

淮北芦岭矿区土壤中PAHs的分布特征及分析

刘静静,王儒威,刘桂建,张佳妹

(中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,中国科学技术大学地球与空间科学学院,安徽合肥 230026)

摘要:在运用气相色谱-质谱方法对淮北芦岭煤矿区17个代表性土壤样品和一个煤矸石样品进行28种PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)测试和分析的基础上,研究了PAHs在矿区土壤中的分布特征及迁移行为,评价了PAHs在矿区的环境影响。结果表明,研究区28种PAHs,总含量(干重) \sum_{28} PAHs从0.35 μg/g到6.21 μg/g,平均值为1.69 μg/g。其中16种是USEPA规定的优控PAHs,总含量(干重) \sum_{16} PAHs从0.23 μg/g到3.53 μg/g,平均值为1.00 μg/g。按相关评价标准,该区部分土壤受到PAHs中度到重度污染,且该区PAHs污染来源是煤矸石堆和生物质燃料燃烧。通过毒性评价可知,PAHs污染土壤的环境风险主要是苯并[a]芘,TEQ达60.68%。

关键词:芦岭矿区;土壤;PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons);来源

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2010.07.001

Concentrations, distributions, and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of Luling Coal Mine in Huabei

LIU Jingjing, WANG Ruwei, LIU Guijian, ZHANG Jiamei

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environment, School of Earth and Space Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: 17 representative soil samples and 1 coal slack sample were collected in the surroundings of Luling Coal Mine in Huabei Province, China. The concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the collected samples were determined by gas chromatography equipped with a mass spectrometry detector (GC-MS). The distribution and transportation behavior of PAHs were analyzed and the environmental impact of the PAHs in the soil of the coal mine was further evaluated. The results showed that the concentrations of 28 PAHs in the collected soil samples ranged from 0.35 to 6.21 μg/g, with an average concentration of 1.69 μg/g, among which 16 PAHs are USEPA priority PAHs. The total contents of these 16 PAHs ranged from 0.23 to 3.53 μg/g, with the average contents being 1.00 μg/g. Compared with the relevant standards of organic pollutants in the soil, these typical regions were moderately or highly polluted according to the concentrations of \sum_{16} PAHs. It was further discovered that the sources of PAHs were gob piles and combustion of biomass. A toxicity assessment indicates that the environmental risks for PAHs are mainly BghiP whose TEQ accounts for 60.68% of the total value.

Key words: Luling Coal Mine; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); sources

收稿日期:2009-12-03;修回日期:2010-02-08

基金项目:国家自然科学基金(40873070),国家科技重大专项(2008ZX05039-003)和安徽省优秀青年基金(08040106909)资助。

作者简介:刘静静,女,1985年生,硕士生。研究方向:有机物环境化学。E-mail: Ljjfei@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:刘桂建,博士/教授。E-mail: lgj@ustc.edu.cn

0 引言

PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) 具有毒性、持久性、普遍性和累积性的特性, 是一类重要的 POPs 污染物。它是较早被发现的环境致癌物, 也是数量大, 分布广泛的致癌物。Cook^[1] 等从煤焦油沥青中分离出具有强致癌性的苯并[a]芘以后, PAHs 逐渐成为环境科学研究者的关注热点。一些研究表明: 空气、土壤、水体、植物等都受到了 PAHs 的污染^[2]。土壤是 PAHs 在环境中的储存库和中转站^[3], 目前的研究多集中于对农田、工业区土壤中 PAHs 的含量、分布、来源和迁移转化特征, 以及 PAHs 的物化性质与其环境行为之间的关系, 环境因素对 PAHs 的影响, 风险评价等方面^[4], 而对于煤矿区附近土壤中 PAHs 污染状况的研究还较少关注。本文以淮北芦岭煤矿区土壤中 16 种 USEPA 优控 PAHs 为主要研究对象, 分析了其在土壤中的含量水平、分布特征及迁移转化规律和初步来源分析, 对矿区 PAHs 污染的控制提供了科学论据。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

芦岭矿区位于安徽北部淮北煤田, 矿区总体地形平坦, 本次共采取 17 个土壤样品, 1 个煤矸石样品。样点分布及采样点见图 1 和表 1。

表 1 采样点概况

Tab. 1 Description of samples

sample No.	description
T1	矿区煤矸石堆放处矸石样
T2	距矸石堆 50 m 处表层土壤样
T3	距矸石堆 100 m 处表层土壤样
T4	距矸石堆 150 m 处表层土壤样
T5	距矸石堆 200 m 处表层土壤样
T6	距矸石堆 250 m 处表层土壤样
T7	距矸石堆 300 m 处表层土壤样
T8	距矸石堆 350 m 处表层土壤样
K1	矿区居民区表层土壤样
K2	矿区居民区表层土壤样
K3	矿区居民区表层土壤样
K4	矿区居民区表层土壤样
C6	矿区选煤厂内表层土壤样
P1	矿区某点纵深 0~20 cm 土壤样
P2	矿区某点纵深 20~40 cm 土壤样
P3	矿区某点纵深 40~60 cm 土壤样
P4	矿区某点纵深 60~80 cm 土壤样
P5	矿区某点纵深 80~100 cm 土壤样

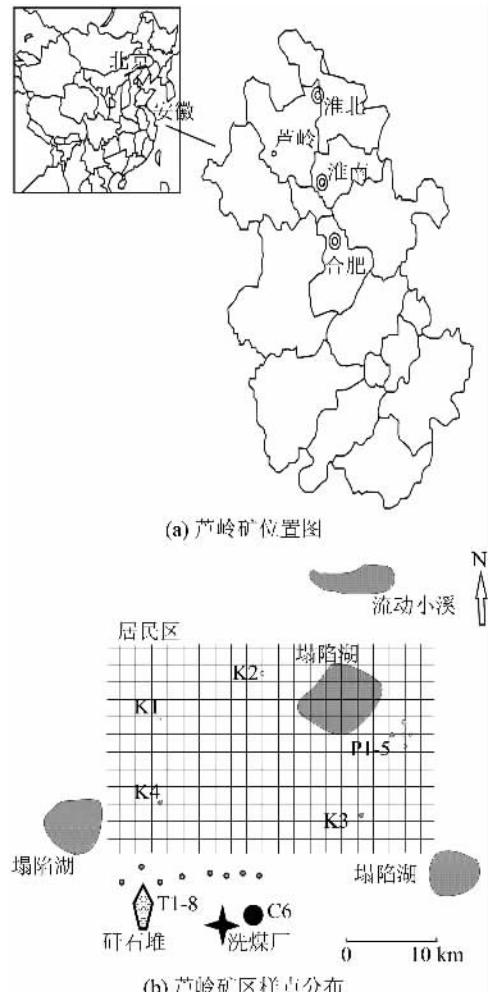


图 1 芦岭矿区采样点分布

Fig. 1 The location of the sample sites in Luling Coal Mine

1.2 PAHs 的提取、纯化与测试

1.2.1 PAHs 的提取与纯化

提取前, 将土壤样品置于低温下风干, 用玛瑙研钵研磨后过 120 目筛。称取土壤样品 20 g 于事先叠好滤纸筒中, 再放入索式提取器内, 在 250 mL 的平底烧瓶中加入 200 mL 二氯甲烷, 2 g 活化并剪碎的铜片, 在水浴锅上连续索式提取 24 h, 温度控制在 40 °C, 提取液在旋转蒸发仪上浓缩到 1 mL 后, 加入 10 mL 正己烷转换熔剂, 继续浓缩至 <2 mL, 然后过硅胶/氧化铝(2:1)层析柱, 层析柱内径为 1 cm, 采用正己烷湿法装柱, 从下至上依次为硅胶 12 cm, 氧化铝 6 cm, 无水硫酸钠 1 cm, 用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)淋洗出 PAHs。

1.2.2 PAHs 的测定

用 GC-MS 对淋出液进行测定。测定时色谱柱为 TRV-5-MS(30 m * 0.25 mm * 0.25 mm)毛细管

表 2 土壤中 PAHs 总量及平均值

Tab. 2 The average and total contents of PAH in soils

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	K1	平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\Sigma_{28}\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	2.39	2.42	4.25	1.25	1.6	1.19	0.95	0.75	0.31	1.69
$\Sigma_{16}\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.45	1.92	2.85	0.89	1.12	0.84	0.76	0.55	0.4	1
$\Sigma 7\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	3.84	4.34	7.1	2.14	2.72	2.03	1.71	1.3	0.71	0.44
	K2	K3	K4	C6	P1	P2	P3	P4	P5	
$\Sigma_{28}\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.73	1.22	0.76	6.21	0.84	0.73	0.49	0.35	0.37	
$\Sigma_{16}\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.44	0.57	0.55	3.53	0.64	0.57	0.35	0.23	0.26	
$\Sigma 7\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.17	1.79	1.31	9.74	1.69	1.3	0.84	0.58	0.63	

柱,载气为高纯 He($<99.999\%$),采用不分流进样,流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。升温程序:初始温度 60°C ,恒温 5 min,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升至 180°C ,再以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 280°C 保持 15 min。质谱电离方式 EI,电子能量 70 eV。选择离子检测(SIM)模式。

1.2.3 质量控制

回收率的测定采用基质加标方法确定,提取开始时加入 2-fluoro-1,1-biphenyl、p-terbenyl-d14 和 dibenzo(a,h)anthracene-d14 作为多环芳烃的代用标准,以校正样品处理过程和分析时的误差,进行质量控制。2-fluoro-1,1-biphenyl、p-terbenyl-d14、dibenzo(a,h)anthracene-d14 的回收率分别是 57%,74% 和 82%。

2 结果与分析

2.1 土壤样品中 PAHs 的总量与环境评价

从芦岭矿区土壤一共检测到 28 种 PAHs,总含量(干重) $\Sigma_{28}\text{PAHs}$ 从 $0.35 \mu\text{g/g}$ 到 $6.21 \mu\text{g/g}$,平均值 $1.69 \mu\text{g/g}$ 。其中 16 种是 USEPA 规定的优控 PAHs,总含量(干重) $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 从 $0.23 \mu\text{g/g}$ 到 $3.53 \mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 $1.00 \mu\text{g/g}$ 。这 16 种 PAHs 里又包含 7 种致癌性 PAHs(BaA, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP),其含量(干重)从 $0.062 \mu\text{g/g}$ 到 $1.59 \mu\text{g/g}$,平均值是 $0.44 \mu\text{g/g}$,各个样品中含量情况列于表 2。由于对煤矿区土壤中 PAHs 的报道较少,但与国内外有学者^[5-7]报道的其他不同区域土壤中 PAHs 的含量情况对比,芦岭矿区土壤中 PAHs 含量是较高的。如北京市密云和房山地区 $0.0459 \sim 0.388 \mu\text{g/g}$,平均值 $0.1249 \mu\text{g/g}$ ^[5];韩国 Buan 农田 $0.041 \sim 0.336 \mu\text{g/g}$,平均值 $0.171 \mu\text{g/g}$ ^[6] 和天津某工业区表层土壤 $0.818 \pm 0.796 \mu\text{g/g}$ ^[7]。

土壤中 PAHs 的含量、种类多少与其来源有密切的关系。有研究认为^[8] 土壤中典型的内源性 PAHs 范围为 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{g/g}$,其主要来自植物的分解和天然火灾。芦岭矿区土壤中 PAHs 的含量远高于自然值,说明这些土壤均已受到人为因素的影响。

目前我国尚未制定土壤多环芳烃的允许浓度,只规定农用污泥中苯并[a]芘的最高允许含量为 $3 \mu\text{g/g}$ ^[9]。但 Maliszewska-Kordybach^[10]曾针对 16 种优控 PAHs 制定了土壤有机污染的标准(表 3)。据此,芦岭矿区 17 个土壤样品中有 9 个样品 $0.2 < \Sigma \text{PAHs} < 0.6$,属轻度污染;4 个样品 $0.6 < \Sigma \text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) < 1$,属于中度污染;4 个样品 $\Sigma \text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) > 1$,属于重度污染。

表 3 土壤中 PAHs 污染标准^[10]

Tab. 3 Pollution standards of PAHs in soil

级别	未受污染	轻度污染	中度污染	重度污染
$\Sigma_{16}\text{PAHs}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	<0.2	$0.2 \sim 0.6$	$0.6 \sim 1$	>1

2.2 土壤中 PAHs 的分布特征

由图 2 可以看出 PAHs 在表层土壤中的分布情况:洗煤厂土壤 C6 的含量最高,这说明洗煤厂煤长期受淋洗,进入土壤中的 PAHs 量较高;T1 为煤

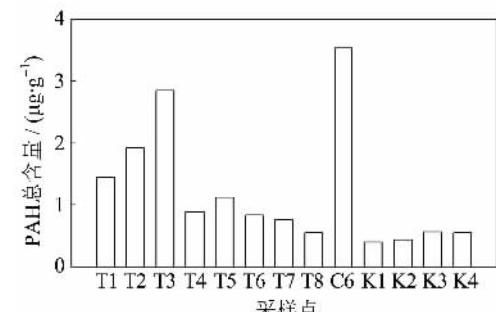


图 2 PAHs 在芦岭矿区土壤中的含量分布柱状图

Fig. 2 Histograms showing the concentrations of total PAHs in Luling Coal Mine soil

研石样,其含量也较高;T2 到 T8 为沿研石堆由近及远分布,其 PAHs 变化呈现逐渐减小的趋势,这可能是由于 PAHs 受煤研石淋溶和迁移距离的影响造成的;K1~K4 是离矿区工作区间较远的生活区土壤样,其含量较低,但与距离研石堆较远的 T8 的土壤样品中 PAHs 含量相近并且分布比较均匀,说明 PAHs 在土壤中的水平迁移能力不强。研石堆对一定范围内的土壤中 PAHs 的富集有一定的贡献,但研石的堆放不是土壤中 PAHs 的唯一来源。P1~P5 是 0~100 cm 的土壤剖面样品,PAHs 的含量在垂直方向沿 P1~P5 呈降低趋势(图 3),主要是因为位于深层土壤的 PAHs 是表层土壤中 PAHs 长期向下迁移的结果,这与郝蓉等^[11]的研究结果是一致的。

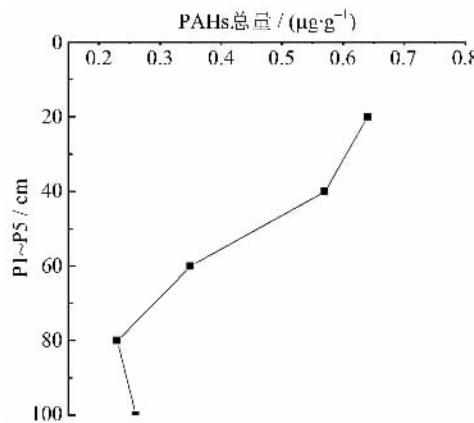


图 3 PAHs 在芦岭矿区土壤中的含量垂直分布情况

Fig. 3 Vertical distribution of total PAHs
in Luling Coal Mine soil

从 PAHs 的种类分布来看,土壤中 PAHs 以二环、四环为主(图 4),二环约占总量的 24.4%,除萘以外,还包括 2-甲基萘、1-甲基萘联苯基、2,6-二甲基萘和 2,3,5-三甲基萘。三环约占总量的 18.1%,其中菲的衍生物有 2-甲基菲、1-甲基菲和 2,6-二甲基菲。四环包括芘、苯并[a]蒽、屈、芴和苯并芴约占总量的 24.2%,并且在所有土壤样品中所占比例都十分接近,说明四环 PAHs 含量很稳定。五环除优控 PAHs 以外,还有苯并(e)芘、菲、9,10-二苯基蒽

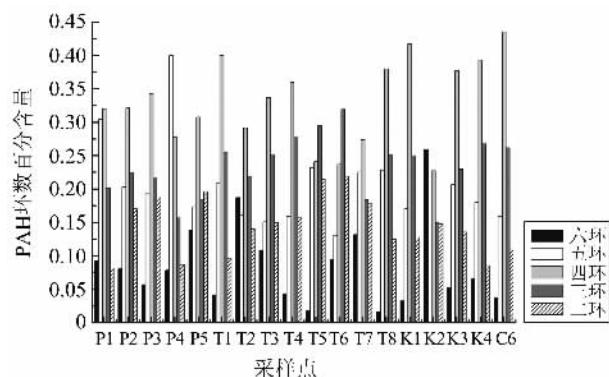


图 4 不同环数 PAHs 占总量的百分比

Fig. 4 Percentage of Σ_{28} PAHs in the soil of Luling Coal Mine

约占总量的 23.9%。六环检出的都是优控 PAHs, 约占总量的 9.3%。

2.3 PAHs 来源分析

环境中 PAHs 来源的分析方法有很多,常见的有比值法、特征化合物法和轮廓图法。而使用较多的是比值法^[12]。不同来源的 PAHs 具有不同的组成特征与 PAHs 比值,则可以根据不同的化合物组成特征和相关参数来识别环境介质中的 PAHs 来源^[13]。

一般认为,如果对于分子质量为 178 的 PAHs 来说,蒽/(蒽+菲)(An/178) 的比值小于 0.10,通常被认为是石油源,大于 0.10 则认为燃烧源为主^[14]。由于蒽降解比菲要快,会导致 An/178 比值减小,所以往往不单独使用该比值,而与其他比值相结合使用^[15]。本次研究采取三个比值来判断该煤矿区土壤中 PAHs 的来源,如表 4 所列。

由上文中含量分析发现 T1~T8 样品中 PAHs 的含量偏高的原因是受到研石堆这一点源的影响。对其余 10 个土壤样品做比值分析(图 5),发现所有点的分布十分集中,并且 90% 以上来源属于石油产品燃烧源和煤及木材燃烧源,说明该土壤还受到生物质燃料燃烧的污染。通过调查发现当地居民大量燃煤,并且在煤运输过程中,重型机器的尾气排放也可能是造成该区 PAHs 含量偏高的原因。

2.4 毒性评价

为了更好的评价 PAHs 的释放对环境和人体

表 4 PAHs 的来源指示物及其诊断比值^[16~17]

Tab. 4 PAHs source indicators and their respective diagnostic ratios

比值	比值含义	石油源(及其副产品)	石油产品燃烧源	煤及木材燃烧源	本次研究
IP/276	IcdP/(IcdP+BghiP)	<0.20	0.20~0.50	>0.50	0.14~0.46
BaA/228	BaA/(BaA+Chr)	<0.20	0.20~0.35	>0.35	0.2~0.83
FI/202	FI/(FI+Pyr)	<0.40	0.40~0.50	>0.50	0.4~0.65

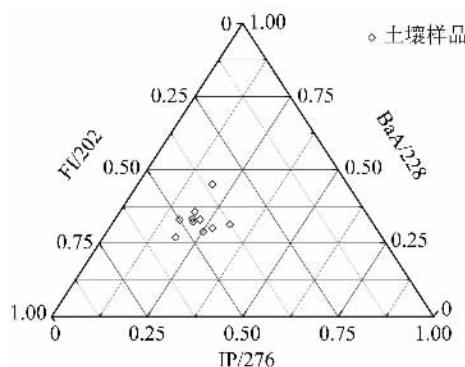


图 5 IP/276、BaA/228 和 FI/202 比值三角图
Fig. 5 PAHs triangular plot for the ratio of IP/276 and BaA/228 and FI/202

健康造成的影响,有学者^[18-20]试图利用一种毒性当量指标、毒性当量因子(TEF)来对其进行量化。本文中设苯并[a]芘的毒性当量因子为1,把其他PAHs和苯并[a]芘对人体的危害进行比较,根据其危害强弱确定其毒性当量因子,然后把各PAHs的排放因子(ϵ)和其毒性当量因子相乘,最后把各乘积值叠加,所得的数值就是毒性当量(TEQ),用公式表示:

$$\text{TEQ} = \sum (\epsilon \times \text{TEF}).$$

根据US-EPA优控PAHs的TEF值,七种PAHs致癌物的TEQ值列于表5。

表 5 7种PAHs致癌物的TEQ值

Tab. 5 TEQ value of seven kinds of PAHs

PAHs	TEFs	TEQ	百分比
苯并[a]蒽	0.1	0.006	5.13%
屈	0.01	0.001	0.85%
苯并[b]荧蒽	0.1	0.014	11.97%
苯并[k]荧蒽	0.1	0.003	2.56%
苯并[a]芘	1	0.071	60.68%
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.1	0.003	2.56%
二苯并[a,h]蒽	1	0.019	16.24%
Total	2.433	0.117	

从表5中可以看出,对芦岭矿区土壤污染贡献最大的是苯并[a]芘60.68%,其次是二苯并[a,h]蒽16.24%。

3 结论

通过对淮北芦岭矿区18个样品中的PAHs的测试得出:16种优控PAHs,总含量从0.23 μg/g到3.53 μg/g之间,平均值为1.00 μg/g,PAHs在进入土壤后,在水平方向和垂直方向上都有一定的迁移能力,并且二环和四环更容易在土壤中富集。该煤

矿区土壤中PAHs的来源有煤矸石的堆放、附近居民大量燃煤和由采矿活动带来的重型机动车尾气,而后者占主导因素。对芦岭矿区土壤污染贡献最大的是苯并[a]芘,其TEQ达60.68%。

参考文献(References)

- [1] Cook J W, Hewett C L, Hieger I. The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar [J]. Journal of Chemical Society, 1933, 395-405.
- [2] Peng Hua, Li Ming, Wang Lingling, et al. Study on the contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Henan source water [J]. Environmental Monitoring In China, 2004, 20 (3): 17-19.
- [3] Kuang Shaoping, Sun Yadong. Concentrations, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around Zhongyuan Oil Field [J]. World Science-Technology Research & Development, 2008, 30(4): 422-425.
- [4] Kottler B D, Alexander M. Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil [J]. Environmental Pollution, 2001, 113: 293-298.
- [5] Ge Xiaoli, Xie Wenming, Luo Songguang. Distribution and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of Miyun and Fangshan area, Beijing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(2): 132-136.
- [6]葛晓立,谢文明,罗松光.北京密云房山地区土壤中多环芳烃的组成与分布特征[J].岩矿测试,2004,23(2):132-136.
- [7] Nam J J, Song B H, Eom K C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea[J]. Chemosphere 2003, 50: 1 281-1 289.
- [8] Wang X J, Zheng Y, Liu R M, et al. Medium scale spatial structures of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Tianjin area [J]. Journal of Environmental Science and Health: Part B, 2003, 38 (3): 327-335.
- [9] Edward N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial environment review [J]. Journal of Environmental Quality, 1983, 12: 427-443.
- [10] Yang Guoyi, Zhang Tianbin. Source and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in

- agricultural soils in the pearl river delta[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2007, 28 (10): 2 350-2 354.
- 杨国义, 张天彬. 珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染源[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2 350-2 354.
- [10] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 121-127.
- [11] Hao Rong, Peng Shaolin, Song Yantun, et al. Distribution of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Shantou Specific Economic Zone[J]. Ecology And Environment, 2004, 13 (3): 323-326.
- 郝蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 等. 汕头经济特区土壤中优控PAHs的分布[J]. 生态学, 2004, 13(3): 323-326.
- [12] Zheng M, Fang M. Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 117: 175-189.
- [13] Bu Qingwei, Zhang Zhihuan, Xia Xinghui. The application of molecular biomarker parameters as Indicators of PAHs source in soils, a review [J]. Chinese Journal Of Soil Science, 2008, 39(5): 1 204-1 209.
- 卜庆伟, 张枝焕, 夏星辉. 分子标志物在识别土壤多环芳烃(PAH)来源中的应用[J]. 土壤通报, 2008, 39 (5): 1 204-1 209.
- [14] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. Marine Chemistry, 1997, 58: 85-97.
- [15] Fraser M P, Gass G R, Simoneit B R, et al. Air quality model evaluation data for organics. 5. C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(12): 1 760-1 770.
- [16] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489-515.
- [17] Beizhan Y, Teofilo A A, Richard F B, et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 7 012-7 019.
- [18] Collins J F, Brown J P, Alexeef G V, et al. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1998, 28: 45-54.
- [19] Li Jian, Qiao Min, Cui Qing, et al. Detection of toxicity equivalent factors for five PAHs and studies on its usage in the sediment of Meiliang bay, Taihu Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicolog, 2006, 1(1): 12-16.
- 李剑, 乔敏, 崔青, 等. 测定 5 种高环多环芳烃毒性当量因子并应用于太湖梅梁湾表层沉积物分析[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(1): 12-16.
- [20] Nibet C, Lagoy P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16: 290-300.