

太原小店污灌区农田土壤多环芳烃的 污染特征及其来源

赵颖, 张丽

(山西省环境科学研究院, 山西 太原 030027)

摘要: [目的] 对太原小店污灌区农田土壤多环芳烃(PAHs)的污染特征及来源进行分析,为该区农田土壤环境质量评价及土壤污染防治对策的制定提供科学依据。[方法] 采集太原小店污灌区 15 个表层土壤样品,利用 GC/MS 分析 16 种 US EPA 优控多环芳烃(PAHs)的含量,并对其来源和生态风险进行探讨。[结果] 所有样品的 16 种 PAHs 均被检出,其检出率为 100%。研究区农田土壤中总 PAHs 的浓度为 0.315~7.661 $\mu\text{g/g}$,平均值为 3.568 $\mu\text{g/g}$ 。在组成上,2,3 环含量约占总量的 64.2%,4 环含量约占总量的 14.2%,5,6 环含量约占总量的 21.6%,低环和中环 PAHs 含量所占的比例较高。根据特征比值法及调查结果判定,农田土壤中 PAHs 污染来源一方面与灌溉水质及灌溉历史有很大的关系,另一方面,主要通过燃煤或化石燃料产生的 PAHs 在大气干湿沉降和风力输送作用下进入到土壤环境中。[结论] 与国内外其他地区的相关研究比较,小店污灌区农田土壤 PAHs 含量处于中高等污染水平。依据 Maliszewska-Kordybach 建议的分级标准评价,该区域所有采样点 PAHs 总量均超标;但基于我国《土壤环境质量标准(征求意见稿)(GB15618-2008)》提出的 16 种多 PAHs 污染物总量的农业用地标准值,该区域均未超出此标准。

关键词: 污灌区; 农田土壤; 多环芳烃; 污染特征; 来源

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2017)04-0099-07

中图分类号: X131.3

文献参数: 赵颖, 张丽. 太原小店污灌区农田土壤多环芳烃的污染特征及其来源[J]. 水土保持通报, 2017, 37(4): 99-105. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.04.017; Zhao Ying, Zhang Li. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soil of a sewage irrigation area[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2017, 37(4): 99-105. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.04.017

Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil of a Sewage Irrigation Area

ZHAO Ying, ZHANG Li

(Shanxi Provincial Academy of Environmental Sciences, Taiyuan, Shanxi 030027, China)

Abstract: [Objective] This study analyzed the pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in farmland soil from Xiaodian sewage irrigation area in Taiyuan City. The results should facilitate the development of farmland environment evaluation and soil pollution prevention strategy in the study area. [Methods] 15 surface soil samples were collected, and their concentrations and composition of 16 PAHs listed for prior control by US EPA were detected with a gas chromatography equipped with mass spectrometry (GC/MS). The sources and ecological risks of the soils were assessed. [Results] The results showed that 16 PAHs were generally detected, with the detection ratio of 100%. The total PAHs concentrations varied from 0.315 to 7.661 $\mu\text{g/g}$, with an average value of 3.568 $\mu\text{g/g}$. In terms of composition, the contents of PAHs of 2, 3 rings accounted for 64.2% of the total PAHs, the contents of PAHs of 4 rings accounted for 14.2%, and the percentage of 5, 6 ring-PAHs was 21.6%. Thus, the contents of PAHs with low and middle rings were much higher. Based on ratio method and in-site investigation, it was induced that the PAHs sources were not only related with water quality and history of sewage irrigation, but also with the

收稿日期: 2016-10-07

修回日期: 2016-10-25

资助项目: 国家自然科学基金项目“白洋淀湿地水-土-植被体系碳排放及其调控机理研”(41601202), “生态补水影响下白洋淀湿地水生态系统对水文-气象-环境要素的响应关系研究”(41401020); 山西省青年科技研究资助项目(2015021173)

第一作者: 赵颖(1982—), 女(汉族), 山西省太原市人, 博士, 高级工程师, 主要从事污染土壤修复研究。E-mail: shadowying210@163.com。

sources from the combustions of wood, coal and fossil fuels. [Conclusion] Compared with the relative research of farmland soils at home and abroad, PAHs pollution in this area was in medium or higher level. According to the standards recommended by Maliszewska-Kordybach, the total concentrations of PAHs exceeded the limited value in all the sampling points. However, these values were below the “National Environmental quality standards for soils(GB15618-2008)” proposed by China.

Keywords: sewage irrigation area; farmland soil; PAHs; pollution characteristics; sources

多环芳烃(PAHs)是环境中常见的一类有机污染物,广泛分布于大气、水体、土壤和生物体中,土壤PAHs含量是土壤环境质量评价的重要指标之一,其生态风险评价一直是环境科学领域关注的重要研究内容^[1-2]。美国环保署1979年将16种PAHs列入优先控制的有机污染物,用以评价环境中有机污染毒性^[3]。近年来,国内外开展了一些关于土壤中PAHs来源和分布的研究,吕金刚等^[4]对上海市崇明岛农田土壤中PAHs分布进行了研究,并开展了生态风险评价,结果表明,土壤PAHs含量均值为192.83 ng/g,主要以2~4环为主,生态效应区间法评价显示,该研究区土壤中PAHs生态风险较小。李静雅等^[5]开展了长江三角洲区域11个地市范围内表土中多环芳烃的近期分布与来源研究,研究指出,研究区域总PAHs浓度均值为310.6 ng/g,PAHs组分以2~4环的中、低环组分为主,此外,PAHs的近期主要排放源为混合源,即工业燃煤和生物质的燃烧过程,局部区域还涉及交通尾气排放。杜永强等^[6]对锦州市石油化工园区周边土壤中多环芳烃的分布情况开展了调查研究,结果表明,不同功能区PAHs含量不同,其中工业区和交通运输区PAHs总量最高,分别为386.19和328.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$,但PAHs成分组成规律基本一致,以3环和4环为主,工业区石油类污染较为严重,交通运输区及农业区土壤中PAHs污染主要来源于化石燃料的燃烧及农业用品的施用。Malik等^[7]对印度Gomti河水体和沉积物中PAHs的时空分布进行了调查研究,结果表明,水体和沉积物中PAHs总量的均值分别为10.33和697.25 ng/g,PAHs组成均以低、中环为主,燃烧源是PAHs污染的主要来源。Kafilzadeh^[8]对伊朗Soltan Abad河水体和沉积物多环芳烃的来源及分布进行研究,结果指出,水体和沉积物中PAHs组成分别以3环和4环为主,PAHs总量秋季最高,夏季最低,燃烧源是该研究区水体和沉积物PAHs的主要来源。上述研究多集中于流域及石油工业园区,而对城市周边的农田土壤研究尚显不足。因此,研究农田土壤PAHs的分布特征、污染现状和主要来源,对有效控制PAHs的污染,保护人类健康,具有非常重要的理论及现实意义。太原市因为水资源严重缺乏,采取污水灌溉已经

有30 a多的历史,是我国北方大型污灌区之一,小店区位于太原市东南部,原煤占其能源结构的90%以上,主要采用污水进行农业灌溉。多年的污灌,虽然缓解了水源危机,但小店区的土壤已受到污水中有害成分不同程度的污染,并直接或间接地影响到作物的质量,甚至危及到人体健康^[9]。本文旨在以小店污灌区为研究区域,调查该区域内16种优控PAHs的构成特征和污染程度,评价其污染水平,运用同分异构体比率对土壤中PAHs的来源进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 污灌渠概况及样品采集

1.1.1 污灌渠概况 小店区境内用于灌溉的水渠主要有汾河一坝的东干渠、北张退水渠和太榆退水渠,其中东干渠分布于汾河东侧,流经大马、殷家堡、小马、嘉节等,渠内污水大部分源自上游汾河污水、沿途汇入的城镇生活污水,还有经过杨家堡污水处理厂处理过的一部分工业废水,沿渠设有防渗处理。北张退水渠为小店区内主要的灌溉水渠,流经西吴、城西、挖塔营、温家堡、流涧等,水源来自杨家堡污水处理厂。2002年以前,用于小店区农田灌溉的太原市的生活污水,几乎未经任何处理。2002年以后,小店区杨家堡污水处理厂开始运营,太原市的生活污水经过处理后进入北张退水渠,用于农田灌溉。主要的灌溉水渠—北张退水渠的水为杨家堡污水处理厂处理后的水,水质已经达到二级标准。但由于沿途有企业排出的工业废水不经过任何处理就直接排入北张退水渠,给水质造成了一定影响。太榆退水渠流经西贾、梁家庄、侯家寨、刘家堡乡等,最后在梁家庄与北张退水渠汇合从长头村西南处汇入汾河。北张退水渠和太榆退水渠均未设防渗处理,不仅接纳了农业灌溉退水,而且也接纳了沿线的生活污水及部分未经处理的工业废水(如禽畜养殖场、食品加工厂),两渠汇合于潇河后排入汾河^[10-11]。由于受到退水渠周边污水排放影响,3大灌溉干渠污水中总氮、总磷、氨氮含量普遍较高,同时,污水中As,Cd,Cr,Cu,Pb均有不同程度的检出,其中北张退水渠污水某些断面的Cd含量超过了农田灌溉水质标准GB5084-92规定的5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的限值^[12]。此外,该区域地表水和浅层地下水水质

也受到了有机氯农药和多环芳烃的污染^[11-15]。

1.1.2 样品采集 本研究于 2015 年 9 月在小店污灌区采用网格布点法按污水渠流向布设采样点,同时考虑污水水质、土壤类型、污灌历史等因素,共布设 15 个采样点。采集 0—10 cm 表层土壤作为供试土样,进行 PAHs 含量的测定,供试土壤基本理化性质详见表 1。土壤样品分析前经冷冻干燥、研磨过 1 mm 筛保存待分析。

1.2 土壤理化性质的测定方法

土壤 pH 值的测定采用玻璃电极法,有机质(SOM)含量测定采用重铬酸钾容量法;全氮(TN)测定采用半微量开氏法;全钾(TK)测定采用氢氧化钠熔融—火焰光度法;全磷(TP)测定采用氢氧化钠熔融—钼蓝比色法;碱解氮(AvN)、速效钾(AvK)、有效磷(AvP)的测定分别采用改进的凯式定氮仪蒸馏法、醋酸铵浸提—火焰光度法和碳酸氢钠浸提—钼蓝比色法;土壤阳离子交换量的测定采用乙酸铵交换法^[14]。

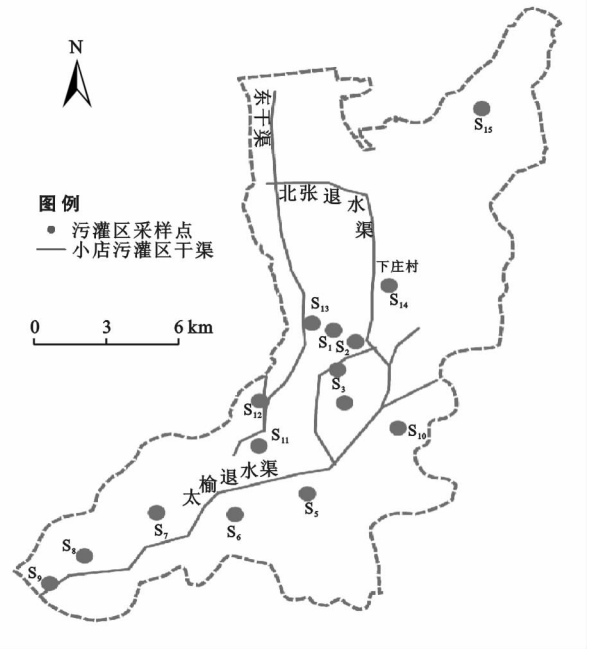


图 1 小店污灌区采样点分布

表 1 供试土壤基本理化性质

pH 值	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	有机质含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全磷含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有效磷含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全钾含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	速效钾含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	全氮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	碱解氮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
8.0	350.6	28.7	1 068.2	35.1	13.3	0.2	625.4	8.0	86.2

1.3 土壤多环芳烃含量的测定方法

1.3.1 试验仪器及试剂 试验所用仪器设备为岛津气相色谱与质谱联用仪(GCMS-QP2010SE)、快速溶剂萃取仪(ASE350)、氮吹仪、分液漏斗等。

PAHs 混合标样:包含 16 种同系物,萘(Naphthalene, NAP)、萘烯(Acenaphthylene, ACY)、萘(Acenaphthene, ANA)、芴(Fluorene, FLU)、菲(Phenanthrene, PHE)、蒽(Anthracene, ANT)、荧蒽(Fluoranthene, FLT)、芘(Pyrene, PYR)、苯并(a)蒽(Benzo(a)anthracene, BaA)、屈(Chrysene, CHR)、苯并(b)荧蒽[Benzo(b)fluoranthene, BbF]、苯并(k)荧蒽[Benzo(k)fluoranthene, BkF]、苯并(a)芘[Benzo(a)pyrene, BaP]、茚并(1,2,3-cd)芘[Indeno(1,2,3-cd)pyrene, IPY]、二苯并(a,h)蒽[Dibenzo(a,h)anthracene, DBA]、苯并(ghi)芘[Benzo(g,hi)perylene, BPE],浓度为 2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,购自美国 AccuStandard 公司,直接作为标准储备液。

PAHs 内标物为氘代萘(Nap2d₈)、氘代二氢萘(Ace2d₁₀)、氘代菲(Phe2d₁₀)、氘代屈(Chr2d₁₂)、氘代芘(Per2d₁₂),标记物为 1,4-二氯苯-d4(1,4-Dichlorobenzene D4,1,4-Dcb),均购自美国 O2si 公司。

试验所用药品试剂有正己烷(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、甲醇均购于美国 Fisher

Scientific 公司,使用前经过重复蒸馏;化学药品为:硫酸,无水硫酸钠等均为分析纯;硅藻土为 ASE 专用。

1.3.2 样品前处理 土壤样品经风干后,研磨过 1 mm 筛,保存待测。快速溶剂萃取(ASE):称取固体废物样品 5 g 与硅藻土混匀放入 ASE 萃取池。萃取溶剂为二氯甲烷—丙酮(1:1,体积比),萃取温度 100 $^{\circ}\text{C}$,萃取压力 10 MPa,萃取时间 5 min \times 3 次。

1.3.3 Florisil 固相萃取柱净化 净化前先将萃取液氮吹浓缩至 2 ml。SPE 净化分以下几步:活化,取 5 ml 丙酮/正己烷混合液(体积比为 1:9)加入柱管,用真空泵以低于 5 ml/min 的流量抽至液面与固相物质持平,再加入 5 ml 正己烷同上处理,活化时柱床不能抽干;上柱,将 2 ml 萃取液加到柱内,用少量正己烷清洗容器,将清洗液一并加入柱内,用真空泵以低于 5 ml/min 的流量过柱,抽空,用顶空瓶收集流出液;淋洗,向柱中加入 5 ml 丙酮/正己烷混合液(体积比为 1:9),以 5 ml/min 的流量淋洗,抽空,收集淋洗液于同一顶空瓶中。用高纯氮气将收集液吹干,加 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标 100 μl ,正己烷定容至 1 ml,待测。

1.3.4 气相色谱和质谱条件 进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$,吹扫流量 3 ml/min,柱流量 1 ml/min,载气为恒压 65.2 kPa,不分流进样,不分流时间 1.8 min,进样量 1 μL 。程序升温条件为:初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$ (2 min),以

30 ℃/min 升至 200 ℃,再以 15 ℃/min 升至 240 ℃,再以 10 ℃/min 升至 290 ℃,保持 13 min,总时间为 26.67 min。接口温度为 300 ℃,离子源温度为 200 ℃。

1.3.5 质量控制和质量保证 整个分析过程采用方法空白、基质加标、样品平行样等监控,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响。方法空白中无待测物检出,加标回收率为 81.1%~101.5%。

1.4 数据处理

采用 SPSS 18.0 统计软件进行单因素方差分析(one-way ANOVA),以 $p < 0.05$ 为差异有统计学意义。图和表的绘制采用 Origin 8.0 和 Excel 2010 绘制。

2 结果与讨论

2.1 土壤 PAHs 的残留水平及组成特征

由表 2 可见,15 个农田土壤样品中 16 种 PAHs 均被检出,16 种 PAHs 总量(Σ PAHs)在 0.315~7.661 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均值为 3.568 $\mu\text{g/g}$,其中单个组分中均值浓度最高的是 FLU 为 0.508 $\mu\text{g/g}$,FLT 次之(0.496 $\mu\text{g/g}$),其它组分的浓度介于 0.043~0.408 $\mu\text{g/g}$ 之间。姚林林^[16]等对小店污灌区 9 个样点表土 PAHs 的调查显示,16 种 PAHs 总量的平均值为 6.97 $\mu\text{g/g}$,约为本研究 PAHs 均值的 2 倍,这是由于研究侧重点不同,采样点的选择也有所差异,但该调查结果仍与本研究结果处于同一数量级。

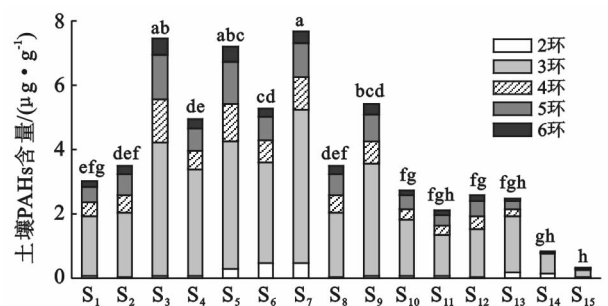
表 2 污灌区农田土壤中 PAHs 残留量 $\mu\text{g/g}$

PAHs		最小值	最大值	均值
名称简写	环数			
NAP	2	0.033	0.482	0.147
ACY	3	0.035	0.484	0.215
ANA	3	0.021	0.772	0.219
FLU	3	0.035	1.076	0.508
PHE	3	0.099	0.790	0.408
ANT	3	0.010	0.663	0.307
FLT	3	0.017	1.381	0.496
PYR	4	0.008	0.787	0.268
BaA	4	0.005	0.242	0.095
CHR	4	0.005	0.332	0.142
BbF	5	0.009	0.488	0.202
BkF	5	0.006	0.229	0.088
BaP	5	0.012	0.428	0.160
IPY	5	0.006	0.268	0.105
DBA	6	0.004	0.107	0.043
BPE	6	0.008	0.409	0.165
Σ PAHs		0.315	7.661	3.568

不同采样点土壤中 PAHs 的构成不同,不同环数的 PAHs 含量差异也比较大,图 2 显示的是各采样点不同环数 PAHs 的总量和,结果表明,整个污灌区中

部(S_1, S_2, S_3, S_4)和西南部($S_5, S_6, S_7, S_8, S_9, S_{10}$)大多数采样点 PAHs 总量明显高于其它地区($p < 0.05$)。 S_1, S_2, S_3, S_4 灌溉水来自北张退水渠, $S_5, S_6, S_7, S_8, S_9, S_{10}$ 灌溉水来自太榆退水渠,而渠内污水用水主要来自太原市区的生活污水、还有部分未经处理的工业废水,且均未设防渗处理,近年来,由于国民经济的大力发展,沿途一些企业每年向邻近退水渠排放一定数量的工业废水,使污水的成分变得更加复杂。 S_{14}, S_{15} 采样点 PAHs 含量显著低于其他采样点 PAHs 含量($p < 0.05$),这是由于 S_{14} 地处城中村改造的区域,在调查采样时,仅有少量的农田存在,为当地农户自给自足的耕作需求,主要采用清水灌溉;而 S_{15} 地处市郊的山区,远离污灌渠,因此 S_{14}, S_{15} PAHs 含量较低,说明采用清水灌溉或远离污灌渠会显著降低对土壤 PAHs 的污染,由此可见,土壤 PAHs 的含量及分布特征与灌溉水质及灌溉历史有很大的关系。

环境中的 PAHs 来源大致可分为燃烧源和石油源,高环(4 环及以上)PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧,低环(2 环和 3 环)PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石油产品的泄露^[17]。根据 PAHs 分子的环数,将 16 种 PAHs 单体分为 2~3 环、4 环、5~6 环 3 个系列进行分析。本研究中,2,3 环含量约占总量的 64.2%,4 环含量约占总量的 14.2%,5,6 环含量约占总量的 21.6%(图 2)。由此可见,低环和中环 PAHs 含量所占的比例较高,其总和可达到 85.8%,而这两类 PAHs 主要来源于石油类产品和化石燃料的高温燃烧。上述结果说明小店污灌区 PAHs 主要来源为汽油燃烧生成物和化石燃料的不完全燃烧,可能与居住在该污灌区附近的工业企业的排放和居民活动有关。



注:两数据中无相同字母表示在 $p=0.05$ 水平上差异显著。

图 2 小店污灌区农田土壤的多环芳烃分布及组成

2.2 PAHs 来源分析

除自然成因外,PAHs 主要是由石油、煤炭、木材、气体燃料、纸张等不完全燃烧以及在还原状态下热分解而产生的。目前已有不少研究报道了 PAHs

污染源解析同分异构体比率在确定多环芳烃的污染源研究中,是一种有用的诊断工具^[18]。因为在不同介质间的迁移过程中,同分异构体同时被等程度地稀释, $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 和 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 都是常用的方法。如果样品中 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0.1$, PAHs 主要来源于石油类 PAHs 的污染;如果样品中 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) > 0.1$ 则是受燃烧源 PAHs 的污染。 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}) < 0.4$ 说明是典型的石油源 PAHs 污染; $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}) > 0.5$ 表明 PAHs 主要来源于草本植物、木柴和煤的不完全燃烧;介于 0.4 与 0.5 之间则意味着由燃油排放的尾气造成^[19]。

图 3 显示, 15 个采样点土壤中 PAHs 的 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 比值为 0.47~0.94, 有 2 个采样点该比值介于 0.4~0.5, 表明存在典型的石油源污染;其余 13 个采样点该比值大于 0.5, 与代表了木材、煤炭等的不完全燃烧比值接近。 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 比值为 0.09~0.48, 其中有一个采样点该比值小于 0.1, 其余采样点该比值大于 0.1, 以燃烧源为主。综合来看, 有 80% 的采样点 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 比值大于 0.5 且 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 的比值大于 0.1, 因此绝大部分样品表现为燃烧源的特征, 例如, 木材、煤和化石燃料(如汽车燃油和原油)的燃烧。这是由于污灌区采样点附近重工业企业较多, 通过燃煤或化石燃料产生的 PAHs 以烟尘颗粒为载体通过大气干湿沉降和风力输送进入到土壤环境中, 小店区接受三大退水渠污水灌溉, 使得吸附在水体中固体颗粒上的 PAHs 随污水流动而在土壤中大量富集。此外, 居民区排放的废气废渣、汽车尾气和煤、焦炭的燃烧所产生的颗粒通过干湿沉降进入土壤表面, 也给土壤贡献了部分 PAHs。因此, 太原市小店污灌区农田土壤中 PAHs 污染来源一方面与灌溉水质及灌溉历史有很大的关系;另一方面, 通过燃煤或化石燃料产生的 PAHs 通过大气干湿沉降和风力输送进入到土壤环境中, 在地表径流作用下造成土壤污染。

2.3 PAHs 生态风险评价

由表 3 可知, 与国内研究相比, 研究区所有点位农田土壤中 PAHs 平均含量(3 568 ng/g) 高于珠江三角洲农田(244 ng/g)^[20]、长江三角洲农村和郊区(397 ng/g)^[21]、南昌市周边农田(384.7 ng/g)^[22]、北京郊区(464 ng/g)^[23]、东莞市农业区(413 ng/g)^[24], 稍高于沈阳污灌区(2 133 ng/g)^[25], 低于南京农业区(4 292.4 ng/g)^[26]、沈抚石油类污灌区(4 950 ng/g)^[27], 处于中等偏高的污染水平。与国外研究相比, 均高于南韩农业区(236 ng/g)^[28]、英国乡村(187 ng/g)^[29] 和波兰农田(264 ng/g)^[30], 处于较高污染水平。因此, 相对

于上述 11 个研究地区农田土壤 PAHs 含量的比较, 小店污灌区农田土壤中 PAHs 污染程度仍处于中等到较高等度的污染水平。

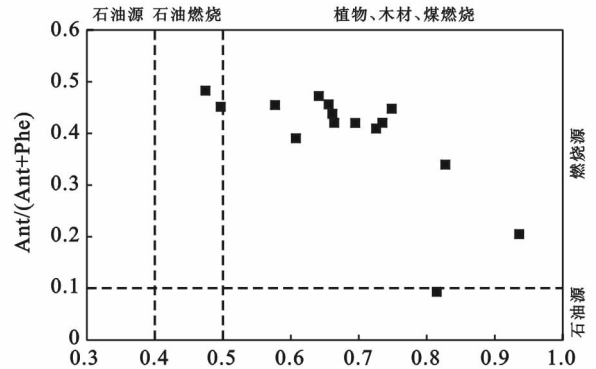


图 3 农田土壤中 PAHs 的 $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ 和 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 特征比值

表 3 相关研究区域农田土壤中 PAHs 残留的对比分析

研究区域	PAHs 种类	浓度范围	平均值	参考文献
珠江三角洲农田	—	330~4 790	244	[20]
长江三角洲农村和郊区	—	8.6~3 381	397	[21]
南昌市周边农田	15	145~695	385	[22]
北京郊区	16	16~3 884	464	[23]
东莞市农业区	16	29~4 079	413	[24]
沈阳污灌区	—	950~2 790	2133	[25]
南京农业区	16	312~27 581	4 292	[26]
沈抚石油类污灌区	—	787~24 600	4 950	[27]
南韩农业区	16	23.3~2 384	236	[28]
英国乡村	12	—	187	[29]
波兰农田	13	28~2 450	264	[30]
太原小店污灌区	16	315~7 661	3 568	本研究

目前, 国际上尚无土壤 PAHs 的统一治理标准, 荷兰制定的 PAHs 只涉及到 16 种中的 10 种: Nap, Phe, Ant, Flt, Chr, BaA, BkF, BgP, BaP, Ipy。Maliszewska-Kordybach^[30] 提出了 PAHs 总量标准, 该标准广泛用于辨别欧洲土壤是否被污染, 也可以据此估算人群的暴露水平。根据 PAHs 将土壤分为 4 个级别: 清洁(< 200 ng/g), 轻度污染($200 \sim 600$ ng/g), 中度污染($600 \sim 1\,000$ ng/g) 和重污染($> 1\,000$ ng/g)。樊孝俊等^[22] 应用该标准评估了南昌市周边农田土壤中多环芳烃的污染水平, 研究指出, 南昌市周边农田土壤区域 66.7% 属于清洁土壤, 33.3% 属于轻微污染, 无中度污染和重污染区域。周玲莉等^[31] 在此基础上评估了黄淮平原农田土壤中多环芳烃污染的风险, 结果显示, 该研究区域 16.7% 的样点(PAHs 含量超过 $200 \mu\text{g}/\text{kg}$) 达到污染水平。焦文涛等^[32] 采

用该标准评估了天津滨海新区化工区土壤的污染水平,结果指出,该区域土壤处于中高等污染水平,且部分点位污染严重,将可能对人体健康造成威胁,应引起重视。本研究中,依据 Maliszewska-Kordybach 的风险评价标准,即使是 PAHs 含量较低 S_{14} (849.9 ng/g) 和 S_{15} (314.9 ng/g) 点,仍超过 200 ng/g 的临界值,因此该农田土壤已受到多环芳烃污染的风险。

我国《土壤环境质量标准(征求意见稿)(GB15618-2008)》中提出,土壤有机污染物的环境质量第二级标准值中 16 种多环芳烃类污染物总量的农业用地标准为 10.1 mg/g,依据此标准,研究区 15 个采样点位 PAHs 总量均未超出该值。

3 结论

太原小店污灌区农田土壤环境中优控的 16 种典型 PAHs 的各个单体检出率为 100%,残留量介于 0.315~7.661 $\mu\text{g/g}$ 之间,平均含量为 3.568 $\mu\text{g/g}$,整个污灌区中部(S_1, S_2, S_3, S_4)和西南部($S_5, S_6, S_7, S_8, S_9, S_{10}$)大多数采样点 PAHs 总量明显高于其他地区($p < 0.05$)。研究区 2,3 环 PAHs 含量约占总量的 64.2%,4 环含量约占总量的 14.2%,5,6 环含量约占总量的 21.6%,低环和中环 PAHs 含量所占的比例较高,为 85.8%。

PAHs 污染物的特征比值分析结果表明,该区域 PAHs 主要来源于木材、煤和化石燃料(如汽车燃油和原油)的燃烧;PAHs 分布的方差分析结果显示:采用清水灌溉或远离污灌渠会显著降低对土壤 PAHs 的污染($p < 0.05$)。由此可见,小店污灌区农田土壤中 PAHs 污染来源一方面与灌溉水质及灌溉历史有很大的关系,另一方面,主要通过燃煤或化石燃料产生的 PAHs 在大气干湿沉降和风力输送作用下进入到土壤环境中。

根据 Maliszewska-Kordybach 建议的分级标准评价,该区域农田土壤已受到多环芳烃污染的风险;但基于我国《土壤环境质量标准(征求意见稿)(GB15618-2008)》提出的 16 种多 PAHs 污染物总量的农业用地标准(10.1 mg/g),该区域 PAHs 总量未超出此标准,因此国外风险评估方法在我国的适用性有待商榷。

[参 考 文 献]

[1] 倪进治,陈卫峰,杨红玉,等.福州市不同功能区土壤多环芳烃的含量及其源解析[J].中国环境科学,2012,32(5):921-926.

[2] Assem O, Barakat A M. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in

sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt [J]. Water Air Soil Pollut, 2010,218(1):63-80.

- [3] Fox R, Tuchman M. The Assessment and Remediation of Contaminated Sediments(ARCS) Program[J]. Journal of Great Lakes Research, 1996, 22(3):493-494.
- [4] 吕金刚,毕春娟,陈振楼,等.上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价[J].环境科学,2012,33(12):4270-4275.
- [5] 李静雅,吴迪,许芸松,等.长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源[J].环境科学,2016,37(1):253-261.
- [6] 杜永强,曲蛟,丛俏,等.石油化工园区周边土壤中多环芳烃的分布研究[J].中国环境监测,2012,28(1):33-36.
- [7] Malik A, Verma P, Singh A K, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011,172(1/4):529-545.
- [8] Kafilzadeh F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Soltan Abad River, Iran [J]. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 2015,41(3):227-231.
- [9] 孟紫强.环境毒理学[M].北京:中国环境科学出版社,2000:239-241.
- [10] 刘小娟.太原污灌区土壤有效态及作物重金属含量分析[D].山西太原:山西大学,2010:7.
- [11] 刘敏,张彩香,徐亮,等.太原市小店污灌区地表水中有机氯农药分布[J].环境化学,2013,32(8):1469-1474.
- [12] 杜斌,孙强,祁志冲,等.太原市小店污灌区土壤重金属污染现状评价[J].中北大学学报:自然科学版,2011,32(3):329-335.
- [13] 李佳乐,张彩香,王焰新等.太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律[J].环境科学,2015,36(1):172-178.
- [14] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [15] Tao S, Cui Y H. Determination of PAHs in wastewater irrigated agricultural soil using accelerated solvent extraction [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2002,37(2):141-150.
- [16] 姚林林,张彩香,李佳乐,等.污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源[J].环境科学,2013,34(4):1553-1560.
- [17] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002,44(1):48-62.
- [18] Liu M, Cheng S B, Ou D N, et al. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(38): 8785-8795.

- [19] Liu Ying, Chen Ling, Zhao Jianfu, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(2): 298-305.
- [20] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 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, 28(10): 2350-2354.
- [21] Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 358-367.
- [22] 樊孝俊, 刘忠马, 夏新, 等. 南昌市周边农田土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(6): 109-112.
- [23] Ma Lingling, Chu Shaogang, Cheng Hangxin, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil from outskirts of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1355-1363.
- [24] 张天彬, 杨国义, 万洪富. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及来源[J]. *土壤*, 2005, 37(3): 265-271.
- [25] Song Y F, Wilke B M, Song X Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(10): 1859-1868.
- [26] 葛成军, 安琼, 董元华. 南京某地农业土壤中有有机物分布状况研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(3): 323-326.
- [27] 曲健, 宋云横, 苏娜. 沈抚灌区上游土壤中多环芳烃的含量分析[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(3): 29-31.
- [28] Nam J J, Song B H, Eom K C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10): 1281-1289.
- [29] Wild S R, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: Preliminary source inventory and budget [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1): 91-108.
- [30] 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(1/2): 121-127.
- [31] 周玲莉, 薛南冬, 李发生等. 黄淮平原农田土壤中多环芳烃的分布、风险及来源[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(7): 1250-1256.
- [32] 焦文涛, 吕永龙, 王铁宇等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1166-1172.

(上接第 98 页)

- [29] 徐慧洁, 杨静慧, 刘艳军. 盐胁迫对野生樱桃幼苗生长的影响及其耐盐性分析[J]. *中国南方果树*, 2014, 43(3): 39-42.
- [30] 杨艳丽. 生物质炭对苏打盐渍土理化性质的影响研究[D]. 辽宁 沈阳: 东北地理与农业生态研究所, 2015.
- [31] Kookana R S. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 615-620.
- [32] Cao, Xinde. Short-term effects of rice straw biochar on sorption, emission, and transformation of soil NH_4^+ -N [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 9184-9192.
- [33] Graber E R. A humic substances product extracted from biochar reduces *Arabidopsis* root hair density and length under P-sufficient and P-starvation conditions [J]. *Plant and Soil*, 2015, 395(1): 21-30.
- [34] 岳燕, 郭维娜, 林启美, 等. 加入不同量生物质炭盐渍化土壤盐分淋洗的差异与特征[J]. *土壤学报*, 2014, 51(4): 914-919.
- [35] Mazzetto A M, Feigl B J, Cerri C E, et al. Comparing how land use change impacts soil microbial catabolic respiration in Southwestern Amazon [J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2016, 47(1): 63-72.
- [36] 陈红霞, 杜章留, 郭伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J]. *应用生态学报*, 2011, 22(11): 2930-2934.
- [37] 陈心想, 何绪生, 耿增超, 等. 生物炭对不同土壤化学性质、小麦和糜子产量的影响[J]. *生态学报*, 2013, 33(20): 6534-6542.