

煤矿区地表土中烷基多环芳烃的定量方法研究

钱雅慧^{1,2}, 汪 婷^{1,2}, 洪秀萍³, 罗钟庚^{1,2}, 梁汉东^{1,2}

(1. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

3. 淮北师范大学生命科学学院, 安徽 淮北 235000)

摘要:我国土壤中关于美国 EPA 优先控制的 16 种母体多环芳烃(16PAHs)的分析方法已较成熟且得到广泛应用,而针对烷基多环芳烃(a-PAHs)的测试和定量方法研究则较少。本研究建立了二氯甲烷超声萃取、净化,气相色谱-串联质谱法全扫描模式同时测定土壤中 51 种 a-PAHs 及 16PAHs 的方法。通过分析质量色谱图和质谱图,并结合 NIST 谱库对未知化合物进行定性,采用相对响应因子法实现目标化合物的定量分析。结果表明,27 种多环芳烃混合标准液在 0.05~0.8 mg/L 范围内的线性关系良好,相关系数(R^2)优于 0.99,基质加标回收率在 73.11%~119.8%之间,精密度(RSD)为 1.07%~14.3%。对来源于 4 个煤矿区的地表土样进行测试,多环芳烃类化合物(PACs)的平均浓度为 24 543 $\mu\text{g/kg}$ (10 606~36 414 $\mu\text{g/kg}$)。其中,a-PAHs 总量均值为 18 815 $\mu\text{g/kg}$ (7 059~26 810 $\mu\text{g/kg}$),是 16PAHs 均值(5 728 $\mu\text{g/kg}$)的 3.3 倍,表明煤矿区中的 a-PAHs 污染值得关注。该方法操作简便、快速准确、成本较低,适合土壤中 a-PAHs 及 16PAHs 的检测,并可为今后研究和评价煤矿区多环芳烃污染提供参考。

关键词:气相色谱-三重四极杆质谱;烷基多环芳烃;地表土;煤矿区

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)02-0168-10

doi:10.7538/zpxb.2021.0065

Quantitative Method of Alkyl Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils of Coal Mines

QIAN Ya-hui^{1,2}, WANG Ting^{1,2}, HONG Xiu-ping³,

LUO Zhong-geng^{1,2}, LIANG Han-dong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Beijing 100083, China;

2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. College of Life Sciences, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one of the most concerned environmental pollutants, due to their high abundances, wide existence, and significant impacts on modern society. Long-term exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons will increase the risk of liver cancer, lung cancer and gastric cancer. The analytical methods for 16PAHs that the US EPA has proposed for priority control in soil samples

are quite mature and have been widely used for decades. However, there was few research reported on the alkylated PAHs (a-PAHs) quantitation. In this work, an analytical method based on GC-MS was developed and validated for the quantitation of 51 a-PAHs and 16PAHs in soil samples. Soil dichloromethane ultrasonic extractions were analyzed by GC-MS with EI source. Potential PACs mass spectra were extracted and identified by the comparison between NIST library. The quantitative analysis of the target compound was further carried out with relative response factor, which was calculated with as much as 27 standards compounds. The validation results showed that the linear correlation coefficient (R^2) of 27 PAHs mixed standard were greater than 0.99 in the range of 0.05-0.8 mg/L. The spiked recoveries of the PAHs were 73.11%-119.8%, with the relative standard deviations (RSD) of 1.07%-14.3%. The surface soil samples collected from four coal mines were analyzed, and the results showed that the content of a-PAHs in the surface soil was significantly higher than that of 16PAHs. The average content of polycyclic aromatic compounds (PACs) was 24 543 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (10 606-36 414 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Among them, the contents of a-PAHs were 26 810, 25 090, 16 301 and 7 059 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, and the total average value was 18 815 $\mu\text{g}/\text{kg}$, which was 3.3 times the average value of 16PAHs (5 728 $\mu\text{g}/\text{kg}$), indicating that a-PAHs pollution was widespread in the soil of coal mining areas and was worthy of attention. The method is simple, fast, accurate, low-cost, and suitable for the detection of a-PAHs and 16PAHs in soil samples, which creates conditions for the future study and evaluation of PAHs pollution in coal mining areas, and provides necessary technical support for overall pollution control in our country.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry; alkylated PAHs; surface soil; coal mining area

多环芳烃(PAHs)是指2个以上苯环以稠环形式相连的化合物,具有较高的生物毒性,且在环境中难以降解,是全球关注的重要持久性污染物(POPs)之一^[1]。1976年,美国环境保护署(EPA)将16种多环芳烃(16PAHs)列为环境中优先控制污染物^[2-3]。目前,我国主要针对母体16PAHs^[4-7]的环境污染调查,但一些研究发现,在气溶胶、降尘和土壤等环境介质中常能检出烷基多环芳烃(a-PAHs)^[8-10],并在总多环芳烃类(PACs, PACs = PAHs + aPAHs)含量中占有较大的比例。例如,Colav-ecchia等^[11]对阿萨巴斯卡沉积物样品中的总PACs进行分析,a-PAHs高达93%~99%。在石油污染区的水生生物体内,a-PAHs含量远高于非烷基PAHs^[12]。已有研究表明,a-PAHs相较于母体多环芳烃可能具有更强的生物毒性,对生物胚胎发育死亡率和畸形率有重要影响^[13-16]。此外,在能源开采区域a-PAHs

已普遍在食物中检出,并随食物链传递^[17]。因此,对环境中a-PAHs的评估需引起重视和关注。

目前普遍认为,石油是环境中a-PAHs的主要来源,即成岩源^[18]。然而,近年来发现,原煤中不仅含有自然界固有的16PAHs^[19],还存在a-PAHs^[20-21],虽然煤矸石中PAHs的研究较少^[22],但主要由煤和黏土矿物构成的煤矸石很可能也存在a-PAHs及16PAHs。因此,受煤和煤矸石影响的煤矿区环境介质中,很可能不仅存在16PAHs,还含有丰富的a-PAHs。我国是世界上最大的煤炭生产国,煤矿区土壤作为一类典型的涉煤环境样本,在时间尺度上污染物积累时间长,环境释放持续时间长;在空间尺度上与污染源区域重叠,与人类活动密集区域重叠。然而,作为我国环境有机污染物特色、典型污染区域——煤矿区多环芳烃类化合物的研究却一直较为局限,鲜有涉及a-PAHs

的工作^[23]。

本文拟针对煤矿区土壤中有机物,建立涵盖 a-PAHs 和 16PAHs 的定量分析方法,并测试实际矿区土壤样本,对 a-PAHs 及 16PAHs 进行定性和定量分析。希望为了解 PACs 在涉煤环境样品中的浓度分布、探究其在环境中迁移规律,以及制订环境保护政策提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Xevo TQ-GC 气相色谱-三重四级杆质谱仪:美国 Waters 公司产品;色谱柱(DB-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm):美国 Agilent 公司产品;高纯氦气、高纯氩气(99.999%):北京兆格气体科技有限公司产品;Secure 125-1CN 精密天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品;UL300W-B 超声池:上海艺源超声设备有限公司产品;VORTEX-5 涡旋仪:上海苑胜仪器设备有限公司产品;TGL-16C 离心机:上海安亭科学仪器厂产品;尼龙滤膜(0.22 μm):天津市津腾实验设备有限公司产品。

正己烷(色谱级):北京百灵威科技有限公司产品;二氯甲烷、水(质谱级):美国 Thermo Fisher 公司产品;乙醇、无水硫酸钠(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;石英砂颗粒($\text{SiO}_2 \geq 90\%$, 0.105~0.71 mm):阿拉丁试剂有限公司产品。

萘(NAP)、苊烯(ACY)、苊(ACE)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BbF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BgP)等 16PAHs 混合标准液,1-甲基萘(1M-NAP)、1,2-二甲基萘(1,2M-NAP)、2-甲基蒽(2M-ANT)、3,6-二甲基菲(3,6M-PHE)、1-甲基芘(1M-PYR)、7-甲基苯并[a]芘(7M-BaP)等 6 种烷基取代多环芳烃标准液,萘-D8(NAP-D8)前处理内标,苊-D10(ACE-D10)、屈-D12(CHR-D12)、芘-D12(PER-D12)、菲-D10(PHE-D10)等 4 种定量内标:均为美国 AccuStandard 公司产品。

1.2 样品前处理

本研究选用操作简单且回收率较高的超声

萃取方式^[24-26]进行样品前处理,具体步骤如下:将土壤样品研磨至 150~400 目,分别称取 2.0 g 无水硫酸钠和 2.0 g 土样,依次放入 10 mL 螺口玻璃管中,然后加入 4.9 mL 二氯甲烷和 100 μL 20 g/L Nap-D8,随后将样品放入超声池,20 °C 超声 5 h;超声完成后,用胶头滴管吸取玻璃管内上清液,置于 2 mL 离心管中,涡旋 1 min 后,以 14 000 r/min 离心 10 min;离心完成后,经注射器和滤头过滤,分别吸取 100 μL 过滤液与 100 μL 400 μg/L 的 4 种定量内标,涡旋混匀 1 min 后,上机测试。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 进样口温度 280 °C,流速 1 mL/min,进样体积 1 μL,载气为氦气,不分流进样;升温程序:初始温度 70 °C,保持 1 min,以 15 °C/min 升温至 180 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 升温至 230 °C,保持 0.5 min,以 5 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 升温至 300 °C,保持 5 min。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)电离源,电离电压 70 eV,离子源温度 250 °C,接口温度 280 °C,质量扫描范围 m/z 50~550,全扫描模式,溶剂延迟 4.0 min。

1.4 定性与定量

采用 MassLynx V4.2 软件开展环境样品中目标化合物的定性、定量研究。NIST 2017 谱库结合对照品,基于碎片信息和保留时间完成 PACs 的定性分析。采用有相对响应因子的内标法进行定量分析。

1.5 质量控制

每测 10 个样品加 1 针空白加标样品,检测溶剂、仪器系统以及前处理过程中是否受到污染。每测 20 针加 1 针基质加标样品,样品回收率控制在 60%~150%。每测 10 针加 1 针平行样品,平行样品的标准偏差小于 30%。

2 结果与讨论

2.1 方法评价

2.1.1 线性关系 用正己烷作为溶剂稀释原标准品,配制 5、10、20、50、100、200、500、800 μg/L 系列浓度梯度的 27 种多环芳烃标准溶液,其中包含 16PAHs、6 种烷基取代多环芳烃、4 种内标和 1 种前处理内标。采用全扫描

模式,在 1.3 节条件下上机检测,提取不同浓度各组分的质量色谱图,并对峰面积进行积分,以标准品的峰面积为纵坐标、标准溶液浓度为横坐标绘制标准曲线,其线性回归方程、线性范围及相关系数列于表 1,计算得出相关系数(R^2) 优于 0.99。

2.1.2 准确度和精密度 以石英砂作为空白基质,先在 400 ℃高温下用马弗炉对石英砂处理 4 h,再称取 2 g 处理过的石英砂作为空白,

经超声萃取及过滤后,发现均未检出 27PAHs,表明各环节并未引入目标物。

称取 2 g 处理过的石英砂,加入 100 μL 20 mg/L混合标准溶液,配制成 200 μg/L 中间浓度的基质加标样品。按上述优化的前处理步骤和仪器条件测试样品,计算各组分的回收率,加标样品的回收率为 73.11%~119.8%。将中间浓度空白基质加标样品平行测定 7 次,计算各组分的 RSD 为 1.07%~14.3%。

表 123 种多环芳烃的回归方程、线性范围、相关系数(R^2)、检出限、加标回收率和精密度
Table 1 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (R^2), method detection limits, spiked recoveries and precision of the 23 PAHs

化合物 Compound	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range/ (mg/L)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 Detection limits/ (mg/kg)	加标回收率 Spiked recovery/%	精密度 Precision/%
NAP	$y=33734x-575301$	0.05~0.8	0.9973	0.015	77.06	3.10
NAP-D8	$y=22595x-346939$	0.05~0.8	0.9987	0.014	82.19	2.82
1M-NAP	$y=16463x-332692$	0.05~0.8	0.9981	0.028	89.96	4.63
ACY	$y=14785x-540476$	0.05~0.8	0.9937	0.034	98.49	11.0
1,2M-NAP	$y=7429.6x-290917$	0.05~0.8	0.9939	0.033	100.0	10.1
ACE	$y=5611.3x-195793$	0.05~0.8	0.9954	0.022	109.9	14.3
FLU	$y=6525x-231632$	0.05~0.8	0.9933	0.022	88.16	3.92
PHE	$y=12372x-545340$	0.05~0.8	0.9902	0.018	84.01	1.15
ANT	$y=6960.8x-285505$	0.05~0.8	0.9906	0.018	88.07	3.28
2M-ANT	$y=1861.8x-49042$	0.05~0.8	0.9954	0.023	118.3	2.44
3,6M-PHE	$y=2601.3x-79241$	0.05~0.8	0.9903	0.026	105.3	3.45
FLA	$y=6547x-146598$	0.05~0.8	0.9979	0.014	92.67	4.48
PYR	$y=8254.8x-231495$	0.05~0.8	0.9935	0.008	89.57	2.52
1M-PYR	$y=1986.3x-57735$	0.05~0.8	0.9965	0.027	119.8	1.07
BaA	$y=3123x-111676$	0.05~0.8	0.9910	0.015	92.79	4.71
CHR	$y=2991.8x-62415$	0.05~0.8	0.9962	0.024	95.56	2.53
BaP	$y=2295x-70904$	0.05~0.8	0.9915	0.016	100.4	9.32
BbF	$y=2777.9x-105935$	0.05~0.8	0.9926	0.027	92.91	2.82
BkF	$y=2518x-97344$	0.05~0.8	0.9913	0.032	93.67	4.55
7M-BaP	$y=1431.1x-31615$	0.05~0.8	0.9913	0.028	116.7	8.46
InP	$y=2092.6x-70964$	0.05~0.8	0.9939	0.023	86.54	9.62
DBA	$y=1948.9x-81440$	0.05~0.8	0.9914	0.030	73.11	10.9
BgP	$y=2651.2x-98702$	0.05~0.8	0.9929	0.015	88.47	7.53

2.1.3 方法检测限(MDL) 分析 7 针中间浓度空白基质样品的测试结果,计算各组分的标准偏差(S)。方法检出限的计算公式为 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$,其中 t 取值为 3.143。计算出 MDL 的范围为 0.008~0.034 mg/kg。

2.2 基于响应因子的内标法定量

在线性相关系数满足要求的基础上,分析了 500 μg/L 27PAHs 混标的色谱数据,通过提取质量色谱和 NIST 谱库比对,准确定性出 27PAHs 出峰的位置和保留时间,示于图 1。对各组分质量色谱图进行峰面积积分,根据同系物及保留时间就近原则,参照不同的定量内

标曲线斜率(峰面积/化合物浓度)计算各组分的响应因子(RF),即 27 种多环芳烃标准品(包括前处理内标萘-D8)与对应内标标注曲线斜率的比值,结果列于表 2。最后,采用基于相对响应因子的内标法进行定量。

针对实际样本中存在但混合标准溶液中不包含的组分,根据同系物或色谱图中保留时间最接近的多环芳烃或烷基多环芳烃的响应因子进行定量。如,一甲基萘采用 1M-NAP 的响应因子,二甲基萘、三甲基萘和四甲基萘采用 1,2M-NAP 的响应因子。同理,甲基菲统一采用 3,6M-PHE 的响应因子进行定量,以此类推。

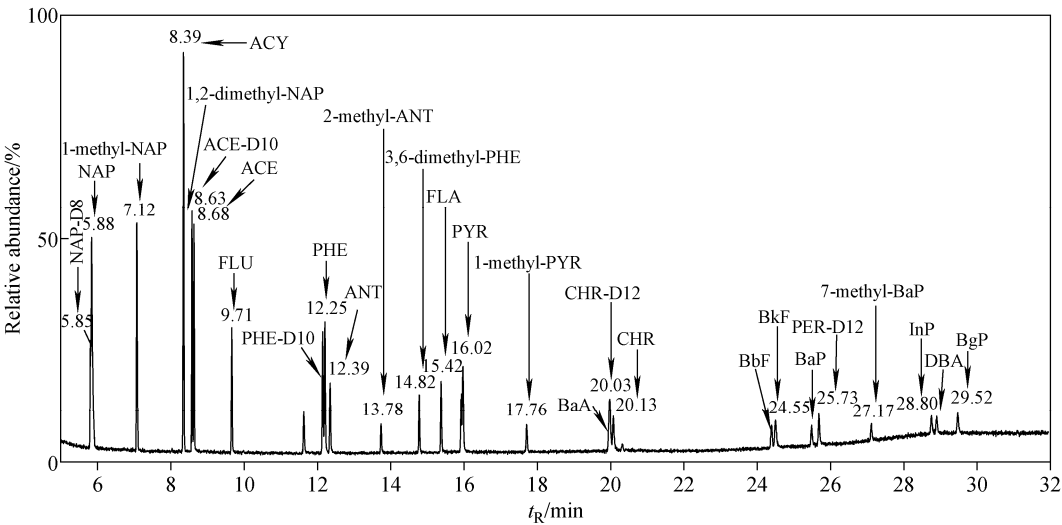


图 1 27PAHs 和 a-PAHs 标准混合物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of the standard mixture of 27 PAHs and a-PAHs

表 2 27PAHs 的保留时间与响应因子

Table 2 Retention time and response factors of 27PAHs

化合物 Compound	质荷比 (<i>m/z</i>)	保留时间 <i>t_R</i> /min	曲线斜率 Slope of curve (<i>K</i>)	响应因子 Response factor	内标物 Internal standard
NAP	128	5.85	33734	3.1	ACE-D10
NAP-D8	136	5.88	22595	2.8	
1M-NAP	124	7.12	16463	2.0	
ACY	152	8.39	14785	1.8	
1,2M-NAP	156	8.42	7430	0.91	
ACE-D10	164	8.63	6284	1.0	PHE-D10
ACE	154	8.68	5611	0.81	
FLU	166	9.71	6525	0.66	
PHE-D10	188	12.19	9824	1.0	
PHE	178	12.25	12372	1.1	

续表 2

化合物 Compound	质荷比 (<i>m/z</i>)	保留时间 <i>t_R</i> /min	曲线斜率 Slope of curve (<i>K</i>)	响应因子 Response factor	内标物 Internal standard
ANT	178	12.39	6961	0.71	CHR-D12
2M-ANT	192	13.78	1862	0.19	
3,6M-PHE	206	14.82	2601	0.26	
FLA	202	15.42	7589	0.77	
PYR	202	16.02	10010	1.0	
1M-PYR	216	17.76	1986	0.41	PER-D12
BaA	228	20.01	3123	0.65	
CHR-D12	240	20.03	4841	1.0	
CHR	228	20.13	3842	0.81	
BaP	252	25.45	2295	0.67	
BbF	252	23.52	2778	0.81	PER-D12
BkF	252	24.55	2518	0.73	
PER-D12	264	25.73	3437	1.0	
7M-BaP	266	27.17	1431	0.42	
InP	276	28.80	2093	0.61	
DBA	278	28.95	1949	0.57	PER-D12
BgP	276	29.52	2651	0.77	

2.3 方法应用实例

2.3.1 定性分析 基于本方法对煤矿区地表土样本进行定性定量分析。样品分别来源于唐山东欢坨矿区、淮北童亭矿区、淮北孙疃矿区和淮北刘桥二矿,扫去地表落尘,用铁铲采集地表0~5 cm 土壤,作为地表土样品。对5 m² 范围内采集 3 个平行样混合均匀,去除落叶石块等杂质后混匀,用铝箔纸包住,装入聚乙烯样品袋密封编号。

通过对照标准品的保留时间,并结合 NIST 谱库标准质谱图,确定了样本中不仅含有常规 16PAHs,还检测出 a-PAHs,包括烷基蔡、烷基菲、一甲基蒽、一甲基苊、一甲基荧蒽、一甲基屈和一甲基苯并[a]苊。例如,分别提取一甲基蔡、二甲基蔡、一甲基菲和二甲基菲的质量色谱图(*m/z* 142、156、192、206),由已知标准品的保留时间先对应找到 1M-NAP、1,2M-NAP 和 3,6M-PHE 的色谱峰,再通过对应质谱图碎片离子及其相对丰度,以及 NIST 标准谱库比对,对质量色谱图中包含的一甲基蔡、二甲基蔡、一甲基菲和二甲基菲的各色谱峰进行定性分析,示于图 2。同理,定性分析得出烷基

蔡和烷基菲系列峰的保留时间,分别示于图 3 和图 4。此外,还分别检出一甲基蒽、一甲基苊、一甲基荧蒽、一甲基屈和一甲基苯并[a]苊。由此可知,煤矿区地表土中不仅含有 16 种母体多环芳烃,还含有丰富的烷基取代多环芳烃。

2.3.2 定量分析 国际上对 16PAHs 的定量方法比较成熟,对应的标准品也比较齐全。然而,对 a-PAHs 进行定性定量分析却比较困难,这是由于烷基多环芳烃同系物较多,每种同系烷基多环芳烃存在同分异构体的复杂性,不能准备所有组分的标准品,且同种化合物在不同气质联用仪中的保留时间也不同。本工作使用了 27 种多环芳烃标准品,对无标准品的目标物,根据同系物分类或按色谱图中保留时间最接近的多环芳烃或烷基多环芳烃的响应因子进行定量。多环芳烃中,实际样品的加标回收率在 82.2%~102.1%之间,平行样品的标准偏差小于 10%。

4 个矿区地表土中总 PACs 均值为 24 543 μg/kg(10 606~36 414 μg/kg, *n* = 4),其中 ∑16PAHs 含量依次为 9 604、4 048、5 714、3 547 μg/kg,平均值为 5 728 μg/kg;对应的

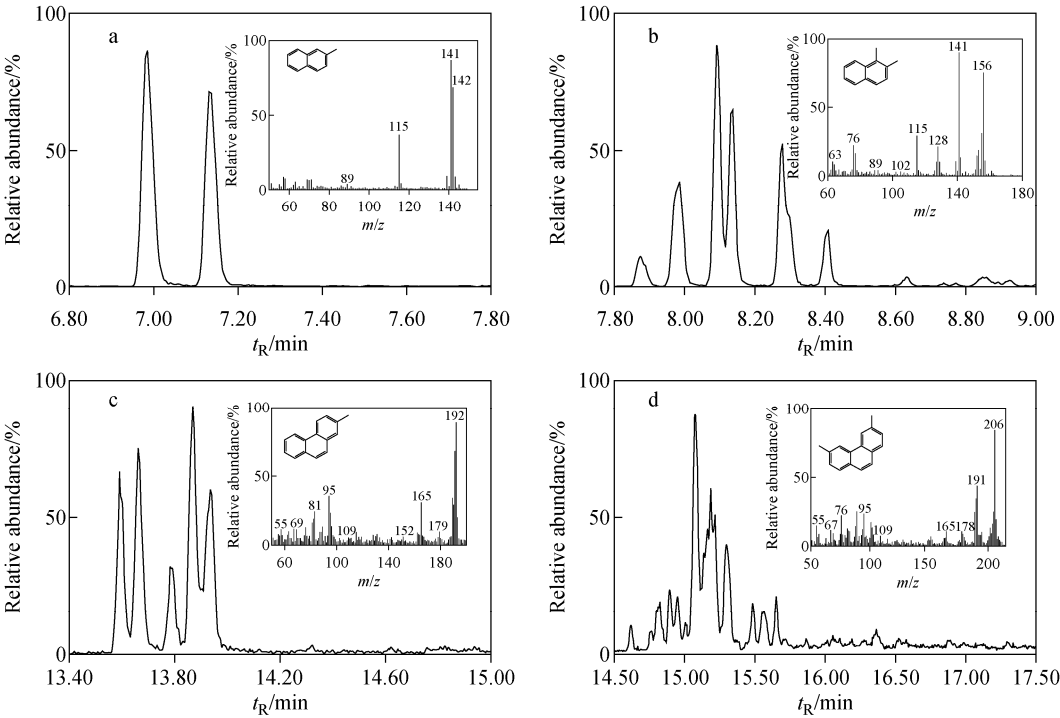


图 2 一甲基萘(a)、二甲基萘(b)、一甲基菲(c)、二甲基菲(d)的色谱与质谱图
Fig. 2 Chromatograms and mass spectra of methyl-naphthalene (a), dimethyl-naphthalene (b), methyl-phenanthrene (c) and dimethyl-phenanthrene (d)

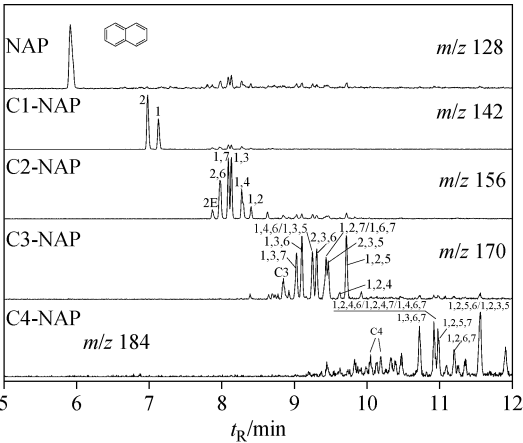


图 3 萘系列化合物的质量色谱图
Fig. 3 Mass chromatograms of NAP series chemicals

见,煤矿区地表土壤中不仅含有常规 16PAHs, 还含有丰富的 a-PAHs。建立针对煤矿地表土的 a-PAHs 分析方法非常必要。

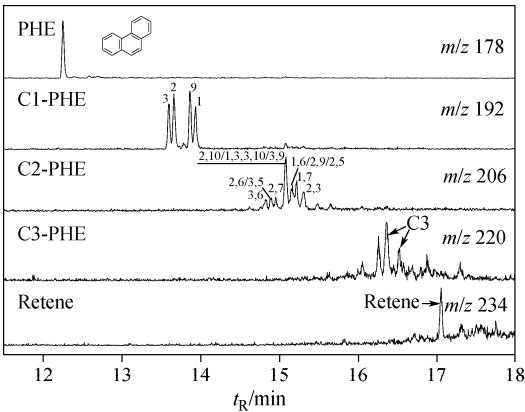


图 4 菲系列化合物的质量色谱图
Fig. 4 Mass chromatograms of PHE series chemicals

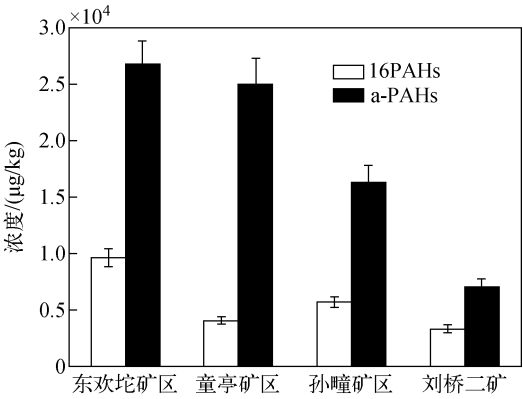
Σ a-PAHs 含量分别为 26 810、25 090、16 301、7 059 $\mu\text{g/kg}$, 平均值为 18 815 $\mu\text{g/kg}$, 示于图 5。可以看出, Σ a-PAHs 平均含量明显高于 Σ 16PAHs, 占 PACs 总量的 77%。此外, 检出烷基萘和烷基菲同系物的种类最多, 其含量分别占总 PACs 的 35% 和 29%, 是煤矿区土壤中 PACs 的主要贡献者, 结果列于表 3。由此可

3 结论

建立了对 51 种 a-PAHs 及其母体多环芳烃的定性和定量方法。结果表明, 27 种多环芳烃混合标准液在 0.05~0.8 mg/L 浓度范围内

的线性关系良好,线性相关系数(R^2)优于0.99,方法检出限为0.008~0.034 mg/kg,基质加标回收率为73.11%~119.8%,精密度为1.07%~14.3%。通过对实际煤矿区地表土样进行测试,前处理内标的回收率为82.2%~102.1%。该方法灵敏度高、重复性好,适用于土壤中a-PAHs及其母体多环芳烃的检测,可为我国煤矿区的污染评价和治理提供研究基础。

通过分析4个矿区地表土样本数据可知,矿区土壤中含有丰富的a-PAHs,其总量均值(18 815 $\mu\text{g/kg}$)占 Σ 16PAHs均值(5 728 $\mu\text{g/kg}$)的77%。研究PACs在该类样品中的分布情况,既有利于了解PACs在环境中的传播、扩散规律,又有利于对煤资源的合理、安全利用,具有科学价值与实际意义。



注:误差线表示标准偏差

图5 典型矿区地表土中16PAHs及a-PAHs含量

Fig.5 Concentration of 16PAHs and a-PAHs in surface soil of typical mining areas

表3 典型矿区地表土中PACs浓度

Table 3 Concentration of PACs in surface soil of typical mining areas

化合物 Compound	同系物数目 Homologues number	PACs 浓度 Concentration of PACs/(μg/kg)					百分比 Percentage/ %
		东欢坨矿区 Donghuantuo mine	童亭矿区 Tongting mine	孙疃矿区 Suntuan mine	刘桥二矿 Liuqiaoer mine	平均值 Average	
C1-NAP	2	3788	3086	1877	429	2295	9.4
C2-NAP	6	4426	5711	2899	601	3409	14
C3-NAP	9	4407	2433	1697	277	2203	9.0
C4-NAP	8	1449	456	351	n. d.	564	2.3
C1-PHE	4	1805	1693	846	625	1242	5.1
C2-PHE	8	4449	6318	3214	2121	4025	16
C3-PHE	1	1929	2245	1667	861	1675	6.8
C4-PHE	1	198	73	129	98	124	0.5
2M-ANT	1	1327	96	170	n. d.	398	1.6
C1-CHR	4	594	450	426	622	523	2.1
1M-PYR	2	875	1284	1695	659	1128	4.6
7M-BaP	1	340	274	567	249	358	1.5
1M-FLA	1	960	548	618	416	636	2.6
C1-FLU	3	263	423	147	99	233	0.9
Σa-NAP	25	14070	11686	6823	1307	8472	35
Σa-PHE	14	8381	10329	5855	3705	7067	29
Σa-PAHs	51	26810	25090	16301	7059	18815	77
Σ16PAHs	—	9604	4048	5714	3547	5728	23
PACs	—	36414	29138	22015	10606	24543	100

注:n. d. 表示未检出

参考文献:

- [1] DURANT J L, BUSBY W J, LAFLEUR A L, PENMAN B W, CRESPI C L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. Mutation Research, 1996, 371(3/4): 123-157.
- [2] WILCKE W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-a review[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2000, 163(3): 229-248.
- [3] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 郭治兴, 万洪富, 高原雪. 珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染来源[J]. 环境科学, 2007, 25(10): 2 350-2 354.
- YANG Guoyi, ZHANG Tianbin, GAO Shutao, GUO Zhixing, WAN Hongfu, GAO Yuanxue. Distribution characteristics and pollution sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in typical regions of the Pearl River Delta[J]. Environmental Science, 2007, 25(10): 2 350-2 354(in Chinese).
- [4] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, SILL Y X, SONG J. Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils: a review[J]. Pedosphere, 2017, 27(1): 17-26.
- [5] WANG X W, ZHONG N N, HU D M, LIU Z Z, ZHANG Z H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) pollutants in groundwater from coal gangue stack area: characteristics and origin[J]. Water Science and Technology, 2009, 59(5): 1 043-1 051.
- [6] LIANG M, LIANG H D, RAO Z, HONG X P. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban-rural integration area soil, North China: spatial distribution, sources and potential human health risk assessment[J]. Chemosphere, 2019, 234: 875-884.
- [7] LIANG M, LIANG H D, RAO Z, XU D D. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater from rural areas in eastern China: spatial distribution, source apportionment and health cancer risk assessment[J]. Chemosphere, 2020, 259: 127 534.
- [8] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 唐小玲, 傅家谟. 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 101-106.
- BI Xinhui, SHENG Guoying, TAN Jihua, TANG Xiaoling, FU Jiamo. Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(1): 101-106 (in Chinese).
- [9] 连进军. 生物质燃烧烟雾和大气降尘中多环芳烃及其烷基取代物的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [10] 张翔宇, 张枝焕, 陶澍, 吴水平, 崔艳红. 天津地区表层土壤中菲系列化合物的分布特征和污染源分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 74-78.
- ZHANG Xiangyu, ZHANG Zhihuan, TAO Shu, WU Shuiping, CUI Yanhong. Distribution and contaminant source of series chemicals of phenanthrenes in the topsoil of Tianjin area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(1): 74-78(in Chinese).
- [11] COLAVECCHIA M V, BACKUS S M, HODSON P V, PARROT J L. Toxicity of oil sands to early life stages of fathead minnows (*Pimephales promelas*)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23: 1 709-1 718.
- [12] CARLS M G, RICE S D, HOSE J E. Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part I. low-level exposure during incubation causes malformations, genetic damage, and mortality in larval pacific herring (*Clupea pallasii*)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(3): 481-493.
- [13] MU J J, JIN F, MA X D, LIN Z S, WANG J Y. Comparative effects of biological and chemical dispersants on the bioavailability and toxicity of crude oil to early life stages of marine medaka (*Oryzias melastigma*)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(11): 2 576-2 583.
- [14] PAMACHANDRAN S D, HODSON P V, KHAN C W, LEE K. Oil dispersant increases PAH uptake by fish exposed to crude oil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, 59(3): 300-308.
- [15] WIRGIN I, WALDMAN J R. Resistance to contaminants in North American fish populations [J]. Mutat Res, 2004, 552(1/2): 73-100.
- [16] VIDAL M, DOMINGUEZ J, LUIS A. Spatial

- and temporal patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in eggs of a coastal bird from northwestern Iberia after a major oil spill[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409 (13): 2 668-2 673.
- [17] GOLZADEH N, BARST B D, BAKER J M, AUGER J C, MCKINNEY M A. Alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons are the largest contributor to polycyclic aromatic compound concentrations in traditional foods of the Bigstone Cree Nation in Alberta, Canada[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116 625.
- [18] ABDEL-SHAIFY H I, MANSOUR M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25(1): 107-123.
- [19] HUANG H F, XING X L, ZHANG Z Z, QI S H, YANG D, YUEN D A, SANDY E H, ZHOU A G, LI X Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment of Heshan coal district, Guangxi: distribution, source diagnosis and health risk assessment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(5): 1 169-1 181.
- [20] RADKE M, LEYTHAEUSER D, TEICHMULLER M. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 423-430.
- [21] 孙溶,陈颖军,韩勇,田崇国,李军,张干. 典型烟煤中游离态母体及烷基多环芳烃的含量和组成特征[J]. *地球化学*, 2017, 46(4): 358-366.
- SUN Rong, CHEN Yingjun, HAN Yong, TIAN Chongguo, LI Jun, ZHANG Gan. The concentration and composition characteristics of soluble parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in typical bituminous coals[J]. *Geochemistry*, 2017, 46(4): 358-366(in Chinese).
- [22] LI C C, ZHANG X, GAO X B, QI S H, WANG Y X. The potential environmental impact of PAHs on soil and water resources in air deposited coal refuse sites in Niangziguan Karst Catchment, Northern China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(8): 6-16.
- [23] CARINA S C, GRACIELA A, SERGIO M C. Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 96: 107-116.
- [24] 冯精兰,翟梦晓,申君慧,孙剑辉. 超声萃取-高效液相色谱法测定沉积物中多环芳烃[J]. *理化检测(化学分册)*, 2012, 48(3): 308-311.
- FENG Jinglan, ZHAI Mengxiao, SHEN Junhui, SUN Jianhui. HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment with ultrasonic extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2012, 48 (3): 308-311(in Chinese).
- [25] 范福强,豆俊峰,丁爱中,陈海英,杜勇超. 超声萃取-高效液相色谱法测定土壤中高环多环芳烃的研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 47(3): 296-299.
- FAN Fuqiang, DOU Junfeng, DING Aizhong, CHEN Haiying, DU Yongchao. Measurement of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in soil using ultrasonic extraction and HPLC[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2011, 47(3): 296-299 (in Chinese).
- [26] 姚成,倪进治,刘瑞,杨柳明,陈卫锋,魏然. 扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1 847-1 854.
- YAO Cheng, NI Jinzhi, LIU Rui, YANG Liuming, CHEN Weifeng, WEI Ran. Contents, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of various functional zones in Yangzhou City, China[J]. *Environmental Sciences*, 2020, 41 (4): 1 847-1 854(in Chinese).

(收稿日期:2021-04-23;修回日期:2021-06-16)