

安徽省典型城市周边土壤-蔬菜中 PAHs 的污染特征

郜红建, 魏俊岭, 马静静, 郑 彬

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要:研究了安徽省合肥、芜湖和亳州市周边蔬菜地土壤和蔬菜中 PAHs 的含量及其污染特征。结果表明:安徽省典型蔬菜地土壤中 15 种 PAHs(除萘外)的残留总量在 $58.2\sim 437.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,三环和四环 PAHs 占 PAHs 残留总量的 70%以上。胡萝卜、菠菜和茄子体内 15 种 PAHs 的含量在 $23.4\sim 209.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为 $120.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,三环和四环 PAHs 占蔬菜中 PAHs 富集总量的 92.8%~94.4%。不同蔬菜体内 8 种可疑性致癌 PAHs 的含量在 $11.5\sim 17.4\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,分别占蔬菜中 PAHs 残留总量的 9.80%~13.8%,其中 BaP 含量在 $1.69\sim 2.03\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,低于国家对食品中污染物(BaP)的限量标准($5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。不同类型 PAHs 在蔬菜体内的富集系数在 0.10~9.20 之间,极差达 10 倍以上,低分子量 PAHs 在蔬菜体内的富集系数要大于高分子量 PAHs。不同 PAHs 在蔬菜体内的富集系数表现为胡萝卜>菠菜>茄子,其中茼在蔬菜体内的富集系数最高。

关键词:PAHs;土壤;蔬菜;残留;污染

中图分类号:X835 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)10-1913-07

Characteristics of PAHs Contamination in Soil and Vegetable in Typical City Outskirt of Anhui Province, China

GAO Hong-jian, WEI Jun-ling, MA Jing-jing, ZHENG Bin

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Residual levels of polyaromatic hydrocarbons(PAHs) in 38 vegetable soils, as well as bioaccumulation of PAHs from soils to different vegetables in Hefei, Wuhu and Bozhou cities of Anhui Province were investigated by using accelerated solvent extraction and high performance liquid chromatography methods. Results revealed that the levels of total 15 PAHs(except Nap) in surface soils(0~20 cm) collected from different vegetable bases were ranged from $58.2\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $437.8\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the amounts of three and four rings PAHs were more than 70% of the total PAHs tested in soils. The contents of 15 PAHs in carrot, spinach and eggplant were ranged from $23.4\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $209.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with the mean level of $120.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The quantities of low molecular PAHs(three and four rings) were higher than the high molecular PAHs(five and six rings) detected in vegetables, and three and four rings PAHs were between 92.8% and 94.4% of the total PAHs detected in vegetables. Eight carcinogen PAHs contents were ranged from $11.5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $17.4\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, occupying 9.80% to 13.8% of total PAHs tested in vegetables. The contents of BaP in vegetables were lower than the Chinese standard limits of $5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in food. The bioaccumulation factors(BAFs) of 15 PAHs in different vegetables were ranged from 0.10 to 9.20, and the highest BAFs of PAHs in vegetables were ten times higher than the lowest one. The BAFs of PAHs in vegetable were in the order of:carrot>spinach>eggplant. The highest BAFs in vegetable were Fle, which was 9.20, 7.07 and 5.48 in carrot, spinach and eggplant respectively. Results from this study provided invaluable data for judging soil quality and vegetable safety in Anhui Province of China.

Keywords: PAHs; soils; vegetables; residue; contamination

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是较早发现具有致癌作用的化合物^[1],被联合国环境

规划署列为持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs),被美国环保局和我国列为环境优先控制污染物^[2-3]。PAHs 主要来源于石油精炼、化石和煤炭的不完全燃烧,土壤是 PAHs 的储库,承载了 90% 以上的环境负荷^[4]。PAHs 主要通过干/湿沉降、污泥农用水和污水灌溉途径进入土壤^[5],其对土壤的污染是逐

收稿日期:2012-03-26

基金项目:国家自然科学基金(41071158);土壤与农业发展可持续发展重点实验室开放基金(0812000037)

作者简介:郜红建(1974—),男,博士,副教授,主要从事土壤污染与农产品质量研究。E-mail:hjgao@ahau.edu.cn

渐积累的^[6]。PAHs 具有半挥发性和脂溶性,可从土壤中由植物根系吸收或者通过大气沉降作用经植物叶片进入植物体内,并在植物体内迁移和积累,进而通过食物链危害人体健康^[7]。

蔬菜是人类膳食的重要组成部分,我国人均日消费蔬菜 0.26 kg,人均年消费蔬菜 117~123 kg,蔬菜质量的好坏直接影响到人体健康^[8]。蔬菜体内 PAHs 的含量与蔬菜生长环境有关,蔬菜地上部分的 PAHs 含量远大于地下部分的含量,种属差异是影响蔬菜可食用部分 PAHs 浓度水平的主要因素^[9]。研究表明,珠江三角洲、天津、南京等地区的蔬菜中 PAHs 残留较为普遍,如东莞市蔬菜中 16 种 PAHs 的平均含量为 656.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7];顺德市蔬菜中 PAHs 的平均含量为 183.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[10];天津花椰菜、芹菜和萝卜体内 PAHs 的残留量分别为 850.0、640.0、340.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5]。研究蔬菜体内 PAHs 的残留水平,土壤-蔬菜系统中 PAHs 的吸收、转运与富集规律,对于降低土壤 PAHs 向蔬菜体内的富集,减少蔬菜体内 PAHs 含量,保障蔬菜质量具有重要意义。

本文以安徽省合肥、芜湖和亳州市周边典型蔬菜地为对象,研究 PAHs 在土壤和蔬菜体内的残留水平,分析土壤 PAHs 在蔬菜体内的富集规律,为土壤环境质量评价和蔬菜安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

加速溶剂萃取仪 (ASE300 型,美国戴安公司), Waters 2695 高效液相色谱仪,2475 荧光检测器,2707 自动进样器,PAHs 专用分离柱 Supelcosil LC-PAH(250 mm×4.6 mm×5 μm , 美国 Supelco 公司),RE-3000 型旋转蒸发仪(上海亚荣公司)。

美国 EPA 16 种 PAHs 标样:萘(Nap)、苊(Ace)、苊烯(Acy)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(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)、茚并(1,2,3-c,d)芘(InP)和苯并(g,

h,i)芘(BgP)购自美国 Supelco 公司。正己烷、丙酮等有机溶剂和无水硫酸钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。甲醇、乙腈、层析硅胶等均为色谱纯,购于美国 Tedia 公司。

1.2 土壤和蔬菜样品的采集与前处理方法

2010 年 10 月至 11 月分别对安徽省合肥、芜湖和亳州市周边 10 km 范围内的 15、11 个和 12 个典型蔬菜地共 38 个样点进行土壤和蔬菜样品的采集。蔬菜地在城市周边呈“米字型”分布,以覆盖更广泛的区域,从而使所采集样品具有代表性。在每个蔬菜地,土壤(0~20 cm)和蔬菜样品按照“S”型采样法进行,分别采集 5 个样点的土壤菜样品混合,作为一个混合样品(约 1.0 kg)。土壤样品室内自然风干后磨碎过 1 mm 筛,土壤基本理化性质参考鲁如坤^[11]的方法分析(表 1)。

蔬菜样品选择对 POPs 类污染物具有较高富集能力的胡萝卜和菠菜作为供试品种^[12],以茄子为参照蔬菜品种进行试验。在合肥市周边分别采集蔬菜样品:胡萝卜块根 3 个、菠菜叶 3 个和茄子果肉 3 个;在芜湖市周边分别采集蔬菜样品:胡萝卜块根 2 个、菠菜叶 3 个和茄子果肉 2 个;在亳州市周边分别采集蔬菜样品:胡萝卜块根 2 个、菠菜叶 3 个和茄子果肉 2 个。每种蔬菜在各蔬菜地分别采集 5 个样点,四分法保留约 1.0 kg(鲜重)放入密封袋,快速转移到放有冰块的密封箱中运输、保存。依次用自来水、蒸馏水冲净蔬菜样品表面土壤和杂物后,用滤纸沾干表面水分,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。取一定量的新鲜蔬菜样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重,以此计算新鲜蔬菜的质量含水量。

1.3 土壤和蔬菜中 PAHs 的提取与净化方法

取 5.0 g 土壤样品和 4.0 g 硅藻土放在烧杯中,混匀后转移到 33 mL 萃取池。取新鲜蔬菜样品 1.0~2.0 g 放入研钵中,加入一定量的石英砂研磨,加入 5.0~6.0 g 硅藻土充分混匀后,转移到 33 mL 萃取池中。ASE300 的提取条件为:提取溶剂为丙酮/正己烷(V/V, 1:1),炉温 120 $^{\circ}\text{C}$,压力 10 MPa,预热 5 min,静态提

表 1 蔬菜地土壤理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils

采样 区域	土壤 类型	深度/ cm	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒/% <0.002 mm	粉粒/% 0.002~0.02 mm	砂粒/% >0.02 mm
合肥	黄褐土	0~20	6.55	20.72	2.04	108.67	186.52	35.6	38.1	26.3
芜湖	黄棕壤	0~20	5.81	22.13	2.14	98.30	179.40	38.7	40.8	20.5
亳州	潮土	0~20	8.05	18.13	1.91	87.86	157.69	21.4	18.6	60.0

取 5 min, 循环 2 次, 溶剂冲洗体积为 60% 萃取池体积, N_2 吹扫 60 s。蔬菜样品萃取结束后, 采用硫酸磺化法去除色素^[13], 以减少蔬菜中所含色素对测试结果的干扰。萃取结束后, 将萃取溶液旋转蒸发 (40 ℃) 浓缩至约 2 mL, 转移到固相萃取柱 (Solid phase extraction, SPE) 中进行净化。5 mL 的固相萃取柱内装有 0.5 g Al_2O_3 +1.5 g 弗罗里硅土, 先用 5 mL 石油醚淋洗 SPE 柱, 弃去淋洗液, 将 PAHs 提取浓缩液转移到 SPE 柱, 用 20 mL 石油醚和二氯甲烷混合液 (体积比 9:1) 淋洗, 净化样品。淋洗液再用旋转蒸发仪 (40 ℃) 浓缩至约 1 mL, 经 N_2 吹干, 用乙腈溶解定容至 1.0 mL, 过 0.45 μm 有机滤膜后, 用液相色谱进行分析。

1.4 PAHs 的分析方法

PAHs 分析的色谱条件: 流动相为乙腈和水, 在 0~5 min 内, 乙腈和水的体积各占 50%; 在 5~20 min 内, 乙腈体积逐渐提高到 100%, 保持 8 min; 在 28~32 min 内, 乙腈体积降低为 50%, 保持 10 min。柱温 30 ℃, 流速 1.5 mL $\cdot$ min⁻¹, 进样量 20 μ L, 激发波长和发射波长为 255/380 nm、260/340 nm 和 294/430 nm 3 个通道。外标法定量分析。15 种 PAHs (除萘外) 在土壤和蔬菜 (茄子) 中的加标回收率试验, 3 次重复的平均回收率在 80.2%~112.5% 之间, 变异系数在

4.6%~9.7% 之间, 均小于 10%, 可以满足样品分析测定要求。

1.5 数据处理方法

土壤中的 PAHs 含量以风干土重表示 ($\mu g \cdot kg^{-1}$), 蔬菜体内 PAHs 的含量以鲜样测定, 然后根据蔬菜含水量换算成干重表示 ($\mu g \cdot kg^{-1}$)。实验数据用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 13.0 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 蔬菜地土壤中 PAHs 含量特征

如表 2 所示, 安徽省合肥、芜湖和亳州周边蔬菜基地土壤中单种 PAHs 的含量分别在未检出 (n.d.) 到 96.5 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (菲) 之间, 土壤中菲、荧蒹、芘和苯并 [b] 荧蒹的残留量之和分别为 145.9, 131.3 和 93.9 $\mu g \cdot kg^{-1}$, 占土壤中 PAHs 残留总量的 58.6%, 56.7% 和 55.2%; 而萘、芴和二苯并 [a, h] 蒹的含量较低。合肥、芜湖和亳州蔬菜地土壤中 15 种 PAHs (Σ PAHs) 的残留量之和分别在 92.9~435.6、94.6~437.8 $\mu g \cdot kg^{-1}$ 和 58.2~270.3 $\mu g \cdot kg^{-1}$ 之间, 均值分别为 248.8、231.5 和 170.2 $\mu g \cdot kg^{-1}$, 远低于深圳市菜园地 (664.7 $\mu g \cdot kg^{-1}$)^[14]、杭州市钢铁工业区 (1 435.3 $\mu g \cdot kg^{-1}$)^[9] 和广州市周边 (422 $\mu g \cdot kg^{-1}$) 蔬菜地土壤中 16 种 PAHs 的平均含量^[15], 与顺德市蔬

表 2 蔬菜地土壤中 PAHs 的含量 ($\mu g \cdot kg^{-1}$)

Table 2 Contents of PAHs in the soils of selected vegetable base ($\mu g \cdot kg^{-1}$)

污染物 (缩写)	合肥 (15)		芜湖 (11)		亳州 (12)	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
萘 (Ace)	0.50~2.50	1.22	0.26~2.14	1.35	0.31~1.89	1.06
二氢萘 (Acy)	3.55~20.30	10.30	2.40~16.50	9.86	1.92~13.60	7.61
芴 (Flu)	1.30~5.30	2.61	0.98~4.26	2.17	1.02~3.23	1.84
菲 (Phe)	26.30~96.50	59.40	20.80~86.40	61.40	12.80~56.40	45.30
蒹 (Ant)	1.20~18.70	9.86	0.90~15.70	8.64	1.12~12.50	6.51
荧蒹 (Flu)	21.60~75.20	42.30	18.70~71.60	30.80	13.60~26.70	18.60
芘 (Pyr)	15.90~36.40	25.60	12.10~33.60	22.60	9.86~28.40	17.50
苯并 [a] 蒹 (BaA)	1.80~10.10	7.92	1.56~15.60	8.73	1.16~6.54	4.18
蒽 (Chr)	10.80~38.70	21.80	14.80~41.10	22.10	10.80~23.70	17.20
苯并 [b] 荧蒹 (BbF)	5.20~29.10	18.60	4.62~31.60	16.50	3.46~28.10	12.50
苯并 [k] 荧蒹 (BkF)	n.d.~17.60	8.65	n.d.~20.50	9.12	n.d.~16.30	6.14
苯并 [a] 芘 (BaP)	n.d.~20.60	7.60	n.d.~19.60	8.24	n.d.~15.20	5.37
二苯并 [a, h] 蒹 (DaA)	n.d.~5.40	2.63	n.d.~5.80	3.05	n.d.~4.12	2.19
茚并 [123-cd] 芘 (InP)	1.21~28.40	13.60	15.80~32.60	14.20	0.86~18.70	9.45
苯并 [g, h, i] 芘 (BgP)	2.55~35.80	16.70	1.64~40.80	12.70	1.27~34.90	15.70
Σ PAHs	92.90~435.60	248.80	94.60~437.80	231.50	58.20~270.30	170.20

注: Ace (acenaphthene); Acy (acenaphthylene); Flu (Fluorene); Phe (phenanthrene); Ant (anthracene); Fla (fluoranthene); Pyr (pyrene); BaA [benzo (a)anthracene]; Chr (chrysene); BbF [benzo (b)fluoranthene]; BkF [benzo (k)fluoranthene]; BaP [benzo (a)pyrene]; InP [indeno (1,2,3-cd)pyrene]; DaA [dibenzo (a,h)anthracene]; BgP [benzo (g,hi)perylene]。 Σ PAHs 为 15 种 PAHs 含量总和。下表同。

菜地土壤中 16 种 PAHs 的平均含量 ($233.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 相当^[10]。按照 Maliszewska-Kordybach^[10]对土壤 PAHs 污染情况的划分标准,合肥和芜湖市蔬菜基地土壤 PAHs 为轻微污染,亳州市蔬菜基地土壤为无污染。

合肥、芜湖和亳州周边蔬菜地土壤中三环 PAHs 的含量分别为 83.4 、 $83.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $62.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占 PAHs 残留总量的 33.5%、36.0%和 36.4%;四环 PAHs 的含量分别为 97.6 、 $84.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $57.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占 PAHs 残留总量的 39.2%、36.4%和 33.6%;而五环和六环 PAHs 的含量之和仅占 PAHs 残留总量的 27.3%、27.5%和 30.0%(图 1)。这与张天彬等^[10]的研究结果一致,即土壤四环 PAHs 含量占 16 种 PAHs 总量的 40%左右,五环和六环 PAHs 含量较低。

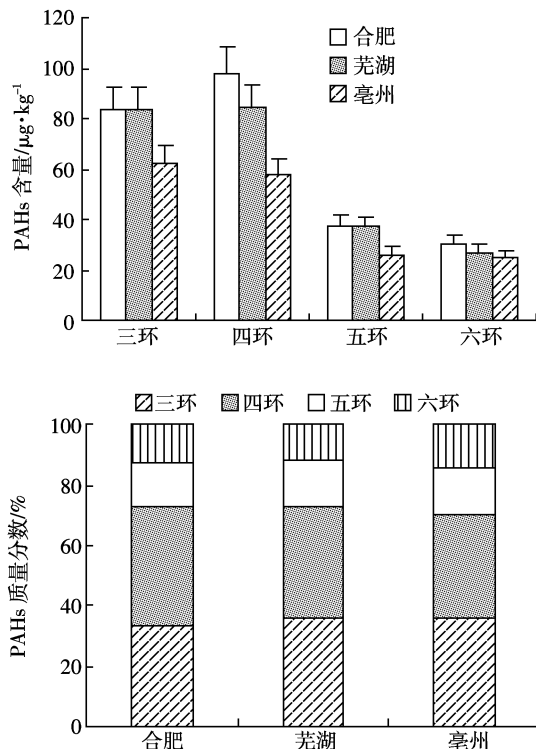


图 1 蔬菜地土壤中不同环数 PAHs 的含量及质量分数

Figure 1 Contents and percents of PAHs with different rings in vegetable soils

2.2 蔬菜中 PAHs 的累积规律

合肥、芜湖和亳州周边蔬菜中 15 种 PAHs 的含量在 $23.4\sim 209.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为 $120.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 3)。低于东莞市蔬菜($26.4\sim 3748 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、顺德市工业区蔬菜($74.0\sim 334.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[10]和深圳市蔬菜($67.7\sim 7137.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)中 16 种 PAHs 的含量范围^[14];但高于植物体内 PAHs 的背景值($10\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。这表明合肥、芜湖和亳州周边胡萝卜、菠菜和茄子等蔬

菜已受到 PAHs 不同程度的污染。15 种 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集量分别在 $50.8\sim 209.1$ 、 $46.1\sim 162.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $23.4\sim 145.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值表现为胡萝卜($146.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>菠菜($117.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>茄子($97.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),且达显著差异水平($P<0.05$)。这一结果低于顺德市菜心($315.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和生菜($166.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)中 PAHs 的残留量^[10]。

三环 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集量分别为 96.8 、 $77.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $63.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占 PAHs 富集总量的 65.9%、66.2%和 64.5%(图 2);四环 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集量分别为 40.5 、 $33.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $27.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占 PAHs 富集总量的 27.6%、28.2%和 28.3%(图 2);五环和六环 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集量之和仅占 PAHs 富集总量的 6.5%、5.6%和 7.2%。这与张天彬等^[10]的研究结果一致,即五环和六环 PAHs 在蔬菜体内的含量较低,而三环和四环 PAHs 在蔬菜体内的含量较高。这可能是因为土壤中低分子量 PAHs 比高分子量 PAHs 具有较高的生物有效性,易于被植物根系吸收;低分子量 PAHs 比高分子量 PAHs 具有高的水溶性和挥发性,易被茎叶组织吸收,使得植物体内低分子量 PAHs 的吸收量和残留量较高^[17-19]。

合肥、芜湖和亳州三地可疑性致癌的 PAHs ($\Sigma \text{BaA}+\text{Chr}+\text{BbF}+\text{BkF}+\text{BaP}+\text{DaA}+\text{BgP}+\text{InP}$) 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的平均含量分别为 17.4 、 $11.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占蔬菜中 PAHs 富集总量的 11.8%、9.80%和 13.8%。其中致癌性最强的 BaP 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的平均含量分别为 2.03 、 $1.69 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.73 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占蔬菜中 PAHs 含量的 1.40%、1.44%和 1.78%。这一结果低于顺德市蔬菜中 $7.70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的平均含量^[10],也低于天津市西部和南部 BaP 的平均含量($7.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[5]。参照食品中污染物限量标准(GB 2762—2005)^[20],食品中 BaP 的含量不能高于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,合肥、芜湖和亳州地区胡萝卜、菠菜和茄子体内 BaP 的含量均低于国家对食品中污染物的限量标准,安全风险较小。

2.3 PAHs 在不同蔬菜体内的富集特征

富集系数(Bioaccumulation factors, BAF)是指植物中某种物质含量与土壤中该物质含量之比,其表征土壤-植物体系中物质迁移的难易程度,是反映植物将土壤中某种物质吸收转移到体内能力大小的评价指标,富集系数越高,表明植物吸收能力越强^[21]。以胡萝卜块根、菠菜叶和茄子果肉体体内 PAHs 的平均含量

表 3 蔬菜中 PAHs 的富集规律($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Residual levels of PAHs in vegetables($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

污染物(缩写)	胡萝卜(7)		菠菜(9)		茄子(7)	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
苎(Ace)	1.16~6.38	3.26±0.68	0.56~2.35	1.26±0.57	0.21~2.10	0.95±0.32
二氢苎(Acy)	4.67~16.50	12.50±2.31	3.24~10.60	8.52±3.15	1.97~7.26	5.64±1.84
芴(Flu)	6.72~30.20	20.30±5.16	7.23~19.70	15.60±6.72	1.28~20.30	12.10±4.61
菲(Phe)	20.60~63.20	52.10±10.20	18.80~55.90	45.70±15.40	10.60~51.00	39.20±10.90
蒽(Ant)	4.21~15.30	8.59±2.16	4.36~8.67	6.83±0.73	1.33~9.26	5.14±2.19
荧蒽(Flu)	7.04~21.10	15.60±4.23	4.69~20.20	12.60±3.17	2.77~11.30	8.73±2.65
芘(Pye)	6.08~30.20	18.20±1.37	5.26~21.10	15.60±1.96	4.35~16.10	12.50±3.73
苯并[a]苎(BaA)	n.d~9.36	4.61±1.25	1.35~5.67	3.21±1.22	0.76~8.15	4.12±1.94
蒾(Chr)	0.10~3.45	2.04±0.93	0.57~3.28	1.65±0.75	n.d~5.23	2.32±0.82
苯并[b]荧蒽(BbF)	n.d~2.28	0.56±0.14	n.d~0.65	0.38±0.21	n.d~1.91	0.25±0.11
苯并[k]荧蒽(BkF)	n.d~3.02	0.70±0.23	n.d~1.02	0.46±0.18	n.d~1.87	0.45±0.24
苯并[a]芘(BaP)	0.05~2.11	2.03±0.64	0.06~4.07	1.69±0.41	0.11~2.26	1.73±0.67
二苯并[a,h]苎(DaA)	n.d~2.81	0.95±0.44	n.d~2.15	0.68±0.39	n.d~2.37	0.82±0.26
茚并[123-cd]芘(InP)	0.21~5.16	4.12±1.39	n.d~4.31	2.31±0.67	n.d~4.12	2.93±0.81
苯并[g,h,i]芘(BgP)	n.d~3.03	1.34±0.47	n.d~3.09	1.07±0.35	n.d~2.04	0.86±0.22
Σ PAHs	50.80~209.10	146.90	46.10~162.80	117.60	23.40~145.30	97.70

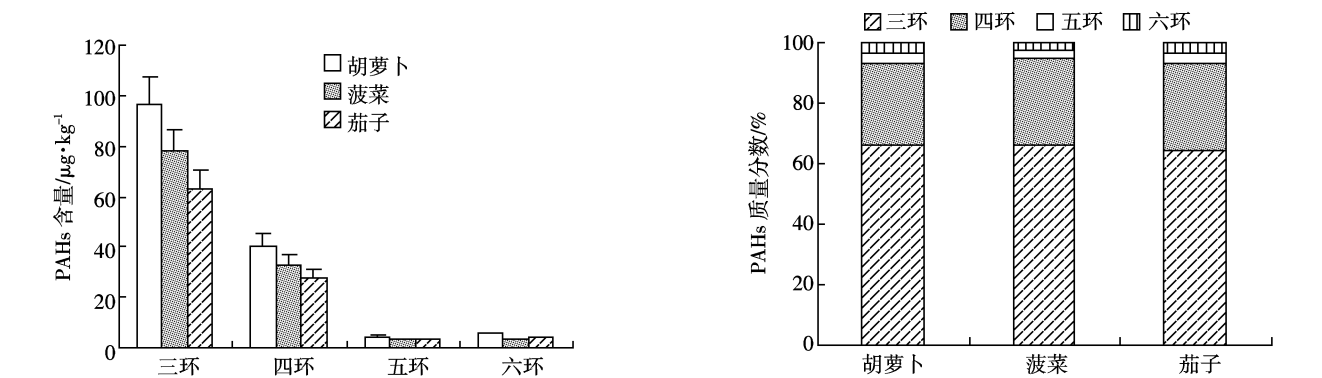


图 2 蔬菜中不同环数 PAHs 的含量及质量分数
Figure 2 Contents and percents of PAHs with different rings in vegetables

与土壤中 PAHs 平均含量的比值计算富集系数可知,不同类型 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子内的富集系数在 0.10~9.20 之间,极差达 10 倍以上(图 3)。这可能是由于低分子量 PAHs 的正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)小,在水中溶解度大,易被植物吸收,富集系数高;而高分子量 PAHs 的正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)大,水中溶解度小,难以被植物吸收,富集系数低^[22]。Tao 等^[5]的研究证实,蔬菜中低分子量 PAHs(菲、蒽等)含量较高,在蔬菜体内有明显的富集趋势。

不同 PAHs 在蔬菜体内的富集系数表现为胡萝卜>菠菜>茄子,其中 Flu、Ace、Acy 和 Ant 在胡萝卜体内的富集系数显著高于菠菜 ($P<0.05$) 和茄子 ($P<0.05$),其余 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集

系数未达显著差异水平($P>0.05$)。Flu 在蔬菜体内的富集系数最高,在胡萝卜、菠菜和茄子体内分别达 9.20、7.07 和 5.48,表明 Flu 易于在这 3 种蔬菜体内富集。Ace、Acy 和 Ant 在胡萝卜体内的富集系数大于 1.0, Ace 在菠菜体内的富集系数大于 1.0,其余 PAHs 在胡萝卜、菠菜和茄子体内的富集系数均小于 1.0,这与蔬菜体内 PAHs 富集量的研究结果一致。

3 结论

(1)安徽省典型城市周边蔬菜地土壤中单种 PAHs 的含量在 n.d.(未检出)~96.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。15 种 PAHs(除萘外)的残留总量为 58.2~437.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,三环和四环 PAHs 含量占 PAHs 总残留量的 70%以上。

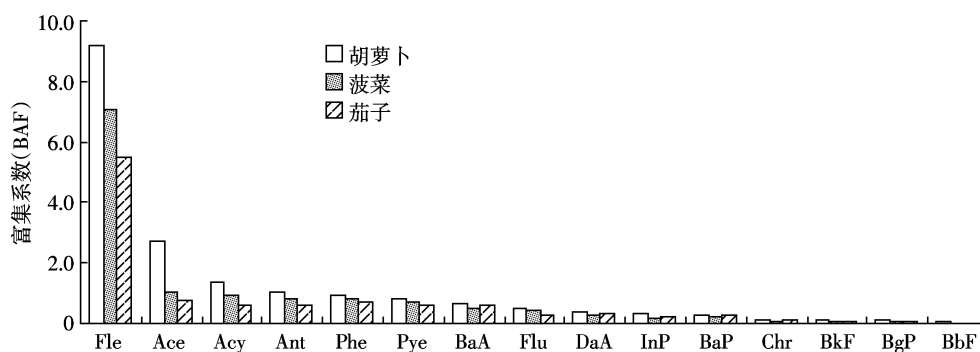


图3 不同 PAHs 在蔬菜体内的富集系数

Figure 3 Bioaccumulation factors of PAHs in vegetables

(2)安徽省典型城市周边胡萝卜、菠菜和茄子可食部分 15 种 PAHs 的含量在 $23.4\sim 209.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为 $120.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,三环和四环 PAHs 占蔬菜中 PAHs 富集总量的 93.5%、94.4%和 92.8%。8 种可疑性致癌 PAHs 含量在 $11.5\sim 17.4\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,分别占蔬菜中 PAHs 残留总量的 9.80%~13.8%,BaP 含量在 $1.69\sim 2.03\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,低于国家对食品中污染物的限量标准。

(3)15 种 PAHs 在蔬菜体内的富集系数在 0.10~9.20 之间,极差达 10 倍以上,低分子量 PAHs 在蔬菜体内的富集系数要大于高分子量 PAHs。15 种 PAHs 在 3 种蔬菜体内的富集系数表现为胡萝卜>菠菜>茄子的趋势,其中茚在蔬菜体内的富集系数最高。

参考文献:

- [1] Edwards N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in the terrestrial environment: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12(4):427-441.
- [2] Jones K C, de Voigt P. Persistent organic pollutants(POPs): State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 100:209-221.
- [3] 吕正勇, 杨兴伦, 王芳, 等. 温和溶剂提取预测土壤中多环芳烃的生物有效性[J]. *环境科学*, 2011, 32(8):2460-2470.
LÜ Zheng-yong, YANG Xing-lun, WANG Fang, et al. Mild solvent extraction technique for the evaluation of PAHs bioavailability[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8):2460-2470.
- [4] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source in inventory and budget[J]. *Environment Pollution*, 1995, 101(1):91-108.
- [5] Tao S, Cui Y H, Xu F L, et al. polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 320:11-24.
- [6] Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soil: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163:229-248.
- [7] 万开, 江明, 杨国义, 等. 珠江三角洲典型城市蔬菜中多环芳烃分布特征[J]. *土壤*, 2009, 41(4):583-587.

WAN Kai, JIANG Ming, YANG Guo-yi, et al. Distribution characteristics of PAHs in vegetables of typical city in Pearl River Delta: A case study of Dongguan City[J]. *Soils*, 2009, 41(4):583-587.

- [8] 侯媛媛, 王礼力. 基于主成分分析基础上的中国蔬菜家庭消费预测[J]. *统计观察*, 2010, 23:91-93.
HOU Yuan-yuan, WANG Li-li. Predication of household vegetable consumption in China based on the principal composition analysis[J]. *Statistical Observation*, 2010, 23:91-93.
- [9] 沈菲, 朱利中. 钢铁工业区附近农田蔬菜 PAHs 的浓度水平及分布[J]. *环境科学*, 2007, 28(3):669-672.
SHEN Fei, ZHU Li-zhong. Concentration and distribution of PAHs in vegetables grown near an iron and steel industrial area[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):669-672.
- [10] 张天彬, 万洪富, 杨国义, 等. 珠江三角洲典型城市农业土壤及蔬菜中的多环芳烃分布[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(11):2375-2384.
ZHANG Tian-bin, WAN Hong-fu, YANG Guo-yi, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil and vegetables of Foshan City in the Pearl River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(11):2375-2384.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 1999.
- [12] 郜红建, 蒋新. 有机氯农药在南京市郊蔬菜中的生物富集与质量安全[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1):90-93.
GAO Hong-jian, JIANG Xin. Bioaccumulation of organochlorine pesticides and quality safety in vegetables from Nanjing suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1):90-93.
- [13] 郜红建, 蒋新, 常江, 等. 气态 DDTs 在菠菜和胡萝卜体内的生物富集规律[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(5):575-578.
GAO Hong-jian, JIANG Xin, CHANG Jiang, et al. Bioaccumulation rule of gaseous DDTs in the bodies of spinach (*Spinacia oleraceae* L.) and carrot (*Daucus carota* var sativa DC)[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(5):575-578.
- [14] 张天彬, 万洪富, 周健民, 等. 深圳表层土壤中多环芳烃的污染特征及来源[J]. *生态环境*, 2008, 17(3):1032-1036.
ZHANG Tian-bin, WAN Hong-fu, ZHOU Jian-min, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in topsoil of Shenzhen[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3):1032-1036.

- [15] 马骁轩, 冉 勇, 邢宝山, 等. 珠江三角洲一些菜地土壤中多环芳烃的含量及来源[J]. 环境科学学报, 2002, 22(10): 1727-1733.
MA Xiao-xuan, RAN Yong, XING Bao-shan, et al. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable soils of the Pearl River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(10): 1727-1733.
- [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(12): 121-127.
- [17] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3): 369-380.
- [18] Fismes J, Perrin-Ganier C, Empereur-Bissonnet P, et al. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1649-1656.
- [19] 尹春芹, 蒋 新, 杨兴伦, 等. 多环芳烃在土壤-蔬菜界面上的迁移与积累特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 2340-2345.
YIN Chun-qin, JIANG Xin, YANG Xing-lun, et al. Characters of soil-vegetable transfer and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11): 2340-2345.
- [20] 中华人民共和国国家标准: GB 2672—2005 食品中污染物限量[S]. National Standard of the People's Republic of China; GB 2672—2005 Maximum levels of contaminants in foods[S].
- [21] Bu-Olayan A H, Thomas B V. Translocation and bioaccumulation of trace metals in desert plants of Kuwait governorates[J]. *Research Journal of Environmental Sciences*, 2009, 3: 581-587.
- [22] Maagd P, Hulscher D, Heuvel H, et al. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(2): 251-257.