

珠三角典型区域土壤多环芳烃(PAHs)的多元统计分析——以佛山市顺德区为例

马 瑾^{1,2,3}, 周永章^{1,2}, 张天彬³, 万洪富³

(1. 中山大学地球科学与地球资源研究中心, 广州 510275; 2. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 3. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650)

摘 要:选取位于珠江三角洲的佛山市顺德区作为研究对象,分析了该市 26 个代表性土壤样品中的多环芳烃的含量和组成,并对多环芳烃的来源进行探讨。结果显示,16 种优控多环芳烃中有 8 种 100%检出,其余 8 种也有不同程度的检出,检出率最低的化合物为蒽(7.9%)。在顺德区土壤中多环芳烃含量介于 34.0~341.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 169.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。总体上顺德区土壤 PAHs 污染程度较轻,仅 34.62%的样品受到了轻度污染。通过主成分分析,可以提取出 2 个主因子,进而推断,PAHs 的主要来源是燃烧源,而萘的主要来源是石油源。R 型聚类分析可以将除蒽和苊之外的 14 种 PAHs 化合物明显分为 3 类:(1)苊、二苯并[a,h]蒽、二氢苊、萘聚为一类;(2)苯并[k]荧蒽、苯并[a]苊、苯并[a]蒽聚为一类;(3)苊并[1,2,3-cd]苊、二苯并[a,h]蒽、苯并[b]荧蒽聚为一类,分类结果与 PAHs 化合物组分按照环数多少以及分子量大小基本一致,反映了多环芳烃在环境行为以及其本身化学性质的差异。

关键词:珠江三角洲;土壤;多环芳烃;持久性有机污染物;来源

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1747-05

Study on PAHs in Soils of Typical Area in Pearl River Delta, South China—A Case Study from Shunde, Foshan city

MA Jin^{1,2,3}, ZHOU Yong-zhang^{1,2}, ZHANG Tian-bin³, WAN Hong-fu³

(1.Center for Earth Environment and Resources, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Department of Earth Science, Zhongshan university, Guangzhou 510275, China; 3. Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract:The content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)of 26 soil samples collected from Shunde, which located in the Pearl River Delta were analyzed. The results showed that 8 components of PAHs were detected in all soil samples, and other 8 components were also detected in different degrees. The content of PAHs ranged from 34.0 to 341.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with the mean value of 169.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Soils in Shunde were polluted by PAHs lightly according to Maliszewska-Kordybach's study. It can be confirmed that the increase of PAHs in soil is connected to human activities closely. Principal Component Analysis was used to analysis the origins, and 2 components were extracted. It seemed that PAHs in Shunde were mainly from biomass burning. At last, PAHs componets were classified to 3 sorts through cluster analysis, and the result revealed the differences of environmental behavior and chemic-characters of PAHs.

Keywords:Pearl River Delta; soil; PAHs; POPs; sources

随着珠江三角洲地区(Pearl River Delta Area, PRD)经济的快速发展,环境污染与生态破坏等问题日益突出,使得珠三角成为国内外学者普遍关注的区

域^[1-5],其中针对持久性有机污染物(Persistent Organic pollutants, POPs)的研究是环境科学领域持续的热点^[6-9]。多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是环境中广泛分布的一类典型的持久性有机污染物,是一类由 2 个或 2 个以上苯环以稠环和非稠环方式相连接的化合物,通常具有强烈的致癌、致畸、致突变作用^[10]。土壤是重要的环境介质,是包括 PAHs 在内的 POPs 的迁移、转化、累积的中转站,因此,对土壤中 PAHs 的研究也备受关注^[11-13]。改革开放以来,

收稿日期:2007-11-08

基金项目:获国土资源部农业地质与生态地球化学调查项目(基[2005]011-16); 广东省科技厅重大专项攻关项目(2004A3030800, 2005A30402006, 2002C3201);广东省自然科学基金研究团队项目(06202438)

作者简介:马 瑾(1978—),男,博士研究生,讲师,从事环境地球化学与环境质量研究。E-mail:mj3140@163.com

顺德充分发挥政策、地缘和人文优势,经济社会快速发展,初步建成了新兴的工业城市,在珠江三角洲地区具有代表性。为此,本文以该区域土壤多环芳烃含量作为研究对象,探讨经济发展对土壤环境的影响。

1 研究区概况

顺德区位于珠江三角洲中部,东经 113°00′~113°30′,北纬 22°40′~23°00′,面积 806.5 km²。该地区是由西江、北江汇合形成的海陆混合沉积的三角洲,该市地势平坦,水网纵横,全市水陆面积比为 4:6,河流有西江、北江干流、支流 16 条,共长 210 km,内河河涌 164 条,总长 755.7 km,河流水域面积 103.2 km²。季风气候明显,冬季盛行偏北风,夏季吹偏南风 and 东南风,各季盛行风向不同。主要土壤类型有菜园土、水稻土、堆叠土、赤红壤等。

2 材料与方法

2.1 布点原则

根据顺德区工农业布局、“三废”排放状况、灌溉水类型、土壤类型来确定采样点,考虑技术力量与财力条件,重点布设在具有典型性的地方,共采集土壤样品 26 个。

2.2 采样方法

土样采取 0~20 cm 表层土壤,采用多点取样混合成一个代表样的办法,每个代表样最终取样 1 kg,多出的部分采用四分法弃去,土壤样品置于布袋中,并置于冰箱中低温保存。每个样品在采集过程中,都采用了全球定位系统(GPS)定位。

2.3 分析方法

分析前,将土壤样品从冰箱中取出,于低温下风干,用玛瑙研钵研磨后过 60 目筛。准确称取土样 20 g 于索式抽滤筒中,在 250 mL 平底烧瓶中加入 200 mL 二氯甲烷、2 g 经活化的铜片以及回收率指示物,在 46 ℃恒温水浴锅上进行索式抽提 48 h,冷却循环水温调节为 22 ℃,回流速度控制在 5~6 次·h⁻¹。将提取液置于旋转蒸发仪上浓缩至 1 mL,加入 10 mL 正己烷转换剂,再浓缩至 1~2 mL。层析柱为过硅胶/氧化铝(2:1),净化柱为进口层析柱(内径 1 cm),采用正己烷湿法装柱,由下至上依次为硅胶 12 cm,氧化铝 6 cm,无水硫酸钠 2 cm。先用 15 mL 正己烷淋洗出烷烃类化合物,再用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7,V/V)淋洗出多环芳烃。淋洗液经正己烷转换溶剂后,用高纯氮气吹至 0.2 mL,加入内标物

进行定量分析。分析仪器采用 HP6890 II GC/HP5973 MSD,数据处理采用惠普化学工作站(HP Chemstation)。主要分析了被美国环保局列为优先控制的 16 种多环芳烃的含量^[14]。

3 结果与分析

3.1 研究区土壤多环芳烃含量

顺德区土壤多环芳烃含量统计分析结果见表 1。

表 1 顺德区土壤多环芳烃含量统计(μg·kg ⁻¹)						
Table 1 Descriptive statistics of PAHs content in soils of Shunde city(μg·kg ⁻¹)						
化合物		最大值	最小值	平均值	标准差	检出率/%
萘	Nap	15.0	3.5	6.7	3.4	100
苊	Ane	1.0	ND	0.4	0.3	96.15
二氢苊	Acy	2.0	ND	0.7	0.4	69.23
芴	Fle	13.0	1.5	4.0	2.7	100
菲	Phe	92.5	8.0	42.5	20.7	100
蒽	Ant	3.0	ND	0.2	0.7	7.69
荧蒽	Fla	52.0	4.5	24.6	13.7	100
芘	Pyr	41.5	3.0	18.7	11.3	100
屈	Chr	50.0	3.0	19.5	11.8	100
苯并[a]蒽	Baa	16.0	ND	6.0	4.4	92.31
苯并[b]荧蒽	Baf	53.0	3.5	18.4	11.6	100
苯并[k]荧蒽	Bkf	20.0	ND	5.4	6.7	100
苯并[a]芘	Bap	18	ND	4.15	5.9	50
茚并[1,2,3-cd]芘	Ilp	29.0	ND	7.7	7.5	88.46
二苯并[a,h]蒽	Daa	4.5	ND	1.4	1.2	84.62
苯并[ghi]芘	Bgp	33.5	ND	9.0	9.0	88.46
PAHs		341.0	34.0	169.4	88.1	100

注:ND 表示未检出。

从表 1 可以看出,所测 16 种优控多环芳烃中有 8 种检出率为 100%,分别是萘、芴、菲、荧蒽、芘、屈、苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽,其余 8 种都有不同程度的检出,苊(96.15%)、苯并[a]蒽(92.31%)、茚并[1,2,3,-cd]芘(88.46%)、苯并[ghi]芘(88.46%)、二苯并[a,h]蒽(84.62%)、二氢苊(69.23%)、苯并[a]芘(50%),检出率最低的化合物为蒽(7.69%)。由于本次研究中蒽的检出率非常低,仅两个样品检出,这可能与蒽性质不稳定、易被氧化有关。苊检出含量非常低,19 个检出土样中最高含量为仅 1 μg·kg⁻¹,其余 18 个土样苊含量皆为 0.5 μg·kg⁻¹,情况比较特殊,故上述两种化合物未进行主成分分析和聚类分析。

根据国际癌症研究机构(IARC)的研究,5 环及 5 环以上的 PAHs 具有强烈的致癌作用。本次研究中芴和菲是含量最高的两种 PAHs,芴和菲均为 3 环组分。

其次是茱萸(4 环)、茈(4 环)、屈(4 环)和苯并[b]茱萸(5 环),因此应当对土壤中苯并[b]茱萸的较高含量引起注意,当地人群可能会因对苯并[b]茱萸的暴露而影响到身体健康,这还有待更进一步的研究。

国内外对 PAHs 的研究已开展了多年,研究对象包括大气、水、土壤、沉积物等环境介质,取得了一定的成果,但目前尚未形成得到普遍接受和认可的 PAHs 污染评价标准体系,我国在这方面的研究也相对滞后。Edwards^[15] 的研究认为,土壤中内源性的 Σ PAHs 含量介于 1~10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且主要来源于植物的分解和火灾的发生。本研究土壤 Σ PAHs 含量介于 34.0~341.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,大大超过了 Edwards 提出的限度,可以肯定人类活动与研究区土壤 Σ PAHs 的增加有直接关系。

Maliszewska-Kordybach^[16]曾针对 16 种优控 PAHs 制定了土壤有机污染的标准(见表 2),若根据此标准来分析顺德区土壤 PAHs 污染情况,26 个土壤样品中有 17 个 Σ PAHs<200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,未受污染,占总数的 65.38%;9 个土壤样品 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ < Σ PAHs<600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,属于轻度污染,占总数的 34.62%,总体上顺德区土壤 PAHs 污染程度较轻。

表 2 土壤多环芳烃污染标准
Table 2 Standard of soil PAHs pollution

级别	未受污染	轻度污染	中度污染	重度污染
Σ PAHs($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	<200	200~600	600~1 000	>1 000

引自 Maliszewska-Kordybach,1996。

3.2 主成分分析

在科研工作中,存在非常多有价值的信息,但过于繁杂的信息会给分析带来很大的困难,这时就有必要对数据进行简化(即降维)。因子分析(Factor analysis)可以从多变量中选择少数几个综合独立的新变量,来反映原来的多变量所包含的大部分信息。该方法也广泛运用在多种研究中^[17、18]。

利用 SPSS13.0 对 26 个土壤样品中 14 种优控多环芳烃组分进行因子分析,分析结果见表 3。

因子分析表明原来 14 个变量反映的信息可以集中以 2 个主成分来反映,总方差解释量达 89.915%。

表 4 可以看出各化合物组分在主因子上的载荷,高环组分在主因子 1 上有高载荷,包含了 9 种化合物,而只有萘在主因子 2 上有高载荷。根据以往的研究^[19],燃烧源产生的 PAHs 主要以高环为主,而石油源产生的 PAHs 以低环为主,因此推断主因子 1 代表了燃烧源,主因子 2 代表石油源,说明顺德区土壤 PAHs 主要来自燃烧源,而萘主要来自石油源。

根据相关研究^[20],也可以用比值法来确定 PAHs 的来源,如 $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})<0.4$,则指示原油来源; $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})>0.5$,则指示生物燃烧来源; $0.4<\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})<0.5$,则指示汽油燃烧来源。根据本次研究的结果, $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})=0.548$,结果大于 0.5,说明研究区 PAHs 主要来源于生物燃烧,印证了上述主成分分析所得出的结论,同时更明确地指出了顺德区土壤 PAHs 主要来源于生物燃烧,如树木燃烧、秸秆焚烧等。

表 3 主成分法分析得到的全部解释变量

Table 3 Total Variance Explained obtained by Principal Component Analysis

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	10.532	75.232	75.232	10.532	75.232	75.232
2	2.056	14.683	89.915	2.056	14.683	89.915
3	0.710	5.071	94.986			
4	0.556	3.970	98.956			
5	0.122	0.872	99.828			
6	0.024	0.172	100.000			
7	1.07E-015	7.65E-015	100.000			
8	6.75E-016	4.82E-015	100.000			
9	2.79E-016	1.99E-015	100.000			
10	1.47E-016	1.05E-015	100.000			
11	-3.02E-017	-2.16E-016	100.000			
12	-7.38E-017	-5.27E-016	100.000			
13	-2.68E-016	-1.91E-015	100.000			
14	-3.62E-016	-2.58E-015	100.000			

Extraction Method: Principal Component Analysis.

表 4 顺德土壤多环芳烃成分矩阵

Table 4 Component Matrix of PAHs in soils of Shunde

		Nap	Acy	Fluo	Phe	Fla	Pyr	Chr	B(a)A	B(a)F	B(k)F	B(a)P	Ind(cd)P	DB(a,h)A	B(ghi)P
成分	1	0.011	0.860	0.735	0.711	0.921	0.924	0.901	0.968	0.979	0.973	0.940	0.900	0.962	0.878
	2	0.882	-0.364	-0.109	0.609	0.315	0.358	0.328	0.184	0.035	-0.170	-0.237	-0.386	-0.115	-0.379

Extraction Method: Principal Component Analysis. 2 components extracted.

3.3 聚类分析

聚类分析是按“物以类聚”的原则研究事物分类的一种多元统计分析方法。根据观测样找出一些能够度量样品间相似程度的统计量,将相似程度大的聚合为一类,关系疏远的聚合到另一类,直到把所有的样品聚合完毕,构成分类树状图。聚类分析的结果可以对因子分析的分析结果进行检验^[21]。利用 SPSS13.0 对所测 26 个样品的 14 种优控多环芳烃组分进行 R 型聚类分析结果见图 1。

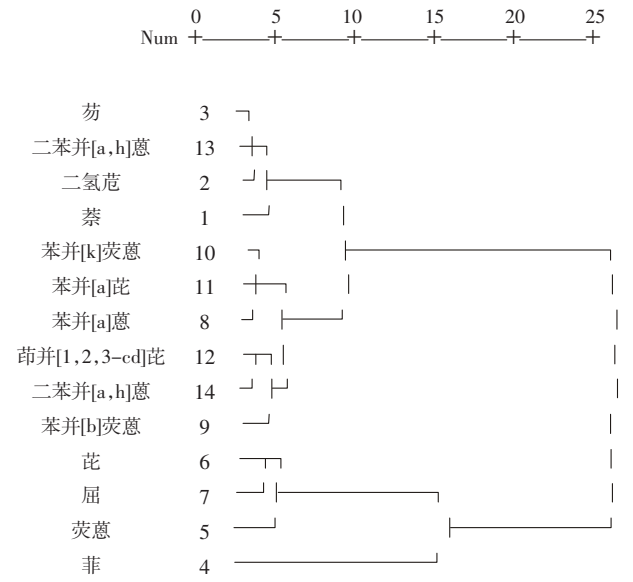


图 1 顺德区土壤多环芳烃组分系统树状聚类图
Figure 1 Clustering tree of soil PAHs concentration in soil of Shunde

从图 1 可以看出,通过 R 型聚类分析可以明显分为 3 类,总体上呈现如下规律:即 PAHs 化合物组分按照环数多少以及分子量大小进行聚类。芴、二苯并[a,h]蒽、二氢苊、蔡聚为一类;苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[a]蒽聚为一类;茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[b]荧蒽聚为一类;芘、屈聚为一类后再与荧蒽聚为一类,再与菲聚为一大类。其中菲的情况较特殊,单独成为一类。

上述聚类结果可能反映了多环芳烃在土壤中的环境行为以及其本身化学性质的差异,即环数相近的

多环芳烃性质较为相似。如低环多环芳烃易被土壤中的微生物分解,而高环的多环芳烃则很难被微生物分解^[22]。另外,低环(二环、三环)多环芳烃能够从土壤中挥发出来^[23]。非生物丢失对二环、三环多环芳烃具有潜在意义,而对三环以上的多环芳烃不起作用。

4 结论

通过对顺德区土壤样品中 PAHs 分析可以得出如下结论:除蒽之外,其余 15 种优控 PAHs 在顺德区土壤中分布具有普遍性,PAHs 化合物组分之间有着显著的相关性。顺德区土壤中 Σ PAHs 含量有明显增加,与人类活动有直接关系。16 种 PAHs 芴和菲含量最高,其次是荧蒽、芘、屈和苯并[b]荧蒽,蒽含量最低。苯并[b]荧蒽(5 环)具有强烈的致癌作用,应当引起重视。结合相关的评价标准,该市土壤 65.38%未受污染,34.62%受到了轻度污染,总体来讲,污染程度较轻。应用主成分分析法推断 PAHs 的主要来源是燃烧源,而蔡的主要来源是石油源。聚类分析的结果反映了多环芳烃在环境行为和化学性质上的差异。

参考文献:

[1] QI S H, ZHANG G, LI J, et al. Dry and wet deposition of polycyclic Aromatic Hydrocarbons and organochlorine pesticides in April-June 2001 in the Pearl River Delta, South China[C]//Abstract on the 3rd Asia-Pacific Symposium on Environmental Geochemistry. Guangzhou, China: Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, 2001. 91.

[2] Zhang Z, Dai M, Hong H, et al. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea[J]. *Journal of Environment Monitor*, 2002, 4(6):922-928.

[3] Zhang G, Parker A, House A, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China[J]. *Chemosphere*, 2002, 36(17):3671-3677.

[4] Li J T, Qiu J W, Wang X W, et al. Cadmium contamination in orchard soils and fruit trees and its potential health risk in Guangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143:159-165.

[5] 陈玉娟,温琰茂,柴世伟. 珠江三角洲农业土壤重金属含量特征研究[J]. *中国环境科学*, 2005, 18(3):75-77.

CHEN Yu-juan, WEN Yan-mao, CHAI Shi-wei. The heavy metal content character of agricultural soil in the Pearl River Delta[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(3):75-77.

- [6] 安太成, 陈嘉鑫, 傅家谟, 等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策[J]. 生态环境, 2005, 14(6):981-986.
AN Tai-cheng, CHEN Jia-xin, et al. The pollution situation and control strategy of persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, China [J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(6):981-986.
- [7] 李春雷, 郝永梅, 麦碧娴, 等. 珠三角地区冬季大气中 PCBs 的空间分布[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4):655-659.
LI Chun-lei, HAO Yong-mei, MAI Bi-xian, et al. Spatial distribution of atmospheric PCBs in winter Pearl River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4):655-659.
- [8] Fu J M, Mai B X, Sheng G. Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of Pearl River Delta, China: an overview[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9):1411-1422.
- [9] Luo Xiaojun, Mai Bixian, Yang Qingshu, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine pesticides in water columns from Pearl (Zhujiang) river and Macao harbor in the Pearl River Delta, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48: 1102-1115.
- [10] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. *Environment Science and Technology*, 1992, 26(7):1278-1284.
- [11] Wilcke W, Muller s, Kanchanakool C N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok[J]. *Geoderma*, 1999, 91:297-309.
- [12] Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles[J]. *Environmental pollution*, 1999, 105:65-74.
- [13] Mielke H W, Wang G, Gonzales G R, et al. PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments[J]. *The Science of Total Environment*, 2001, 281: 217-227.
- [14] Berset J D, Holzer R, Hani H. Solving coelution problems on a semicatic—liquid crystalline polysiloxane capillary column for the determination of priory polycyclic zromatic hydrocarbons in environmental samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 823(1-2):179-187.
- [15] Edwards N T J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Terrestrial environment—a review[J]. *Environ Qual*, 1983, 12:427-441.
- [16] 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.
- [17] Smirnov A, Abrajano T A Jr, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport and deposition[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29:1813-1828.
- [18] Pena-mendes E M, Astorga-Espana M S, Garcia-Montelongo F J. Interpretation of analytical data on N-Alkanes and poly-nuclear aromatic hydrocarbons in Arbacia Lixula from the coasts of Tenerife (Canary Island, Spain), by multivariate data analysis[J]. *Chemosphere*, 1999, 39: 2259-2270.
- [19] McCready S, Slee D J, Birch G F, et al. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney harbor, Australia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40:999-1006.
- [20] 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 sources and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 489-515.
- [21] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114: 313-324.
- [22] 高学晟, 姜 霞, 区自清. 多环芳烃在土壤中的行为[J]. 应用生态学报, 2002, 13(4): 501-504.
GAO Xue-sheng, JIANG Xia, OU Zi-qing. Behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(4): 501-504.
- [23] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environ Pollut*, 1999, 106: 369-380.
- [24] 葛成军, 俞美花. 多环芳烃在土壤中的环境行为研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(1): 162-165.
GE Cheng-jun, YU Mei-hua. The environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil[J]. *Chinese Journal of Eco-agriculture*, 2006, 14(1): 162-165.