

珠江三角洲典型城市蔬菜中多环芳烃分布特征^①

万开¹, 江明², 杨国义³, 张天彬³, 高原雪³, 万洪富^{3*}

(1 东莞市环境保护监测站, 广东东莞 523009; 2 广东省环境保护监测中心, 广州 510045;

3 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

摘要: 在东莞市采集 77 个蔬菜样品, 采用气相色谱-质谱仪对其 16 种优先控制多环芳烃 (PAHs) 进行分析。结果表明: 东莞市蔬菜中 16 种 PAHs 含量在 26.35 ~ 3748 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均含量为 656.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 蔬菜中 PAHs 含量以 3 环和 4 环 PAHs 为主, 单个 PAHs 以荧蒽、芘和菲含量最高; 不同种类蔬菜间 PAHs 含量差异很大, 叶菜类较果菜类蔬菜中的 PAHs 含量高, 主要取决于蔬菜种类间不同的生长结构特征; 东莞市的蔬菜受到一定程度的 PAHs 污染。

关键词: 蔬菜; 多环芳烃; 分布特征; 东莞市

中图分类号: X53

多环芳烃化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是广泛分布于全球环境中的微量有毒有机污染物, 其毒性主要体现在对生物体的强烈致癌致畸变作用^[1], 是近年来环境科学研究领域中的热点。PAHs 有自然和人为 2 种来源, 除了某些天然源外, 它们主要来自各种化石燃料如煤碳、石油等的不完全燃烧^[2]。PAHs 是一类由 2 个或 2 个以上苯环组成的物质, 多苯环共轭体系使该类化合物具有高度的稳定性, 在环境中难以降解。由于其具有半挥发性和脂溶性, 可以通过大气沉降作用经植物叶片进入植物体内或进入土壤中由植物根系吸收, 并在植物体内迁移, 代谢和积累, 进而通过食物链危及身体健康^[3]。因此, 开展蔬菜中 PAHs 的研究具有重要意义。

东莞市地处珠江三角洲东部, 位于广州、深圳两大都市之间, 其地貌由河网平原和低山丘陵组成。20 世纪 80 年代以来, 东莞市凭借区位优势, 迅速实现了由农业社会向工业社会转变。据统计^[4]: 2008 年东莞市生产总值 3702.53 亿元, 在广东省所有地级市中位于第 4 位, 工业企业超过 2.2 万家, 机动车保有量 122.53 万辆, 同时, 东莞市有蔬菜种植面积 2.07 万 hm^2 , 也是珠江三角洲地区重要的蔬菜生产基地。工业化和城市化的快速发展已经严重破坏了当地的环境质量, 给当地的土壤和农产品带来严重的污染^[5-6]。为了查清东

莞市蔬菜中 PAHs 的污染状况, 对 PAHs 污染的有效防治提供理论依据, 我们在东莞市采集 77 个蔬菜样品, 参照 USEPA8000 系列方法及质量保证和质量控制, 对其蔬菜中 16 种 PAHs 进行了定量分析, 研究其分布特征, 初步探讨其污染水平, 为合理安排农业种植结构, 生产优质、高产的农产品提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

农产品样品采集时考虑东莞市不同区域、土壤和农作物类型, 在农作物收获盛期时进行, 主要在东莞市的蔬菜生产基地进行采样。采用棋盘法随机采取, 采样点一般为 5 个以上, 采集部位为农作物可食用部分。采集的蔬菜样品尽快运送回实验室, 先用自来水洗净蔬菜表面的尘土, 再用双蒸水仔细重新清洗一遍, 然后甩干水分, 用不锈钢刀切碎, 使用低温冷冻干燥仪进行冻干处理, 冻干后磨细备用。

1.2 试剂

实验所用二氯甲烷、丙酮为分析纯, 采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏, 并经色谱检验无杂峰; 正己烷、甲醇为 DIKMA 公司产品 (HPLC 级)。硅胶 (80 ~ 100 目)、氧化铝 (100 ~ 200 目) 层析用, 经甲醇、二氯甲烷依次抽提后在通风橱中凉干, 分别在 180 $^{\circ}\text{C}$ 、250

^①基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2002CB410810) 和广东省科技攻关计划项目 (2006B3663002, 2006B2063002) 资助。

* 通讯作者 (hfwan@soil.gd.cn)

作者简介: 万开 (1977—), 男, 江西南昌人, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测工作及研究。E-mail: kaiw@dg.cn

℃ 下活化 12 h; 冷却后再加入 3% 的去离子水, 放置平衡过夜, 然后加入正己烷, 存放于干燥器中备用。无水硫酸钠 (分析纯) 于 450℃ 马弗炉中灼烧 6 h, 冷却后存于干燥器中备用。

PAHs 标样购自 Chem Service 公司, 包括 16 种化合物: 萘 (Nap)、蒽 (Ace)、二氢蒽 (Acy)、芴 (Fle)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、屈 (Chr)、苯并[a]蒽 (Baa)、苯并[b]荧蒽 (Bbf)、苯并[k]荧蒽 (Bkf)、苯并[a]芘 (BaP)、茚并[1,2,3]芘 (I1p)、二苯并[a,h]蒽 (Daa)、苯并[ghi]芘 (Bpe)。PAHs 回收率指示物标样为 5 种混合标样, 包括 Naphthalene-d8、Acenaphthene-d10、Phenanthrene-d10、Chrysene-d12 和 Perylene-d12, 购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司 (20726DI)。

1.3 样品的分析

称取 5.0 g 蔬菜样品, 用抽提好的滤纸包样, 放在索氏脂肪抽提器的抽滤筒中, 在 250 ml 平底烧瓶中依次加入 200 ml 二氯甲烷、2.0 g 活化的铜片、回收率指示物后, 在水浴锅上连续索氏提取 48 h。水浴温度和冷却循环水温度分别保持在 46℃ 和 10℃, 回流速度为 5 ~ 6 次/h。提取液在旋转蒸发仪上浓缩至约 1 ml 后, 加入 10 ml 正己烷, 继续浓缩至 1 ~ 2 ml 以转换溶剂。将浓缩后的抽提液加入硅胶/氧化铝 (体积比 2 : 1) 层析柱分离净化, 采用正己烷湿法装柱, 净化柱为 1 cm 内径的进口层析柱, 依次装入硅胶 12 cm、氧化铝 6 cm、无水硫酸钠 1 cm, 分别用 15 ml 正己烷和 70 ml 二氯甲烷/正己烷 (体积比 3 : 7) 淋洗出正构烷烃和 PAHs。PAHs 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 (六甲基苯) 进行定量分析。

所用仪器为 HP (6890/5973) 气相色谱-质谱仪, 色谱柱为毛细管柱 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为 He, 进样口温度为 300℃, 采用不分流进样, 进样量为 1 μl; 采用程序升温, 初始温度为 70℃, 保持 0.1 min, 然后以 3℃/min 速度升至 200℃, 再以 5℃/min 速度升至 285℃, 保持 12 min, 至样品完全流出色谱柱。倍增器电压为 1200 V, 离子源温度为 230℃, 接口温度为 280℃, 质量扫描范围 50 ~ 550, EI 离子源, 70 eV, SIM 模式。使用内标法和多点校正曲线对 PAHs 进行定量分析, 指示物的回收率为 54% ~ 105%, 其中 Naphthalene-d8: 54% ~ 65%, Acenaphthene-d10: 75% ~ 86%, Phenanthrene-d10: 84% ~

102%, Chrysene-d12: 82% ~ 105% 和 Perylene-d12: 90% ~ 105%, 目标化合物的定量结果未经回收率校正。本研究方法检出限为 0.3 ~ 0.9 μg/kg, 仪器每日使用标准物质进行校正, 并保证标准曲线的相对标准偏差小于 20%。

2 结果与分析

2.1 蔬菜中 PAHs 的含量

表 1 为蔬菜中 PAHs 分析结果, 东莞市蔬菜中 16 种 PAHs 总含量 (ΣPAHs) 在 26.35 ~ 3748 μg/kg 之间, 平均值为 656.3 μg/kg, 蔬菜中致癌性 PAHs 化合物 (见表 1 中带“*”号者) (ΣPAHscarc) 的含量在 4.35 ~ 1047 μg/kg 之间, 平均值为 209.4 μg/kg, 致癌性化合物占总量的 31.9%。从单个化合物的检出情况来看, 萘的检出率为 100%, 检出率 > 90% 为菲、屈和芴 3 种, 茚并[1,2,3-cd]芘的检出率最低, 仅为 2.6%。

从图 1 和表 1 可知: 东莞市蔬菜中以 3 环和 4 环 PAHs 为主 (3 环占总量的 43.6%, 4 环占 41.9%), 2 环、5 环和 6 环的 PAHs 在蔬菜中含量较低, 分别占 PAHs 总量的 3.7%、10.9% 和 0.1%。单个 PAHs 以荧蒽、芘和菲为主, 3 者含量占总量的 64.3%。低分子量 (2 ~ 3 环) 的 PAHs 浓度高, 高分子量 (5 ~ 6 环) 浓度低, 已经被许多研究报道证实^[7-10]。这主要是由于低分子量的 PAHs 有较高的水溶性、挥发性和生物可移动性^[9], 相比之下, 高分子量的 PAHs 由于与土壤颗粒和空气的颗粒物紧密结合而使其不易被植物累积^[11]。

无论是单个的 PAHs 化合物、ΣPAHs 还是 ΣPAHscarc 的变异系数均 > 43%, 最高达 388%, 全部属于强变异, 表明东莞市蔬菜中 PAHs 含量受各种人为或自然因素的影响较为明显。

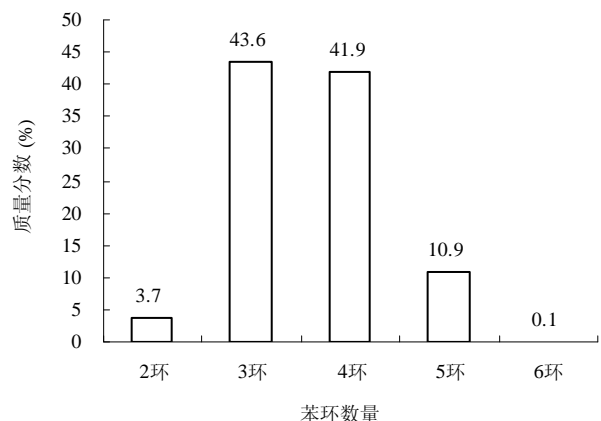


图 1 蔬菜样品中不同环数 PAHs 的分配

Fig. 1 The distribution of different ring PAHs in vegetables

表1 PAHs在蔬菜中的含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 1 PAHs concentrations in vegetables

化合物	含量范围	平均值	标准差	变异系数(%)	检出率(%)
萘(2)	4.00 ~ 25.72	9.89	4.24	43	100.0
蒽(2)	ND ~ 61.04	4.57	12.78	280	33.8
二氢蒽(2)	ND ~ 118.0	3.56	13.32	375	83.1
芴(2)	ND ~ 110.2	6.48	12.34	190	93.5
蒽(3)	ND ~ 16.00	1.48	3.33	224	39.0
菲(3)	ND ~ 1514	148.6	207.2	139	98.7
荧蒽(3)	ND ~ 1090	135.9	206.1	152	80.5
芘(4)	ND ~ 1202	137.6	206.9	150	88.3
苯并[a]蒽*(4)	ND ~ 226.0	24.32	38.56	159	83.1
屈*(4)	ND ~ 532.0	71.66	95.82	134	94.8
苯并[b]荧蒽*(4)	ND ~ 190.0	21.46	37.75	176	70.1
苯并[k]荧蒽*(4)	ND ~ 190.0	19.92	32.95	165	64.9
苯并[a]芘*(5)	ND ~ 90.00	7.20	12.83	178	70.1
茚并[1,2,3-cd]芘*(5)	ND ~ 78.00	2.40	9.31	388	15.6
二苯并[a,h]蒽*(5)	ND ~ 774.0	62.03	140.3	226	39.0
苯并[ghi]芘*(6)	ND ~ 1.54	0.38	0.17	46	2.6
Σ PAHs	26.35 ~ 3748	656.3	719.0	110	100.0
Σ PAHscarc	4.35 ~ 1047	209.4	259.4	124	100.0

注：括号中的数字为各化合物的苯环数； Σ PAHs 为 16 种 PAHs 总量； Σ PAHscarc 为带*号的致癌性化合物含量之和；ND 为未检出。

2.2 不同蔬菜品种间 PAHs 含量比较

不同植物品种间PAHs含量的差异主要决定于植物品种间的不同的生长结构(如：叶面积大小、叶面绒毛、叶片的方位等)、植物生长期的不同(叶龄)等因素相关外,植物距离污染源的距离以及气象条件(常年风向)也会直接影响植物中的PAHs浓度^[11-13]。PAHs在植物表面的沉降主要有3种不同的沉降机理,分别是平衡分配、动力学气相沉降和颗粒物沉降,而这3种沉降机理又与植物自身的结构特征密切相关^[14]。

将所采集的77个蔬菜样品分为叶菜类和果菜类两种类型,从图2可知:叶菜类蔬菜中 Σ PAHs含量为729.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Σ PAHscarc含量为241.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,果菜类蔬菜中 Σ PAHs含量为258.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Σ PAHscarc含量为37.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。无论是 Σ PAHs还是 Σ PAHscarc的含量,都是叶菜类蔬菜远远高于果菜类蔬菜。同果菜类蔬菜相比,叶菜类蔬菜往往具有较大的叶面积,表明蔬菜中的PAHs主要来源于大气污染物的干湿沉降,而不是通过根系吸收或别的途径。Monica等^[15]研究结果认为,蔬菜中的PAHs较水果含量高,而在蔬菜中莴苣较番茄和白菜含有较多的PAHs,莴苣具有较大的叶面积是产生这一结果的直接原因。

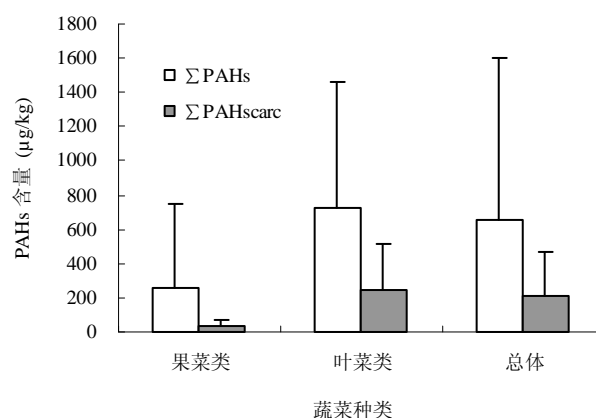


图2 不同蔬菜品种中 PAHs 含量

Fig. 2 Total concentrations of PAHs in different types vegetables

2.3 蔬菜中 PAHs 的污染水平

植物体内PAHs背景值一般为10~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[16]。本研究结果说明,东莞市的蔬菜在一定程度上已经受到城市化和工业化的影响。总体上来说,东莞市蔬菜中PAHs的含量同世界其他地区的含量水平相当。Kipopoulou等^[17]研究发现,希腊某工业区莴苣和白菜中的PAHs含量的中值分别为161.0和42.0 ng/kg 。

Meharg等^[18]采集了英国的城市草坪和聚丙烯生产厂附近的草坪, 其中的PAHs含量分别为 153.0 和 2400.0 ng/kg。天津西城区蔬菜受PAHs污染较少(花椰菜 850.0 μg/kg, 芹菜 640.0 μg/kg, 萝卜 340.0 μg/kg), 而南城工业区污染程度较高(花椰菜 1690.0 μg/kg, 芹菜 1410.0 μg/kg, 萝卜 780.0 μg/kg)^[7]。石化企业附近植株中的PAHs含量显著高于周围地区。Bakker等^[13]采集测定了炼油厂附近 50 m的车前草, 其中 7 种PAHs高达 8000.0 ng/kg, 同时测定了相同地点采集的草样, 其中的PAHs含量为 2000.0 ng/kg。Smith和Jones^[19]提出, PAHs通过大气污染到达植物的量远高于通过植物根系或茎吸收的量。植物中PAHs的污染水平除了受道路、交通以及城市化与工业化的影响之外, 不同植物品种、当地的大气污染状况以及气象因素也可能是影响植物中PAHs污染水平的重要因素。

按照食品卫生标准(GB2715-2005)中苯并[a]芘含量不能超过 5 μg/kg 的限量值, 共有 32 个蔬菜样品的苯并[a]芘含量超标, 超标率为 41.6%, 要引起特别重视。

3 结论

(1) 东莞市蔬菜中 PAHs 的含量范围在 26.35 ~ 3748 μg/kg 之间, 平均值为 656.3 μg/kg。蔬菜中以 3 环和 4 环 PAHs 为主, 单个 PAHs 以荧蒽、芘和菲的含量最高。

(2) 叶菜类较果菜类蔬菜中的 PAHs 含量高; 不同品种蔬菜间 PAHs 差异很大, 主要决定于蔬菜品种间的生长结构特征。

(3) 东莞市蔬菜中 PAHs 的含量同世界其他地区的含量水平相当, 蔬菜中苯并[a]芘含量有超标现象。

参考文献:

- [1] Menzie CA, Potoki BB, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environment Science and Technology*, 1992, 26 (7): 1278-1284
- [2] Grimmer GG. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Chemistry, Occurrence, Biochemistry, Carcinogenicity. USA: CRC Press, 1983
- [3] Jones KC, Grimmer G, Jacob J, Johnston AE. Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland and over the last century from one site in the UK. *Science of the Total Environment*, 1989, 78: 117-130
- [4] 东莞市统计局编. 东莞市统计年鉴. 广州: 广东年鉴社出版, 2008: 145
- [5] 张天彬, 杨国义, 万洪富, 高原雪, 罗薇. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源. *土壤*, 2005, 37(3): 265-271
- [6] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 黄兰椿, 陈飞香, 谢晓华, 杨小强. 东莞市农田土壤和蔬菜重金属的含量特征分析. *地理学报*, 2008, 63(9): 994-1003
- [7] Tao S, Cui YH, Xu FL, Li BG, Cao J, Liu WX, Schmitt G, Wang XJ, Shen WR, Qing BP, Sun R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *Science of the Total Environment*, 2004, 320(1): 11-24
- [8] Wild SR, Oberrow ML, McGrach SP, Jones KC. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crops from longterm field experiments amended with sewage sludge. *Environ. Pollut.*, 1992, 76: 25-32
- [9] Wild SR, Jones KC. The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the UK. *Waste Manage. Res.*, 1994, 12: 49-59
- [10] Voutsas D, Samara C. Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area. *Sci. Total Environ.*, 1998, 218: 203-216
- [11] Edwards NT. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in terrestrial environment —A review. *J. Environ. Qual.*, 1983, 12: 427-441
- [12] Larsson B, Sahlberg G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in lettuce. Influence of a Highway and Aluminum Smelter (Abstract). Sixth International Symposium on PAH, Battelle Columbus Laboratory, Columbus, OH, 1981
- [13] Bakker MI, Vorenhout M, Sijm DTHM, Kollöffel C. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Plantago species. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1999, 18: 2289-2294
- [14] McLachlan MS. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 1799-1804
- [15] Monica C, Rojo C, Maria CFT. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 2003, 14: 49-53
- [16] 董瑞斌, 许东风, 刘雷, 何宗健, 齐美富, 曾慧卿. 多环芳烃在环境中的行为. *环境与开发*, 1999, 14(4): 10-11
- [17] Kipopoulou AM, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution*, 1999, 106: 369-380
- [18] Meharg AA, Wright J, Dyke H, Osborn D. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environ. Pollut.*, 1998, 99: 29-36
- [19] Smith KEC, Jones KC. Particles and vegetation: implications from the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *Science of Total Environment*, 2000, 246: 207-236

Distribution Characteristics of PAHs in Vegetables of Typical City in Pearl River Delta

—A Case Study of Dongguan City

WAN Kai¹, JIANG Ming², YANG Guo-yi³, ZHANG Tian-bin³, GAO Yuan-xue³, WAN Hong-fu³

(1 *Dongguan Environmental Protecting and Monitoring Station, Dongguan, Guangdong 523009, China*; 2 *Guangdong Environmental Protecting and Monitoring Center, Guangzhou 510045, China*; 3 *Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: 77 samples of vegetable were collected from Dongguan City, a typical city of Pearl River Delta and the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (16 US EPA priority PAHs) were determined by gas chromatography equipped with a mass spectrometry detector (GC-MS). The results showed that the concentrations of PAHs in the vegetables ranged from 26.35 to 3748 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with the mean of 656.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. PAHs were dominated by the 3-ring and 4-ring members, the most abundant individual PAHs were Fluoranthene, Pyrene and Phenanthrene. The contents of PAHs in leaf vegetables were higher than those in fruit vegetables. The type of vegetable was the main factor that significantly affected the PAHs concentrations. The vegetables from Dongguan City were polluted by PAHs to a certain extent..

Key words: Vegetable, PAHs, Distribution characteristics, Dongguan City