

寿光土壤中多环芳烃的污染特征及风险评估

冯岸红^{1,2},朱智成^{1,2},陈社军²,王璟^{1,2},罗孝俊²,麦碧娴²(1.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,广东 广州 510640;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要 以山东省寿光市为研究区域,采集了39个土壤样品,分析了26种PAHs的含量.结果表明,26种多环芳烃的浓度范围为120~1486 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为(415 \pm 312) $\mu\text{g}/\text{kg}$.16种优控PAHs的浓度范围为84~1076 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为(289 \pm 211) $\mu\text{g}/\text{kg}$.与我国其他区域非点源污染土壤相比,寿光市土壤中PAHs含量处于中等水平.采用克里格(Kriging)插值方法对寿光市土壤中PAHs的空间分布特征进行预测发现,该市PAHs高污染区位于东部开发区和西部工业园,高环与低环PAHs在空间分布上有明显差异.主成分分析结果显示,该市土壤中PAHs有3个主要来源,分别为液体化石燃料燃烧源、石油源以及煤燃烧源,其对主要来源的贡献率分别为44.7%、31.7%和23.6%.相关性分析表明,低环和高环PAHs与土壤有机质含量均显著相关,但低环PAHs的相关系数明显高于高环PAHs,表明低环PAHs更容易受到土壤中有机的影响,而高环PAHs则受控于近距离沉降.对照荷兰的土壤管理标准,寿光市土壤中Flt和Phe超标较严重,TEQ_{BaP}以及致癌风险计算结果表明,寿光市土壤PAHs处于较低风险水平.

关键词: 多环芳烃;土壤;空间分布;来源;致癌风险

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2013)09-1607-08

Spatial distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Shouguang City, North China. FENG An-hong^{1,2}, ZHU Zhi-cheng^{1,2}, CHEN She-jun^{2*}, WANG Jing^{1,2}, LUO Xiao-jun², MAI Bi-xian² (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2013,33(9):1607~1614

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analyzed in 39 farmland soil samples collected from Shouguang City. The concentrations ranged from 120 to 1486 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [averaged (415 \pm 312) $\mu\text{g}/\text{kg}$] for the 26 PAHs and from 84 to 1076 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [averaged (289 \pm 211) $\mu\text{g}/\text{kg}$] for the 16 PAHs. The PAH levels in Shouguang farmland soils were generally moderate compared to those in soils with non-point sources in China. Kriging interpolation map showed two highly contaminated areas that were located in the two industrialized areas in the eastern and western parts, respectively. Moreover, high-molecule weight and low-molecule weight PAHs (HWPAs and LWPAs) showed distinct spatial distributions in the soil. Principal components analysis indicated that combustion of fossil fuel, petroleum, and coals burning were the three primary sources of PAHs in soils of Shouguang City, with contributions of 44.7%, 31.7% and 23.6%, respectively. HWPAs and LWPAs were both correlated significantly with soil organic matter (SOM), but the correlation was more significant for LWPAs. This suggested that LWPAs were more susceptible to SOM than HWPAs, which were easily controlled by local deposition. Flt and Phe in most soil exceeded the soil quality guidelines of Netherland. The incremental lifetime cancer risk associated with the PAHs in the soils in this region was basically low.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; soil; distribution; source; carcinogenic risk

多环芳烃(PAHs)是一类由2个或2个以上的苯环连接而成的有机化合物,广泛存在于自然环境中.PAHs主要来源于化石燃料、植物或者煤燃烧以及石油类物质的泄露与挥发,是一类具有致癌、致畸、致基因突变毒性的持久性有机污染物,

已被许多国家列入环境监测的重要项目之一^[1].

收稿日期:2013-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(41230639);广东省自然科学基金资助项目(S2011010006081)

* 责任作者, 副研究员, chenshejun@gig.ac.cn

由于 PAHs 具有亲脂性、半挥发性以及长距离迁移能力,释放到环境中的 PAHs 可直接进入土壤或者通过大气传输,以干、湿沉降的方式进入到土壤^[2].土壤中的 PAHs 可能通过土壤扬尘的呼吸摄入、皮肤接触、以及食物链传递等方式对人类健康具有更大的威胁^[3].研究表明,土壤是比大气和水体更重要的人体暴露 PAHs 的途径^[4].

目前,国内外对土壤中 PAHs 的含量与空间分布特征、来源解析、迁移转化以及潜在风险等方面进行了大量的调查与研究.研究发现,我国北京、珠江三角洲以及天津等一些地区土壤中存在 PAHs 的污染风险^[1-3,5-10].山东省寿光市是中国著名的蔬菜之乡,蔬菜批发市场年交易额达 30 多亿元,销售全国,目前已经形成了以海洋化工、造纸包装、机械制造等为主的支柱产业.工业的快速发展造成了一些有毒有害污染物(如 PAHs)进入到环境中,并对人类健康造成潜在威胁.因此,掌握该地区的污染状况以及相关人体健康风险是十分必要的.目前关于该地区环境中 PAHs 的污染状况还未见报道.本文研究分析了寿光地区土壤中 PAHs 的含量,运用地统计学方法对该地区土壤中 PAHs 含量的空间分布进行了预测,分析了土壤中 PAHs 的来源,并通过计算土壤中 PAHs 的毒性当量浓度评价了其潜在风险,为寿光市土壤有机污染评价提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

寿光市(E 118°32', N 119°10')位于山东半岛中部,北濒渤海莱州湾,总面积 2180km².属暖温带半湿润气候,全年主导风向为东南偏南风.平原地形,土壤类型多为褐土和潮褐土.全市耕地 940km²,蔬菜播种面积 530km²,蔬菜年产量 40 亿 kg,是国家确定的蔬菜、粮食、果品、水产、畜牧综合商品基地市.

1.2 样品采集

土壤样品采自于 2008 年 5 月寿光市周边乡镇的农田,采样点进行 GPS 定位(图 1),采集 0~

10cm 表层土壤.每个采样点进行多点取样(≥ 5),混合成一个代表样,共采集 39 个土壤样品.土壤样品密封于密实袋并低温保存.



图 1 寿光市采样点示意

Fig.1 Map of the soil sampling sites in Shouguang City

1.3 样品分析

样品冷冻干燥后,研磨过筛,取混合均匀的样品(约 25g)进行索氏抽提,连续抽提 48h,抽提溶剂为二氯甲烷.提取液旋蒸浓缩后,过氧化铝硅胶柱(从下往上依次为 6cm 氧化铝,12cm 中性硅胶,1cm 无水硫酸钠).先用 15mL 正己烷淋洗出烷烃类化合物,再用 70mL 二氯甲烷:正己烷(3:7)混合溶液淋洗出 PAHs.将淋洗出的 PAHs 组分氮吹至近干,定容至 300 μ L,采用安捷伦 5890 气相色谱仪和安捷伦 5973 质谱仪进行定量测定^[11].目标物包括 26 种 PAHs: 萘(Nap)、2-甲基萘(2-Me-Nap)、1-甲基萘(1-Me-Nap)、2,6-二甲苯萘(2,6-di-Me-Nap)、2,3,5-三甲基萘(2,3,5-tri-Me-Nap)、联苯(Bip)、芴烯(AcPy)、芴(AcP)、芴(Fl)、菲(Phe)、2-甲基菲(2-Me-Phe)、1-甲基菲(1-Me-Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、蒽(Chr)、2,3-苯并蒽(2,3-Bf)、苯并[a]蒽(BaA)、芘(Pyr)、芘(Per)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(Dba)、茚并[1,2,3-cd]芘(Ind)、苯并[g,h,i]芘(BghiP).

样品中回收率指示物的回收率为, Nap-d₈ 平

均为 61%,其他 4 种(Acpy-d₁₀、Phe-d₁₀、Chr-d₁₂ 和 Per-d₁₂)的回收率为 89%~113%。

土壤总有机碳(TOC)含量测定:将待测土壤样品(约 1g)用 10% HCL 溶液浸泡过夜,离心,用去离子水洗至中性后放入烘箱(60)烘干至恒重,再用玛瑙研钵研磨均匀,最后用元素分析仪(Elementar,德国)进行测定.通过土壤总有机碳(TOC)含量乘以转换系数 1.724 可得到土壤有机质含量(SOM)^[12].

2 结果讨论

2.1 土壤中 PAHs 残留特征

在山东寿光市农田土壤中,26 种 PAHs 单体均有检出(表 1),说明该地区农田土壤中普遍存在 PAHs 的污染.26 种 PAHs(PAH₂₆)的总浓度在 120~1486μg/kg 之间,平均为(415±312)μg/kg,16 种美国 EPA 优控 PAHs(PAH₁₆)的含量为 84~1076μg/kg,平均为(289±211)μg/kg,该浓度远高于 Edwards^[13]提出的土壤中内源性 PAHs 含量(1~10μg/kg).根据 Maliszewska-Kordybach^[14]针对 16 种优控 PAHs 制定的土壤污染的标准,寿光市 39 个土壤样品中,22 个土壤样品 PAH₁₆ 含量超过了 200μg/kg,即超过 56%的土壤样品达到了污染水平.已经有不少关于我国不同区域土壤中 PAH₁₆ 的污染浓度数据报道.该地区农田土壤中 PAHs 的含量比北京、天津、上海等城市土壤中的含量(1637~3290μg/kg)明显要低^[3,15-16],但与京津地区周边地区土壤含量(336μg/kg)相当^[17].寿光土壤中 PAH₁₆ 的含量与我国主要地区面源污染土壤中 PAHs 的含量分布中值(317μg/kg)接近^[18],且比南京(平均值 178μg/kg)、浙江嘉兴(平均值 152μg/kg)、南昌(平均值 198μg/kg)以及广东顺德(平均值 144μg/kg)农田土壤的 PAH₁₆ 的含量要高^[19-22].从上述区域对比看出,寿光市土壤中 PAH₁₆ 的污染处于中低水平,对农田土壤来说处于中等污染水平.这是由于寿光虽然近几年工业发展很快,但依然是一个巨大的农业区.另一方面,由于该地区地表水不发达而导致的工业污水灌溉较少也可能是土壤中 PAHs 含量较低的原因之一。

表 1 寿光市土壤中 26 种 PAHs 含量
Table 1 Concentrations of 26PAHs in soils of Shouguang City

化合物	浓度范围 (μg/kg)	平均值 (μg/kg)	中值 (μg/kg)
萘(Nap)	2.34~52.5	18.7	14.4
2-甲基萘(2-Me-Nap)	3.73~50.4	17.3	13.1
1-甲基萘(1-Me-Nap)	1.60~21.9	7.76	5.05
2,6-二甲基萘 (2,6-di-Me-Nap)	1.26~26.8	6.53	4.28
2,3,5-三甲基萘 (2,3,5-tri-Me-Nap)	0.85~11.8	3.82	3.44
联苯(Bip)	1.58~40.9	8.16	5.39
芴烯(Acpy)	0.36~8.50	1.57	1.14
芴(Acp)	0.42~35.5	2.79	1.32
芴(Fl)	2.37~97.6	13.0	8.48
菲(Phe)	23.2~268	84.6	68.1
2-甲基菲(2-Me-Phe)	9.43~103	37.2	29.0
1-甲基菲(1-Me-Phe)	5.59~62.7	22.1	18.0
蒽(Ant)	1.13~17.6	5.25	4.03
荧蒽(Flt)	9.51~96.1	30.9	22.7
芘(Pyr)	7.35~82.8	25.2	18.7
2,3-苯并蒽(2,3-Bf)	0.45~10.9	2.55	1.37
苯并[a]蒽(BaA)	2.08~83.9	12.2	6.11
蒽(Chr)	4.34~131	22.0	13.1
芘(Per)	0.24~10.4	1.96	0.90
苯并[b]荧蒽(BbF)	5.09~96.4	24.4	15.1
苯并[k]荧蒽(BkF)	1.14~26.5	6.32	3.52
苯并[e]芘(BeP)	2.97~146	19.3	9.76
苯并[a]芘(BaP)	1.40~81.0	12.3	5.55
二苯并[a,h]蒽(Dba)	0.43~51.9	4.89	1.49
茚并[1,2,3-cd]芘(Ind)	1.4~42.5	10.0	5.22
苯并[g,h,i]芘(BghiP)	1.85~72.5	14.4	6.76
PAH ₂₆	120~1486	415	298
PAH ₁₆	84.2~1076	289	209

图 2 为 26 种 PAHs 组分对总浓度的贡献率.对于 PAH₁₆,贡献率最高的是 Phe(32%),其次是 Flt(11%)和 Pyr(9%), Acpy 和 Acp 的贡献率最低(<1%).这与 Wang 等^[17]在北京和天津周边地区土壤中所观察的结果相似,也与我国土壤中 PAHs 的分布较为相似^[18],但与 Liu 等^[23]在北京地区土壤的发现存在明显的差异,上海和杭州市区土壤 PAHs 也呈现与本区域不同的研究结果^[3,24].不同环数(2~6 环)PAHs 对总浓度的贡献从大到小分别为:3 环 42% > 4 环 22% > 2 环 17% > 5 环 14% > 6 环 5%,3 环和 4 环 PAHs 占到了

60%以上.对于 PAH₁₆ 而言,2~6 环 PAHs 贡献率分别为 8%、39%、31%、15%和 7%.本研究地区土壤 16 种优控 PAHs 中,高分子量(4~6 环)PAHs 占的比重(53%)比城市地区(64%~83%)的明显要低^[15,17,25],也低于我国主要地区表层土壤中高分子量 PAHs 的比例(68.5%)^[18].一般来说,低环数 PAHs 挥发性较强,在大气中的迁移距离较远,反映大气输送的影响;而大气中高环数 PAHs 则较易沉降于污染源附近,反映本地污染源的影响^[26-27].

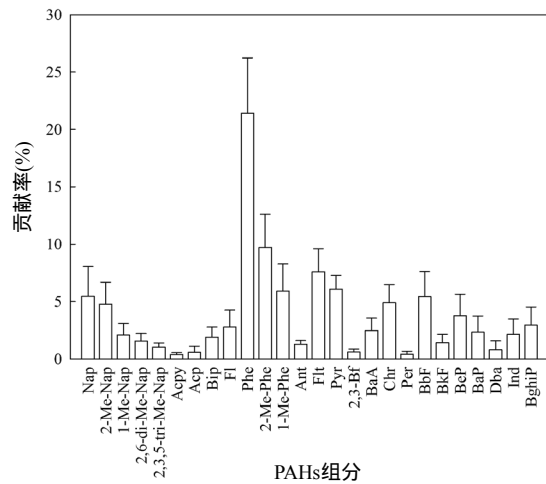


图2 寿光市土壤中 26 种 PAHs 组分贡献率
Fig.2 Profiles of 26PAHs in soils of Shouguang City

2.2 PAHs 空间分布特征

运用普通克里格插值法,采用 ArcGIS 9.3 分别对寿光市土壤中 PAH₂₆、高环数 PAHs (4~6 环)、低环数 PAHs(不含 Phe 及 Me-Phe) 以及 Phe 与 Me-Phe 浓度的空间分布进行了预测(图 3)结果显示,PAH₂₆ 的高污染区主要集中在东部开发区一带.该区域是工业重地,集中了石化、纺织、塑料以及机械制造等产业,工业生产活动在能源消耗以及污染排放过程中都可能产生 PAHs 污染物,并通过不同途径进入当地土壤.此外,在西部的台头镇一带集中了防水材料与造纸等生产基地,PAH₂₆ 的含量也较高.对比发现,土壤中高环数 PAHs 浓度的空间分布与 PAH₂₆ 较为相似.低环数 PAHs 浓度在寿光土壤中的空间分布与高环数呈

现较大的差异,表现最为明显的是:首先,东部开发区一带低环数 PAHs 污染并不显著,但其在西部工业基地周边的土壤中浓度明显较高(高达 355µg/kg);其次,低环数 PAHs 浓度空间分布差距较小,这可能与低环数 PAHs 在大气中扩散能力较强有关.高环数 PAHs 主要来自于燃烧源,而低环数 PAHs 可能表示来自原油污染的比重较大^[28].当然,由于该地区存在大量的农田,秸秆以及其他生物质燃烧也会释放低环数 PAHs(如 Nap、Ant 等)进入环境^[29],这可能也是土壤中低环数 PAHs 浓度空间分布差距较小的原因之一.

Phe 以及 Me-Phe 污染物的浓度在土壤中的分布与低环数 PAHs 整体上较为相似,克里格插值图多呈小岛状分布,污染物浓度空间分布差异较小.但 Phe 和 Me-Phe 浓度在东部开发区偏高,而在西部工业基地不明显.燃煤是环境中 Phe 以及 Me-Phe 污染物重要来源,这些污染物在土壤中的分布可能反映了该地区工业以及居民生活用煤造成的 PAHs 污染状况.

总之,研究地区土壤中不同环数 PAHs 的空间分布说明了当地不同的工业、农业和生活方式等对当地环境 PAHs 污染影响的重要性.

2.3 主成分分析

利用主成分分析对研究地区土壤样品中 26 种 PAHs 进行了分析,3 个主成分集中反映了 26 种 PAHs 的信息,对总方差贡献率达 93%(表 2).

大部分高环数 PAHs 在主成分 1(PC1)上有很高的载荷,尤其是 BbF、BkF、BaP、Per、Ind 和 BghiP 的载荷系数达到 0.9 以上.BbF、BaP 以及 BghiP 常被认为是汽油燃烧污染源的指示物^[30-31],BkF、Dba 和 Ind 则是柴油燃烧的代表性物质^[32-33].另外,Pry、Flt 以及 Ant 等在 PC1 上也有较高载荷,这些是燃煤产生的一类重要的污染物.但是 PC1 与燃煤的代表性物质 Phe 的相关度较低(0.460).因此,推断主成分 1 主要代表液体化石燃料的燃烧.工业活动所产生的能源消耗是该地区土壤中 PAHs 的重要来源;另外,该地区大规模的农业生产中也会消耗液体化石燃料.所有样品中的 Ind/(Ind+BghiP)比值都介于 0.2~0.5^[28],也显示了该地区土壤中 PAHs 这一来源的重要性.

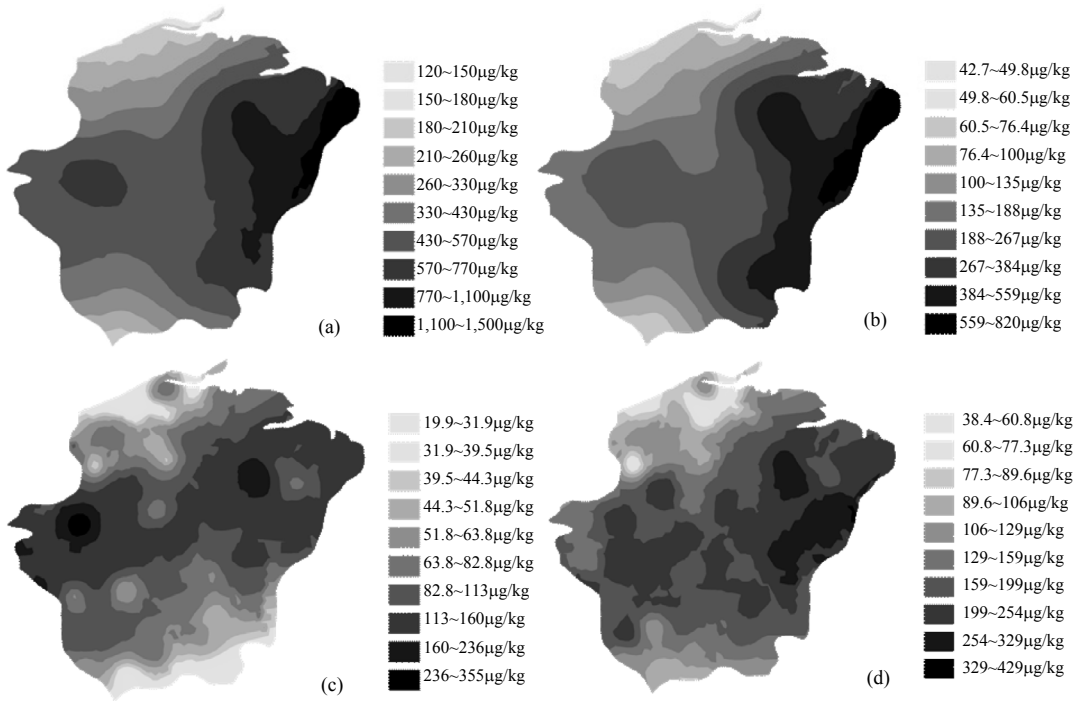


图3 寿光市土壤 PAHs 空间分布

Fig.3 Spatial distribution of PAHs in soils of Shouguang City

(a)、(b)、(c)、(d)依次为 PAH₂₆、高环数 PAHs(4~6 环)、低环数 PAHs(不含 Phe 及 Me-Phe)以及 Phe 与 Me-Phe 的分布

主成分 2(PC2)主要有低环数 PAHs 构成(Phe 与 Me-Phe 除外),特别是 Nap 和 2-Me-Nap,载荷系数在 0.9 以上.Nap、Acpy 和 Acp 等是原油的重要组成部分,而 F1 是焦炉排放的重要来源^[3,9,28],但是 PC2 与 Phe 的载荷很低.所以,主成分 2 主要代表了原油污染.经校正后的 Ant/(Ant+Phe)比值^[34]也显示,超过 40%的样品的 Ant/(Ant+Phe)比值<0.1,说明石油源是重要来源之一.化工是寿光市支柱产业之一,一些石化企业在生产、储备、运输等过程都可能会释放 PAHs 污染物进入环境.此外,农业活动中不可避免的一些汽油、柴油的泄漏也增加了土壤中低环数 PAHs 的污染.因此,对于寿光地区,石油源是土壤 PAHs 污染的重要来源.这与早期针对我国北方地区土壤中的研究发现有所不同.

主成分 3(PC3)与 Phe 和 Me-Phe 相关度较高,这类污染物是燃煤的特征物质^[28],反映了煤的高温燃烧,这可能与冬季取暖和农村能源以燃煤为主有关.Phe 和 Me-Phe 的克里格预测图呈小岛状

分布也说明了这一点.

根据以上 3 个主成分的结果,将 3 个主成分得分作为自变量(x_1, x_2, x_3),以 26 种 PAHs 总含量作为因变量进行多元线性回归,通过获得的标准回归系数来反应主要来源的相对贡献^[9].建立多元回归模型为 $y=1733+452x_1+321x_2+240x_3$ ($F=121513, r^2=1$), 标准化回归系数分别为 $Px_1=0.749, Px_2=0.531, Px_3=0.397$.可以推测,寿光市土壤中 PAHs 来源,汽油和柴油高温燃烧贡献最大,约占总 PAHs 来源的 44.7%,原油排放源约占 31.7%,燃煤约占 23.6%.

北京天津一带土壤中 PAHs 的研究表明,PAHs 主要来源于生物质和煤的燃烧以及汽车尾气排放^[17,23,25],辽宁地区的土壤 PAHs 研究也表明,煤燃烧是主要来源^[35].长江三角洲地区农田土壤也以煤和生物质燃烧为 PAHs 主要来源^[20],福州市农田土壤也显示了相似的 PAHs 来源^[36].本研究区域的结果和以上区域较大差异,但是和珠江三角洲地区来源较为相似^[5,8].这与寿

光地区的产业结构有很大的关系.

表2 寿光市土壤中 PAHs 主成分因子载荷矩阵
Table 2 Factor loadings of PAHs in soils of Shouguang City based on principal component analysis

PAHs	主成分 1 (液体化石燃烧)	主成分 2 (石油源)	主成分 3 (煤燃烧)
Nap	0.095	0.905	0.056
2-Me-Nap	0.229	0.949	0.128
1-Me-Nap	0.299	0.887	0.108
2,6-di-Nap	0.285	0.893	0.316
2,3,5-tri-Me-Nap	0.304	0.758	0.481
Bip	0.291	0.844	0.368
Acpy	0.525	0.582	0.387
Acp	0.395	0.710	0.380
Fl	0.382	0.730	0.508
Phe	0.460	0.441	0.753
2-Me-Phe	0.391	0.379	0.819
1-Me-Phe	0.329	0.302	0.848
Ant	0.582	0.569	0.505
Flt	0.734	0.213	0.583
Pry	0.779	0.256	0.542
2,3-Bf	0.772	0.323	0.292
BaA	0.898	0.279	0.291
Chr	0.877	0.319	0.272
Per	0.938	0.195	0.205
BbF	0.930	0.250	0.242
BkF	0.932	0.199	0.226
BeP	0.898	0.328	0.250
BaP	0.940	0.257	0.210
DbA	0.883	0.325	0.231
Ind	0.923	0.228	0.231
BghiP	0.917	0.300	0.212
方差贡献率(%)	74.5	13.4	5.0

2.4 PAHs 与有机质的相关性分析

PAHs 是一类疏水性物质,易吸附于土壤中的有机质^[37].寿光土壤样品中有机质含量为 0.33%~2.72%,并与低环(2~3 环)和高环(4~6 环)PAHs 含量分别作相关性分析,结果显示,低环 PAHs 含量与 SOM 显著相关($r=0.699$, $P<0.001$),高环 PAHs 含量与 SOM 也显著相关($r=0.408$, $P<0.01$),但相关系数比低环数 PAHs 低.有研究发现,只有当土壤中的 PAHs 浓度受到土壤-空气界面交换过程的影响时,SOM 才有明显作用^[3,38].此外,离排放源越近,SOM 对 PAHs 的累积影响越小,主要受控于一次沉降过程^[1,27,39].由于低环 PAHs

具有较高的挥发性,容易达到土壤-空气界面交换平衡,更易受到土壤中有机的影响.相关性分析表明,寿光市土壤中的低环 PAHs 主要受到土壤-空气界面交换影响,而高环 PAHs 则主要受控于近距离的沉降.

2.5 潜在风险分析

我国目前尚未推出多环芳烃的土壤环境质量标准,本文参照荷兰 PAHs 治理和评价标准^[24],分析寿光市土壤中 PAHs 的潜在风险.结果表明,寿光市土壤中 Flt 和 Phe 超标较严重,超标率分别为 74%和 69%,其次是 Chr 和 Nap,依次为 46%和 33%,而所有样品中 Ant 都没有超标,这可能与 Ant 易在环境中降解有关^[34].许多研究以 PAHs 的致癌性来表现其毒性,而四环及四环以上的 PAHs 通常具有较高的致癌毒性^[40-41].寿光市土壤中 7 种致癌性 PAHs 的含量为 16.5~444 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 92.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,占 PAH₁₆ 的 30%.BaP 是致癌性最强的物质之一,通常以 BaP 为标准参考物,设定其毒性当量因子为 1,计算其他 PAHs 的毒性当量.本文采用荷兰土壤质量管理条例的评价标准,计算 BaP 总毒性当量浓度(TEQ_{BaP}),计算方法如下:

$$\text{TEQ}_{\text{BaP}} = \sum_{i=1}^n (C_i \times \text{TEF}_i)$$

式中:TEQ_{BaP} 是总毒性当量浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$;C_i 是第 i 个 PAHs 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$;TEF_i 是第 i 个 PAHs 的毒性当量因子.结果显示,寿光市土壤中 TEQ_{BaP} 的范围在 2.98~158 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均值为 23.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,略高于黄淮平原农田土壤的 TEQ_{BaP} (11.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[7],但远低于上海城市土壤的 TEQ_{BaP} (428 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[3].根据荷兰土壤管理条例的规定,其致癌性 PAHs 的 TEQ_{BaP} 目标值为 33.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,本研究中有 7 个土壤样品中的 TEQ_{BaP} 高于该目标值,最高值达 157 $\mu\text{g}/\text{kg}$,7 个土壤样多位于或者靠近工业区.终生致癌风险(ILCR)^[25]计算结果显示,寿光市土壤中 PAH₁₆ 平均暴露频率下,其综合致癌风险为 1.66 $\times 10^{-7}$,低于美国 EPA 可接受致癌风险值 (10^{-6}),说明寿光市农田土壤 PAHs 致癌风险较小.

3 结论

3.1 对山东省寿光市 39 个土壤样品中多环芳

烃的研究表明,26 种多环芳烃的浓度范围为 120~1486 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为(415 \pm 312) $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中 16 种优控 PAHs 的浓度范围为 84~1076 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为(289 \pm 211) $\mu\text{g}/\text{kg}$,在国内土壤中的残留水平属于中低级。克里格插值分析显示,该市 PAHs 高污染区位于东部开发区和西部工业园,高环数与低环数 PAHs 在空间分布上有明显差异。

3.2 主成分分析表明,寿光市土壤中 PAHs 的主要来源是液体化石燃料的高温燃烧,占 44.7%;其次是原油污染,占 31.7%;最后是煤燃烧,约占 23.6%。相关性分析表明,土壤有机质含量与低环数和高环数 PAHs 均显著相关,但低环数 PAHs 与有机质的相关强度明显高于高环数 PAHs,表明低环数 PAHs 更容易受到土壤中有有机质的影响,而高环数 PAHs 则受控于近距离沉降。

3.3 依据荷兰的土壤管理标准,寿光市土壤中 Flt 和 Phe 超标较严重,TEQ_{BaP} 以及致癌风险计算结果表明,寿光市土壤 PAHs 处于低风险水平。

参考文献：

- [1] 彭 驰,王美娥,欧阳志云,等.北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 [J]. 环境科学, 2012,33(002):592-598.
- [2] 彭 华,王维思.河南省典型农业区域土壤中多环芳烃污染状况研究 [J]. 中国环境监测, 2009,(2):61-62.
- [3] Jiang Y F, Wang X T, Wang F, et al. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2009,75(8):1112-1118.
- [4] 金相灿.有机化合物污染化学-有毒有机物污染化学 [M]. 北京:清华大学出版社, 1990.
- [5] 倪进治,陈卫锋,杨红玉,等.福州市不同功能区土壤中多环芳烃的含量及其源解析 [J]. 中国环境科学, 2012,32(5):921-926.
- [6] Cai Q Y, Mo C H, Li Y H, et al. Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, South China [J]. Chemosphere, 2007, 68(1):159-168.
- [7] 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.
- [8] 马 瑾,邱兴华,周永章,等.东莞市农业土壤多环芳烃污染及其空间分布特征研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2011, 47(1):149-158.
- [9] 段永红,陶 澍,王学军,等.天津表层土壤中多环芳烃的主要来源 [J]. 环境科学, 2006,27(3):524-527.
- [10] 廖书林,郎印海,王延松,等.辽河口湿地表层土壤中 PAHs 的源解析研究 [J]. 中国环境科学, 2011,31(3):490-497.
- [11] Wang J, Chen S J, Tian M, et al. Inhalation cancer risk associated with exposure to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in an electronic waste and urban area in South China [J]. Environ. Sci. Technol., 2012,46:9745-9752.
- [12] Nascimento N R, Nicola S M C, Rezende M O O, et al. Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of Sao Paulo state, Brazil [J]. Geoderma, 2004,121(3):221-232.
- [13] Edwards N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment—a review [J]. J. Environ. Qual., 1983, 12(4):427-441.
- [14] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. Appl. Geochem., 1996,11(1):121-127.
- [15] Li X, Ma L, Liu X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China [J]. J. Environ. Sci., 2006,18(5): 944-950.
- [16] 段永红,陶 澍,王学军,等.天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源 [J]. 土壤学报, 2006,42(6):942-947.
- [17] Wang W, Massey S S L, Xue M, et al. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China [J]. Environ. Pollut., 2010,158(5):1245-1251.
- [18] 曹云者,柳晓娟,谢雪峰,等.我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析 [J]. 环境科学学报, 2012,32(1):197-203.
- [19] Yin C Q, Jiang X, Yang X L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China [J]. Chemosphere, 2008,73(3):389-394.
- [20] 刘增俊,滕 应,黄 标,等.长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析 [J]. 土壤学报, 2010,(06):1110-1117.
- [21] 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,(006):109-112.
- [22] Li Y T, Li F B, Chen J J, et al. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China [J]. Environ. Monit. Assess., 2008, 139(1):61-76.
- [23] Liu S, Xia X, Yang L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history [J]. J. Hazard. Mater., 2010,177(1):1085-1092.
- [24] 于国光,叶雪珠,赵首萍,等.杭州市郊区表层土壤中多环芳烃的风险分析 [J]. 生态环境学报, 2011,20(5):966-969.
- [25] Peng C, Chen W, Liao X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk [J]. Environ. Pollut., 2011,159(3):802-808.

- [26] Wang Z, Chen J, Qiao X, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China [J]. *Chemosphere*, 2007,68(5):965-971.
- [27] Nam J J, Thomas G O, Jaward F M, et al. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter [J]. *Chemosphere*, 2008,70(9):1596-1602.
- [28] Bucheli T D, Blum F, Desaulles A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland [J]. *Chemosphere*, 2004,56(11):1061-1076.
- [29] Chen Z, Pawluk S. Structural variations of humic acids in two sola of Alberta Mollisols [J]. *Geoderma*, 1995,65(3):173-193.
- [30] Masclet P, Mouvier G, Nikolaou K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Atmos. Environ.*, 1986,20(3):439-446.
- [31] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmos. Environ.*, 1995,29(4):533-542.
- [32] Fraser M P, Cass G R, Simoneit B R T, et al. Air quality model evaluation data for organics. 4. C2-C36non-aromatic hydrocarbons [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997,31(8):2356-2367.
- [33] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmos. Environ.*, 1999,33(30):5071-5079.
- [34] Zhang X, Tao S, Liu W, et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005,39(23):9109-9114.
- [35] 王震. 辽宁地区土壤中多环芳烃的污染特征、来源及致癌风险 [D]. 大连:大连理工大学, 2007.
- [36] 韩志刚,杨玉盛,杨红玉,等. 福州市农业土壤多环芳烃的含量、来源及生态风险 [J]. *亚热带资源与环境学报*, 2008,3(2):34-41.
- [37] Yu X Z, Gao Y, Wu S C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies [J]. *Chemosphere*, 2006,65(9):1500-1509.
- [38] Agarwal T. Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009,171(1):894-900.
- [39] Hassanin A, Breivik K, Meijer S N, et al. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004,38(3):738-745.
- [40] Douben P E T, Wiley J. PAHs: an ecotoxicological perspective [M]. Wiley New York, 2003.
- [41] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 1995,31(4):237-248.
- 作者简介:冯岸红(1987-),女,广东惠州人,硕士研究生,研究方向为有机污染物的地球化学过程.发表论文2篇.

《中国环境科学》2011年度引证指标

根据《2012年版中国科技期刊引证报告(核心版)》,《中国环境科学》2011年度引证指标继续位居环境科学技术、安全技术类科技期刊前列,核心影响因子1.523,学科排名第1,综合评价总分79.2,学科排名第2;在被统计的1998种核心期刊中影响因子列第18位,综合评价总分列第52位。《中国科技期刊引证报告》每年由中国科学技术信息研究所编制,统计结果被科技管理部门和学术界广泛采用。

《中国环境科学》编辑部