拉萨市拉鲁湿地多环芳烃污染及其来源

刘建华[1,2],祁士华[1,2],张干[2],张伟玲[2]
(1. 中国地质大学 地球科学学院地球化学研究所,湖北 武汉　430074;2. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室,广东 广州　510640)

摘 要:通过分析采集的土壤、沉积物和大气样品,对拉萨郊区的拉鲁湿地多环芳烃污染及其来源进行了初步研究。湿地表层土壤中 16 种多环芳烃的平均含量的总含量为 82.45×10^{-9},既存在低环数的多环芳烃,又含有高环数的多环芳烃;湿地土壤中的多环芳烃主要来自于大气。

关键词:拉萨市;湿地土壤;多环芳烃;污染源
中图分类号:P632　　文献标识码:A　　文章编号:1000-8918(2003)06-0490-03

多环芳烃(PAHs)是指 2 个以上苯环以稠环形式相连的半挥发性有机污染物,具有极强的致癌性和持久性。它主要是由石油、煤等化石燃料及木材、烟草等有机物在不完全燃烧过程中产生,以气相和颗粒相存在于大气中,并通过大气传输与沉降作用沉降到离污染源远近不同的地表和水体中,因而,不同环境介质受到 PAHs 的影响倍受关注。上世纪 90 年代末,欧洲 17 个国家开展的大气与沉积物中持久性有机污染物的区域监测计划(EMEP)及美国和加拿大在北美五大湖合作启动了大气沉降综合监测计划(IADN)均包括该项目内容。同时期,国内众多学者也开展了这方面的工作,并取得了重要的成果。然而,作为世界独特地理位置的高原湿地一直未见报道。

拉鲁湿地位于拉萨城区北郊,被认为是拉萨市的肺。湿地及拉萨市区地处海拔 3 650 m 的河谷冲积平原,地势由东向西倾斜,四周分别为海拔 4 000 m 以上的高山,气候属高原温带半干旱季风气候区,年日照 3 000 h 以上,故有'日光城'美称。

1　样品采集与分析

采样工作选择在 2002 年 5 月 1~7 日,正为由干季向湿季转换之时。在拉鲁湿地取土壤及沉积物样品共 26 件。其中,表层土及沉积物取自 0~5 cm,剖面样品分 5~10 cm 和 10~20 cm。为了研究土壤中多环芳烃的来源,又对拉萨城区的大气样品进行了采集。大气颗粒物和气相有机污染物采样点放置于城区中心八廓街派出所二层楼顶(西藏自治区环境监测站拉萨城区固定大气采样点)(图 1),使用仪器为改进的大流量采样器。采样器上部为石英滤膜(2500QAT, UP Model, Palflex Products Co.),下部串联气相有机污染物吸附体 PUF。采样时间分白天和夜间,白天从 9 时至 19 时,夜间从 19 时至次日上午 9 时(均为北京时间)。采样前,所用石英滤膜均经过 450 ℃灼烧净化,PUF 均经丙酮和石油醚分别索氏抽提 24 h 净化。采样完毕后,石英滤膜与 PUF 均密封于棕色广口瓶中,-20 ℃封存至分析。

图 1　拉萨市大气及土壤样品采样位置

土壤、颗粒物和 PUF 样品分别用二氯甲烷索氏萃取 48 h,浓缩,将溶剂换为正己烷,经硅胶-氧化铝层析柱分离净化,16 种美国 EPA 优先控制多环芳烃,以 GC-MSD(HP5972)分析。详细操作步骤、仪器条件以及试验过程中的质量控制和质量保证措

收稿日期:2003-09-10

万方数据

施[1]。

在这 16 种多环芳烃分子结构中,具 2 个苯环数的有萘(Nap)、苊(Ace)、二氢苊(Dih)和芴(Flu);具 3 个苯环数的有菲(Phe)、蒽(Ant)和荧蒽(Flua);具 4 个苯环数的有芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)和苯并[k]荧蒽(BkF);具 5 个苯环数的有苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Ind)和二苯并[a,h]蒽(Dib)以及 6 个苯环数的苯并[ghi]苝(BghiB)。

2　结果与讨论

2.1　拉鲁湿地土壤中多环芳烃含量及组成

湿地存在的重要功能是保持良好的生物学多样性和完善局部及区域的气候调节功能。而在青藏高原,湿地是主要的牧场,为高原居民生活和生产的重要资源。显然,如果湿地存在毒害有机物污染,那么这些毒害有机物就要影响到在湿地生长的植物和动物。由于食物链的作用,生长于此的牧业产品(肉和奶)均会受到潜在危害,进而涉及到人类。所以对湿地有机污染物调查和评价就显得异常重要。

统计拉鲁湿地表层(0 ~ 5cm)土壤中 16 种多环芳烃的平均含量,得出土壤中多环芳烃的总含量为 82.45×10^{-9},最高达到 195.07×10^{-9};其中苯并[a]芘为 2.22×10^{-9},最高达到 5.47×10^{-9}。对比不同层位土壤中多环芳烃的总含量和单个组分含量,没有表现出太大的变化。如 14 号采样点,从表层到深部多环芳烃总含量分别为 22.21×10^{-9}、23.33×10^{-9} 和 25.66×10^{-9}。与英国和挪威的土壤进行比较[2~4],如拉鲁湿地土壤中多环芳烃的含量较低,其原因主要是高原地区强紫外线辐射对多环芳烃的降解。

表层土壤中多环芳烃的组成如图 2,显示湿地土壤中既存在有低环数的多环芳烃,又含有高环数的多环芳烃。

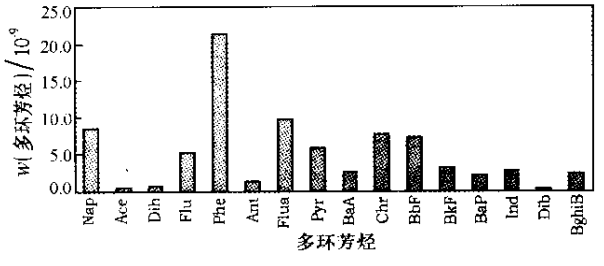

图 2　拉鲁湿地土壤中的多环芳烃

2.2　拉鲁湿地土壤中多环芳烃的来源

通过现场调查,拉鲁湿地污染物质主要来源于地面和天空。地面指的是通过湿地东北部流沙河的地表流水输入;天空指的是通过由拉萨城区到湿地的近距离大气物质沉降。为此,采集流沙河进入湿地边缘的沉积物样品,并分析得到 16 种多环芳烃的总含量为 25.83×10^{-9},其中苯并[a]芘为 0.74×10^{-9}。这 2 个数值都远小于湿地土壤中的平均值,说明进入湿地的地表流水不是湿地土壤中的多环芳烃的主要来源,而应来自于大气的沉降物质。

2.3　拉萨城区大气中多环芳烃

经测定,拉萨市区大气中包括颗粒物中和以气相状态存在的 16 种多环芳烃总含量在采样期间内平均为 91.68 ng/m^3。其中,总含量平均值白天为 67.86 ng/m^3,夜晚为 115.45 ng/m^3。总体上表现为大气中多环芳烃的含量夜晚高于白天。通过计算,在大气中 16 种多环芳烃总含量中,颗粒物的贡献占 27.69%,而气相状态的贡献则占 72.31%。说明大气中 PAHs 污染主体为气相状态的多环芳烃。

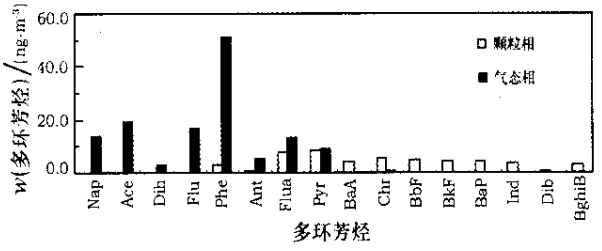

图 3　大气中颗粒相和气态相的多环芳烃

对比颗粒相和以气相状态存在的多环芳烃,发现两者在组成上存在显著的差别(图 3)。颗粒物中的多环芳烃主要为 3 个苯环数以上的多环芳烃,而气相状态的多环芳烃集中于 2 和 3 个苯环数的多环芳烃及芘。这一结果与多环芳烃的大气物理化学性质相一致,也与前人的研究成果相一致[5]。

2.4　大气对拉鲁湿地土壤中多环芳烃的贡献

城市大气污染物通过大气传输而影响邻近及边远地区的水体、土壤及沉积物这一事实已得到众多学者的重视和研究。大气中的污染物进入这些介质一般有 2 种途径。一是雨水的冲洗作用,它能将大气中的气态有机污染物带到地面;另一个是沉降作用,它能使大气中的颗粒物及其吸附的有机污染物发生沉降而进入地面介质。所以拉鲁湿地土壤中既有低苯环数、以气相状态存在为主的多环芳烃,又有高苯环数、以颗粒吸附相为主的多环芳烃。然而,大气中以气相状态存在的多环芳烃对土壤的贡献是多少呢?颗粒物中的多环芳烃又是多少呢?

以相对稳定的不易挥发的多环芳烃化合物,即

以存在于颗粒物中的多环芳烃为基准,选取大气颗粒物中存在且气相状态不存在的多环芳烃组分(图2中的苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[ghi]苝),建立大气颗粒物中对土壤中相对应的多环芳烃化合物的相关方程

$$Y_i = 0.7012X_i,$$

式中,Y_i 是26个土壤样品中的平均浓度,X_i 是8个大气颗粒物样品中多环芳烃化合物的平均浓度。由此方程可计算出菲、蒽、荧蒽、芘和䓛由颗粒物沉降而在土壤中的浓度。

计算以颗粒物沉降到土壤中的多环芳烃总含量得 39.12×10^{-9},以气态多环芳烃进入土壤中的总含量为 43.33×10^{-9}。拉萨城区大气中多环芳烃颗粒物占27.69%和气相状态的占72.31%,与此相比较,湿地土壤中颗粒物占47.44%,而气态的占52.56%。颗粒物中的多环芳烃对土壤中的贡献量增大,这正说明了颗粒物以近距离污染物传输为主,而气相以远距离传输为主。

3 结论

通过对拉萨市郊区拉鲁湿地土壤中多环芳烃的初步研究得出:拉鲁湿地表层(0~5 cm)土壤中16种多环芳烃的平均含量的总含量为 82.45×10^{-9},最高达到 195.07×10^{-9};其中苯并[a]芘为 2.22×10^{-9},最高达到 5.47×10^{-9};湿地土壤中既存在有低环数的多环芳烃,又含有高环数的多环芳烃;湿地土壤中的多环芳烃主要来自于大气中的多环芳烃,其中气相状态存在的多环芳烃的贡献占52.56%,颗粒物的贡献占47.44%。

参考文献:

[1] 林峥,麦碧娴,张干,等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. 环境化学,1999,18(2):115-121.

[2] Aamot E,Steinnes E,Schmid R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils:impact of long range atmospheric transport[J]. Environmental Pollution,1996,92:275-280.

[3] Meharg A A,Wright J,Dyke H,et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire[J]. Environmental Pollution,1998,99:29-36.

[4] Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil:contamination and profiles[J]. Environmental Pollution,1999,105:67-74.

[5] Harrison R M,Smith D J T,Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham[J]. U K Environ Sci Technol,1996,30:825-832.

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN LALU WETLAND OF LHASA CITY AND THEIR SOURCES

LIU Jian-hua[1],QI Shi-hua[1,2],ZHANG Gan[2], ZHANG Wei-ling[2]

(1. *Institute of Geochemistry, Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *China*; 2. *SKLOG, Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Science, Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract: Based on an analysis of samples from soil, sediments and atmosphere, the authors made a preliminary study of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lalu wetland within suburban districts of Lhasa City. The averages of 16 sorts of polycyclic aromatic hydrocarbons amount to 82.45×10^{-9}, and the polycyclic aromatic hydrocarbons consist of both low cyclic ones and high cyclic ones. It is held that the polycyclic aromatic hydrocarbons in the wetland soil are derived mainly form the atmosphere.

Key words: Lhasa City; wetland soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; pollution source

作者简介:刘建华(1978-),女,1997年毕业于中国地质大学(武汉),获学士学位。

万方数据