

青藏高原东部土壤中多环芳烃的污染特征及来源解析

孙娜, 陆晨刚, 高翔, 李春雷*, 陈立民

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 分析了青藏高原东部 5 个地区 10 个采样点表层土壤的 PAHs 含量特征和污染水平. 结果表明, 该地区土壤的多环芳烃总量为 0.83 ~ 14.41 ng/g, 其中菲的含量最高, 同我国其他地区相比, 其污染水平较低. 曲水县 6 个采样点 PAHs 含量分布表明, 除国道边 1 个采样点由于处于主导风向下风向而受到机动车尾气影响外, 其他 5 个点均具有相似的面源污染即地质成因来源. 结合分析拉萨、曲水、巴青、昌都和格尔木 5 个地区 PAHs 含量分布特征, 发现高原东部昆仑山脉以西的大部分地区(拉萨、曲水、巴青和昌都)土壤中的 PAHs 有相同的地质成因来源. 由于土壤性质、昆仑山脉天然的地理障碍等原因, 格尔木戈壁土壤的 PAHs 来源则主要受到燃烧源的影响.

关键词: 青藏高原; 土壤; 多环芳烃

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0664-05

Distribution and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil of East Qingzang Plateau

SUN Na, LU Chen-gang, GAO Xiang, LI Chun-lei, CHEN Li-min

(Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: We investigated the distribution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of 10 samples in five positions of east Qingzang Plateau was investigated. The result shows total PAHs ranged from 0.83 to 14.41 ng/g, which is much lower than other places in China, and Phenanthrene is the most abundant compound. The analysis of six sample positions in Qushui shows that they all have the same pollution source of PAHs, which is the slow maturation of organic matter under the geochemical gradient conditions except one site which is downwind beside the road and affected by the traffic pollution. Comparing the five sites of Lhasa, Qushui, Baqing, Changdu and Ge Ermu, it shows that most of the west of Qunlun mountain (Lhasa, Qushui, Baqing and Changdu) have the same pollution source of PAHs, which is also the slow maturation of organic matter under the geochemical gradient conditions, and because of the character of soil, the obstruct of Qunlun mountain and other reasons, the PAHs in the desert of Ge Ermu is affected by pyrolytic origin.

Key words: Qingzang Plateau; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

多环芳烃(PAHs)是指 2 个以上苯环以稠环形式相连的半挥发性有机污染物, 石油、煤等化石燃料及木材、烟草等生物质在不完全燃烧过程中产生的 PAHs, 以气态和颗粒态的形态进入大气中, 并通过大气传输与沉降作用沉降到离污染源远近不同的地表和水体. 由于 PAHs 具有低水溶性, 会强烈地分配到非水相中, 吸附于颗粒物上, 进入土壤. 土壤是一种重要的环境介质, 是环境中多环芳烃的储库和中转站. 土壤中的多环芳烃会通过接触直接进入人体, 或在一定条件下进入大气、水和生物等其他环境介质, 间接影响人体健康^[1], 研究表明, 由土壤进入人体的 PAHs 数量要高于大气和水^[2]. 工业发达国家的研究表明, 近 100 ~ 150 a, 土壤(尤其是城市地区土壤)中的多环芳烃浓度在不断增加^[1]. 因此 PAHs 在环境中具有潜在的危害性(致癌和致突变性), 这类化合物已经引起了广泛关注.

近年来国内外关于土壤多环芳烃的研究很多^[3~10], 主要集中于以下几个方面: 土壤中多环芳烃

的含量、来源、分布特征、迁移转化规律、多环芳烃的物理化学性质与其在土壤中行为的关系、环境因子与多环芳烃行为的相互关系、风险评价和管理等. 从 20 世纪 80 年代以来, 国内也陆续开展了一些关于土壤中多环芳烃污染的研究, 但相对于大气环境和水环境而言, 土壤多环芳烃的研究数量较少, 同时, 所研究的污染物种类也主要集中于少数 PAHs 组分. 此外, 这些以小块样地或实验室模拟的研究和区域性的研究多集中于东部地区, 作为世界独特地理位置的青藏高原, 其土壤中 PAHs 的研究鲜见报道.

青藏高原海拔 4 000 m 以上, 是世界上海拔最高的高原, 地形复杂. 本实验通过分析青藏东部高原 5 个地区的土壤样品, 研究了该地区土壤中 PAHs 的污染特征, 并采用分子标志物方法进行污染来源解析.

收稿日期: 2006-03-31; 修订日期: 2006-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40503011)

作者简介: 孙娜(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气有机化学, E-mail: 042047021@fudan.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: chunleili@fudan.edu.cn

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

为了点面结合研究青藏高原东部地区土壤 PAHs 的分布状况和污染来源,2004-12~2005-01 分别在 5 个地点采集了 10 个表层土壤样品,采样点分布为:曲水县(C1,6 个采样点,为耕地和山坡土样)、巴青县(C2,1 个采样点,山坡土样)、昌都市(C3,1 个采样点,河滩土样)、格尔木戈壁(C4,1 个采样点,戈壁沙样)、拉萨市(C5,1 个采样点,耕地土样),采样点多分布在山坡和耕地,山坡有草生长,耕地种植作物为青稞,由于采样季节为冬季,作物已被收割. 采样点的位置见图 1. 采样地区多山地,曲水、拉萨 2 地和其他采样地点有唐古拉山(海拔约4 700 m)阻隔,格尔木和曲水、巴青、昌都、拉萨之间有唐古拉山(海拔约4 700 m)、可可西里山(海拔5 500~6 000 m)以及昆仑山脉(海拔5 000~7 000 m)的阻挡.

采样深度 0~3 cm,采样后所有样品均密封于聚乙烯塑料袋,放入-33℃低温冰箱保存.

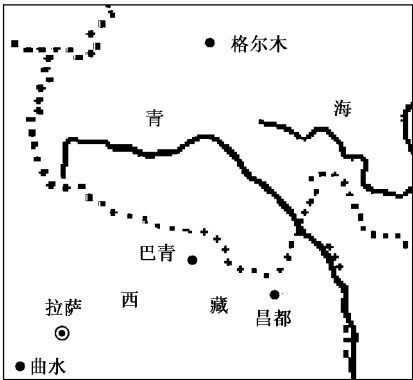


图 1 采样点位置示意
Fig.1 Sampling position

1.2 样品分析

土壤样品除去生物质,研细后过 160 目筛,准确称取 10~20 g 样品放入三角烧瓶,加入 150 mL 正己烷/乙醚(体积比 9:1)超声波萃取 20 min. 提取液经过 K-D 浓缩至 5 mL 左右,吹氮浓缩至 1 mL,经硅胶层析柱分离净化,16 种 USEPA 优先控制多环芳烃以 GC-MS(岛津 GC-17A)分析. 详细操作步骤、仪器条件以及试验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施,参见文献[11]. 16 种 USEPA 优控多环芳烃标样采购自 SUPELCO 公司,其组成为萘(Naphthalene, Nap, 2 环)、苊(Acenaphthylene, Acy, 2 环)、二氢苊(Acenaphthene, Ace, 2 环)、芴(Fluorene, Flu, 2 环)、菲

(Phenanthrene, Phe, 3 环)、蒽(Anthracene, Ant, 3 环)、荧蒽(Fluoranthene, Flt, 3 环)、芘(Pyrene, Pyr, 4 环)、苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene, Baa, 4 环)、(Chrysene, Cry, 4 环)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, Bbf, 4 环)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, Bkf, 4 环)、苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, Bap, 5 环)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Ind, 5 环)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene, Dbah, 5 环)和苯并[ghi]芘(Benzo[ghi]perylene, Bgp, 6 环).

该 GC-MS 的方法检测限为 0.01 ng/m³. 除 Nap 和 Pyr 的平均回收率低于 75%外,其它各种 PAHs 的回收率在 75%~99%,符合 EPA 对 PAHs 监测方法回收率 75%~115%的要求.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 的含量

所有样品均检测到除 Dbah 外的 15 种 USEPA 优控 PAHs, PAHs 的含量在 0.83~14.41 ng/g 之间,平均值为 3.98 ng/g,各点的浓度差异很大. 由于 Nap 较易挥发且回收率不高,因此在下面的分析中不考虑 Nap 的含量. 各土壤采样点样品中, PAHs 含量比较高的是 Phe(最高可以达到总浓度的 62.71%)和 Flu(最高可以达到总浓度的 22.3%). PAHs 多集中在低环种类,就 10 个点的平均值来看,2 环种类占到总浓度的 17.41%,3 环种类占到总浓度的 54.24%,而环数较高的种类含量相对较低. 5 环以上的 PAHs 中, Bap 含量较高.

目前我国还未制定土壤多环芳烃的允许浓度,只是规定农用污泥中的最高允许含量为 3 mg/kg (GB 4284-84). 各采样点的 PAHs 含量均在这个范围内.

将 10 个采样点检测的 PAHs 含量同国内其它研究结果进行比较,列于表 1 中.

表 1 本研究同其他结果的比较

Table 1 Comparison of the research result with other researches		
研究地点	采样深度/cm	多环芳烃总体含量/(ng·g ⁻¹)
西藏青藏高原东部(本文)	0~3	0.83~14.41
西藏拉萨拉鲁湿地(2003) ^[1]	0~5	82.45
北京(2004) ^[4]	0~10	365.8~27 825.0
天津(2005) ^[5]	0~10	160~548
长江口潮滩(2001) ^[6]	表层沉积物, 无具体采样深度	263~6 372
汕头(2004) ^[7]	0~5	108~390.9

采样地区的 Σ PAHs 同其它地区相比明显要低,这是由于西藏地区环境状况良好,是中国污染最少的地区.根据西藏地区 2002 年的环境状况公报,全区大气环境优良率达到 98%.

2.2 多环芳烃的来源分析

环境中多环芳烃的来源很复杂,化石燃料在高温下的不完全燃烧(燃烧源)、有机质(如石油等物质)等在地球化学作用下缓慢氧化(石油源)以及成岩过程都能向环境中释放多环芳烃^[12]. PAHs 的来源不同,环境中 PAH 化合物的浓度分布就不同.为了研究高原东部 PAHs 的污染来源,在采样点的布置上综合考虑了点和面.

2.2.1 曲水县多环芳烃的来源分析

在曲水县共采集了 6 个土壤样品(A1~A6),采样点具体地点情况见表 2,采样点均为山坡或耕地,没有明显的直接污染来源,植被和人为活动情况相似.6 个样品的 Σ PAHs 含量在 0.83~3.45 ng/g 之间.为了研究采样点土壤中污染来源,计算各采样点 PAHs 浓度的相关性,由于 Nap 较易挥发且回收率不高,在计算浓度相关性时没有分析 Nap 和低于检测限的化合物.计算结果列于表 3 中.

表 2 曲水县各采样点描述	
Table 2 Description of the sampling positions in Qushui	
地点编号	地点描述
A1	318 国道边耕地,处于道路上风向
A2	318 国道边耕地,处于道路下风向
A3	雅鲁藏布江南侧坡地,采集细沙
A4	雅鲁藏布江南侧坡地,采集土
A5	雅鲁藏布江南侧河滩
A6	曲水县西侧坡地

表 3 曲水县各点间 PAHs 浓度相关性(R^2)						
Table 3 Correlation factors between the PAH concentrations at Qushui(R^2)						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
A2	NS ¹⁾					
A3	0.98	NS				
A4	0.98	NS	0.98			
A5	0.95	NS	0.93	0.97		
A6	0.98	NS	0.95	0.98	0.99	

1)NS: $R^2 < 0.50$

由表 3 可以看出,除了 A2 采样点外,其他 5 个采样点间 PAHs 浓度相关性非常高($R^2 \geq 0.93$).这说明 5 个采样点土壤有相同的污染来源,而 A2 的污染来源则不同.将 A1、A3、A4、A5、A6 各点 PAHs 含量平均,计算各种 PAH 的质量分数(未考虑 Nap),同 A2 比较,列于图 2 中.图 2 进一步说明了 A2 点

PAHs 的含量特征和其他几个采样点不同.

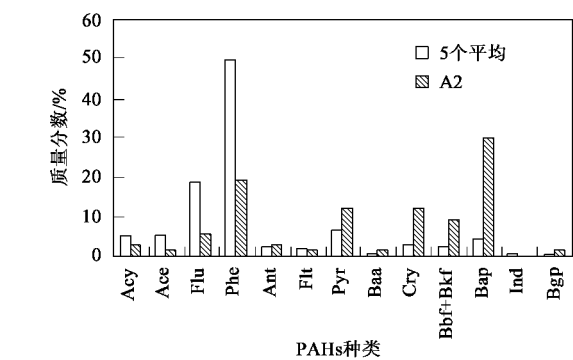


图 2 土壤样品中 PAHs 的质量分数
Fig.2 Content of PAHs in the soil samples

PAHs 环数的相对丰度可以反映污染来源是燃烧源或石油源,通常高分子量的 4 环及以上的 PAHs 主要来自于化石燃料的高温燃烧(燃烧源),而低分子量 2 环和 3 环的 PAHs 则来自于石油源污染^[12].针对 6 个采样点计算了低环/高环值,列于图 3 中.其中低环组分包括 Phe、Ant、Flt、Pyr;高环组分包括 Baa、Cry、Bbf、Bkf、Bap、Ind、Dbal、Bgp. Soclo 等^[12]指出,当(低环/高环) < 1 时,表明多环芳烃主要源于燃烧源,而当(低环/高环) > 1 时,则表明多环芳烃主要源于石油类污染.可以看出,除 A2 点(0.65)外,各点的低环/高环值均大于 1,在 3.76~7.68 之间,这说明各点 PAHs 来源于有机质在地球化学作用下的缓慢氧化,而 A2 点则受到燃烧来源的影响.

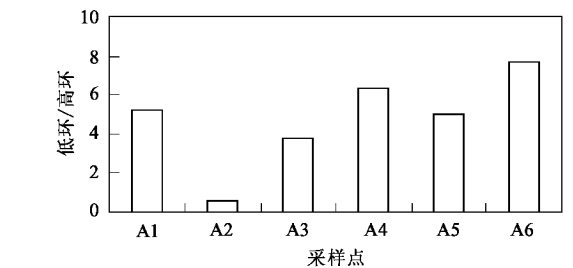


图 3 曲水县各采样点土壤低环/高环值
Fig.3 Ratios of low circle/high circle PAHs in Qushui

A1、A2 位于国道的两侧,但 PAHs 的含量和来源却存在很大差异,这主要是该地的主导风向为西风,A1、A2 分别位于该地区主导风向的上风向和下风向,因此,道路的交通污染对其有不同程度的影响.A2 由于处于下风向,受到的交通来源污染较大.

通过对曲水县几个采样点数据的分析说明除 A2 点外,其他 5 个点均具有相似的面源污染即地质成因的石油源.将 A1、A3、A4、A5 和 A6 点 PAHs 含量

进行平均,计算出曲水土壤的污染水平和污染特征,并与其他 4 个地区的土壤进行对比分析,以分析青藏高原东部地区土壤的污染特征和污染来源.

2.2.2 青藏高原东部污染来源分析

依据地理位置,计算曲水、巴青、昌都、格尔木和拉萨污染物含量平均值,列于表 4 中(未考虑 Nap).可以看出,各地点 PAHs 中菲的含量比例最高.

表 4 各采样地点 PAHs 含量/ng·g⁻¹

Table 4 Concentrations of PAHs in soil/ng·g⁻¹

PAHs 种类	C1	C2	C3	C4	C5
Acy	0.05	0.17	0.22	0.22	0.14
Ace	0.05	0.15	0.16	0.16	0.11
Flu	0.19	0.64	0.88	0.63	0.41
Phe	0.65	1.43	5.55	2.18	1.49
Ant	0.03	0.06	0.18	0.14	0.09
Flt	0.03	0.02	0.06	0.05	0.02
Pyr	0.08	0.18	0.52	0.8	0.18
Baa	0.01	0.01	0.025	0.04	0.01
Cry	0.04	0.04	0.15	0.68	0.13
Bb _f + Bk _f	0.04	0.04	0.19	1.25	0.2
Bap	0.05	0.11	0.97	1.02	0.17
Ind	0.01	0.01	0.045	0.15	0.01
Db _a	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND
Bg _p	0.01	0.01	0.02	0.21	0.02

1)ND 表示未检出

为了研究采样点土壤中污染来源,对各采样地点 PAHs 进行聚类分析,计算时没有考虑 Nap 和低于检测限的成分.计算结果列于图 4 中.

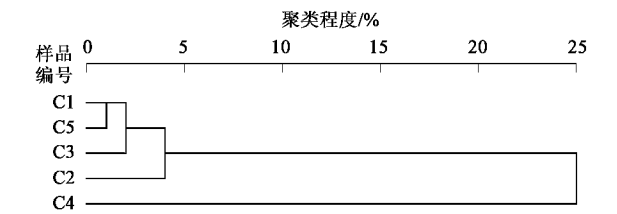


图 4 样品聚类分析树形图

Fig.4 Average linkage between samples

由图 4 可以看出,C1、C5、C3 和 C2 采样点间 PAHs 浓度相关性非常高,通过聚类分析在污染来源上可归为一类,而 C4(格尔木)点同其他几点有明显差异.因此,可以推测拉萨、曲水、巴青和昌都土壤中的 PAHs 有相同的污染来源,而格尔木和它们的来源构成不同.造成这种差异的主要原因有 3 个:首先,从土壤性质来看,C1、C5、C3 和 C2 均为山坡土样或耕地土样,为黄土,植被和人为活动情况相似,而 C4 是戈壁沙样,同其他几个采样点的土壤性质、植被和人为活动情况都不同,沙土和黄土的土壤熟化

程度以及粒度分布大小都存在差异,因此对有机质和 PAHs 有不同的分布和富集规律;其次,从地理位置上来看,拉萨、曲水、巴青和昌都同格尔木相比位置相对集中,而且这 4 个地方和格尔木之间有唐古拉山、可可西里山尤其是昆仑山脉的阻挡,形成天然的地理阻隔,阻碍了大气的传输,C1、C2 和 C3、C4 间虽有唐古拉山,但由于唐古拉山相对海拔不是很高,并没有明显的地理阻隔,同时,这几个地点土壤类型比较一致;最后,可能由于格尔木和另外 4 地的污染来源不同.

通过计算各地点低环/高环值,进一步分析 PAHs 的来源,将计算列于图 5 中.计算表明,除 C4 (0.95)点外,各点的低环/高环均大于 1(3.30 ~ 7.68).这说明除 C4 点外,各点污染来源于地质成因的石油源.

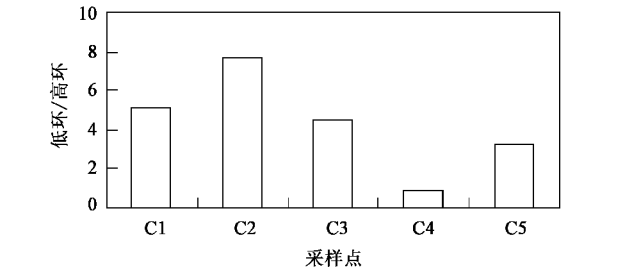


图 5 各采样点土壤低环/高环

Fig.5 Ratios of low circle/high circle PAHs

通过上述分析,可知除 C4 点外,各地点的污染来源并非燃烧源,而是石油的 PAHs 输入的结果,高原昆仑山脉以西的地区存在相似的面源污染.而在 C4 点,燃烧来源影响比较明显,这可能跟当地的工业化程度以及交通发展等因素有关.这也证明了上述关于 C4 点和其他点存在不同污染来源的推断.

结合上述关于曲水县样品的分析可以看出,无论是在较小范围还是较大范围,青藏高原东部昆仑山脉以西地区土壤存的 PAHs 有相同的来源.

3 结论

(1)分析了青藏高原东部 5 个地区 10 个采样点表层土壤的 PAHs 含量特征和污染水平,结果显示,西藏地区同我国别的地区相比,污染水平较低.

(2)对曲水县 6 个点的样品以及高原东部 5 个地区的样品,通过点面结合的分析,认为高原东部昆仑山脉以西的大部分地区(拉萨、曲水、巴青和昌都)土壤中的 PAHs 有相同的污染来源,为石油源(有机物在地球化学作用下缓慢氧化),而由于昆仑山脉天

然的地理障碍等原因,格尔木的 PAHs 来源则主要受到燃烧源的影响.

参考文献:

[1] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil ober last century[J]. Environmental Science & Technology, 1989, **23**: 95 ~ 101.

[2] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学 [M]. 北京:清华大学出版社, 1990.

[3] 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.

[4] 汤莉莉,唐翔宇,朱永官,等. 北京地区土壤中多环芳烃的分布特征[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2004, **5**(2): 95 ~ 99.

[5] 刘瑞民,王学军,郑一,等. 天津地区表层土壤多环芳烃的分区特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(4): 630 ~ 633.

[6] 刘敏,侯立军,邹惠仙,等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳

烃分布特征[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(4): 343 ~ 346.

[7] 郝蓉,彭少麟,宋艳墩,等. 汕头经济特区土壤中优控多环芳烃的分布[J]. 生态环境, 2004, **13**(3): 323 ~ 326.

[8] 王学军,任丽然,戴永宁,等. 天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征[J]. 地理研究, 2003, **22**(3): 360 ~ 366.

[9] Menzie C A, Potocki B P, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Scirence & Technology, 1992, **26**: 1278 ~ 1284.

[10] Fernandes M B, Sicre M A , Boireau A, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon(PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, **34**(11): 857 ~ 867.

[11] 郭红连,陆晨刚,余琦,等. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃(PAHs)的污染特征研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, **43**(6): 1107 ~ 1112.

[12] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, **40**(5): 387 ~ 396.