

王学彤, 贾英, 孙阳昭, 等. 2009 典型污染区农业土壤中 PAHs 的分布、来源及生态风险 [J]. 环境科学学报, 29(11): 2433–2439

Wang X T, Jia Y, Sun Y Z, et al. 2009 Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from a typical contaminated area [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(11): 2433–2439

典型污染区农业土壤中 PAHs 的分布、来源及生态风险

王学彤^{1*}, 贾英¹, 孙阳昭², 蒋煜峰¹, 王飞¹, 吴明红¹, 盛国英^{1,3}, 傅家謨^{1,3}

1 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444

2 环境保护部斯德哥尔摩公约履约办公室, 北京 100044

3 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, 广州 510640

收稿日期: 2009-03-06 修回日期: 2009-04-21 录用日期: 2009-09-02

摘要: 采用同位素稀释气相色谱-质谱(GC/MS)分析了路桥农业表层土壤中16种优控PAHs的含量, 并对其分布、来源及生态风险进行了分析。结果表明, 土壤中16种PAHs的检出率达到100%, 其总含量范围为52.3~991 μg kg⁻¹, 与土壤有机碳显著相关($p < 0.01$)。PAHs组成特征表明, 路桥土壤中以高环PAHs为主。PAHs(除Nap, Ace和Fl)间呈显著相关($r > 0.7, p < 0.01$), 表明采样区PAHs污染来源具有一定的相似性。同分异构体比值和因子分析表明, 路桥农业土壤中PAHs主要来源于煤和生物质的燃烧。土样中16PAHs的毒性当量浓度(TEQ_{BaP})介于4.61~164 μg kg⁻¹之间, 7种致毒性PAHs对总TEQ_{BaP}的贡献达99%。在35%的土样中, 10种PAHs的总TEQ_{BaP}超过荷兰土壤目标参考值, 表明路桥部分农业土壤存在潜在的生态风险。

关键词: 土壤; 多环芳烃; 分布; 来源; 风险评价

文章编号: 0253-2468(2009)11-2433-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from a typical contaminated area

WANG Xuetong^{1*}, JIA Ying¹, SUN Yangzhao², JIANG Yufeng¹, WANG Fei¹, WU Minghong¹, SHENG Guoying^{1,3}, FU Jianmo^{1,3}

1 Institute of Environmental Pollution and Health School of Environmental and Chemical Engineering Shanghai University, Shanghai 200444

2 Office of the Stockholm Convention Implementation, Ministry of Environmental Protection of China, Beijing 100044

3 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

Received 6 March 2009; received in revised form 21 April 2009; accepted 2 September 2009

Abstract The concentrations of 16 US EPA PAHs in agricultural soils from Luqiao were analyzed by isotope dilution GC/MS and their distribution sources and ecological risk were investigated. Each of the 16 PAHs was detected in all of the soil samples. The total concentrations of PAHs in the soils ranged from 52.3 to 991 μg kg⁻¹, which correlated significantly with soil organic carbon content ($p < 0.01$). The PAH constituents indicated that high molecular weight PAHs were dominant in Luqiao soils. The good correlation ($r > 0.7, p < 0.01$) among PAH components (except Nap, Ace and Fl) indicated that the PAHs in the sampling area may have similar origins. The isomer ratios and factor analysis revealed that the PAHs in the Luqiao agricultural soils originated mainly from coal and biomass combustion. The toxic benzo[a]pyrene equivalents (TEQ_{BaP}) of the 16 PAHs ranged from 4.61 to 164 μg kg⁻¹, 99% of which was contributed by 7 carcinogenic PAHs. The total TEQ_{BaP} of 10 PAHs with target value in 35% of the soil samples exceeded the Dutch target reference value, suggesting that some agricultural soils in Luqiao may have potential ecological risk.

Keywords soils; PAHs; distribution; sources; risk assessment

基金项目: 上海大学创新基金; 国家自然基金重点项目(No. 40830744); 国家科技支撑计划项目(No. 2008BAC32B03); 上海市重点学科(No. S30109)

Supported by the Innovation Fund of Shanghai University, the National Natural Science Foundation of China (No. 40830744), the National Key Technology R&D Program (No. 2008BAC32B03) and the Shanghai Leading Academic Disciplines (No. S30109)

作者简介: 王学彤(1963—), 男, 副教授(博士); * 通讯作者(责任作者), E-mail: wangxt0323@yahoo.com.cn

Biography WANG Xuetong(1963—), male, associate professor (Ph.D.); * Corresponding author E-mail: wangxt0323@yahoo.com.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 引言 (Introduction)

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)作为一类广泛存在于环境中的有机污染物, 主要来源于化石燃料和有机质的不完全燃烧, 具有潜在的致畸、致癌 (Duran et al., 1996; WHO, 1998) 和内分泌干扰作用 (Santodonato et al., 1997). 美国环境保护署筛选出了 16 种 PAHs 作为优先控制对象。随着工业化及城市化的发展, 以化石燃料燃烧为主的人类燃烧活动成为环境中 PAHs 的主要来源 (Jones et al., 1989). 人类活动产生的 PAHs 通过污水排放、干湿沉降、石油泄露等途径进入土壤, 使得土壤承载了 90% 以上 PAHs 的环境负荷 (Wild et al., 1995). 由于 PAHs 的辛醇水分配系数高 ($\log K_{ow} = 3.37 \sim 6.75$), 一旦进入土壤就会吸附到其中的有机质中, 长期赋存于土壤中。土壤成为环境中 PAHs 的重要储存库之一 (Wildke et al., 2000). 进入土壤中的 PAHs 一方面通过皮肤、口腔直接进入人体, 另一方面被植物和动物吸收, 通过食物链危及人类健康。因此, 土壤中 PAHs 的研究一直倍受环境界的关注。

目前, 我国有大量关于农业土壤中 PAHs 的研究报道。如 Chen 等 (2005) 研究了广州菜地土壤中 16 种 PAHs, 发现其含量范围为 $42 \sim 3077 \mu\text{g kg}^{-1}$, 污染水平较高。Yu 等 (2006) 分析了贵屿土壤中 16 种 PAHs 的含量, 结果表明, 距离电子废物处理区越近的采样点中 PAHs 的污染越严重; 稻田土壤中 PAHs 的平均含量为 $354 \mu\text{g kg}^{-1}$, 其中, 萍、菲和荧蒽含量较高; 电子废物燃烧和交通排放是主要来源, 大气沉降也影响土壤中 PAHs 的分布。Wang 等 (2007) 研究了大连农田土壤中 16 种 PAHs 的含量, 结果表明, 土壤中 PAHs 的平均值为 $223 \mu\text{g kg}^{-1}$, 并以 3 环 PAHs 为主, 煤和木材燃烧是主要来源。Ping 等 (2007) 研究了长三角地区土壤中 15 种 PAHs, 其含量范围为 $8.6 \sim 3881 \mu\text{g kg}^{-1}$, 平均值为 $397 \mu\text{g kg}^{-1}$, 其中以无锡土壤中 PAHs 的污染最为严重。

台州市位于浙江省中部沿海, 陆域面积 9411 km^2 , 人口 560 万。路桥坐落于台州的南部, 当地各种加工业发达, 其中, 电子废物处理历史久、规模大、处理品种多。这些加工活动会使多环芳烃、多氯联苯、多氯代二苯并二噁英、呋喃和重金属等持久性有毒物质进入环境, 危害当地生态环境和人体健

康 (Chan et al., 2007; Zhao et al., 2007; Shen et al., 2009). 然而, 目前有关路桥土壤中 PAHs 的污染状况尚未见报道。因此, 本研究选择路桥区农业土壤作为研究对象, 对土壤样品中 PAHs 的污染水平、空间分布和来源进行了探讨, 并做了生态风险评价, 研究结果可为保护当地土壤环境提供重要的科学依据。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

2007 年 3 月在路桥区采集了 45 个农业表层土壤样品 ($0 \sim 10 \text{ cm}$), 图 1 为路桥区农业土壤采样点分布图。每个样品在 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ 的采样范围内, 取表层土 3~5 份样品经过均匀混合而成。将采集的样品用聚乙烯塑料袋密封后立刻送到实验室, 在室温条件下风干, 磨碎并过 1 mm 的筛子, 装入经过铬酸洗液清洗过的棕色广口瓶中, 避光低温保存。

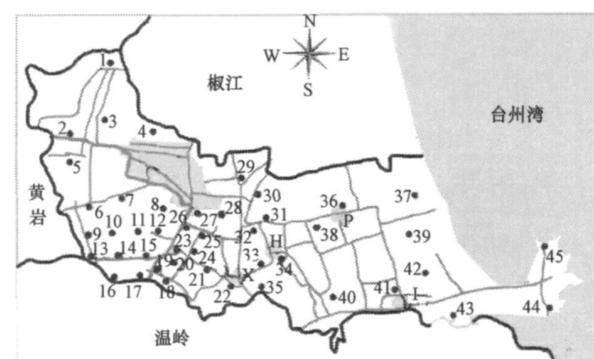


图 1 路桥区农业土壤采样点分布图

Fig. 1 Sampling map for agricultural soils in Luqiao

2.2 样品的提取与净化

16 种优控 PAHs 包括萘 (Nap)、苊 (Acy)、二氢苊 (A ce)、芴 (Fl)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (F lu)、芘 (Pyr)、䓛 (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-cd] 芘 (InP)、二苯并 [a, h] 蒽 (DBA)、苯并 [ghi] 芘 (BP) 购自 Supelco (Bellefonte, PA, USA)。苊代萘 (Nap-d₈)、苊代二氢苊 (A ce-d₁₀)、苊代菲 (Phe-d₁₀)、苊代䓛 (Chr-d₁₂)、苊代芘 (Per-d₁₂) 和 2-氟联苯购自 Supelco (Bellefonte, PA, USA), 二苯并 [a, h] 蒽 (DBA-d₁₂) 购自 Dr Ehrenstorfer 公司 (Augsburg, Germany)。实验所用丙酮、二氯甲烷、正己烷为分析纯, 采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏, 并经色谱检验无杂质, 硅胶 (100~200 目) 在 130 °C 下

活化 16 h, 冷却后贮存于干燥器中备用。无水硫酸钠(分析纯)于马弗炉中 450 ℃灼烧 6 h, 冷却后存于干燥器中备用。

准确称取 10 g 土壤样品并与 10 g 无水硫酸钠混合均匀, 加入 6 种替代标准(每种 0.5 μg)后, 用 200 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(体积比为 1:1), 连续索氏提取 24 h 提取液用旋转蒸发仪浓缩, 并将溶剂更换为正己烷, 将浓缩后的提取液用硅胶层析柱(30 cm × 1 cm)分离净化。样品上柱后, 先用 25 mL 正己烷淋洗并弃去洗脱液, 然后用 35 mL 二氯甲烷/正己烷混合溶剂(体积比为 2:3)洗脱, 收集洗脱液, 并经过浓缩、转换溶剂后, 加入进样内标 2-氟联苯, 定容至 0.2 mL, 待 GC-MS 测定(Jiang et al., 2009)。

2.3 样品的分析

所用仪器为 Agilent 6890N 气相色谱-5975 质谱联用仪(Agilent USA)。色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温条件: 初始温度 60 ℃, 保持 2 min, 以 4 ℃·min⁻¹ 升至 190 ℃后, 以 5 ℃·min⁻¹ 升至 240 ℃, 保持 3 min, 再以 2 ℃·min⁻¹ 升至 290 ℃, 保持 5 min 进样口温度为 280 ℃; 载气为氦气, 流速为 1 mL·min⁻¹; 不分流进样。

表 1 路桥土壤中 PAHs 组分的浓度、毒性当量浓度($n = 45$)和荷兰土壤质量标准中 10 种 PAHs 的目标值

Table 1 Concentrations toxic equivalent concentrations of PAHs components in Luqiao soils ($n = 45$) and Dutch target values of 10 PAHs

PAHs	PAHs 含量 范围 / (μg kg ⁻¹)	PAHs 含量 均值 / (μg kg ⁻¹)	目标值 ^a /(μg kg ⁻¹)	超标率	TEF ^b	毒性当量 含量范围 / (μg kg ⁻¹)	毒性当量 含量均值 / (μg kg ⁻¹)
Nap	9.57~58.8	29.0	15	88.9%	0.001	0.0096~0.059	0.029
Acy	0.130~5.86	1.37			0.001	0.0001~0.006	0.001
Ace	0.450~8.54	1.56			0.001	0.0004~0.009	0.002
Fl	2.33~17.3	7.75			0.001	0.0023~0.017	0.008
Phe	9.22~107	46.5	50	35.6%	0.001	0.0092~0.107	0.047
Ant	0.760~12.1	3.65	50	0	0.01	0.0076~0.121	0.037
Flu	5.37~137	51.0	15	93.3%	0.001	0.0054~0.137	0.051
Pyr	3.50~83.7	28.1			0.001	0.0035~0.084	0.028
BaA ^c	1.58~88.8	18.6	20	24.4%	0.1	0.158~8.88	1.86
Chr ^c	4.50~138	42.2	20	86.7%	0.01	0.045~1.38	0.422
BbF ^c	0.410~98.6	29.6			0.1	0.041~9.86	2.96
BkF ^c	0.650~66.7	18.6	25	22.2%	0.1	0.065~6.66	1.86
BaP ^c	3.37~118	27.8	25	44.4%	1	3.38~118.3	27.8
DBA ^c	0.380~17.9	4.45			1	0.38~17.9	4.45
InP ^c	1.83~81.7	20.0	25	22.2%	0.1	0.183~8.17	2.00
BP	1.72~78.0	18.2	20	24.4%	0.01	0.017~0.78	0.182
Σ 16 PAHs	52.3~991	339				4.6~164	43.5
7Car PAHs	14.4~561	161				4.6~163	43.2
荷兰 10PAHs						4.03~140	34.3
TOC	2.02%~8.94%	6.27%					

注: a. 荷兰土壤标准中确定的 PAHs 目标值引自文献(VROM, 1994); b. 毒性当量因子引自文献(Tsai et al., 2004); c. 致癌性 PAHs

质谱条件: 电离方式为电子轰击(EI), 电子能量 70 eV; 质谱接口温度 280 ℃, 离子源温度 230 ℃, 四极杆温度 150 ℃, 数据采集采用选择离子模式(SIM)。采用保留时间和质谱法定性, 同位素稀释法定量。

2.4 质量保证和质量控制

以 6 种氘代 PAHs 作回收率替代标准, 2-氟联苯作进样内标。在加标水平为 100 μg·kg⁻¹ 时, 16 种 PAHs 的基质加标回收率($n = 5$)为 81.2%~119.2%, 替代标准的回收率为 68.5%~101.2%。每 12 个样品增加一个实验室空白和一个平行样品。平行样品的相对标准偏差 < 15%。以 3 倍信噪比作为方法的检测限(LODs), 目标化合物的方法检测限为 0.07~0.48 μg·kg⁻¹($n = 7$)。所有结果均以干重表示。

2.5 统计分析

相关分析、因子分析采用 SPSS13.0 三元组成图和等值线图分别用 Origin 7.5 和 Surfer 8.0 绘制。

3 结果(Results)

3.1 路桥土壤中 PAHs 的含量与分布

由表 1 可知, 路桥土壤中 16 种优控 PAHs 的含

量(Σ PAHs)介于 $52.3\sim 991 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $339 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据Trapido等(1999)对未受人类活动干扰的农业土壤PAHs本底值($100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的界定,路桥93.3%的采样点受到污染。图2为路桥土壤PAHs空间分布等值线图。从图2中看出,大部分采样点的PAHs含量大于 $200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。参照Maliszewska-Kordybach(1996)建议的土壤中16种PAHs污染程度的分级方法,45个土壤样品可以分为3个污染级别:未污染土壤(Σ 16PAHs< $200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,包括8个采样点:点2、5、10、12、29、39、43、44);轻度污染土壤($200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Sigma$ 16PAHs< $600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,包括32个采样点),污染土壤($600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \leq \Sigma$ 16PAHs< $1000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,包括5个采样点:点27、32、33、35、41)。在研究区域内没有发现严重污染土壤(Σ 16PAHs> $1000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。71%的采样点中PAHs的浓度介于 $200\sim 600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,表明多数采样点的土壤受到PAHs轻度污染。5个污染水平较高的采样点(点27、32、33、35和41)的含量分别为991、973、823、618和838 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 位于乡镇附近,这些地区以电子废物处理为主的小型加工活动较多,使PAHs直接或者间接地进入土壤。另外,繁忙的交通也会造成土壤PAHs污染。其他未污染的采样点(包括点2、5、10、12、29、39、43和44)位于受人为干扰较轻的区域。

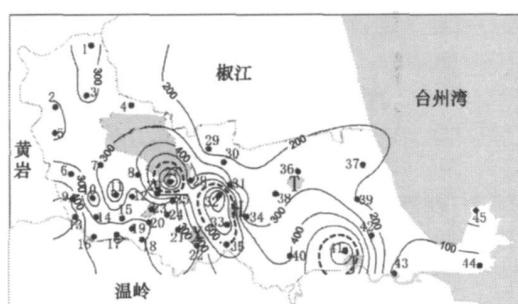


图2 路桥农业土壤中16种PAHs分布等值线图(图中数据单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Fig. 2 Contour map of total 16 PAHs in Luqiao agricultural soils

3.2 路桥土壤中PAHs的组成和来源

根据PAHs分子的环数,可以将16种PAHs分为2~3环PAHs、4环PAHs和5~6环PAHs 3组。图3为各采样点PAHs的组成特征。从图3可以看出,2~3环PAHs占总含量的16.5%~48.2%,平均值为28.6%;4环PAHs占28.1%~47.2%,平均值为39.4%;5~6环PAHs占19.5%~47.0%,平均值为32.0%。因此,路桥土壤中PAHs以高环(4环以上)为主。其中,Flu含量最高,占总含量的14.6%,其次是Phe和Chr分别占13.3%和12.1%。从图3中还可以看出,所有采样点PAHs的组成相近,表明采样区土壤中的PAHs来源相似。

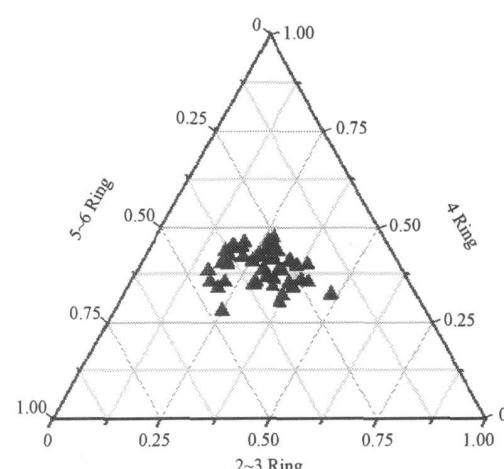


图3 路桥农业土壤中PAHs的组成
Fig. 3 Percentage composition of PAHs in Luqiao agricultural soils

土壤性质如颗粒大小、有机碳(TOC)等会影响其中PAHs的含量。路桥土壤中TOC为2.02%~8.94%,平均值6.27%,总PAHs含量与TOC含量显著相关($r=0.65, p < 0.01$)。除了Nap、Acy和Fl,其他PAHs相互间也显著相关($r > 0.7, p < 0.01$),表明区域内PAHs的来源具有一定的相似性。低分子量的Nap、Acy和Fl易于降解和挥发,但在路桥土壤中,它们的平均相对含量达到28.6%,这是由于采样区内燃烧等人为活动不断排放PAHs,使得土壤中低分子量PAHs的挥发量和降解量要小于大气沉降量(Wirkle et al., 1999)。

同分异构体比值法和因子分析法是判断PAHs来源的常用方法。Yunker等(2002)认为,Fl/(Fl+Pyr)比值小于0.40表明PAHs主要来自石油源,大于0.50表明PAHs主要是煤和生物质的燃烧源,介于0.40~0.50之间则是石油燃烧源。当BaA/(BaA+Chr)比值小于0.20为石油源,大于0.35为燃烧源,而介于0.20~0.35之间则为混合源。InP/(InP+BP)比值小于0.20为石油源,大于0.50为煤和生物质燃烧源,介于0.20~0.50之间为石油燃烧源。

图4为路桥农业土壤中PAHs异构体比值图。由图4可知,所有采样点的Flu/(Flu+Pyr)值都大

于 0.50 表明路桥土壤中 PAHs 主要来自煤和生物质的高温燃烧。根据 $BaA/(BaA+Chr)$, 有 6 个采样点的比值大于 0.35, 表明这些采样点土壤中 PAHs 为燃烧源; 1 个采样点(点 37)的比值小于 0.20, 表明该点受到石油污染; 其他采样点的比值介于 0.20 ~ 0.35 之间, 表明这些采样点的 PAHs 为混合源。图 4b 可以看出, 所有的采样点 $InP/(InP+BP)$ 比值都大于 0.20, 表明路桥土壤中的 PAHs 主要来源于石油、煤和生物质燃烧, 其中, 有 5 个采样点(25, 23, 32 和 37)为石油燃烧源。综上所述, 路桥农业土壤中 PAHs 主要来源于煤和生物质的燃烧排放。

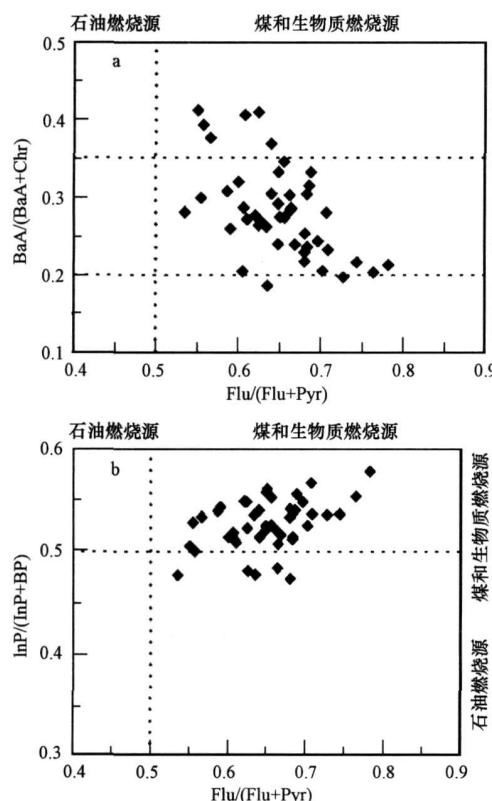


图 4 路桥农业土壤中 PAHs 异构体比值

Fig. 4 Isomeric ratios of PAHs in agricultural soils from Luqiao

环境中的 PAHs 来源大致分为燃烧源和石油源, 高环 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧, 低环 PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石油产品的泄露 (Readman *et al.*, 2002)。为了进一步了解土壤中 PAHs 的来源, 采用因子分析法对其进行分析。图 5 是路桥土壤中 16 种 PAHs 因子载荷图。第 1 和第 2 因子解释了总方差的 87.5%, 二者分别解释了总方差的 77.5% 和 10.0%。其中, Phe, Ant, DBA, BaA, Flu, Chr, Pyr, BP, BaP, InP, BbF 和 BkF 在第 1 因子上具有较高的载荷, 这些 PAHs 主

要通过化石燃料和有机质的不完全燃烧过程产生的。Phe, Flu, Pyr 和 Ant 是煤燃烧的重要特征 (Harrison *et al.*, 1996)。InP, BkF, BbF 和 BP 是油类燃烧的指示物 (Harrison *et al.*, 1996; Larsen *et al.*, 2003)。因此, 第 1 因子代表煤和油等化石燃料的高温燃烧源。Nap, Acy 和 Fl 在第 2 因子上具有较高的载荷, 代表有机物的低温转化和石油源。因子分析进一步证实了路桥土壤中 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧。

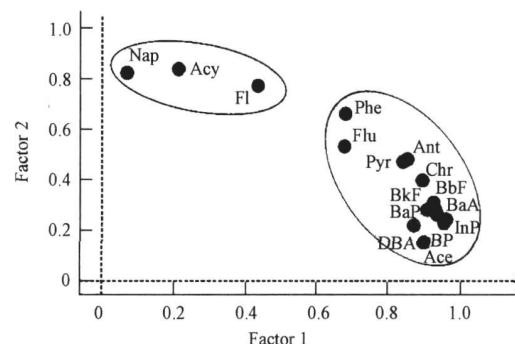


图 5 路桥农业土壤中 PAHs 因子载荷图

Fig. 5 Factor loadings for PAHs in Luqiao agricultural soils

4 PAHs 的生态风险评价 (Ecological risk assessment of PAHs)

目前, 中国还没有制订关于 PAHs 的农业土壤质量标准, 通常采用荷兰农业土壤质量标准中 10 种 PAHs(Nap, Phe, Ant, Flu, BaA, Chr, BkF, BaP, InP 和 BP)的目标值进行风险评价 (Yin *et al.*, 2008; Shen *et al.*, 2009)。根据荷兰土壤质量目标值(表 1), 采样点 10, 43 和 44 中 10 种 PAHs 含量都低于目标值, 其他采样点都存在部分 PAHs 超标。Ant 在所有采样点的含量都未超标, 其他 PAHs 在部分采样点中超标。Flu 的超标率最大(93.3%), 其次是 Nap(88.9%), Chr(86.7%) 和 BaP(44.4%), BkF 和 InP 的超标率最低(均为 22.2%)。因此, 根据荷兰土壤标准, 路桥农业土壤已经受到广泛的 PAHs 污染。

由于低环 PAHs 具有急性毒性, 而一些高环 PAHs 具有致癌性 (Neff *et al.*, 1996), 土壤中 PAHs 的生态风险评价研究具有重要意义。由表 1 可知, 7 种致癌性 PAHs 浓度为 $14.4 \sim 561 \mu\text{g kg}^{-1}$, 占总 PAHs 的 27.5% ~ 59.4%, 平均 43.7%。目前, 国内外学者常用基于 BaP 的毒性当量浓度 (TEQ_{BaP}, PAHs 的实测值与其毒性当量因子之积) 进行 PAHs 的风险评价 (Qiao *et al.*, 2006; Agarwal *et al.*,

2008). 本文用 PAHs 毒性当量因子 (Tsai *et al.*, 2004) 计算了样品中 PAHs 的 TEQ_{BaP}。样品中 16PAHs 的总 TEQ_{BaP} 为 4.6~164 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 平均值为 43.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。荷兰土壤标准中的 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 值为 4.03~140 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 其中, 35% 的采样点超过荷兰土壤标准目标参考值 (33.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 荷兰土壤标准 TEQ_{BaP} 参考值由 10 种 PAHs 的目标值与其相应的 TEF 计算而得), 表明路桥部分农业土壤存在潜在的生态风险。7 种致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP} 介于 4.6~163 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 43.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 占 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 值的 99%, 说明 7 种致癌性 PAHs 是总 TEQ_{BaP} 的主要贡献者。在研究区域内, BaP 和 DBA 对总 TEQ_{BaP} 的贡献值最大, 分别达到 67% 和 10%, 应当引起重视。

5 结论 (Conclusions)

1) 路桥农业土壤中 16 种优控 PAHs 含量介于 52.3~991 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 349 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。路桥土壤中 PAHs 以高环为主, 异构体比值法和因子分析表明路桥农业土壤中 PAHs 主要来源于煤和生物质的高温燃烧。

2) PAHs 的毒性当量浓度平均值为 43.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 7 种致癌性 PAHs 对 TEQ_{BaP} 的贡献达到 99%. 35% 的土壤样品中 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 超过了荷兰土壤标准 TEQ_{BaP} 参考值, 表明路桥部分农业土壤存在潜在的生态风险。

责任作者简介: 王学彤 (1963—), 男, 理学博士, 副教授, 主要从事环境分析化学和环境物理化学研究。

参考文献 (References):

- Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, *et al.* 2008 Pattern sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India [J]. Journal of Hazardous Materials 163: 1033—1039
- Chan K Y, Xing G H, Xu Y, *et al.* 2007 Body burdens and health risk assessment of polychlorinated dibenz-p-dioxins and dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China [J]. Environmental Science & Technology 41: 7668—7674
- Chen L G, Ran Y, Xing B, *et al.* 2005 Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China [J]. Chemosphere 60: 879—890
- Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, *et al.* 1996 Human carcinogenicity of oxygenated nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. Mutation Research 371: 123—157
- Hao R, Wan H, Song Y T, *et al.* 2007 Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the Southern Subtropics, China [J]. Pedosphere, 17: 673—680
- Harrison R M, Smith D JT, Luhana L, *et al.* 1996 Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. [J]. Environmental Science & Technology 30: 825—832
- Jiang Y F, Wang X T, Wang F, *et al.* 2009 Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China [J]. Chemosphere 75: 1112—1118
- Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, *et al.* 1989 Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over last century [J]. Environmental Toxicology and Chemistry 23: 95—101
- Larsen R K, Baker J E. 2003 Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods [J]. Environmental Science & Technology, 37: 1873—1881
- Maliszewska-Kordylbach B. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. Applied Geochemistry 11: 121—127
- Maliszewska-Kordylbach B, Smreczak B, Klinkowicz-Pawlak A, *et al.* 2008. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland [J]. Chemosphere 73: 1284—1291
- Nan J J, Thomas G O, Jaward F M, *et al.* 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter [J]. Chemosphere 70: 1596—1602
- Neff JM, Burns W A. 1996. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach [J]. Environmental Toxicology and Chemistry 15: 2240—2253
- Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, *et al.* 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China [J]. Environmental Pollution, 147: 358—365
- Qiao M, Wang C X, Huang S B, *et al.* 2006. Composition, sources and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. Environment International 32: 28—33
- Readman J W, Filippou G, Tolosa I, *et al.* 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. Marine Pollution Bulletin 44: 48—62
- Santodanato J. 1997. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity [J]. Chemosphere 34: 835—848
- Shen C F, Chen Y X, Huang S B, *et al.* 2009. Dioxin-like compounds in agricultural soils near e-waste recycling sites from Taizhou area, China: Chemical and bioanalytical characterization [J]. Environment International 35: 50—55
- Trapido M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil contamination and profiles [J]. Environmental Pollution, 105: 67—74

- Tsai P J Shih T S, Chen H L, et al. 2004. Assessing and predicting the exposure of PAHs and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers [J]. Atmospheric Environment, 38: 333—343.
- VROM. 1994. Environmental quality objectives in the Netherlands A Review of Environmental Quality Objectives and Their Policy Framework in the Netherlands [M]. The Hague Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment.
- Wang Z, Chen JW, Qiao X L, et al. 2007. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian China [J]. Chemosphere, 68: 965—971.
- Wilkke W, Muller S, Kanchanakool N, et al. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok [J]. Geoderma, 91: 297—309.
- Wilkke W. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—A review [J]. The Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 163: 229—248.
- Wild S R, Jones K C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget [J]. Environment Pollution, 101: 91—108.
- WHO. 1998. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Environmental Health Criteria 202 [M]. Geneva: World Health Organization / International Program on Chemical Safety.
- Yin C Q, Jiang X, Yang X L, et al. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing China [J]. Chemosphere, 73: 389—394.
- Yu X Z, Gao Y, Wu S C, et al. 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China affected by recycling of electronic waste using primitive technologies [J]. Chemosphere, 65: 1500—1509.
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. 2002. PAHs in the Fraser River Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 33: 489—515.
- Zhao G F, Xu Y, Li W, et al. 2007. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang China [J]. Science of the Total Environment, 378: 281—292.