

土壤中的苯并(a)芘

谢重阁

(中国科学院林业土壤研究所)

BENZO (a) PYRENE IN SOIL

Xie Chongge

(Institute of Forestry and Pedology, Academia Sinica)

苯并(a)芘(BaP)是强致癌物。因此,它在环境中的分布已日益受到重视。BaP主要来源于有机物的不完全燃烧,在燃烧过程中,BaP的形成机理 Badger^[1]曾提出过设想,主要包括热裂解与热合成。首先有机物在高温下裂解产生碳氢自由基,结合成乙炔,由乙炔形成乙烯基乙炔,或1,3-丁二烯,然后芳环化成乙基苯,再进一步结合成丁基苯和四氢化萘,最后通过中间体形成 BaP。不管这一设想是否完美,但已证实有机物在燃烧时,710℃是 BaP 合成的最适温度。据统计,每公斤煤、原油、木材、汽油燃烧放出的多环芳烃(PAH)分别为67—136,40—60,62—125,12—50.4毫克,其中 BaP 占1—20%,是土壤 BaP 的主要来源。其次污水灌溉和垃圾做为肥料也是土壤 BaP 的来源之一,使 BaP 不断向农田蔓延。

火山爆发、天然燃烧、生物合成是土壤 BaP 的天然源。每年仅火山爆发放出的 BaP 约12—14吨^[2],最终归于土壤。关于生物合成尚有争议。M. Blumer^[3]认为生物能合成 PAH,动植物残体是土壤烃的天然源。色素,如红芽素、芽黄素、醌型色素等是 PAH 的前身。Harrington^[4]对不同地区的矿质石棉均检出 BaP。我们对大量的自然土壤,包括40—60厘米的底土也都检出 BaP,证明了 BaP 是土壤固有的组分,生物能合成 BaP。然而 Grimmer 等持有不同观点。

1974年以来,我们先后采集了近700个土壤样品做了 BaP 的分析,其中有些土壤还分离出24—32种 PAH,有待进一步研究。现将 BaP 的研究结果报告如下。

一、材料和方法

1. 分别在黑土、棕壤、栗钙土、褐色土、砖红壤、黄土等自然土壤,沈抚污水灌区,以及厂矿、公路、铁路两旁选点采样。也收集了污泥、河道沉积物、垃圾、街道尘埃等样品均做了 BaP 的分析,以确定 BaP 的背景值,找出我国土壤中 BaP 的上线,观察 BaP 热合成对土壤的污染,确定活性污泥、河道沉积物、垃圾中 BaP 的含量,以预报做为肥料对土壤可能发生的影响。

对自然土壤、污泥、垃圾、河道沉积物、街道尘埃等采用随机采样法;对厂矿则以厂为中心按四个方位用同心圆法采样;对污灌区按已设点每年水稻插秧前、收割后采样。样品均在低温下阴干、研磨,通过0.25毫米筛孔作分析用。

2. 取已制备的土壤样品 50 克, 用二氯甲烷索氏提取, 蒸去过剩的二氯甲烷, 浓缩物用环己烷溶解, 进行纸层析(如污泥、河底沉积物在纸层析以前用氧化铝柱或硅镁型吸附剂薄层初纯化), 展开液为乙醇-二氯甲烷(2:1)。层析纸预先乙酰化。展开时间可长可短, 短约 45 分钟, 长的 1—2 天(避光), R_f 值仍然在 0.2—0.4 之间。展开后在 254nm 或 365nm 的紫外光下观察荧光带, 当 BaP 的亮紫荧光带清晰时剪下, 用苯于 55—60°C 水浴上加热溶解 15—20 分钟, 冷却后测荧光。设激发波长为 300nm, 进行 350—475nm 的荧光发射扫描, BaP 的荧光发射特征为 407, 430, 456nm。以 407nm 的荧光发射峰定量。从样品中分离出的 BaP 与 BaP 标准品的荧光光谱很吻合(图 1)。证明分离效果很好, 回收率也在 90% 以上。

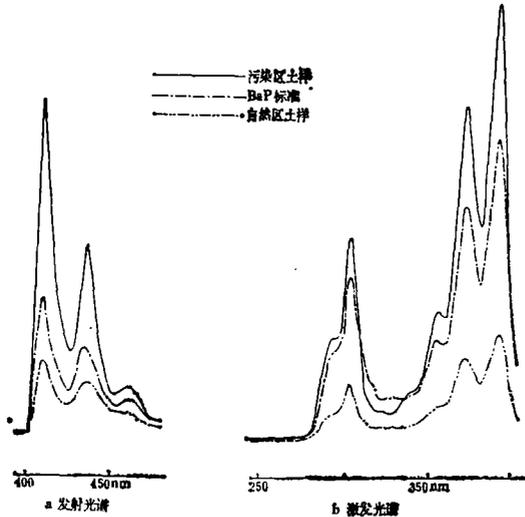


图 1 苯并(a)芘标准品与土壤苯并(a)芘荧光光谱

二、结果与讨论

1. 自然土壤中 BaP 的含量范围为 1.5—28.0ppb(表 1)。而且东北地区土壤中

表 1 自然土壤及其它类型样品中 BaP 含量比较

自然土壤				其他类型样品			
土壤类型	采样地点	采样数	BaP 含量 (ppb)	样品类型	采样地点	采样数	BaP 含量 (ppb)
黑土	黑龙江海伦县	15	1.5—8.0	铁路旁土	沈阳至沈阳浑河	5	450—750
栗钙土	内蒙乌丹	30	2.0—11.0	公路旁土	沈阳至抚顺	10	150—450
草甸土	辽宁省营口郊区	50	2.0—9.8	活性污泥	鞍山污水处理厂	10	3000—3500
草甸棕壤	辽宁省新宾县	20	2.5—7.5	河沉积物	沈阳南运河	5	1000—2000
褐色土	北京远郊	200	3.0—9.8	海洋底质	大连湾	10	2000—5000
褐色土	河南安阳	30	2.5—16.0	城市垃圾	沈阳北郊垃圾厂	3	130—150
褐色土	河南洛阳	30	2.5—28.0	电厂灰	辽宁省电力局提供	10	0.1—4.13
褐色土	河南商丘	40	3.0—14.3	粉煤灰	辽宁省电力局提供	10	0.1—1.45
砖红壤	昆明市郊区	30	2.0—16.0	土面增温剂	北京地理所提供	5	80—216
炉土	陕西	6	2.0—7.5				

BaP 的含量略低于华北、西南地区的土壤,这可能是温度和湿度影响的结果。根据实际测定,参照 W. Giger^[5]和 J. S. Harington^[4]测得遥远山湖地区的土壤与矿质石棉中的 BaP 含量分别小于 10ppb 或 1—40ppb,则我国土壤中 BaP 的背景值为 10—15ppb。

2. 石油污水灌溉 10 余年的土壤, BaP 的含量为 50—150ppb,老灌区为 230—500ppb (表 2)。如果以苏联对土壤制定的 BaP 的最大允许浓度背景值+20ppb^[6]计算,沈抚污水灌区土壤 BaP 的含量则超标 2—10 倍。

3. 城郊与市区内的土壤 BaP 的污染程度不同,游览区的土壤一般含量为 140—180ppb,高者近达 270ppb。工业区的土壤,特别老厂区的土壤, BaP 的含量很高,一般为 350—560ppb,老的炼油厂内的土壤竟达 12000ppb。然而 40—60 厘米的自然区底土 BaP 的含量虽低于污染区的底土,但两者的差异远没有表土差异明显(表 3),说明污染主要集中在表土。

4. BaP 可做为土壤污染的最佳指示物,其干扰少,规律性强,既能指示炼油、焦化、印

表 2 污染区不同土壤中 BaP 的含量

类别	采样地点	采样数	BaP 含量(ppb)
游览区	沈阳市万泉公园	6	150—180
	沈阳劳动公园	3	180—250
	沈阳市青年公园	3	140—175
	沈阳市皇姑区公园	3	230—264
沈抚污水灌区	上游地区(老灌区)	50	230—500
	中、下游地区灌溉 10 余年	100	50—150
城市烟囱下风向土壤	沈阳市塔弯冶炼厂下风口	15	700—850
	沈阳市民用烟囱周围	3	500—3000
市区内及厂区内的土壤	抚顺石油一厂	10	8500—12000
	抚顺钢厂	10	350—550
	沈阳冶炼厂	4	560—800
	沈阳滑翔机厂	3	460—520
	昆明钢厂	15	85—130
	本溪街道尘埃	4	350—3900

表 3 不同地区不同土壤层次(日) BaP 的含量

采样区	采样地点	BaP 含量(ppb)		
		0—20cm	20—40cm	40—60cm
污染区	沈抚公路旁	196.0	10.5	1.9
	沈抚污灌区	95.0	5.5	1.1
	沈抚污灌区	75.2	3.3	1.1*
非污染区	黑龙江海伦县	7.0	2.1	0.9*
	黑龙江海伦县	1.5	—	0.5*
	黑龙江海伦县	1.6	—	0.4*

* 50cm 以下底土测得的值。

染等以有机为主体的工厂污染波及的范围,也能指示冶炼、发电、钢厂、矿区污染波及的范围。我们曾以河南安阳新建的电厂为中心,观察 BaP 水平方向分布状况,结果表明 BaP 的含量随距中心距离的增加而减少。例如,在距中心 100—3000 米范围内,每隔一定的距离采样,测得 BaP 的含量分别为 88,62,48,17,6,2ppb。

5. 城市垃圾与各种污泥的 BaP 含量很高,前者为 130—150 ppb; 后者高达 1000—3500ppb。随着农业的发展,很多地区争用垃圾和污泥为肥料,源源不断的施入农田, BaP 也随之带入土壤,面积日益扩大,污染也是引人注目的。例如沈阳北郊小桥子有盐旱田,由于长年使用沈阳北郊垃圾厂的垃圾、污泥为肥料,该盐地土壤中的 BaP 含量明显的高出其他盐地 4—5 倍。所以垃圾与污泥做为肥料的同时,也应注意不利因素的蔓延。

参 考 文 献

- [1] Milton, L. Lee., 1981: Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. United Kingdom Edition Published by Academic Press INC. (London) LTD. p. 21.
- [2] Milton, L. Lee., 1981: Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. United Kingdom Edition Published by Academic Press INC. (London) LTD. p. 17.
- [3] Blumer, M., 1965: Organic pigments: (Their Long-term Fate). Science, Vol. 149, No. 3685, p. 722.
- [4] Harington, L. S., 1962: Occurrence of oil containing 3: 4 benzopyrene and related substance in asbestos. Nature, Vol. 193 No. 4810. p. 43.
- [5] Giger, W. et al., 1978: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography. Analytical Chemistry, Vol. 50. No. 2. p. 243.
- [6] Малахов, С. Г., Вобовникова Ц. И., 1980: Миграция Загрязняющих Веществ в Почвах и Сопредельных Средах. Ленинград Гидрометеоздат, с. 105.