

城市不同功能区 PAHs 多介质累积规律研究

程书波, 刘敏*, 欧冬妮, 高磊, 王丽丽, 许世远

(华东师范大学资源与环境科学学院教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062)

摘要:以上海市为例, 分析了城市地表灰尘、土壤和行道树叶片累积 PAHs 的水平差异, 探讨了形成这种累积规律的原因与机制. 结果发现, 同一功能区内, 地表灰尘和土壤中 PAHs 含量较高, 分别为 $8\,992 \sim 141\,723 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 $54\,964 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $9\,306 \sim 146\,689 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 $56\,883 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 而悬铃木叶片和小叶黄杨叶片含量较低, 且悬铃木叶片中的含量普遍高于小叶黄杨叶片, 含量分别为 $2\,423 \sim 32\,883 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 $12\,983 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $1\,498 \sim 19\,418 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 $7\,612 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 不同功能区之间, 地表灰尘和土壤中 PAHs 总量存在显著差异, 而悬铃木叶片和小叶黄杨叶片对 PAHs 的累积水平相似. 灰尘和土壤中 PAHs 组分构成具有明显的功能区差异, 且高环 PAHs 含量占主导地位. 植物叶片中 PAHs 组分构成在不同功能区具有相似性, 且低环组分占绝对优势, 高环组分含量很少. 这种累积规律与 PAHs 的理化性质, 以及各介质累积 PAHs 的主要途径和方式密切相关.

关键词:PAHs; 多介质; 累积; 功能区; 上海市

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0409-04

Accumulation Characteristics of PAHs in Multimedia from Various Urban Functional Areas

CHENG Shu-bo, LIU Min, OU Dong-ni, GAO Lei, WANG Li-li, XU Shi-yuan

(Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Resources and Environment Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Taking Shanghai city as an example, the study analyzed the difference of concentration levels in road dust, soil and leaves besides roads. The reasons and mechanisms of the accumulation characteristics were also been discussed. The result shows that, in a same functional area, road dusts and soils accumulated more PAHs while leaves did less, and the concentrations of PAHs in *P. orientalis* L. leaves were higher than those in *Buxus sinica* leaves. Total PAHs concentrations in road dust and soil ranged from $8\,992 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $141\,723 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, averaged in $54\,964 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and from $9\,306 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $146\,689 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, averaged in $56\,883 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Total PAHs concentrations in *P. orientalis* L. leaves and *Buxus sinica* leaves varied from $2\,423 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $32\,883 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with a mean value of $12\,983 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, from $1\,498 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $19\,418 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with a mean value of $7\,612 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Among various functional areas, there were significant differences in PAHs concentrations in road dusts and soils while those in leaves were similarly. PAH homologue concentrations in road dusts and soils had significant difference in various functional areas with the priority of high molecular homologues. However, PAH homologue concentrations in leaves were similarly dominated by low molecular homologues. The accumulation characteristics were closely corresponding with the physicochemical property of PAHs and the main accumulation ways of PAHs in multimedia.

Key words: PAHs; multimedia; accumulation; functional area; Shanghai

城市环境中的 PAHs 并不是静止不动的, 它们能够在多种环境介质中累积和迁移, 扩大污染范围. 干湿沉降使得地表灰尘和城市土壤成为 PAHs 重要的“汇”, 而这 2 种介质中较小的颗粒可以再悬浮转变为飘尘, 也能够一定条件下挥发成为气态, 从而成为 PAHs 重要的“源”, 同时, 土壤和灰尘中的颗粒物能够相互影响. 城市植物则能够吸收灰尘和土壤挥发产生的气态 PAHs, 而当叶片枯萎落至地面后也会直接或间接增加土壤和灰尘的含量. 国内外已有较多关于 PAHs 的相关研究^[1-4], 但在城市环境中, 讨论 PAHs 在这 3 种重要介质中累积规律的研究则鲜见报道. 本研究主要对 PAHs 在城市土壤-灰尘-植物多介质系统中的累积规律进行探讨, 以期为进一步深入分析 PAHs 的城市环境地球化学过程以及城市

PAHs 污染的综合整治提供实践经验和理论基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集

如图 1 所示, 2004-08 于上海市中山公园(ZSGY)、曹杨一村(CY)、华东师范大学(HSD)、桃浦工业区(TPGYQ)、上海西站(SHXZ)等 5 个站位采集地表灰尘、土壤、小叶黄杨叶片及悬铃木叶片, 共采集样品 20 个. 采灰尘和土壤样时, 为防止人为原因

收稿日期: 2007-02-02; 修订日期: 2007-05-29

基金项目: 教育部博士点基金项目(20040269014); 国家自然科学基金项目(40271102, 40131020, 40671171)

作者简介: 程书波(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境有机地球化学, E-mail: chengshub@163.com

* 通讯联系人, mliu@geo.ecnu.edu.cn

导致样品污染,用不锈钢铲子采集 0~2 cm 表层土壤样品,样品与铲子接触部分弃去;采集地表灰尘时用毛刷和玻璃瓶收集^[5,6].植物叶片用剪刀剪至玻璃瓶中,在野外采样期间,还用全球定位系统(GPS)测定了各采样站位地理坐标.

样品及时带回实验室,灰尘和土壤样品先用真空冷冻干燥机冷冻干燥,然后研磨土壤,过 100 目筛;灰尘过 200 目筛,冷藏待分析用.植物叶片直接冷藏待分析.

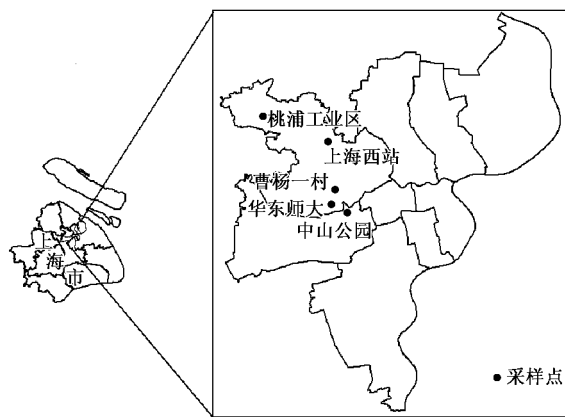


图 1 上海市采样站位示意

Fig. 1 Map showing sampling locations in Shanghai urban area

1.2 样品前处理及 PAHs 测定

灰尘、土壤样品的前处理与仪器分析测试条件见文献[7].植物前处理过程为:叶面尘洗脱,方法见文献[8];然后取切碎的植物样品 10 g 装入滤纸桶中,在索氏提取器提取 16 h,提取液采用二氯甲烷和丙酮混合液 100 mL(1:1, 体积比);提取后样品用浓硫酸磺化;磺化后的样品用硅胶氧化铝(2:1)层析柱净化,层析后样品旋转蒸发后用正己烷定容至 2 mL, GC-MS 色质连谱仪分析,分析条件见文献[7].

所有样品均检测了 EPA 优控的 16 种 PAHs: 萘(Nap)、苊(AcPy)、二氢苊(Acp)、芴(Flu)、菲(PA)、蒽(Ant)、荧蒽(FL)、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(DBA)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IND)、苯并[g,h,i]芘(BghiP).

2 结果与讨论

2.1 PAHs 多介质累积规律

由图 2 可以看出,在同一功能区内,PAHs 在不同介质中的累积水平有很大差别,但有一个共同的规律存在,即在地表灰尘和附近土壤中 PAHs 含量

较高,分别为 8 992 ~ 141 723 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 54 964 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、9 306 ~ 146 689 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 56 883 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$);而在悬铃木和小叶黄杨等植物叶片中含量较低,且 PAHs 在悬铃木叶片中的含量普遍高于小叶黄杨叶片,PAHs 总量分别为 2 423 ~ 32 883 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 12 983 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、1 498 ~ 19 418 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 7 612 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).这主要是因为不同介质对环境中的 PAHs 的吸收途径不同,灰尘与土壤主要是依靠有机质吸收与物理微表面吸附进行累积,而恰恰这类持久性有机污染物极易与颗粒,尤其是与颗粒中的有机质结合^[9,10];植物叶片则主要通过叶面气孔吸收气态 PAHs^[11,12],由于大气中气态 PAHs 含量较低,所以植物叶片仅能吸收较少的 PAHs,另外,因为悬铃木叶面较小叶黄杨宽广,故能吸收较多的污染物.

不同功能区之间,PAHs 在地表灰尘和附近土壤中的累积水平不同.工业区 2 种介质中污染物含量最高,其次是交通要道,然后依次为大学、居住区和公园.污染最严重的工业区 2 种介质中 PAHs 总量是污染最轻的公园的 2.5 倍多,交通要道也达到公园含量的 2 倍以上.这主要归因于不同功能区 PAHs 的来源与产生量不同,工业区和交通要道污染源众多,产生的 PAHs 总量远远高于其他功能区;而悬铃木和小叶黄杨在不同功能区之间对 PAHs 的累积水平差别并不明显.这主要是因为植物在不同功能区的生长状况几乎相同,吸收功能的主要影响因素——叶面大小和气孔密度相差不大,所以其依靠叶面气孔吸收的 PAHs 含量相当.

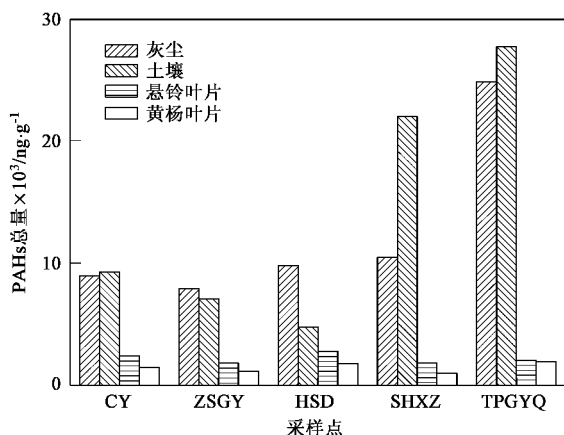


图 2 PAHs 在多功能区多介质中的赋存水平

Fig. 2 Total PAHs levels in multimedia from various functional areas

2.2 不同组分的多介质累积规律

从图 3 可以看出,在灰尘中,PAHs 组分的含量有明显的功能区差异,表现为工业区各组分含量最

高,其次为交通要道,剩下的 3 种功能区污染程度近似,大学略高于居住区和公园.同时,灰尘中 PAHs 表现出高环含量大于低环的特征,4 环以上组分占总 PAHs 含量的 73% ~ 90% .

从图 4 可以看出,在土壤中,PAHs 各组分含量也具有明显的功能区差异,且由于土壤长期累积污染物,故使其功能区分异性更加显著.工业区污染仍然最严重,接下来依次表现为交通要道 > 居住区 > 公园 > 大学.高环 PAHs 含量在各功能区均大于低环 PAHs 含量,4 环以上组分占总 PAHs 含量的 86% ~ 94% .同灰尘中的趋势非常相似,这与城市 PAHs 的来源及 PAHs 组分的理化性质密切相关.一方面,城市 PAHs 主要来源于各类矿物燃料的不完全燃烧^[13],而这些不完全燃烧产生的 PAHs 以高环组分为主;另一方面,高环 PAHs 更难挥发且更难被降解,因此灰尘和土壤中均表现出高环组分占绝对优势的构成特征.

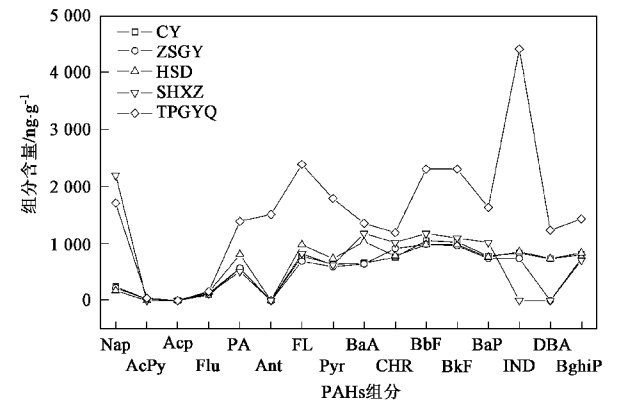


图 3 多功能区灰尘中 PAHs 含量水平

Fig.3 Concentrations of PAH compounds in dusts from various functional areas

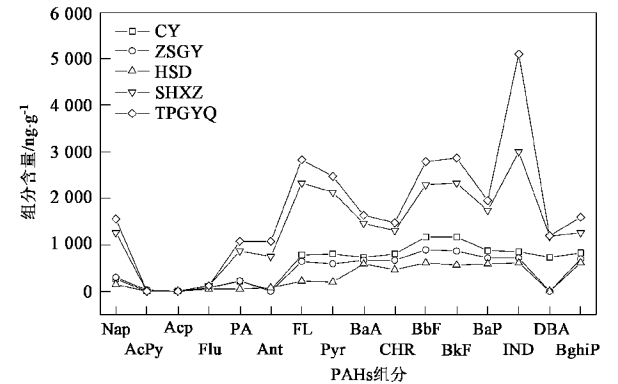


图 4 多功能区土壤中 PAHs 含量水平

Fig.4 Concentrations of PAH compounds in soils from various functional areas

在悬铃木和小叶黄杨的植物叶片中,PAHs 组分构成表现出与灰尘和土壤中截然不同的特征.主要表现为功能区差异不显著,且低环组分占绝对优势,高环组分含量很少(图 5、图 6),悬铃木叶片中 2 和 3 环组分之和占总 PAHs 含量的 71% ~ 85%,小叶黄杨叶片中 2 和 3 环组分之和占总 PAHs 含量的 72% ~ 100%.这种特征与已有相关研究相一致^[11,12].这是因为植物叶片伸展在空中,主要通过气孔吸收的方式累积气态 PAHs,而由于低环组分多易挥发,高环组分不易挥发,导致空气中以低环 PAHs 为主,因此,植物叶片中 PAHs 的组分构成特征便表现为低环 PAHs 占主导地位;另外,上海市地处亚热带季风区,气流运动频繁,城市上空气态 PAHs 分布趋于均匀,并且植物生长状况差别不大,叶片面积相似,所以,各功能区植物叶片中 PAHs 组分构成特征的差异并不显著.笔者还发现,作为高环组分的荧蒽在其他功能区的叶片中均低于检测限,却大量累积于大学校园的悬铃木叶片中,经实地考察后认为,可能来

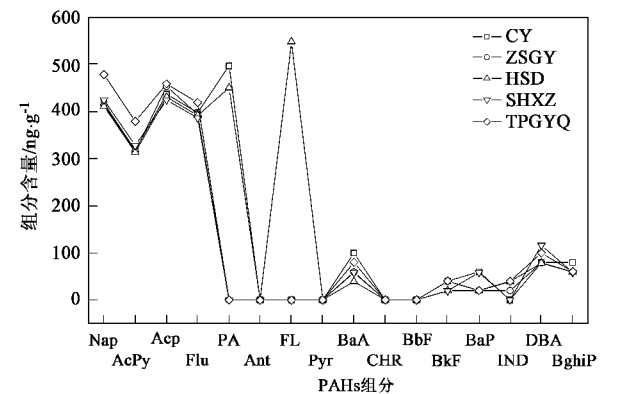


图 5 多功能区悬铃木叶片中 PAHs 含量水平

Fig.5 Concentrations of PAHs in *P. orientalis* L. leaves from various functional areas

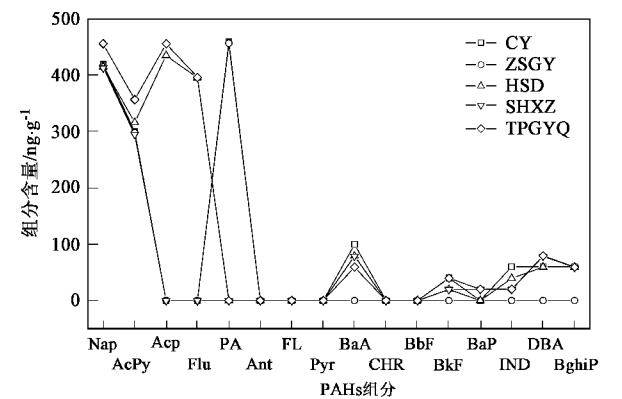


图 6 多功能区小叶黄杨叶片中 PAHs 含量水平

Fig.6 Concentrations of PAHs in *Buxus sinica* leaves from various functional areas

源于校园内 3 个锅炉燃煤点的贡献(图 5)。

3 结论

(1)同一功能区内,PAHs 总量在不同介质中的累积水平有很大差别,即在地表灰尘和土壤中含 量较高,而在悬铃木叶片和小叶黄杨叶片内含量较 低,且悬铃木叶片中的含量普遍高于小叶黄杨叶 片。

(2)不同功能区之间,地表灰尘和土壤中 PAHs 总量存在显著差异。而悬铃木叶片和小叶黄杨 叶片对 PAHs 的累积水平相似。

(3)灰尘和土壤中 PAHs 组分构成具有明显的 功能区差异,且高环 PAHs 含量占主导地位。植 物叶片中 PAHs 组分构成在不同功能区具有相 似性,且低环组分占绝对优势,高环组分含量很 少。

(4)这种累积规律与 PAHs 的理化性质,以及各 介质累积 PAHs 的主要途径和方式密切相关。

参考文献:

[1] Zhang H B, Luo Y M, Wong M H, *et al.* Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141**(1): 107-114.

[2] 张祖麟,王新红,哈里德,等. 厦门西港表层沉积物中多环芳 烃的含量分布特征及其污染来源[J]. *海洋通报*, 2001, **20** (1): 35-39.

[3] Yang H H, Chiang C F, Lee W J, *et al.* Size distribution and dry deposition of road dust PAHs[J]. *Environment International*, 1999, **25**(5): 585-597.

[4] 段永红,陶澍,王学军,等. 天津表层土壤中多环芳烃的主要 来源[J]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 524-527.

[5] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(21): 4855-4863.

[6] 郭琳,曾光明,程运林. 城市街道地表物分析[J]. *中国环境 监测*, 2003, **19**(6): 40-42.

[7] 程书波,刘敏,欧冬妮,等. 上海市地表灰尘中 PAHs 季节变 化与功能区差异[J]. *环境科学*, 2007, **28**(12): 2789-2793.

[8] 焦杏春,左谦,曹军,等. 城区叶面尘特性及其多环芳烃含 量[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 162-165.

[9] Brownawell B J, Farrington J W. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, **50**(1): 157-169.

[10] Edgar P J, Davies I M, Hursthouse A S, *et al.* The biogeochemistry of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Clyde: distribution and source evaluation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **38**(6): 486-496.

[11] 王雅琴,左谦,焦杏春,等. 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.

[12] Kilian S E C, Grant N L, Kevin J C. Influence of the extraction methodology on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pasture vegetation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1116** (1): 20-30.

[13] Li J, Zhang G, Qi S H, *et al.* Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355**(2): 145-155.