,27(7): 1269 ~ 1275.

[3] Chang K F, Fan G C, Chen J C, *et al.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004 [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(3): 388 ~ 396.

[4] Hou X, Zhuang G, Sun Y, *et al.* Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM2.5 aerosols in dust season in China[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(18): 3251 ~ 3262.

[5] 段青春,毕新慧,谭吉华,等. 广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布[J]. 环境科学,2006,27(4): 624 ~ 630.

[6] 陈静,王学军,胡俊栋,等. 表面活性剂对人工污染土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 190 ~ 194.

[7] 赵文昌. 上海市典型化工区环境介质中多环芳烃(PAHs)的分布特征研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.

[8] Li J, Zhang G, Li X D, *et al.* Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355(1-3): 145 ~ 155.

[9] 陈静,王学军,陶澍,等. 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 286 ~ 290.

[10] 李军,张干,祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. 环境科学,2004, 25(3): 7 ~ 13.

[11] 占新华,周立祥. 多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的环境行为[J]. 生态环境,2003, 12(4): 487 ~ 492.

[12] 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.

[13] Simonich S I, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(12): 2905 ~ 2914.

[14] Guo Z G, Sheng L F, Feng J L, *et al.* Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(13): 1825 ~ 1834.

[15] Guo H, Lee S C, Ho K F, *et al.* Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of HongKong[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(38): 5307 ~ 5317.

[16] 王静,朱利中,沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 135 ~ 138.

[17] 王雅琴,左谦,焦杏春. 北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃[J]. 环境科学,2004, 25(4): 23 ~ 27.

[18] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. Environmental Pollution, 1999, 106: 369 ~ 380.