

# 北京东南郊化工区土壤和植物中氯苯类有机物的残留及分布特征

周霞, 余刚\*, 黄俊, 张祖麟, 胡洪营

(清华大学环境科学与工程系持久性有机污染物研究中心, 北京 100084)

**摘要:** 对 2003-11 采自北京东南郊化工区的土壤、植物样品中 11 种氯苯类有机物进行了分析测定. 结果表明, 土壤(干重)中氯苯类有机物(CBs)的总量范围为  $0.232 \sim 51.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均值为  $18.16 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其中 1,2-DCB、1,4-DCB 和 HCB 分别占 45.2%、15.3% 和 17.1%; 植物(干重)中 CBs 的总量范围为  $5.635 \sim 31.99 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均值为  $12.36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其中 1,4-DCB 和 HCB 分别占 51.5% 和 14.9%. 土壤中  $\sum$  CBs 与土壤有机质含量的皮尔森(Pearson)相关系数为 0.544 ( $p \leq 0.05$ ), 呈弱正相关关系. 此外, 除 1,4-DCB 和 1,2,4-TCB 外, 云杉针叶中 CBs 的土壤-植物富集因子(BCFs)随 CBs 挥发能力 [ $\lg(V_p/K_{ow})$ ] 的增强而降低, 随 CBs 辛醇/空气分配系数( $K_{OA}$ ) 的增大而升高.

**关键词:** 氯苯类有机物; 土壤; 植物; 北京东南郊化工区

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0249-06

## Residues and Distribution Characters of Chlorobenzenes in Soil and Plants from Beijing Southeast Chemical Industry Zone

ZHOU Xia, YU Gang, HUANG Jun, ZHANG Zu-lin, HU Hong-ying

(Research Center for Persistent Organic Pollutants, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Eleven chlorobenzenes (except MCB of a total of 12 in the congener series, CBs) in soil and plant samples collected from Beijing southeast chemical industry zone were analyzed. The range of total chlorobenzenes was  $0.232 \sim 51.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  in soil (dry weight), among which 1,2-DCB, 1,4-DCB and HCB occupy 45.2%, 15.3% and 17.1% respectively; while  $5.635 \sim 31.99 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  in plants (dry weight), among which 1,4-DCB and HCB occupy 51.5% and 14.9%. Total CBs concentrations in soil were positive related with soil organic matter ( $r = 0.544$ ,  $p \leq 0.05$ ). Soil-to-spruce needle bioconcentration factors (BCFs) of CBs were calculated and their relationships with CBs' physicochemical properties were investigated. Except for 1,4-DCB and 1,2,4-TCB, the CB BCF into spruce needle generally decreased with increasing volatilization potential [ $\lg(V_p/K_{ow})$ ], and increased with increasing  $K_{OA}$ .

**Key words:** chlorobenzenes; soil; plants; Beijing southeast chemical industry zone

氯苯类有机物(chlorobenzenes, CBs)可用作除臭剂、农药、溶剂等,在染料、制药、油漆等化工生产中应用广泛<sup>[1]</sup>. 其理化性质稳定,不易降解,是环境中广泛存在的疏水性氯代有机污染物,在土壤<sup>[2,3]</sup>、植物体<sup>[4,5]</sup>中均有检出. 一氯苯(MCB)、间二氯苯(1,3-DCB)、对二氯苯(1,4-DCB)、1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)和六氯苯(HCB)都是毒性很高的化合物,被美国环保局列为优先控制污染物. CBs 在土壤-植物体内的吸收、富集和迁移行为受其理化性质影响,如水溶解度( $S$ )、蒸汽压( $V_p$ )、辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ )、亨利系数( $H_c$ )和半衰期等<sup>[6]</sup>.

北京东南郊化工区内有 20 多家化工企业,多年来分别从事焦化、染料、橡胶、制药、试剂助剂等生产活动,是北京市的主要污染源之一<sup>[7]</sup>. 已有的研究表明,化工区内主要水体通惠河水和沉积物都受到

一定程度的 CBs 污染<sup>[8]</sup>. 本实验分析了化工区内土壤和植物样品中 CBs 的残留量,探讨了其在土壤和植物体中的分布特征.

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集

土壤和植物样品于 2003-11 以图 1 所示的网格布点法采集,先将区域按  $3 \times 3$  划分为 9 个网格,由于区内化工企业主要沿化工路分布,故在 A、E、I 网格中又按  $2 \times 2$  进行网格细分,共设置采样点位 18 个. 其中点位用 Magellan 315 型 GPS 定位仪精确定

收稿日期: 2006-03-10; 修订日期: 2006-06-12

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415007); 国家自然科学基金项目(40406021, 20577025)

作者简介: 周霞(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为区域环境中有机污染物的赋存规律及界面机理.

\* 通讯联系人, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn

位. 土壤样品采集 0.05 ~ 0.20 m 表层土, 混匀后反复按四分法弃取, 装入 500 mL 依次用自来水、高纯水和甲醇荡洗过的棕色具塞广口瓶内; 植物样品采集点附近典型植物(如云杉、柳树、银杉等)的叶子, 置于灼烧过的铝箔袋中. 采得的土壤、植物样品均在  $-4^{\circ}\text{C}$  下冷冻保存.

### 1.2 样品提取

土壤样品经冷冻干燥后研磨, 过 60 目筛. 称取 15g 装入压力溶剂萃取仪(OnePSE, Applied Separation 公司)中, 添加回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMX), 并用石英砂填满萃取池. 所用萃取剂为正己烷和丙酮的混合液(2:1, 体积比), 萃取温度  $100^{\circ}\text{C}$ , 萃取压力 10.5 kPa, 静态提取 5 min, 循环 1 次<sup>[9]</sup>. 萃取液旋转浓缩至 1 mL.

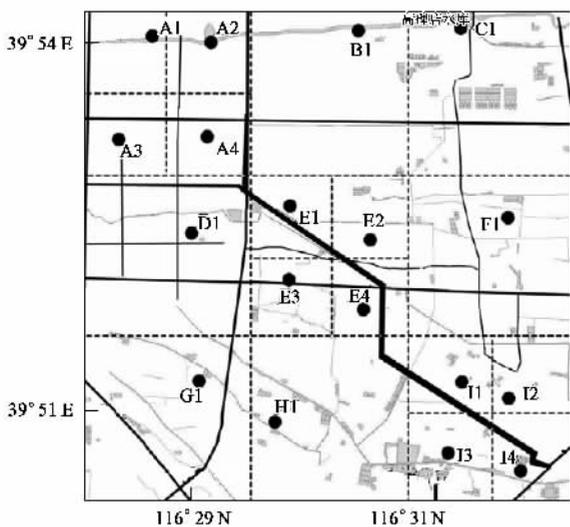


图 1 北京东南郊化工区土壤和植物采样点位

Fig.1 Sampling stations of soil and plants from Beijing southeast chemical industry zone

植物样品取叶子部分用自来水和去离子水洗净, 晾干. 称取 100 g 样品, 用组织捣碎机(JJ-2 型, 江苏金坛荣华仪器公司)搅碎后, 添加回收率指示物 TMX. 用正己烷和丙酮的混合液(2:1, 体积比)超声提取 30min (AS20520A 型超声波清洗器, 天津 AutoScience 公司), 放置过夜, 重复 2 次. 合并萃取液, 加入无水硫酸钠( $450^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h)脱水, 且经活性铜粉去硫后旋转浓缩至 1 mL.

### 1.3 样品净化

萃取浓缩液用内径为 10 mm 的多级复合氟罗里士(Florisil)层析柱进一步净化, 柱中依次填入脱脂棉、1 cm 无水硫酸钠、1 cm 活性铜粉、1 cm 无水硫酸钠( $450^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h)、10 cm 5% 去活化 Florisil、5 cm 酸

性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 1 cm 无水硫酸钠, 并用正己烷活化. 将 1 mL 萃取浓缩液转移至层析柱中, 用 30 mL 正己烷溶液以 1.0 mL/min 速度淋洗, 洗脱液旋转浓缩至 3 mL 左右, 再用温和高纯氮气吹脱定容至 0.5 mL.

实验所用有机溶剂均为色谱纯. 60 ~ 100 目 Florisil(Supelco)在  $450^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h, 加入 5% 去离子水去活化; 150 目酸性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Supelco)在  $250^{\circ}\text{C}$ 活化 12 h.

### 1.4 仪器分析

采用气相色谱仪(Agilent 6890)进行定量分析. 色谱条件为:  $\text{Ni}^{63}$ 源 ECD 检测器; HP-5 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序为: 初始温度  $35^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min;  $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $105^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min;  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $125^{\circ}\text{C}$ , 保持 4 min;  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $260^{\circ}\text{C}$ , 恒温 10 min. 载气为高纯氮气; 不分流进样, 进样量 1  $\mu\text{L}$ ; 进样口温度  $250^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度  $300^{\circ}\text{C}$ . 由于 MCB 的 GC- $\mu\text{ECD}$  响应很不灵敏, 且回收率较低, 本实验分析了除 MCB 以外的其它 11 种 CBs.

土壤有机碳含量按重铬酸钾滴定法(GB9834-88)测定<sup>[10]</sup>.

### 1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

土壤和植物样品分析过程中, 开展了以下 QA/QC 控制样品实验: 方法空白, 加标空白, 基质加标平行样. 样品提取前, 向每个分析样品中加入回收率指示物 TMX 标样, 以控制整个分析流程的回收率. 表 1 列出了土壤(干重)和植物(干重)中 CBs 分析方法的检测限和回收率. 由表 1 可知, 土壤和植物中 CBs、TMX 的回收率范围分别为 73.4% ~ 94.7% 和 70.4% ~ 91.7%, 标准偏差小于 20%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中氯苯类有机物的残留现状与组分特征

北京东南郊化工区各采样点位土壤(干重)中 CBs 的残留状况如图 2 所示,  $\sum$  CBs 的检出范围为  $0.232 \sim 51.15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为  $18.16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于 1942 ~ 1991 年英国伍本(Woburn)远离工业区的污灌土壤中  $\sum$  CBs 的均值( $7.65 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>. 京郊化工区土壤中  $\sum$  CBs 含量高于  $7.65 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  的采样点位占 83.3%, 这可能与化工厂排放和燃烧废气的沉降有关<sup>[2]</sup>, 大气连续输入导致化工区附近土壤中 CBs 污染程度比远离工业区的污灌土壤更为严重, 这与 Wang 等<sup>[3]</sup> 的结论一致. 1, 2, 4-TCB、1, 2, 3-TCB、1, 2, 3, 5-TeCB、1, 2, 4, 5-TeCB、PeCB 和 HCB 的总量

表 1 CBs 分析方法的检测限、回收率和变异系数

Table 1 Limit of detection (LOD) from procedural blanks and mean recovery and relative standard deviation (RSD) of chlorobenzenes (CBs) from spiking experiments in soil and plants

组分名称	土壤( $n=6$ )			植物( $n=6$ )		
	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	RSD/%	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
1,2-DCB	15.77	81	9.7	20.17	84.1	13.7
1,3-DCB	33.43	83.3	6.3	42.75	82.3	15.5
1,4-DCB	102.09	89.5	6.7	130.55	78.4	16.4
1,2,3-TCB	3.64	93.2	7.5	4.66	88.7	9.7
1,2,4-TCB	3.90	87	13.9	4.99	74.3	12.1
1,3,5-TCB	2.55	90.3	11.2	3.27	91.7	17.8
1,2,3,4-TeCB	9.13	91.2	8.7	11.67	87.9	14.7
1,2,3,5-TeCB	15.22	87.8	14.9	19.46	81.1	18.3
1,2,4,5-TeCB	9.88	73.4	13.4	12.63	70.4	14.3
PeCB	1.47	86.2	10.6	1.88	73.8	12.4
HCB	0.28	92.1	12.9	0.36	87.9	14.8
TMX	16.57	94.7	7.9	21.19	89.4	11.6

( $4.591 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )略低于尼亚加拉瀑布/伊利湖工业区土壤中的含量( $8.338 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>.

2~4 取代氯苯具有一定的挥发性和水溶性,相对 PeCB、HCB 而言,在土壤中的半衰期较短,仅为  $5500 \text{ h}$ <sup>[11]</sup>,因而在土壤中的存在量一般较低.由表 2 可知,土壤中单个 CB(除 1,2-DCB、1,4-DCB、HCB 和 1,2,4-TCB 外)的浓度均低于  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 1,2-DCB、1,4-DCB 的平均浓度分别为  $9.884 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1.625 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别平均占 CBs 总量的 45.2% 和 15.2%. 1,2-DCB 和 1,4-DCB 是重要的精细化工原料,广泛应用于医药、农药、工程塑料、溶剂、染料、颜料、防霉剂、防蛀剂、除臭剂等领域.据统计,我国 1,4-DCB 的消费量约为 2 万 t/a,其中约有 70% 用于替代精萘生产防蛀防霉剂<sup>[12]</sup>,生产使用是环境中 1,4-DCB 的重要来源. HCB 的检出范围为 ND ~  $4.120 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,均值为  $1.848 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均占 CBs 总量的 17.1%. 土

壤中的 HCB 主要来源于工业污染和农业生产,如在毒莠定(picloram)、阿特拉津(atrazine)、五氯硝基苯(PCNB)和五氯酚(PCP)等农药中均含有副产物 HCB<sup>[13]</sup>.

A1、A2 点位 CBs 的检出含量较高,这与附近通惠河水和表层沉积物中 CBs 的站位分布特征类似<sup>[8]</sup>,周围化工厂排放是土壤中 CBs 含量较高的主要原因.此外,由图 1、图 2 可知,E、I 网格 CBs 含量相对较高,这是因为附近使用 DCBs、TCBs 作为原料和试剂的染料厂、试剂厂、焦化厂等化工企业比较集中,且 E、I 网格位于化工区下风向所致<sup>[14]</sup>.

土壤对 CBs 等半挥发性有机物(SVOCs)的吸附能力与土壤有机质(SOM)的含量密切相关<sup>[15,16]</sup>.化工区各采样点位土壤中  $\sum$ CBs 与土壤有机质(SOM)含量的关系如图 3 所示( $n=18, r=0.544, p \leq 0.05$ ),呈皮尔森(Pearson)相关性<sup>[17]</sup>.土壤有机质

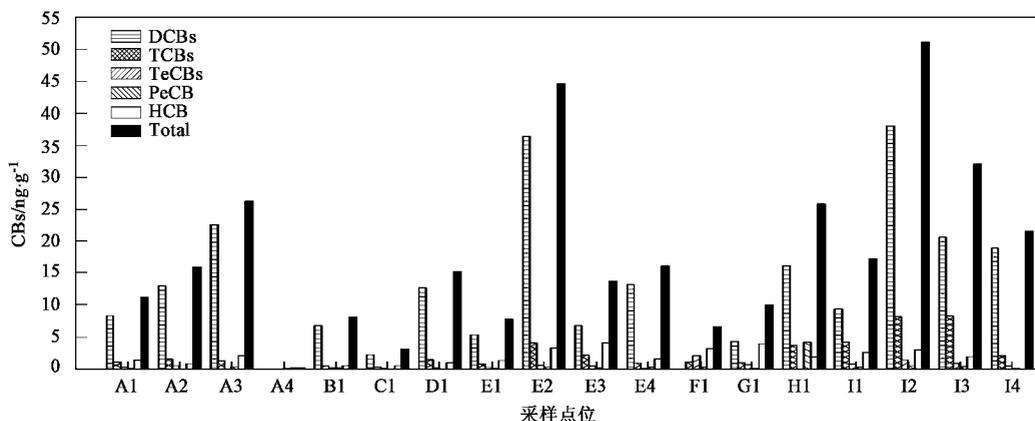


图 2 北京东南郊化工区不同采样点位土壤中 CBs 的残留状况

Fig. 2 Concentrations of CB residues in soil samples from Beijing southeast chemical industry zone

主要来源于动植物和微生物的残体,包括木质素、富里酸和胡敏酸等,对 CBs 有明显的增溶作用<sup>[18]</sup>. 研究表明,当污染物在土壤中的浓度达到一定水平,以

致其在土壤中的化学活性达到接近于纯物质的程度,土壤水和土壤空气存在与否均不会再影响其挥发速率时,土壤有机质含量就成为土壤吸附有机污

表 2 土壤和植物体中 CBs 的检出率、检出范围、均值、标准偏差和丰度顺序<sup>1)</sup>

Table 2 Occurrence, range, mean, standard deviation and abundance ranking of CBs in soil and plants

组分	土壤					植物				
	检出率/%	范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	SD/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	丰度顺序	检出率/%	范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	SD/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	丰度顺序
1,2-DCB	83.3	ND ~ 36.20	9.884	10.20	1	16.7	ND ~ 2.585	0.186	0.617	5
1,3-DCB	38.9	ND ~ 4.856	0.384	1.135	6	0	ND	ND	ND	11
1,4-DCB	72.2	ND ~ 13.41	2.771	3.693	2	88.9	ND ~ 29.62	8.040	8.956	1
1,2,3-TCB	83.3	ND ~ 1.375	0.379	0.384	7	27.8	ND ~ 0.050	0.011	0.020	10
1,2,4-TCB	94.4	ND ~ 7.175	1.625	2.114	4	61.1	ND ~ 6.001	2.268	2.340	2
1,3,5-TCB	94.4	ND ~ 1.642	0.366	0.387	8	11.1	ND ~ 1.405	0.080	0.331	6
1,2,3,4-TeCB	55.6	ND ~ 0.798	0.166	0.233	10	50.0	ND ~ 0.157	0.040	0.049	8
1,2,3,5-TeCB	66.7	ND ~ 0.788	0.157	0.206	11	27.8	ND ~ 0.190	0.030	0.056	9
1,2,4,5-TeCB	50.0	ND ~ 1.257	0.175	0.305	9	12.4	ND ~ 0.203	0.057	0.135	7
PeCB	83.3	ND ~ 4.159	0.407	0.948	5	100	0.101 ~ 0.422	0.272	0.089	4
HCB	94.4	ND ~ 4.120	1.848	1.268	3	100	0.132 ~ 2.144	1.435	0.652	3

1)ND: 未检出,下同

染物的主要影响因素<sup>[19]</sup>.

## 2.2 植物体中氯苯类有机物的残留现状与组分特征

植物体对周围环境中有机污染物的吸收主要受以下因素的影响:① 化合物理化性质,如水溶解度,分子量和  $K_{ow}$ ;② 环境条件,如温度,空气扰动,土壤有机质、矿物质和含水率;③ 植物性状,如叶面形状、根系类型、脂肪含量和表皮属性等<sup>[6,20]</sup>,即不同种植物对有机污染物的富集能力不同. CBs 具有亲脂性和挥发性,主要是通过叶面和根系吸收方式进入植物体内<sup>[4,5,21]</sup>. 本研究主要考察化工区植物叶子中 CBs 的残留状况,各采样点位植物的种类如表 3 所示. 结果表明,北京东南郊化工区植物叶子(干重)中  $\sum$ CBs 的检出范围为  $5.634 \sim 31.99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,均值为  $12.36 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,低于污灌土壤种植的胡萝卜叶子中  $\sum$ CBs 的均值( $77 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>,高于英国超市零售胡萝卜、土豆、西红柿等蔬菜表皮中  $\sum$ CBs 的均值( $1.52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>. 由表 2 可知,PeCB 和 HCB 在各点位植物样品中均有检出,平均浓度分别为  $0.272$  和  $1.435 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 1,4-DCB 的检出率为 88.9%,平均浓度为  $8.040 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,占 CBs 总量的 51.5%. 土壤中的 1,4-DCB 挥发到空气中后,再干湿沉降到叶面或经由叶面气孔吸收是其进入植物体的主要途径<sup>[20]</sup>.

由图 3 可知,植物体中  $\sum$ CBs 与 SOM 之间不存在 Pearson 相关性( $n = 18, r = 0.103, p > 0.05$ ). 这是由于土壤有机质含量越高,土壤中亲脂性物质被

吸附得越紧密,因而越难以被植物吸收<sup>[22]</sup>. Ryan 等<sup>[23]</sup>认为植物体中亲脂性物质含量与土壤 SOM 之间呈负相关.

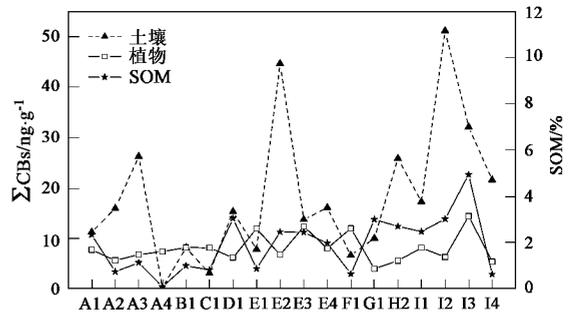


图 3 不同采样点位土壤、植物体中 CBs 含量与土壤有机质(SOM)的关系

Fig. 3 Relationship between soil organic matter (SOM) and total CB concentrations in soil and plants of different sampling stations

## 2.3 氯苯的土壤-植物富集因子(BCFs)与性质的关系

挥发作用是决定植物体吸收 CBs 的重要因素. 土壤中的 CBs 迁移进入植物体的方式主要有 2 种:①根系吸收,并随蒸腾流输送至植物体各部分(径叶);②挥发至大气,再经叶面吸收进入植物体,即土壤-大气-植物迁移方式. 研究表明,植物叶子中的 CBs 主要源自叶面吸收,根部吸收的贡献相对较小,土壤-大气-植物迁移方式是土壤中 CBs 进入植物叶子的重要途径<sup>[4,6,24]</sup>. 化工区内云杉(*Picea asperata* Mast) 针叶中氯苯的 BCFs 均值和挥发能力

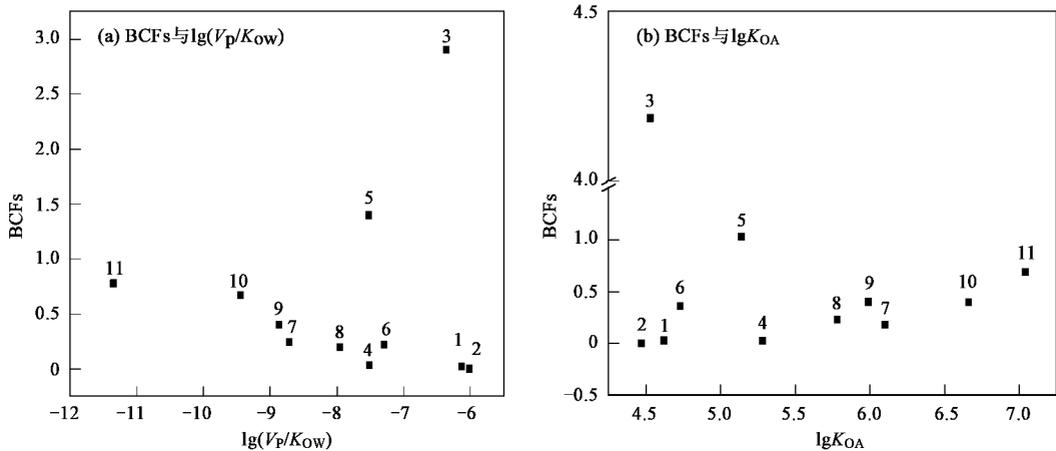
$[\lg(V_p/K_{ow})]^{[21]}$ 的关系如图4(a)所示. 由图4(a)可知,除1,4-DCB和1,2,4-TCB外,氯苯的BCFs均值随 $\lg(V_p/K_{ow})$ 的增大而减小. 这可能是因为CBs被针叶吸收后,其中挥发性强的物质倾向于再次从叶

面挥发到大气中<sup>[4]</sup>. 此外,1,4-DCB和1,2,4-TCB具有较高的水溶解度( $\lg S$ 分别为-3.32和-3.65<sup>[25]</sup>),易被植物体从土壤溶液中吸收,从而导致其在针叶中的BCFs值较高<sup>[20]</sup>.

表3 北京东南郊化工区不同采样点位植物体中CBs的残留状况/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Concentrations of CB residues in plants from Beijing southeast chemical industry zone/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

采样点位	植物种类	DCBs	TCBs	TeCBs	PeCB	HCB	$\sum$ CBs
A1	马鞭草	1.858	3.762	0.156	0.176	1.744	7.696
A2	柳树	ND	3.853	0.205	0.189	1.387	5.635
A3	云杉	0.669	5.309	0.077	0.101	0.619	6.775
A4	银杉	1.011	4.881	ND	0.314	1.172	7.378
B1	柳树	1.679	4.031	0.064	0.277	2.144	8.195
C1	柳树	7.098	ND	ND	0.150	0.885	8.132
D1	云杉	1.679	4.031	0.064	0.277	2.144	8.195
E1	云杉	9.892	ND	ND	0.364	1.683	11.939
E2	竹节草	5.608	ND	0.022	0.219	0.886	6.734
E3	云杉	18.56	1.599	0.242	0.319	1.364	22.081
E4	云杉	ND	6.001	ND	0.283	1.744	8.028
F1	银杉	29.62	ND	0.157	0.422	1.784	31.99
G1	槐树	7.568	ND	ND	0.314	1.067	8.950
H1	云杉	19.39	ND	ND	0.241	0.944	20.57
I1	银杉	1.402	4.624	0.061	0.187	1.838	8.112
I2	云杉	25.55	0.299	ND	0.320	0.132	26.30
I3	云杉	6.777	4.058	0.221	0.420	2.935	14.41
I4	银杉	9.705	ND	ND	0.320	1.362	11.39



1. 1,2-DCB; 2. 1,3-DCB; 3. 1,4-DCB; 4. 1,2,3-TCB; 5. 1,2,4-TCB; 6. 1,3,5-TCB;  
7. 1,2,3,4-TeCB; 8. 1,2,3,5-TeCB; 9. 1,2,4,5-TeCB; 10. PeCB; 11. HCB

图4 云杉针叶土壤-植物富集因子(BCFs)与CB性质之间的关系

Fig.4 Relationship between spruce needle BCFs and CB properties

Paterson等<sup>[21]</sup>提出辛醇/空气分配系数( $K_{OA}$ )能很好地表征植物叶子吸收大气中气态亲脂性有机物的行为. 化工区云杉针叶中CBs的BCFs均值与 $\lg K_{OA}$ 的关系如图4(b)所示,其中 $K_{OA} = K_{ow}/K_{AW}$  ( $K_{AW}$ 为空气/水分配系数,  $K_{AW} = H_C \cdot RT$ ,  $T$ 取

298K)<sup>[26]</sup>. 从图4(b)中可以看出,除1,4-DCB和1,2,4-TCB外,针叶中CBs的BCFs随 $K_{OA}$ 增大而升高. 尽管 $K_{OA}$ 值越大,有机污染物越容易被植物叶面从大气(不一定是土壤)中吸收,但由于BCFs是由土壤而非大气中CBs的浓度值计算而得,因此,土壤

中 CBs 的挥发也会影响 BCFs 与  $K_{OA}$  之间的相关性<sup>[4]</sup>.

### 3 结论

(1) 北京东南郊化工区土壤(干重)中  $\sum$  CBs 的检出范围为  $0.232 \sim 51.15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为  $18.16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中 1, 2-DCB、1, 4-DCB 和 HCB 分别占 45.7%、15.2% 和 17.1%. 土壤中 CBs 总量与土壤有机质含量之间呈 Pearson 相关.

(2) 化工区植物叶子(干重)中  $\sum$  CBs 的检出范围为  $5.634 \sim 31.99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值为  $12.36 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中 1, 4-DCB 和 HCB 分别占 51.5% 和 14.9%.

(3) 除 1, 4-DCB、1, 2, 4-TCB 外, 化工区云杉针叶中 CBs 的土壤-植物富集因子(BCFs)随 CBs 挥发能力 [ $\lg(V_p/K_{OW})$ ] 的增大而降低, 随 CBs 辛醇/空气分配系数 ( $K_{OA}$ ) 的增大而升高.

#### 参考文献:

- [1] Wolska L, Konieczka P, Jastrzebska A, *et al.* Analytical procedure for the determination of chlorobenzenes in sediments [J]. *J. Chromatogr. Sci.*, 2003, **41**(2): 53~56.
- [2] Ding W H, Aldous K M, Briggs B G. Application of multivariate statistical analysis to evaluate local sources of chlorobenzenes in soil samples[J]. *Chemosphere*, 1992, **25**(55): 675~690.
- [3] Wang M J, Mcgrath S P, Jones K C. Chlorobenzenes in field soil with a history of multiple sewage sludge applications[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(2): 356~362.
- [4] Wang M J, Jones K C. Uptake of chlorobenzenes by carrots from spiked and sewage sludge-amended soil [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**(7): 1260~1267.
- [5] Wang M J, Jones K C. Occurrence of chlorobenzenes in nine united kingdom retail vegetables[J]. *J. Agr. Food. Chem.*, 1994, **42**(10): 2322~2323.
- [6] Topp E, Scheunert I, Attar A, *et al.* Factors affecting the uptake of <sup>14</sup>C-labeled organic chemicals by plants from soil[J]. *Ecotox. Environ. Safe.*, 1986, **11**(2): 219~228.
- [7] 孔祥环, 肖中新, 王虹, 等. 通惠河水水质毒性监测与评价[J]. *环境监测管理与技术*, 1997, **9**(1): 27~29.
- [8] 周霞, 余刚, 张祖麟, 等. 北京通惠河水及表层沉积物中的氯苯类有机物污染现状研究[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 117~120.
- [9] USEPA SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3545[S].
- [10] GB 9834-88, 土壤有机质测定方法[S].
- [11] Macleod M, Mackay D. An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(8): 1777~1796.
- [12] 吕咏梅. 二氯苯生产技术进展及发展趋势[J]. *染料工业*, 2002, **39**(2): 34~36.
- [13] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emission[J]. *Chemosphere*, 2001, **43**(1): 167~182.
- [14] 黄俊. 部分 POPs 的环境存在、紫外光解与结构性质关系[D]. 北京: 清华大学, 2003. 60~93.
- [15] Karickhoff S W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils[J]. *Chemosphere*, 1981, **10**(8): 833~846.
- [16] Cousins I T, Beck A J, Jones K C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOCs) across the air-soil interface[J]. *Sci. Total Environ.*, 1999, **228**(1): 5~24.
- [17] Backe C, Cousins I T, Larsson P. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden [J]. *Environ. Pollut.*, 2004, **128**(1-2): 59~72.
- [18] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(2): 326~330.
- [19] 叶常明. 多介质环境污染研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 41~52.
- [20] Wang M J, Jones K C. Behavior and fate of chlorobenzenes (CBs) introduced into soil-plant systems by sewage sludge application: a review[J]. *Chemosphere*, 1994, **28**(7): 1325~1360.
- [21] Paterson S, Mackay D. Correlation of the Equilibrium and Kinetics of Leaf-Air Exchange of Hydrophobic Organic Chemicals [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**(5): 866~871.
- [22] Beck A J, David L, Johnson L. *et al.* The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils[J]. *Sci. Total Environ.*, 1996, **185**(1-2): 125~149.
- [23] Ryan J A, Bell R M, Davison J M, *et al.* Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils[J]. *Chemosphere*, 1988, **17**(12): 2299~2323.
- [24] Wilson S C, Meharg A A. Investigation of organic xenobiotic transfers, partitioning and processing in air-soil-plant systems using a microcosm apparatus. Part II: comparing the fate of chlorobenzenes in grass planted soil[J]. *Chemosphere*, 2003, **53**(5): 583~591.
- [25] 徐晓白, 戴树桂, 黄玉瑶. 典型化学污染物在环境中变化及生态效应[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 220~231.
- [26] Kipoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environ. Pollut.*, 1999, **106**(3): 369~380.