

北京地区表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃化合物的分布特征及污染源分析

贺光秀, 张枝焕, 彭旭阳, 朱雷, 卢另

(中国石油大学地球科学学院, 北京 102249)

摘要:采集北京地区具有代表性的不同环境功能区 62 个表层土壤样品, 利用 GC/MS 分析检测样品中含氧、含硫杂环芳烃化合物, 目的是揭示表层土壤中此类化合物的组成与分布特征, 并探讨其成因。结果表明, 在不同环境功能区表层土壤样品中所检测到的含氧、含硫杂环芳烃化合物主要包括二苯并呋喃(氧芴)、甲基及 C2-二苯并呋喃系列, 二苯并噻吩(硫芴)、甲基、C2-及 C3-二苯并噻吩系列和苯并蔡并噻吩系列。不同环境功能区表层土壤样品中含氧、含硫杂环芳烃化合物组成和分布特征存在差别, 其中工矿企业附近和城区土壤受含氧、含硫杂环芳烃化合物污染最为严重, 南部地区土壤污染程度高于北部地区。表层土中氧芴系列与芴系列含量、硫芴系列与氧芴系列含量都具有很好的线性相关性。表层土中含氧、含硫杂环芳烃污染物主要来源于煤及油类燃烧产物和矿物油直接输入等, 不同环境功能区污染源存在一定的差别。

关键词:北京; 表层土壤; 杂环芳烃; 分布; 污染源

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)11-3284-10

Distribution and Sources of Oxygen and Sulfur Heterocyclic Aromatic Compounds in Surface Soil of Beijing, China

HE Guang-xiu, ZHANG Zhi-huan, PENG Xu-yang, ZHU Lei, LU Ling

(College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: 62 surface soil samples were collected from different environmental function zones in Beijing. Sulfur and oxygen heterocyclic aromatic compounds were detected by GC/MS. The objectives of this study were to identify the composition and distribution of these compounds, and discuss their sources. The results showed that the oxygen and sulfur heterocyclic aromatic compounds in the surface soils mainly contained dibenzofuran, methyl- and C2-dibenzofuran series, dibenzothiophene, methyl-, C2- and C3-dibenzothiophene series and benzonaphthothiophene series. The composition and distribution of the oxygen and sulfur heterocyclic aromatic compounds in the surface soil samples varied in the different environmental function zones, of which some factories and the urban area received oxygen and sulfur heterocyclic aromatic compounds most seriously. In Beijing, the degree of contamination by oxygen and sulfur heterocyclic aromatic compounds in the north surface soil was higher than that in the south. There were preferable linear correlations between the concentration of dibenzofuran series and fluorene series, as well as the concentration of dibenzothiophene series and dibenzofuran series. The oxygen and sulfur heterocyclic aromatic compounds in the surface soil were mainly derived from combustion products of oil and coal and direct input of mineral oil, etc. There were some variations in pollution sources of different environmental function zones.

Key words: Beijing; surface soil; heterocyclic aromatic compounds; distribution; contaminant source

土壤中的毒害性有机污染物种类繁多、结构复杂, 其中影响较大的主要有有机氯农药、多环芳烃、多氯联苯和各种杂原子化合物(尤其是含氧、含硫、含氮非烃类和杂环芳烃化合物)。土壤中分布较广的含氧、含硫杂环芳烃化合物主要包括二苯并呋喃及其烷基系列化合物、二苯并噻吩及其烷基系列化合物、苯并蔡并噻吩系列化合物等。环境介质中的含氧、含硫杂环化合物都为有毒有害难降解的污染物, 具有毒性和致突变性^[1, 2]。许多杂环化合物在环境中还可能转变为毒性更强的化合物(如多氯化氧芴等), 部分多氯化氧芴对实验动物是高毒性的^[3]。有些有机含硫芳烃化合物性质稳定, 在环境中可能

是最不易被降解的化合物之一, 其致癌性比多环芳烃和含氮杂环化合物更强^[4], 具有较强的生物富集性^[5, 6]。土壤和水体环境中的烃类污染物通常可以采用生物修复法处理, 但许多杂环化合物的化学性质极其稳定, 既能抗氧化、水解, 又能抗生物降解, 因此很难用生物修复法处理^[1], 使得其在环境中累积导致土壤等环境的长期污染。研究土壤中含氧、含硫杂环芳烃化合物的分布状况和来源, 对于防治其污染具有重要意义。

收稿日期: 2010-12-24; 修订日期: 2011-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973064)

作者简介: 贺光秀(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: dezhouxiu@163.com

目前已有许多关于含氧、含硫有机化合物在石油、烃源岩、煤和天然气等沉积有机质中赋存特征的研究^[7-12],而在环境中含氧、含硫有机化合物的来源及演化方面的研究相对滞后.北京地区土壤中含氧、含硫环状化合物的相关研究很少,只有马玲玲等^[13]在北京城周边近郊土壤中检测到了已被美国环境保护总署(EPA)列入优先检测有机污染物“黑名单”中的6种酞酸酯;Zhang等^[14]对北京地区不同土壤剖面中二苯并噻吩、二苯并呋喃、苯并萘并噻吩等化合物纵向变化特征及形成机制进行了初步讨论,此外几乎没有相关的报道.本研究通过对北京地区具代表性的环境功能区表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃化合物组成与分布特征的分析,揭示影响含氧、含硫杂环化合物在土壤中分布的主要因素,初步分析研究区表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃化合物的主要来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据北京市环境功能区划分、土壤学特征以及土壤利用情况等方面的文献调研和实地考察,共采集土壤样品62个.采样点在市区中心相对密集,在确保各种土地使用情况(包括山区林地、果园、农田、城区及生活区、商业区、交通干线附近等)都能涵盖到的基础上,尽量使采样点布置均匀,采样点的分布见图1.为了避免偶然因素及其它因素造成的影响,确保样品具代表性,采用梅花式布点法,即每个样品在约100 m×100 m的地块中心和四角共采集5份子样,采样深度约30 cm.



图1 土壤样品采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Beijing

1.2 样品预处理

取150 g左右处理好的土壤样品用经抽提的滤纸包裹后,在索氏抽提器上抽提48 h,溶剂为体积比为7:1的二氯甲烷/甲醇混合液,加入活化铜片脱硫.在抽提之前,每批抽提的12个土壤样品中随机选取2~3个加入回收率指示剂氘代二苯并噻吩.水浴和冷却水温分别为60℃和10℃,回流速度5~6次/h.抽提液经旋转蒸发仪浓缩至约1 mL,加入10 mL的二氯甲烷,再次浓缩至1~2 mL以转换溶剂,用二氯甲烷多次洗涤转入称量瓶中,在自然条件下挥发近干并放入干燥器中,待溶剂完全挥发后用称重法定量.所得样品加入硅胶/氧化铝层析柱,分别采用石油醚、二氯甲烷/石油醚(2:1,体积比)混合溶剂洗脱饱和烃和芳烃,将分离出的饱和烃、芳烃组分在室温(<40℃)下自然挥发近干放入干燥器中,待溶剂完全挥发后用称重法定量.

1.3 样品的GC/MS分析检测

样品GC/MS分析采用Thermo-Finnigan Trace-DSQ气相色谱-质谱联用仪.分析检测条件为:①色谱条件:色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为纯氦气,柱前压为0.03 MPa,进样口温度为300℃,采用无分流进样方式;②升温程序:初温为50℃,以20℃·min⁻¹的速度升温至120℃,再以4℃·min⁻¹的速度升温至250℃,以3℃·min⁻¹的速度升温至310℃,保持30 min,至样品完全流出色谱柱;③质谱条件:EI电流源70 eV,倍增器电压1200 eV,离子源温度200℃,接口温度为280℃,采用全扫描方式.根据NIST质谱数据库和文献资料^[15,16]鉴别含氧、含硫杂环芳烃化合物.

1.4 化合物的定性与定量

含氧、含硫杂环芳烃化合物根据保留时间定性,采用内标法定量,部分化合物(苊、二苯并噻吩、二苯并呋喃)采用内外标相结合的方法定量.内外标相结合的定量方法为将标准物质配制成6种不同的浓度,再分别加入定量内标物角鲨烷,进行GC/MS分析,根据质量比与峰面积比得出各种标准物质的回归直线.实验表明,各种标准物质的回归直线基本都呈线性关系,回归系数 R 的分布范围为0.976~0.998,平均值为0.992,可见其回归分析效果均较好.因此,以此为标准所求的数据是可信的.

为测定被鉴定物质的回收率,土壤样品在抽提前加入回收率指示剂(氘代二苯并噻吩)400 μL(浓度为10 ng·μL⁻¹).本实验共测得芳烃回收率样品9个,其中回收率在68%~101%之间,平均值82%.

1.5 标准与试剂

实验分析过程中使用的内标物(角鲨烷)购自美国 New Jersey 公司,标准物质二苯并呋喃、二苯并噻吩分别购自 J&K Chemical Ltd 公司、Accu Stand Inc 公司,回收率指示剂(氘代二苯并噻吩)购自德国 Augsburg 公司.

石油醚、二氯甲烷、丙酮和甲醇等有机溶剂均用分析纯,经二次蒸馏,并经气相色谱仪检验合格后使用.层析硅胶(80~100目)和中性层析氧化铝(100~200目)经抽提后,层析硅胶在180℃、中性层析氧化铝在450℃分别热活化6h,层析硅胶待冷却至室温时转入加塞磨口瓶中放入干燥器待用,中性层析氧化铝转入加塞磨口瓶再加入质量为1%的去离子水去活化,摇匀后放置于干燥器中过夜使之达到平衡.铜片为分析纯.

2 结果与讨论

在北京地区表层土壤样品中检测到的含氧、含硫杂环芳烃化合物主要包括二苯并呋喃(氧芴)、甲基二苯并呋喃系列及C2-二苯并呋喃系列;二苯并噻吩、甲基二苯并噻吩系列、C2-二苯并噻吩系列及C3-二苯并噻吩系列和苯并萘并噻吩系列(表1).

表1 北京表层土壤中检测出的主要含氧、含硫杂环芳烃化合物

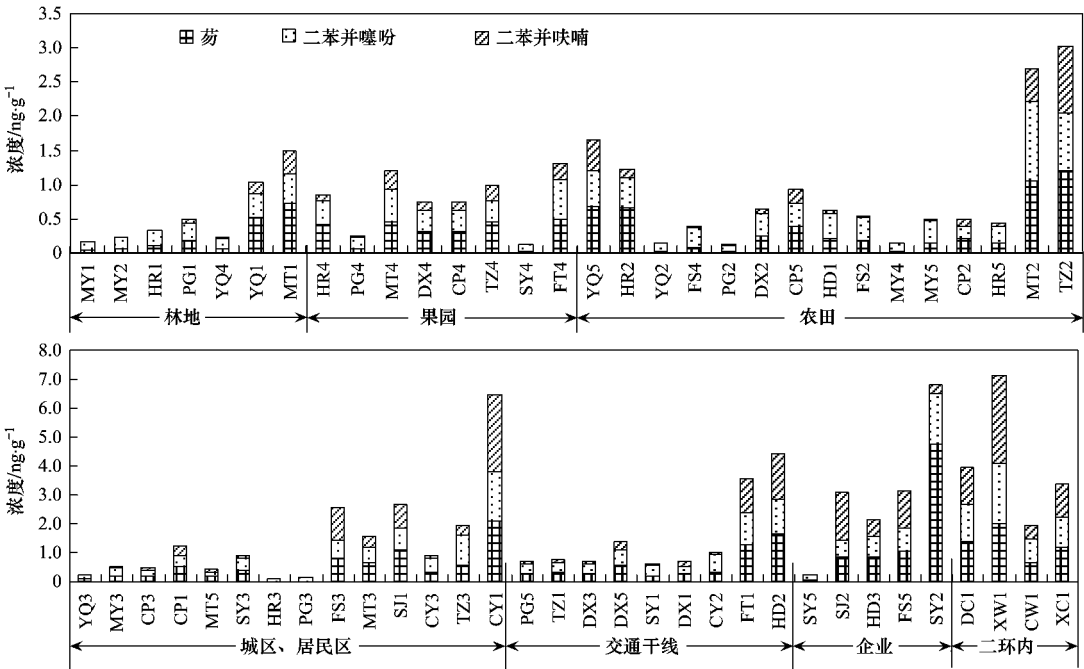
Table 1 Sulfur and oxygen heterocyclic aromatic compounds detected in the surface soil of Beijing

序号	化合物名称	序号	化合物名称
1	芴	18	三甲基二苯并噻吩-3
2	二苯并噻吩(硫芴)	19	三甲基二苯并噻吩-4
3	4-甲基二苯并噻吩	20	三甲基二苯并噻吩-5
4	2-+3-甲基二苯并噻吩	21	三甲基二苯并噻吩-6
5	1-甲基二苯并噻吩	22	二苯并呋喃(氧芴)
6	4-乙基二苯并噻吩	23	甲基二苯并呋喃-1
7	4,6-二甲基二苯并噻吩	24	甲基二苯并呋喃-2
8	2,4-二甲基二苯并噻吩	25	甲基二苯并呋喃-3
9	2,6-二甲基二苯并噻吩	26	C2-二苯并呋喃-1
10	3,6-二甲基二苯并噻吩	27	C2-二苯并呋喃-2
11	3,7-二甲基二苯并噻吩	28	C2-二苯并呋喃-3
12	1,4-二甲基二苯并噻吩	29	C2-二苯并呋喃-4
13	二甲基二苯并噻吩-1	30	C2-二苯并呋喃-5
14	二甲基二苯并噻吩-2	31	苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩
15	二甲基二苯并噻吩-3	32	苯并[b]萘并[1,2-d]噻吩
16	三甲基二苯并噻吩-1	33	苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩
17	三甲基二苯并噻吩-2	34	甲基苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩

2.1 表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃的组成及分布特征

2.1.1 芴、氧芴和硫芴

在北京地区表层土壤样品中均检测到了芴、二苯并呋喃(氧芴)和二苯并噻吩(硫芴)这3种化合物(简称三芴化合物),见图2.但是它们的浓度和组



图中企业 SJ2 和 SY2 采样点三芴化合物的浓度为原值的 1/10

图2 北京地区表层土中三芴化合物的浓度

Fig. 2 Concentration of fluorene, dibenzofuran and dibenzothiophene in the surface soil of Beijing

成有所不同.三萜化合物浓度最高的 2 点分别位于顺义龙湾屯电镀厂旁农田(SY2)($68.18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和石景山首钢(SJ2)($31.18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),其浓度基本上是其它地区样品中的几十至几百倍.所有采样点的表层土壤中三萜化合物的浓度按以下顺序递增:林地<果园或农田<城区或居民区<交通干线(三环以外)<二环以内<厂矿企业附近,其中海拔较高植被丰富的森林土壤(如延庆松山-YQ1 和门头沟百花山-MT1)其浓度也处于较高的水平.这与 Wilcke 等^[17]提出的污染指数耕地、草地、森林土壤、城市区域的结论相似.

总的来说,如果不考虑工矿企业附近采样点,二环以内表层土壤中的三萜化合物浓度最高,随着距城中心距离的增加其浓度降低,南部地区要高于北部地区;在远郊区县通州区和门头沟地区表层土壤中三萜化合物总浓度偏高,在延庆、平谷、顺义、

怀柔地区表层土壤中普遍较低.大部分样品(36 个)硫萜的浓度最高,少部分样品(21 个)芴的浓度最高,只有 5 个样品氧萜的浓度最高.

2.1.2 氧萜系列

在 62 个表层土壤样品中除检测到了氧萜(二苯并呋喃)以外,还均检测到了 3 种甲基氧萜化合物和 5 种 C2-氧萜化合物.氧萜系列化合物总浓度最高的点出现在宣武区陶然亭公园(XW1),为 $14.63 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;其次是朝阳酒仙桥小区(CY1),为 $10.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.除了 2 个企业附近的采样点(SJ2 和 SY2)外,氧萜系列化合物总浓度的分布特征和三萜化合物非常相似,有很好的相关关系.氧萜在氧萜系列化合物中的比重按如下顺序增加:林区<果园或农田<居民区或公园<交通干线(三环以外)<二环以内<部分企业,与三萜化合物在表层土壤中浓度的变化趋势一致(图 3).

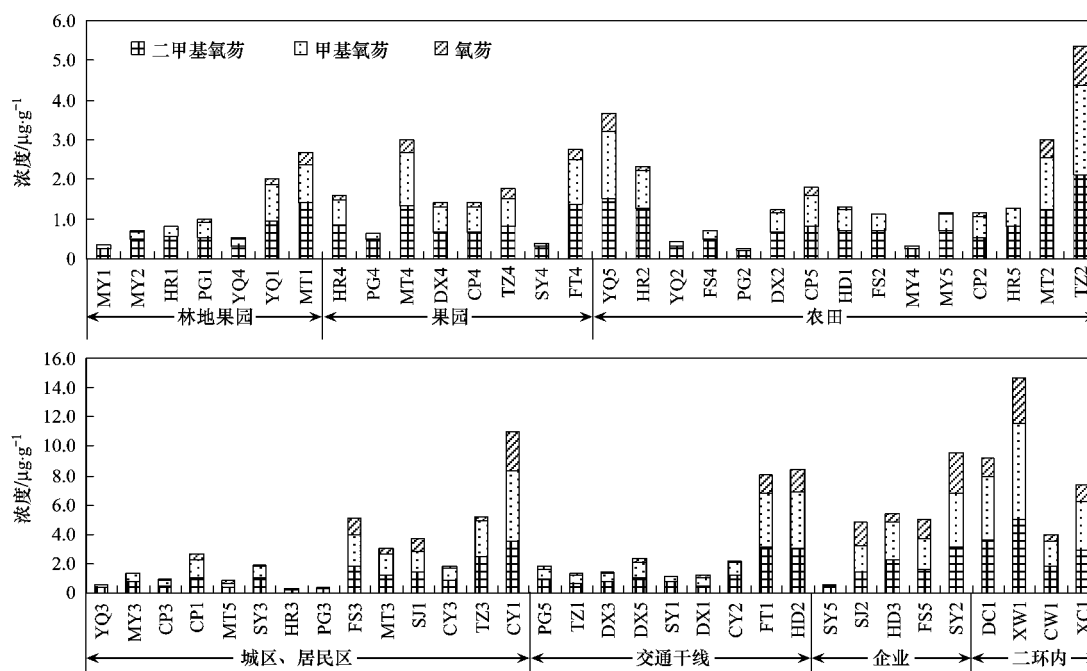


图 3 北京地区表层土中氧萜系列化合物的浓度

Fig. 3 Concentration of dibenzofuran series in the surface soil of Beijing

大部分林地样品中以 C2-氧萜占优势,其次是甲基氧萜.果园样品中多数以 C2-氧萜的含量最高,但它的优势并不像在林地样品中的那样明显,只是略高于甲基氧萜.在所有农田样品中氧萜系列化合物浓度最高点出现在有污灌历史的通州潮县农田(TZ2)和门头沟斋堂农田(MT2),同时这 2 个采样点氧萜系列化合物的分布也异于其它农田采样点:以甲基氧萜的含量最高,微略高于 C2-氧萜,氧萜在氧萜系列化合

物中的比重是所有农田土壤样品中最高的,分别为 15.7% 和 18.1%.在其它的农田采样点中氧萜系列化合物的分布类似于果园采样点.在居民区、城区公园采样点中,通常氧萜系列化合物浓度较高的采样点同时也具有较高的氧萜比重,其它采样点中均以 C2-氧萜占优势,略高于甲基氧萜,氧萜所占的百分比很低.交通干线附近采样点样品中以 C2-氧萜占绝对优势,占 52.0% ~ 54.2%,其次是甲基氧萜,占 38.1%

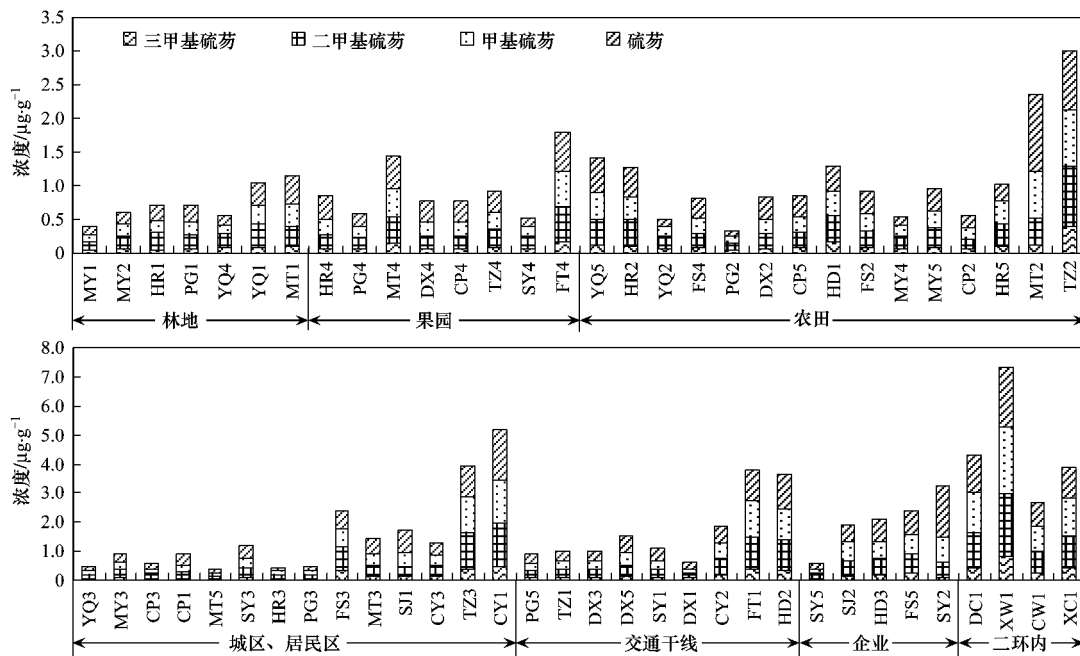
~40.9%,氧蒽的百分比很低.企业附近的采样点(SJ2和SY2)表层土壤中氧蒽、甲基氧蒽和C2-氧蒽3类化合物的百分含量相近,均在34%左右.二环以内的4个采样点样品中甲基氧蒽和C2-氧蒽比重相当,氧蒽的百分含量在14.1%~20.9%之间,在所有采样点中处于较高的水平.

2.1.3 硫蒽系列

在北京地区的62个表层土壤样品中除检测到了硫蒽(二苯并噻吩)以外,也均检测到了3种甲基二苯并噻吩化合物、10种C2-二苯并噻吩化合物和6种C3-二苯并噻吩化合物.硫蒽系列化合物与氧蒽系

列化合物的分布特征相似,除了2个企业采样点(SJ2和SY2)外,在北京地区表层土壤样品中硫蒽系列化合物浓度与氧蒽系列化合物浓度也具有很好的线性相关性.

不同采样点表层土壤中硫蒽系列化合物的浓度差别较大(图4).硫蒽系列化合物总浓度最高的采样点位于顺义龙湾屯电镀厂旁农田(SY2),为 $32.48\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其次是石景山首钢(SJ2), $19.17\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,它们分别高于氧蒽系列化合物3.4和3.9倍,而其它采样点硫蒽系列化合物的总浓度低于或者接近氧蒽系列化合物总浓度.



图中企业 SJ2 和 SY2 采样点硫蒽系列化合物的浓度为原值的 1/10

图 4 北京地区表层土中硫蒽系列化合物的浓度

Fig. 4 Concentration of dibenzothiophene series in the surface soil of Beijing

在所检测的表层土壤中均以硫蒽、甲基硫蒽和C2-硫蒽的浓度最高,C3-硫蒽浓度最低,基本上在10%左右或者更低.大部分样品(39个)以硫蒽在硫蒽系列化合物总浓度中的比重最高,14个样品以C2-硫蒽的比重最高,9个样品以甲基硫蒽的比重最高.硫蒽在硫蒽系列化合物中的比重没有随着用地类型的差异而表现出明显的规律性变化,基本上在二环以内的4个采样点最低,平均28.9%,顺义龙湾屯电镀厂旁农田SY2的硫蒽比重最高,为54.7%,其次是门头沟斋堂农田MT2,为48.7%,其它采样点的差异很小.

2.1.4 苯并蒽并噻吩系列

在北京地区62个表层土壤样品中的绝大部分

样品中检测到了苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩、苯并[b]蒽并[1,2-d]噻吩、苯并[b]蒽并[2,3-d]噻吩3种苯并蒽并噻吩化合物.图5显示了不同土壤样品中苯并蒽并噻吩化合物的浓度,从中可以看出,在林区、果园和农田表层土壤中都检测到了浓度很低的苯并蒽并噻吩化合物,其中门头沟、丰台、房山的采样点和通州污灌农田中其浓度相对较高.在居民区、城区公园中朝阳酒仙桥小区(CY1)和通州海子公园(TZ3)的苯并蒽并噻吩化合物浓度最高,分别为 $2.17\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.63\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,门头沟、丰台、房山、石景山、朝阳几个区县的浓度普遍高于延庆、密云、怀柔、昌平、顺义和平谷几个区县.平谷大秦铁路旁采样点(PG5)表层土中苯并蒽并噻吩化合物

的浓度略高于通州永乐店京津唐高速旁(TZ1)和大兴榆垓京开高速旁(DX3)的. 在 3 条环路上苯并蔡并噻吩化合物的浓度的分布特征为:北六环(顺义 SY1) < 北五环(朝阳 CY2) < 北四环(海淀 HD2), 而在南部, 南五环(大兴 DX5) < 南六环(大兴 DX1) < 南四环(丰台 FT1). 对于同一条环路, 北六环(顺义 SY1)与南六环(大兴 DX5)相近; 南五环(大兴 DX1) < 北五环(朝阳 CY2); 南四环(丰台 FT1) < 北四环(海淀 HD2). 在 5 个企业采样点表层土中依然以石景山首钢焦化厂旁(SJ2)和顺义龙湾屯电镀厂旁的农田(SY2)中苯并蔡并噻吩

化合物的浓度最高, 分别为 $6.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其它 3 个采样点的浓度都很低. 在二环以内的 4 个采样点都检测到了很高浓度的苯并蔡并噻吩化合物, 其中宣武区陶然亭公园 XW1 其浓度最高, 为 $5.66 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

总之, 表层土壤中苯并蔡并噻吩化合物的分布特征不同于三芴系列化合物, 尤其是在六环以内的采样点. 同时在表层土壤样品中检测到的 3 种苯并蔡并噻吩化合物均以苯并[b]蔡并[2, 1-d]噻吩的浓度最高, 其次是苯并[b]蔡并[1, 2-d]噻吩, 苯并[b]蔡并[2, 3-d]噻吩的浓度很低.

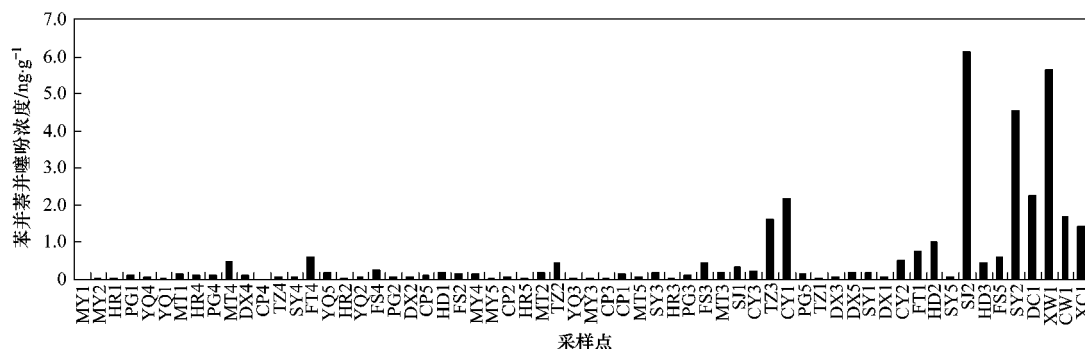


图 5 北京地区表层土中苯并蔡并噻吩化合物的浓度

Fig. 5 Concentration of benzonaphthothiophene series in the surface soil of Beijing

2.2 表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃化合物的成因及环境地球化学意义

芴、硫芴和氧芴相对含量是反映化石燃料母源沉积环境的良好指标^[18], 可以用来推测土壤中这类化合物的成因类型. (F + OF + SF) 与硫芴(SF)的相对含量可反映燃煤产物的贡献^[19]. OF/SF 和 (F + OF + SF)/SF 这 2 个比值具有一定的同向性, 从图 6 可以看到, OF/SF 比值体现出了比较明显的变化: 南六环(大兴 DX5) < 南五环(大兴 DX1) < 南四环(丰台 FT1); 北六环(顺义 SY1) < 北五环(朝阳 CY2) < 北四环(海淀 HD2), 这说明越靠近市中心煤燃烧的比重越大, 南部环路之间的差异很小, 北部环路之间的差异很大. 门头沟、通州地区 OF/SF 和 (F + OF + SF)/SF 的比值较高, 受到的煤燃烧产物影响较大.

三芴化合物与菲、甲基菲的相对含量也可反映燃煤产物的贡献^[19], 图 7 显示了表层土壤样品中三芴化合物与菲系列化合物参数分布特征, 从中可以看出, SF/(P + MP) 的变化非常小, 推测硫芴系列化合物与菲系列化合物的来源一致. F/(P + MP)、OF/(P + MP) 和 (F + OF + SF)/(P + MP) 的变化趋

势一致.

Dutta 等^[20]认为有机组分的生物降解次序为: 正构烷烃 > 蔡系列 > 支链烷烃 > 芴系列 > 菲系列 > 二苯并噻吩系列, 具长侧链的芳烃更难降解, 并且原油、煤、煤烟等污染源中三芴及其烷基化合物的参数比值有一定差异, 可以反映多环芳烃的来源. 化石燃料燃烧产物中具有较低的 MOF/OF 值, 原油、煤等化石燃料本身的 MOF/OF 值都很高. 10 个采样点(MY1、MY2、HR1、FS4、MY4、HR4、HR3、PG3、FS2、HR5) MOF/OF 值高于 15, 说明这些地区表层土壤受化石燃料不完全燃烧产物影响较小(图 8), 这些采样点主要集中在密云、怀柔、平谷地区. 除顺义天竺(SY5)以外的 4 个企业采样点、除北六环和北五环以外的 4 个环路采样点、二环以内 4 个、通州、门头沟、石景山、丰台、朝阳、昌平部分地区、房山燕山石化和房山城区共 25 个采样点的 MOF/OF 值都低于 5, 因此它们受到化石燃料不完全燃烧产物影响较大. 其它采样点介于其中. MF/F 在表层土壤中的分布特征与 MOF/OF 基本相似, MSF/SF 在各采样点之间的变化并不是很明显.

二苯并噻吩类化合物相对组成和分布与有机质

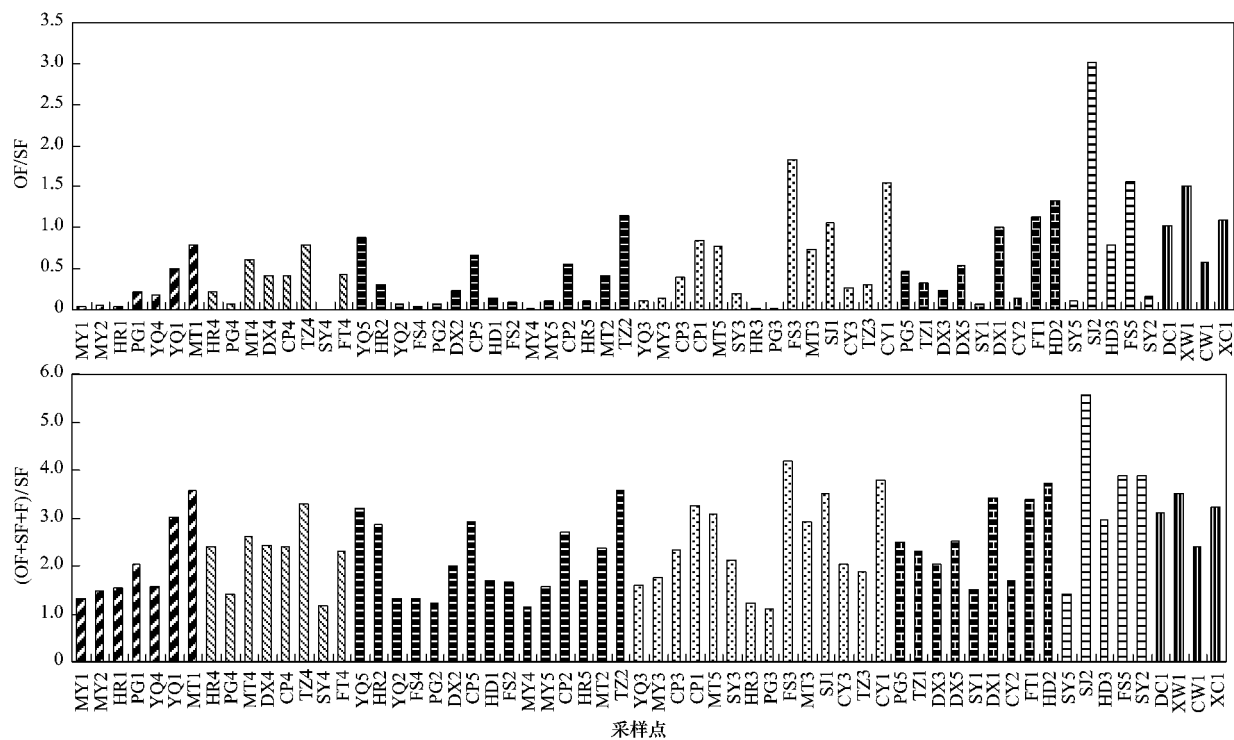


图 6 表层土壤样品中三芴化合物参数分布特征

Fig. 6 Distribution bar graph of parameters of fluorene, dibenzofuran dibenzothiophene in the surface soil samples

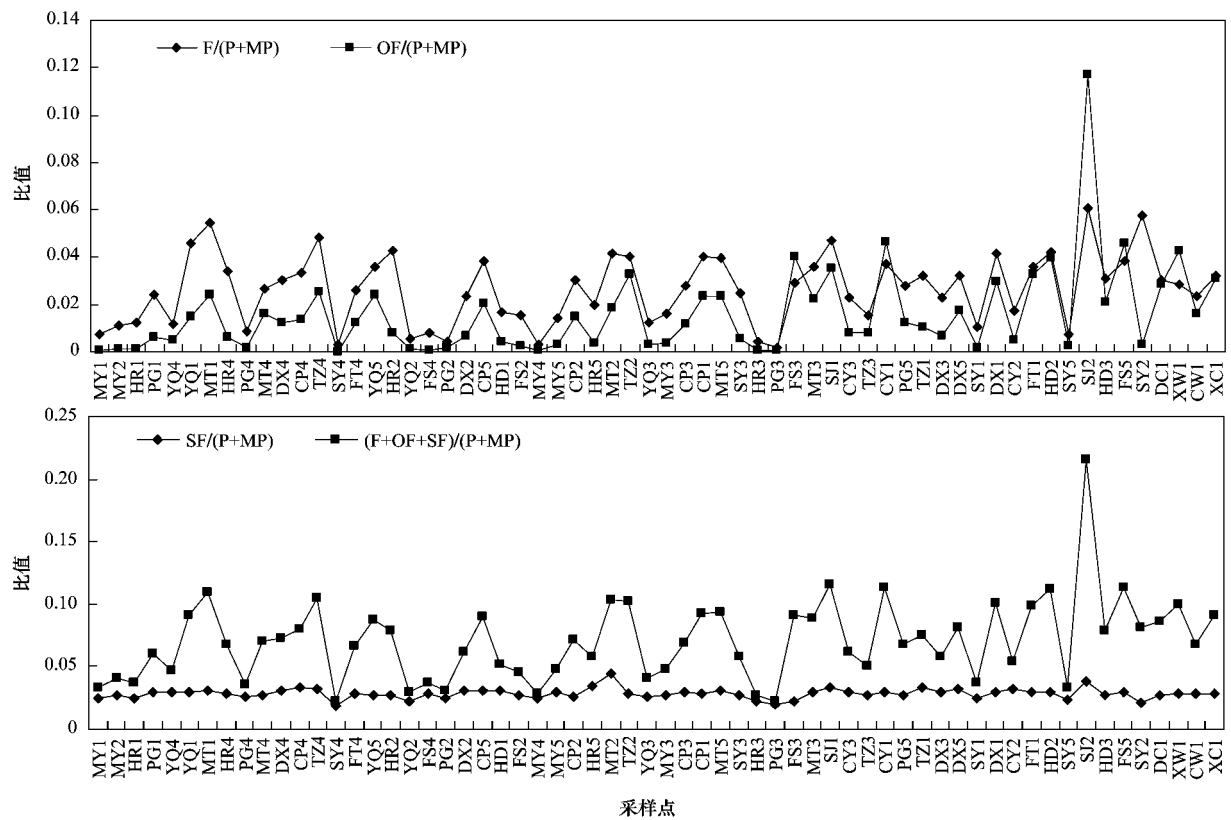


图 7 表层土壤样品中三芴化合物与菲系列化合物参数分布特征

Fig. 7 Distribution graph of parameters of fluorene, dibenzofuran dibenzothiophene and phenanthrene series in the surface soil samples

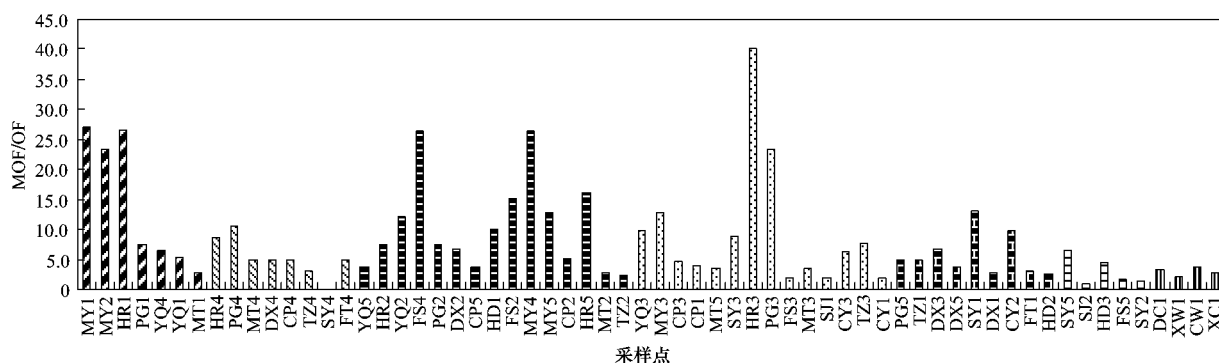


图8 表层土壤样品中三芴及其烷基化合物参数比值

Fig.8 Ratio of fluorene, dibenzofuran, dibenzothiophene and their alkyl compounds in the surface soil samples

和原油成熟度呈现出稳定的相关关系^[21],可以作为有机质和原油热演化的成熟度参数. 烷基二苯并噻吩在热力作用下发生剧烈变化,稳定性较高与稳定性较差的异构体的相对丰度,随热演化程度的增加而增加,一般选择以下2个指标来计算成熟度^[22, 23]:

$$K_{4,6} = \frac{4,6\text{-二甲基硫芴}}{1,4\text{-二甲基硫芴}}$$

$$K_{2,4} = \frac{2,4\text{-二甲基硫芴}}{1,4\text{-二甲基硫芴}}$$

北京地区表层土壤中 $K_{4,6}$ 和 $K_{2,4}$ 这2个参数在各采样点间的变化并不大,因此可以推测北京地区表层土壤中的硫芴系列化合物的来源应该是一致的.

苯并蒽并噻吩类化合物主要来源于石油^[24],煤焦油中也含有此类化合物,在林区、果园和农田都检测到了很低含量的苯并蒽并噻吩化合物,只在朝阳酒仙桥小区(CY1)、通州海子公园(TZ3)、石景山首钢焦化厂旁的采样点(SJ2)、顺义龙湾屯电镀厂旁的农田(SY2)以及二环以内的4个采样点检测

到了很高含量的苯并蒽并噻吩化合物,说明这8个采样点受到的矿物油污染程度要远远高于其它采样点. 在四、五、六环3条环路周边表层土中苯并蒽并噻吩化合物的污染程度变化趋势为:随距市区中心距离增加污染程度降低;对于同一条环路,北六环(顺义SY1)与南六环(大兴DX5)相近,而四环和五环都是北部高于南部.

原油中蒽烯含量不高^[25],推测土壤样品中蒽烯主要源于高等植物或煤燃烧产物. 根据土壤样品中苯并蒽并噻吩/(菲+甲基菲)[BNTH/(P+MP)]和苯并蒽并噻吩/蒽烯(BNTH/Re)可初步分析煤烟与汽车尾气的相对贡献(图9). BNTH/(P+MP)和BNTH/Re的变化趋势基本相同,唯独在顺义龙湾屯电镀厂旁农田(SY2)截然相反,推测该采样点受到矿物油的直接污染,因此蒽烯的含量非常低,而菲系列化合物和苯并蒽并噻吩非常高. 门头沟、丰台、房山、通州、朝阳、石景山的部分采样点以及二环以内的4个采样点BNTH/(P+MP)和BNTH/Re的比值偏高,推测这些地区苯并蒽并噻吩化合物的煤烟污染源比重相对较大.

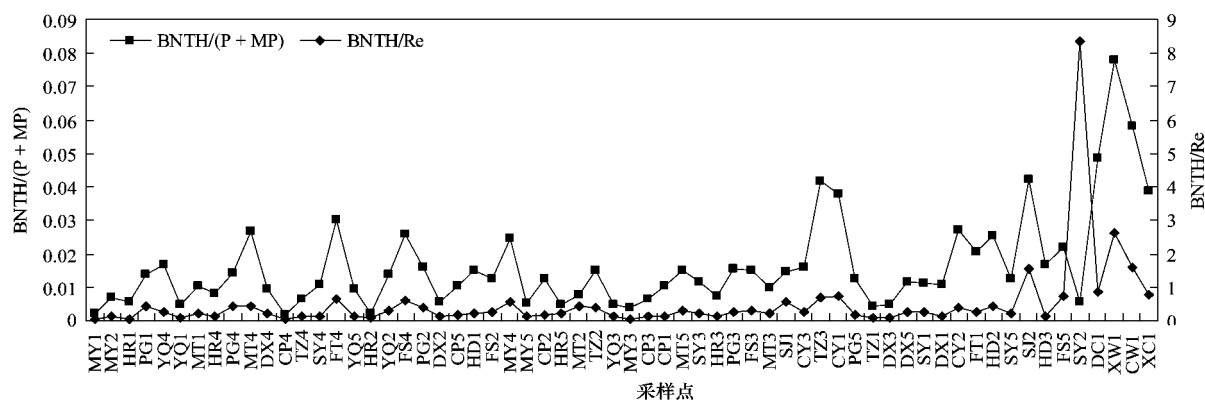


图9 表层土壤样品苯并蒽并噻吩化合物参数分布

Fig.9 Distribution of parameters of benzonaphthothiophene series in the surface soil samples

根据三芴及其烷基取代物和苯并蒽并噻吩的组成、分布特征含及其参数比值,可以推断其来源和环境意义,参照张枝煊^[19]的分类方式将所采集的表层土壤样品划分为 13 类(表 2).

表 2 表层土壤杂环芳烃系列化合物的组成、分布特征及环境意义

Table 2 Constitute, distribution and environmental significance of heterocyclic aromatic compounds in the surface soil of Beijing

类型	组成特征			代表样品	主要污染源	污染程度
	三芴相对含量	烷基取代化合物组成特征	苯并蒽并噻吩含量 ¹⁾			
1	硫芴 > 芴 > 氧芴	SF > MSF; 2MOF > MOF; 2MF > MF > F (2MF > F > MF)	低	YQ4、DX2、SY3、MY3、SY1、FS4、FS2、SY5、MY5、CY2、CP4	煤及其燃烧产物	轻微
2	硫芴 > 芴 > 氧芴	SF > MSF; 2MOF > MOF; MF > 2MF > F	低-中	MY1、MY2、HR1、PG1、DX4、PG4、YQ3、CY3、PG5、CP3、TZ1、FT4、HD1、DX3	煤及柴油燃烧产物	轻微
3	硫芴 > 芴 > 氧芴	MSF > SF; 2MOF > MOF; 2MF > MF > F	低	PG3、HR3、YQ2、MY4、SY4	煤及其燃烧产物	轻微
4	硫芴 > 芴 > 氧芴	MSF > SF; 2MOF > MOF; 2MF > MF > F	高	DC2、TZ3	油类及其燃烧产物	严重
5	硫芴 > 芴 > 氧芴	SF > MSF; MOF > 2MOF; MF > 2MF > F (F > MF > 2MF)	低	DX5、MT2	油类及其燃烧产物	轻微
6	硫芴 > 芴 > 氧芴	MSF > SF; 2MOF > MOF; MF > 2MF > F	低-中	PG2、HR5、CP2、MT4	煤及其燃烧产物	中等
7	芴 > 硫芴 > 氧芴	SF > MSF; 2MOF > MOF; MF > F > 2MF (MF > 2MF > F)	低	MT1、YQ1、TZ4、HR2、HR4	煤及其燃烧产物	轻微
8	芴 > 硫芴 > 氧芴	SF > MSF; MOF > 2MOF; MF > F > 2MF (MF > 2MF > F)	低-中	MT5、CP5、MT3、YQ5、TZ2	煤及其燃烧产物	中等
9	芴 > 硫芴 > 氧芴	SF > MSF; MOF > 2MOF; F > MF > 2MF	低	CP1、HD2、SJ1、DX1	油类及其燃烧产物	中等
10	芴 > 硫芴 > 氧芴	MSF > SF; MOF > 2MOF; 2MF > MF > F	中-高	HD3、XC1、DC1、FT1	油类及其燃烧产物	严重
11	芴 > 硫芴 > 氧芴	MSF > SF; MOF > 2MOF; F > MF > 2MF	高	SY2	油类	严重
12	氧芴 > 硫芴 > 芴	MSF > SF; MOF > 2MOF	中-高	XW1、FS3、FS5	煤及油类燃烧产物	严重
13	氧芴 > 硫芴 > 芴	SF > MSF; MOF > 2MOF; 2MF > F > MF	高	SJ2、CY1	煤及其燃烧产物	严重

1) 高(≥1 ng·g⁻¹),中(0.4~1 ng·g⁻¹),低(<0.4 ng·g⁻¹)

3 结论

(1) 北京地区表层土中含氧、含硫杂环芳烃化合物的污染程度按如下顺序增加:林地<果园或农田<城区或居民区<交通干线(三环以外)<二环以内<部分企业;随着距城中心距离的增加其污染程度降低,南部地区污染重于北部地区,远郊区县中延庆、密云、平谷、顺义、怀柔等地区表层土壤的污染程度普遍低于通州区和门头沟等地区。

(2) 北京地区表层土壤中含氧、含硫杂环芳烃的污染源比较复杂,主要包括化石燃料燃烧产物、矿物油输入等,不同环境功能区含氧、含硫杂环芳

烃污染物污染源的相对贡献差别较大. 根据多环芳烃化合物分子指纹分布特征和化合物比值参数对污染源的相对贡献作初步分析,总体而言丰台、房山、密云、怀柔、平谷、通州、门头沟地区煤及其燃烧产物的贡献较大,其它大部分地区油类及其燃烧产物的贡献较大,房山部分采样点受到煤及油类燃烧产物的混合污染严重,顺义龙湾屯电镀厂附近采样点受矿物油的直接污染严重。

参考文献:

[1] Arvin E, Flyvbjerg J. Groundwater pollution arising from the disposal of creosote waste [J]. Water and Environment Journal, 1992, 6(2): 646-652.
[2] Londry K L, Suflita J M. Toxicity effects of organosulfur

- compounds on anaerobic microbial metabolism[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, **17**(7): 1199-1206.
- [3] 黄菊洪,唐楣楣.造纸工业的环保课题——“Dioxin”问题[J]. *污染防治技术*, 1995, **8**(2): 81-84.
- [4] 谢重阁.环境中石油污染物的分析技术[M].北京:科学出版社, 1987. 169-183.
- [5] Hellou J, Mackay D, Fowler B. Bioconcentration of polycyclic aromatic compounds from sediments to muscle of finfish [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(10): 2555-2563.
- [6] Gimeno R A, Altelaar A F M, Marcé R M, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, **958**(1-2): 141-148.
- [7] 李素梅,庞雄奇,金之钧,等.沉积物中 NSO 杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义[J]. *地球化学*, 2001, **30**(4): 347-352.
- [8] 王培荣.非烃地球化学和应用[M].北京:石油工业出版社, 2002.
- [9] 王晓华,熊玉春,顾晓华,等.几种烟煤 CS₂ 萃取物的 GC-MS 分析[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(1): 72-77.
- [10] 杨永清,崔林燕,米杰.超声波和微波辐射下萃取煤的有机硫形态分析[J]. *煤炭转化*, 2006, **29**(2): 8-11.
- [11] 刘瑞婷,田永亮,王玉海,等.液化气中硫醇结构组成研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2006, **30**(2): 97-100.
- [12] Musa-Bandowe B A, Sobocka J, Wilcke W, *et al.* Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **159**(2): 539-549.
- [13] 马玲玲,劳文剑,王学彤,等.北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究[J]. *分析化学*, 2003, **31**(9): 1025-1029.
- [14] Zhang Z H, He F P, Bu Q W, *et al.* Vertical distribution and environmental significance of sulfur and oxygen heterocyclic aromatic hydrocarbons in soil samples collected from Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **153**(2): 457-467.
- [15] 王培荣.生物标志物质量色谱图集[M].北京:石油工业出版社, 1993.
- [16] SY 5397-1991,生物标志物谱图[S].
- [17] Wilcke W, Amelung W, Martius C, *et al.* Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Amazonian rain forest [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2000, **163**(1): 27-30.
- [18] 郭小文,何生,石万忠.珠江口盆地番禺低隆起轻质原油芳烃地球化学特征[J]. *石油学报*, 2008, **29**(1): 52-57.
- [19] 张枝焕,陶澍,沈伟然,等.天津地区表层土中芳香烃污染物化学组成及分布特征[J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(6): 29-34.
- [20] Dutta T K, Harayama S. Fate of crude oil by the combination of photo oxidation and biodegradation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(8): 1500-1505.
- [21] 张敏,张俊.塔里木盆地原油噻吩类化合物的组成特征及地球化学意义[J]. *沉积学报*, 1999, **17**(1): 122-126.
- [22] 罗健,程克明,付立新,等.烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标[J]. *石油学报*, 2001, **22**(3): 27-32.
- [23] 霍秋立,李振广,付丽.烷基二苯并噻吩的分布与有机质成熟度关系的探讨[J]. *大庆石油地质与开发*, 2008, **27**(1): 32-36.
- [24] Lee M L, Vassilaros D L, Later D W. Capillary column gas chromatography of environmental polycyclic aromatic compounds [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1982, **11**(3-4): 251-262.
- [25] 黄杏珍,邵宏舜,顾树松.柴达木盆地油气形成与寻找油气方向[M].兰州:甘肃科学技术出版社, 1993. 342-351.