

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.11.2015041801

贺小敏, 李爱民, 吴昊, 等. 武汉市远城区农田土壤中多环芳烃的分布特征、来源和风险评价[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2139-2141

## 武汉市远城区农田土壤中多环芳烃的分布特征、来源和风险评价\*

贺小敏<sup>1,2</sup> 李爱民<sup>2</sup> 吴昊<sup>2</sup> 施敏芳<sup>2</sup> 陈浩<sup>1\*\*</sup>

(1. 华中农业大学理学院, 武汉, 430070; 2. 湖北省环境监测中心站, 武汉, 430072)

**摘要** 采用加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定了武汉市6个远城区(蔡甸、东西湖、汉南、黄陂、江夏、新洲)农田土壤样品中16种多环芳烃(PAHs)的含量。结果表明, 研究区土壤中16种PAHs总量范围为12.86—876.82  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均含量为122.64  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 土壤中PAHs以中高环PAHs为主。通过因子分析法和异构体比值法分析, 研究区土壤中PAHs主要为化石燃烧来源(包括汽油燃烧和柴油燃烧)、生物质或煤炭燃烧来源。采用毒性当量评价方法对研究区土壤PAHs进行潜在致癌性分析, 结果表明土壤中PAHs潜在致癌性较低。

**关键词** 多环芳烃, 农田土壤, 分布, 来源, 风险评价, 武汉市。

多环芳烃(PAHs)具有致癌、致畸、致突变作用, 其中16种PAHs被美国环保署确定为优先控制的有机污染物。土壤中PAHs的污染研究国内已有较多报道, 主要集中在北京、广州、上海、福州、香港等地区, 而有关武汉远城区农田土壤中PAHs的系统研究还比较缺乏。本文选取了武汉市6个远城区(蔡甸、东西湖、汉南、黄陂、江夏和新洲)的农业表层土壤, 研究了PAHs在远城区农田土壤中的含量及其分布特征, 利用因子分析法和异构体比值法探讨其可能的来源, 并对其生态风险进行了初步评价, 以期对武汉市有机污染物的环境治理提供基础性数据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

ASE-200加速溶剂萃取仪, 美国Dionex公司; Agilent 1200高效液相色谱仪, 美国Agilent公司; Eclipse PAH液相色谱柱(250 mm×4.6 mm×5  $\mu\text{m}$ ), 美国Agilent公司; TurboVap II氮吹浓缩仪, 美国Caliper公司; 硅胶小柱(6 mL, 500 mg), 美国Agela公司。16种PAHs混合标准溶液(0.2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 含萘(Nap)、苊烯(Any)、苊(Ane)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(Baa)、蒾(Chr)、苯并(b)荧蒽(Bbf)、苯并(k)荧蒽(Bkf)、苯并(a)芘(Bap)、二苯并(a,h)蒽(Daa)、苯并(g,h,i)芘(Bgp)和茚苯(1,2,3-cd)芘(Inp), 百灵威公司; 乙腈、甲醇、丙酮、正己烷(色谱纯), 美国Tedia公司; 无水硫酸钠(分析纯), 使用前500  $^{\circ}\text{C}$ 烘5 h; 硅藻土(100目), 使用前500  $^{\circ}\text{C}$ 烘5 h。

#### 1.2 样品采集与保存

2012年6月, 在武汉市6个远城区(蔡甸、东西湖、汉南、黄陂、江夏、新洲)分别选择1 km×1 km基本农田各1块, 以对角线方式各布设5个采样点, 采集0—20 cm表层土壤, 用500 mL棕色磨口玻璃瓶装盛, 装样时避免土壤接触容器磨口处。采集的土壤样品低温保存运回实验室, 去除砾石和动植物残体, 冷冻干燥研磨, 4  $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

#### 1.3 样品前处理与分析测定

准确称取5 g冻干土壤样品, 与适量硅藻土混匀后转入22 mL萃取池。以1:1的丙酮/正己烷为萃取溶剂, 在1500 psi和100  $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 静态萃取5 min, 对土壤中16种PAHs进行加速溶剂萃取, 萃取液浓缩后用硅胶柱净化, 以5:95的丙酮/正己烷为洗脱剂, 洗脱液氮吹后用甲醇定容至1 mL, 过0.45  $\mu\text{m}$ 有机滤膜后进行HPLC分析测定。

分析条件: 流动相A为水, B为乙腈; 梯度洗脱: 0—40 min, 60% A+40% B→100% B; 40—50 min, 100% B; 50—55 min, 100% B→60% A+40% B; 55—60 min, 60% A+40% B; 流速1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 柱温30  $^{\circ}\text{C}$ ; 检测器: 二极管阵列检测器(DAD)和荧光检测器(FLD); 进样量10  $\mu\text{L}$ ; 检测波长DAD: 228 nm; FLD: 0 min激发275 nm, 发射350 nm; 23.5 min激发260 nm, 发射420 nm; 25.5 min激发270 nm, 发射440 nm; 30 min激发260 nm, 发射420 nm; 36 min激发290 nm, 发射430 nm; 45.8 min激发250 nm, 发射500 nm。

#### 1.4 质量保证与控制

采用全程空白、加标回收实验和有证标准物质测定对分析过程进行质量控制。方法空白中除萘有检出外, 其它均未检出。16种PAHs的回收率范围为61%—119%, 方法检出限在0.1—2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。

2015年4月18日收稿。

\* 湖北省土壤环境质量例行监测项目资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: hchenhao@mail.hzau.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中 PAHs 分布状况

武汉市远城区农田土壤中 16 种 PAHs 的总含量范围为 12.86—876.82  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 其中蔡甸区、东西湖区、汉南区、黄陂区、江夏区和新洲区农田土壤中 16 种  $\Sigma$  PAHs 的含量分别为 17.4—355.5  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、18.1—156.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、12.9—34.4  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、23.4—683.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、52.5—116.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 50.8—876.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 新洲区和黄陂区农田土壤中 PAHs 的含量高于蔡甸区、东西湖区和江夏区, 汉南区农田土壤中 PAHs 的含量最低. 研究区土壤样品中 Fla、Baa、Chr、Bbf 和 Bap 的检出率均为 100%, Any 在所有土壤样品中均未检出, 其余 10 种 PAHs (Nap、Ane、Fle、Phe、Ant、Pyr、Bkf、Daa、Bgp 和 Inp) 的检出率在 20%—97% 之间. 本研究区土壤样品中 16 种  $\Sigma$  PAHs 的平均含量为 122.64  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 低于武汉中心城区土壤 (990.9  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>、北京郊区土壤 (1980  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[2]</sup> 和杭州郊区土壤 (675.3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>, 但高于香港郊野土壤 (34.2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> 和济南不同功能区土壤 (23  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>.

### 2.2 土壤中 PAHs 来源分析

#### 2.2.1 因子分析法

本文利用 PASW Statistics 18 软件对武汉市远城区农田土壤中 PAHs 的来源进行主成分分析, 提取累积方差贡献率大于 85% 的因子, 结果显示, PAHs 两个公因子的方差贡献率分别为 80.8% 和 8.4%, 累计方差贡献率为 89.2%, 可以用来代表研究区土壤 PAHs 的主要来源. 其中成分 1 的方差贡献率为 80.8%, 主要以 4—6 环 PAHs 为主, 包括 Fla、Pyr、Baa、Bbf、Bkf、Bap、Bgp 和 Inp. 研究表明, 以 4—6 环 PAHs 为主时指示为化石燃料燃烧源, 若燃烧产物以 5 环 PAHs 为主时代表汽油燃烧源, 以 6 环 PAHs 为主代表柴油燃烧源<sup>[6]</sup>. 因此, 成分 1 反映出 PAHs 主要来源于化石燃烧来源, 包括汽油燃烧和柴油燃烧. 成分 2 的方差贡献率为 8.4%, 以 2—3 环 PAHs 为主, 包括 Nap、Ane、Ant、Phe、Fle. 研究表明, Phe、Ant 和 Fle 指示为焦炉燃烧源, Nap 主要指示为焦炉燃烧、汽车尾气排放和汽油泄露等<sup>[7]</sup>. 因此, 成分 2 代表研究区土壤 PAHs 来源于焦炉燃烧、汽车尾气排放和汽油泄露.

#### 2.2.2 异构体比值法

已有研究表明,  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  比值小于 0.1, 表明 PAHs 来源于原油污染, 大于 0.1 为燃烧污染;  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$  比值小于 0.4, 表明 PAHs 来源于原油污染, 大于 0.5 指示为生物质燃烧, 处于两者之间表示为汽油燃烧. 当  $\text{Baa}/(\text{Baa}+\text{Chr})$  比值小于 0.2 时, 表明原油污染的 PAHs 源, 在 0.2—0.35 之间, 表明为石油燃烧源, 大于 0.35 时, 为生物质或煤炭燃烧的 PAHs 源.  $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{Bgp})$  的比值小于 0.2 表明原油污染的 PAHs 源, 在 0.2—0.5 之间, 认为是石油燃烧源, 当大于 0.5 时, 则表明为生物质或煤炭燃烧的 PAHs 来源<sup>[7]</sup>.

本文选择  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 、 $\text{Baa}/(\text{Baa}+\text{Chr})$  和  $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{Bgp})$  比值相结合的方法来判断武汉市远城区农田土壤中的 PAHs 来源, 结果见图 1. 可以看出, 50% 样品中  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  的比值大于 0.1, 主要分布在燃烧 PAHs 源区; 而另外 50% 位于原油来源区.  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$  的比值在 0.33—1.00 之间, 其中 90% 样品中  $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$  的比值大于 0.5, 主要分布在生物质燃烧区.  $\text{Baa}/(\text{Baa}+\text{Chr})$  的比值在 0.10—0.88 之间, 其中 40% 样品中  $\text{Baa}/(\text{Baa}+\text{Chr})$  的比值大于 0.35, 主要分布在生物质或煤炭燃烧 PAHs 源区域; 仅 17% 样品中  $\text{Baa}/(\text{Baa}+\text{Chr})$  的比值小于 0.2, 位于原油来源区, 其余 43% 比值在 0.2—0.35 之间, 位于石油燃烧源区. 92% 样品中  $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{Bgp})$  的比值大于 0.5, 主要分布在生物质或煤炭燃烧的 PAHs 来源区, 8% 样品中  $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{Bgp})$  的比值小于 0.2, 位于原油来源区.

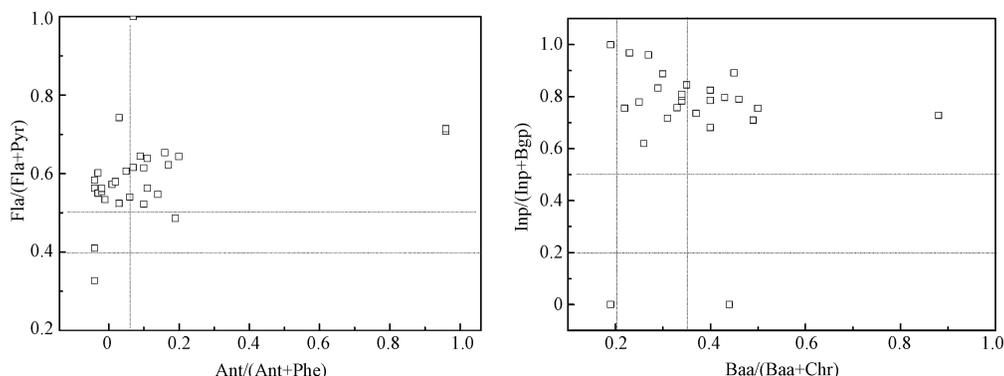


图 1 PAHs 异构体比值源解析图

因子分析法和异构体比值法的结果表明, 本研究区土壤 PAHs 主要为化石燃烧来源 (包括汽油燃烧和柴油燃烧)、生物质或煤炭燃烧来源.

### 2.3 土壤中 PAHs 风险评价

目前, 我国《土壤环境质量标准》(GB15168—1995) 中没有规定 PAHs 的浓度限值, 本文应用荷兰土壤修复标准和

加拿大土壤环境质量标准农用地标准值, 分别对武汉市远城区农田土壤中 PAHs 进行风险评价, 并应用 PAH 的毒性当量因子(TEF)计算单个 PAH 的毒性当量浓度(TEQ)和 $\Sigma$ TEQs, 以表征研究区土壤中 PAHs 的潜在致癌性, 结果见表 1.

表 1 武汉市远城区农田土壤中 PAHs 风险分析

化合物	TEF	TEQ/( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			与荷兰土壤修复标准相比			与加拿大农业土壤限定值相比		
		最小值	最大值	平均值	荷兰土壤修复 标准限值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	超标率/%	最大超 标倍数	加拿大农业 土壤限定值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	超标率/%	最大超 标倍数
Nap	0.001	0.000	0.004	0.001	15	0	0	100	0	0
Any	0.001	0.000	0.000	0.000	—	—	—	—	—	—
Ane	0.001	0.000	0.003	0.000	—	—	—	—	—	—
Fle	0.001	0.000	0.041	0.003	—	—	—	—	—	—
Phe	0.001	0.000	0.122	0.016	50	6.7	1.4	100	3.3	0.22
Ant	0.01	0.000	0.179	0.019	50	0	—	—	—	—
Fla	0.001	0.001	0.148	0.017	15	6.7	8.9	—	—	—
Pyr	0.001	0.000	0.115	0.012	—	—	—	100	3.3	0.15
Baa	0.1	0.018	7.821	1.016	20	10	2.9	100	0	0
Chr	0.01	0.017	1.992	0.171	20	13.3	9	—	—	—
Bbf	0.1	0.040	8.253	1.482	—	—	—	100	0	0
Bkf	0.1	0.000	4.015	0.542	25	3.3	0.6	100	0	0
Bap	1	0.221	65.45	7.897	25	6.7	1.6	100	0	0
Daa	1	0.000	8.269	0.727	—	—	—	100	0	0
Bgp	0.01	0.000	0.250	0.037	20	3.3	0.3	—	—	—
Inp	0.1	0.000	7.708	1.157	25	16.7	2.1	100	0	0
$\Sigma$ PAHs		0.503	101.5	13.10	—	—	—	—	—	—

可以看出, 与荷兰土壤修复标准相比, 本研究区土壤中除 Nap 和 Ant 未超标外, 其余 8 种 PAHs (Phe、Fla、Baa、Chr、Bkf、Bap、Bgp 和 Inp) 的超标率在 3.3%—16.7% 之间, 最大超标倍数的范围为 0.3—8.9 倍; 与加拿大农业土壤 PAHs 的最大限定值相比, 本研究区域土壤中仅 Phe 和 Pyr 出现超标, 超标率均为 3.3%, 最大超标倍数分别为 0.22 倍和 0.15 倍, 其余 7 种 PAHs (Nap、Baa、Bbf、Bkf、Bap、Daa 和 Inp) 均未超标.

此外, 单个 PAH 的 TEQ 平均值在 0—7.897  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  之间,  $\Sigma$ TEQs 的平均值为 13.10  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 各 PAH 的 TEQ 对  $\Sigma$ TEQs 的贡献大小依次为: Bap (60.3%) > Bbf (11.3%) > Inp (8.3%) > Baa (7.8%) > Daa (5.6%) > Bkf (4.1%). 与其它研究比较, 武汉市远城区农田土壤中 PAHs 的  $\Sigma$ TEQs 低于上海市农村及郊区土壤 (87.8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>、印度半干旱区土壤 (650  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[8]</sup> 和西班牙哈贡城土壤 (124  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>. 总体上, 武汉市远城区农田土壤中 PAHs 潜在致癌性较低.

### 3 结论

武汉市远城区农田土壤中 16 种 PAHs 的总含量范围为 12.86—876.82  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均含量为 122.64  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 各点位土壤中 PAHs 以中高环数 (4—6 环) PAHs 为主. 通过因子分析法和异构体比值法分析, 武汉市远城区农田土壤中 PAHs 主要来源于化石燃烧来源 (包括汽油燃烧和柴油燃烧)、生物质或煤炭燃烧. 与荷兰的土壤修复标准比较, 武汉市远城区农田土壤 PAHs 的超标率在 3.3%—16.7% 之间, 其中 Fla 最大超标倍数为 8.9 倍. 与加拿大农业土壤 PAHs 的最大限定值相比, 武汉市远城区农田土壤中仅 Phe 和 Pyr 出现超标, 超标率均为 3.3%, 最大超标倍数分别为 0.22 倍和 0.15 倍. 相比其它地区, 武汉市远城区农田土壤中 PAHs 潜在致癌性较低.

### 参 考 文 献

- [1] 薛建涛, 张金祥, 黄咸雨. 武汉城区土壤剖面多环芳烃的分布特征及来源分析[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(2): 1-6
- [2] 邹正禹, 唐海龙, 刘阳生. 北京市郊农业土壤中多环芳烃的污染分布和来源[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 874-880
- [3] 于国光, 张志恒, 叶雪珠, 等. 杭州市郊区表层土壤中的多环芳烃[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 925-928
- [4] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 等. 香港土壤研究 III. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 936-941
- [5] Dai J L, Li, S J, Zhang Y L, et al. Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil at Ji'nan city, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 147: 317-326
- [6] 倪进治, 陈卫锋, 杨红玉, 等. 福州市不同功能区土壤中多环芳烃的含量及其源解析[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 921-926
- [7] 蒋煜峰. 上海地区土壤中持久性有机污染物污染特征、分布及来源初步研究[D]. 上海: 上海大学博士学位论文, 2009
- [8] Masih A, Taneja A. Polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India [J]. Chemosphere, 2006, 65: 449-456
- [9] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L, et al. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain [J]. Environmental Pollution, 2004, 132: 1-11