

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附		

山西野生连翘生长地土壤 PAHs 污染特征及风险评价

郭佳佳¹, 王琦², 康敏捷³, 焦海华^{2*}, 茹文明^{2*}, 白志辉⁴

(1. 山西师范大学生命科学学院, 临汾 041004; 2. 长治学院生命科学系, 长治 046011; 3. 山西农业大学资源环境学院, 太谷 030801; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 山西是我国道地药材连翘的主产地之一, 为探明连翘生长区土壤的安全性, 在连翘成熟期从山西东南部野生连翘生长区采集了 70 个表层(0~25 cm)土壤样品, 采用化学提取和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析方法, 探讨了样品中 16 种多环芳烃(PAHs)的含量与组成特征; 利用比值法确定了 PAHs 的来源, 并通过计算污染土壤 PAHs 的苯并[a]芘(BaP)等效毒性当量评估了其潜在风险. 结果表明, 样点土壤 PAHs 总量($\sum 16\text{PAHs}$)的平均值为 $1.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 3 环 PAHs 的占比最高(平均值为 76.7%), 其中, 3 环的非(Phe)和蒽(Ant)的样点检出率为 100%; 该生长区 PAHs 主要来源于空气传输与沉降的煤、生物质燃烧和车辆排放的污染物; 所有样点土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 均达到了 Maliszewska-Kordybach 提出的农用土壤污染水平($\sum 16\text{PAHs}$ 含量 $>0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 41.4% 的样点达到了重度污染水平($\sum 16\text{PAHs}$ 含量 $>1.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 其中, 10.0% 的样点土壤 BaP 的含量大于我国农用土壤筛选值($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); 11.4% 的样点土壤 16PAHs($\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}$)和 8 种致癌性 PAHs($\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 8\text{BPAHs}$)的 BaP 等效毒性当量和均超过农用土壤筛选值($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 研究结果表明, 山西东南部野生连翘生长区土壤存在一定程度的 PAHs 污染, 潜在的风险不容忽视, 有必要加大研究以保障药用植物的安全生产.

关键词: 多环芳烃(PAHs); 连翘; 污染土壤; 来源; 风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2879-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205356

Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild *Forsythia Suspensa* in Shanxi

GUO Jia-jia¹, WANG Qi², KANG Min-jie³, JIAO Hai-hua^{2*}, RU Wen-ming^{2*}, BAI Zhi-hui⁴

(1. School of Life Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China; 2. Department of Life Science, Changzhi University, Changzhi 046011, China; 3. College of Resource and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China; 4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Shanxi is one of the main producing areas of *Forsythia suspensa* in China. In order to explore the safety of the soil in the areas where *Forsythia suspensa* grows, 70 surface (0-25 cm) soil samples were collected from the main growing areas of *F. suspensa* in the eastsouth of Shanxi Province in July 2017. The concentration and composition characteristics of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sample soils were analyzed using chemical extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The diagnostic ratio method was used to determine the source of PAHs in the areas. The potential ecological risk was assessed by using the method of calculating the equivalent carcinogenic concentration of benzo[a]pyrene. The results showed that the average concentration of total PAHs ($\sum 16\text{PAHs}$) in all of the soil samples was $1.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, which was dominated by three ring number PAHs, accounting for 76.7% of the total PAHs. The detection rates of phenanthrene (Phe) and anthracene (Ant) were both 100% of all the sample sites. The soil PAHs in the wild *F. suspensa* growing areas mainly originated from coal, biomass burning, and motor vehicle exhaust emissions, which resulted from air transport and sedimentation pathways. In all of the sample sites, the concentration of $\sum 16\text{PAHs}$ the limit standard level ($0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of Maliszewska-Kord

致突变毒性的有机污染物,主要来源于人类的生活、生产活动^[1,2]. 进入环境中的 PAHs 大多数通过干湿沉降、灌溉和施肥等多种途径最终进入土壤,同时,由于 PAHs 的疏水性和土壤有机质对 PAHs 的吸附作用,其在土壤中的迁移和稀释能力较弱,因此,土壤是 PAHs 的一个重要的贮存库,尤其是在耕作层滞留较多^[3]. 有研究报道,滞留在耕作层的 PAHs 能够通过植物的吸收、迁移转化与富集等作用进入作物体^[4],影响作物品质,对人类具有较大的潜在风险.

山西是我国林木药材连翘(*Forsythia suspensa*)的主产地之一,同时,山西又是我国的煤炭大省和典型煤化工产业区,土壤环境中 PAHs 的污染水平较高. 2014 年,国家环境保护部与国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,山西土壤 PAHs 污染位点超标率高达 17.5%. 焦海华等^[4]研究报道了山西某煤化工产业区周边农田土壤 PAHs 含量($\sum 16\text{PAHs}$)在 $3.87 \sim 76.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,某钢铁企业周边农田土壤中 PAHs 含量在 $0.79 \sim 16.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[5]. 张啸等^[6]研究报道了太原盆地某农田表层土壤(0~25 cm)中 PAHs 含量为 $0.078 \sim 0.325 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Duan 等^[7]研究了山西某焦炭生产

基地周边农田土壤, $\sum 16\text{PAHs}$ 含量为 $0.822 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 60% 的样点达到了严重污染的水平($\sum 16\text{PAHs}$ 含量 $> 1.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 本文以山西省东南部野生连翘分布较广的区域为主要研究对象,在连翘采收季采集表层(0~25 cm)土壤样品,利用超声振荡萃取和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析,测定美国环保署优先控制的 16 种 PAHs 的含量,探讨野生连翘生长区土壤 PAHs 污染状况、来源及其潜在生态风险,以期为进一步研究药用植物安全生产及潜在污染风险控制提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

在连翘成熟期,从野生连翘密集生长区域采集了 70 个样点的表层土壤样品. 图 1 为采样点示意,样点分布在山西东南部的野生连翘生长区. 采用网格布点法,每个土壤样品由 20 个小格内土样均匀混合而成,代表 $100 \sim 200 \text{ m}^2$ 的样地范围,用聚乙烯自封袋密封运至实验室. 所有样品在室内进行自然风干,去除碎石和动植物残体等杂物,研磨过 80 目金属筛, -4°C 下冷藏待分析.

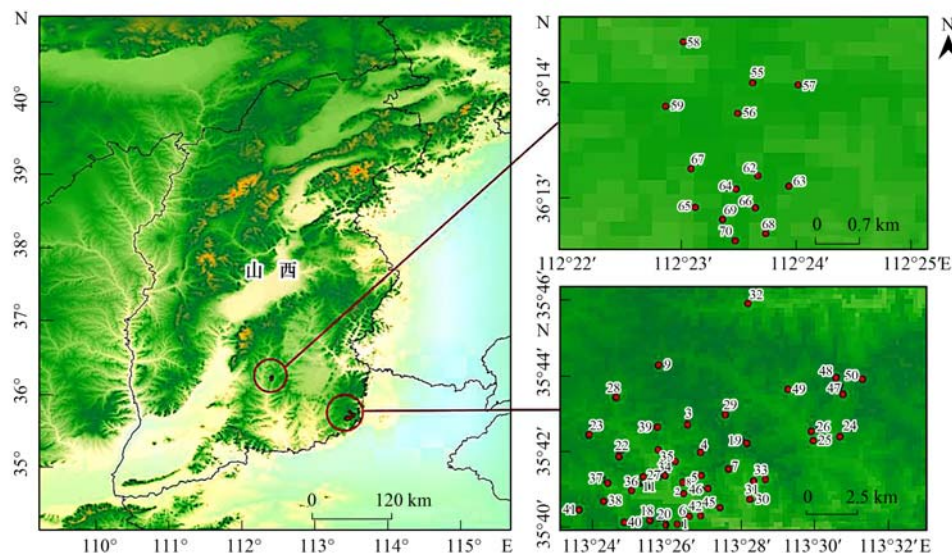


图1 山西野生连翘生长区采样点示意

Fig. 1 Map of the wild *Forsythia suspensa* growing areas and sampling sites in Shanxi

1.2 样品分析

1.2.1 土壤样品 PAHs 的提取与净化

根据文献^[8]方法,采用超声提取法对土壤样品进行前处理,即准确称取 5.0 g 研磨过 80 目筛的土壤样品和 3 g 无水 Na_2SO_4 (烘箱 120°C , 烘干 2 h) 混合; 加 30 mL 丙酮: 二氯甲烷(1:1, 体积比)混合溶剂, 30°C 条件下, 超声振荡提取 30 min, 用干燥无

水 Na_2SO_4 硅胶柱过滤, 重复提取 2 次, 合并两次滤液; 在 40°C 下, 氮气吹干; 色谱级乙腈定容到 1.5 mL, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机相滤膜, 成样于棕色样品瓶, 暂置于 -20°C 冰箱保存待仪器分析.

件:进样口温度保持在 290℃,氦气作为载体气体,不分流进样,进样体积为 1 μL. 升温程序:起始温度 50℃,保持 1 min,以 20℃·min⁻¹升温至 200℃,保持 1 min;以 6℃·min⁻¹升温至 260℃并保持 1 min;20℃·min⁻¹升温至 290℃,保持 10 min.

每个组分的定性检测通过提取 2 个典型离子的

丰富度和保留时间识别,含量以峰面积大小与标样峰面积的比值计算. 16 种 PAHs 的基本信息和识别离子信息见表 1. 采用外标法定量,16 种 PAHs 混合标样(纯度 99.9%,美国 AccuStandard 公司). 标样含量梯度为 0.01、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 和 50 μg·g⁻¹. 16 种 PAHs 的回收率在 84%~106%. 采用 3 个重复计算标准差.

表 1 优先控制的 16 种多环芳烃(PAHs)基本信息

Table 1 Basic information of the 16 species of priority controlled polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)					
名称	英文名称	缩写	毒性系数 TEF(致癌性) ¹⁾	环数	识别离子
萘	Naphthalene	Nap	0.001(2B)	2	127/129
苊烯	Acenaphthylene	Acy	0.001(—)	3	150/151
二氢苊	Acenaphthene	Ace	0.001(—)	3	152/154
芴	Fluorene	Flu	0.001(—)	3	163/165
菲	Phenanthrene	Phe	0.001(—)	3	176/179
蒽	Anthracene	Ant	0.01(—)	3	176/179
芘	Pyrene	Pyr	0.001(—)	4	200/201
荧蒽	Fluoranthene	Fla	0.001(—)	4	200/203
苯并[a]蒽	Benz(a)anthracene	BaA	0.1(B)	4	226/229
䓛	Chrysene	Chry	0.01(2B)	4	226/229
苯并[k]荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	BkF	0.1(2B)	5	250/253
苯并[b]荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	BbF	0.1(2B)	5	250/253
苯并[a]芘	Benzo(a)pyrene	BaP	1(B)	5	250/253
二苯并[a,h]蒽	Dibenz(a,h)anthracene	DaA	1(B)	5	276/279
茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	InP	0.1(2B)	6	138/274
苯并[g,h,i]芘	Benzo(g,h,i)pyrene	BghiP	0.01(—)	6	137/138

1) B:通过实验已被证明对人具有致癌作用;2B:已被证明对动物具有致癌作用,对人可能具有致癌作用,但证据还不充分;“—”表示该物质未被列为致癌性物质,还没有证据证明该物质对动物具有致癌作用^[9,10]

1.3 生态风险评价方法

基于样品土壤中不同 PAHs 的含量,利用不同 PAHs 的毒性系数^[11,12],计算土壤 PAHs 单体和总量的 BaP 等效毒性当量,评价土壤 PAHs 潜在的生态风险. 不同单体 PAHs 的 BaP 等效毒性当量(BaP_{eqPAHi})根据如下公式计算:

$$BaP_{eqPAHi} = C_i \times TEF_i \tag{1}$$

式中, C_i 为土壤中某一类型 PAHs (i) 的含量(μg·g⁻¹), TEF_i 为某一类型 PAHs(i) 的等效毒性系数(toxic equivalent factor), 16 种 PAHs 的 TEF 值见表 1.

土壤 16PAHs 总的 BaP 等效毒性当量($\sum BaP_{eq16PAHs}$)计算公式:

土壤样品中, 16 种 PAHs 的总量 ($\sum 16\text{PAHs}$) 在 $0.278 \sim 11.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 平均值为 $1.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 中位值为 $0.889 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 8 种致癌性多环芳烃 (BaP、DaA、BaA、BbF、BkF、Chry、InP 和 Nap) 的总量 ($\sum 8\text{BPAHs}$) 在 $\text{ND} \sim 8.64$

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 平均值为 $0.760 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、中位值为 $0.078 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 毒性最大的 BaP 含量为: $\text{ND} \sim 1.14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $0.091 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [图 2(b)]. 表明不同样点土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 的含量较高、不同样点之间差异较大, 平均值大于中位值, 且致癌性多环芳烃的含量较高.

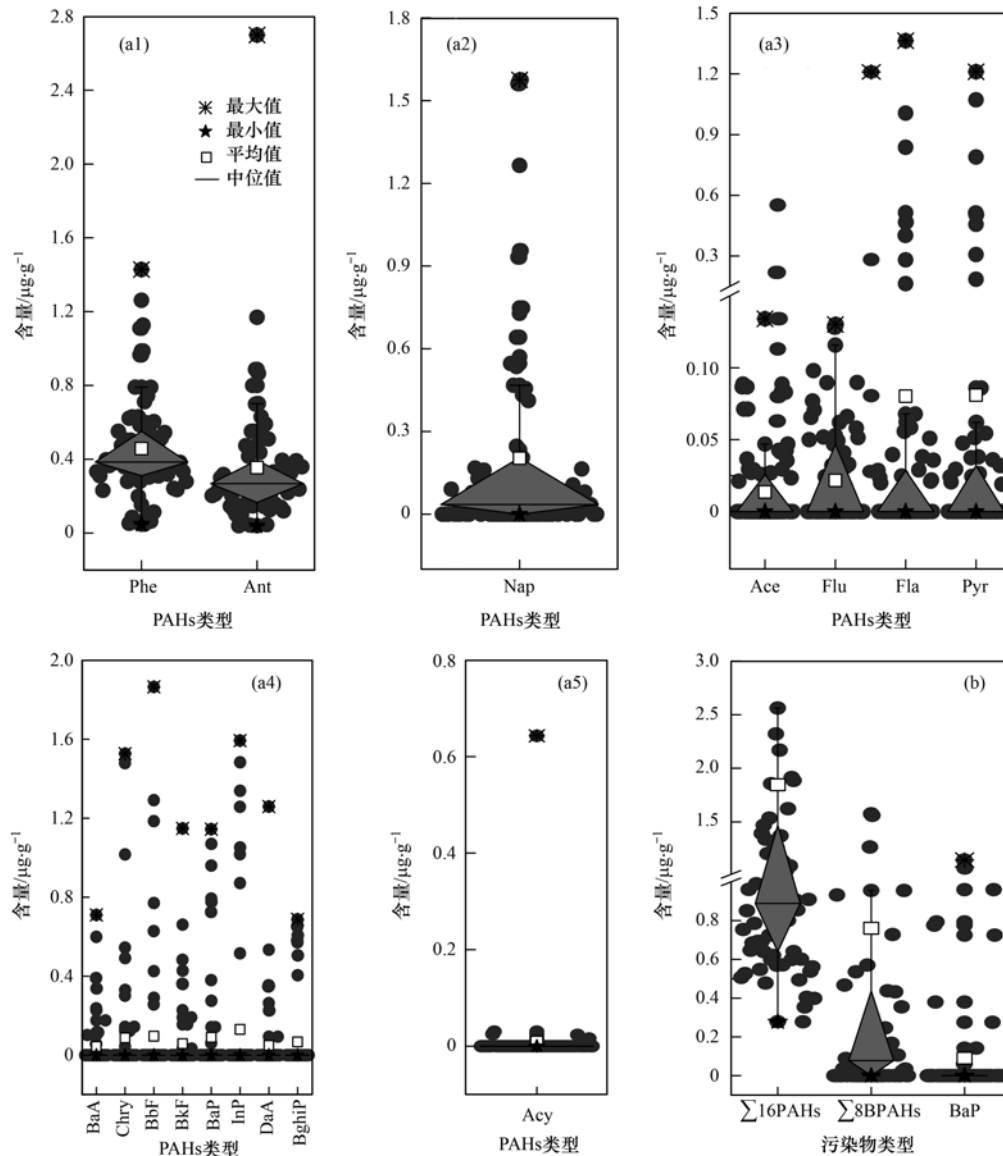


图 2 土壤样品中 PAHs 含量

Fig. 2 Contents of PAHs in the soil samples

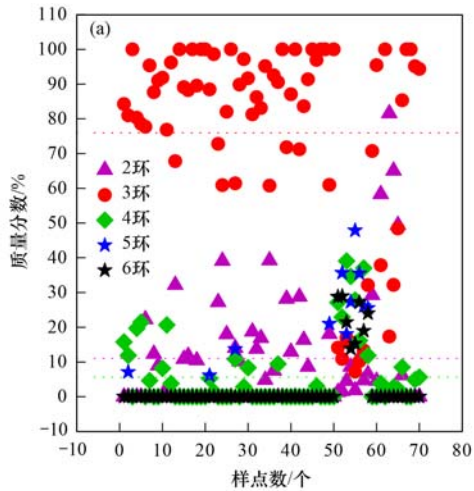
2.2 PAHs 组成特征

不同样点土壤之间 PAHs 的绝对含量差异较大, 为了更客观地反映其组成特征, 选用质量分数特征值, 即用土壤中某一单体组分含量占 16 种 PAHs 的总量的百分数来计算质量分数, 结果见图 3(a). 该区土壤中质量分数最大的是 3 环 PAHs, 最小的是 6 环组分. 3 环 PAHs 质量分数在样点土壤中的最大值为 100%, 最小值为 7.21%, 平均值为 76.7%, 其中, 82.9% 的样点中 3 环 PAHs 质量分数大于

60.0%; 其次是 2 环 PAHs, 该区土壤中质量分数最大值为 81.6%, 平均值为 11.0%, 37.1% 的样点质量分数大于平均值; 样品土壤中 4 环 PAHs 质量分数最大值为 39.1%、平均值为 5.61%, 27.1% 的样点中质量分数大于平均值; 5 环 PAHs 质量分数最大值为 47.9%, 平均值为 4.18%, 17.1% 的样点中质量分数大于平均值.

不同样点土壤 8 种致癌性 $\sum 8\text{BPAHs}$ 占 $\sum 16\text{PAH}$ 总量的质量分数差异较大, 结果见图 3

(b),质量分数最大值为 81.6%,平均值为 19.7%,其中,31.4%的样点土壤中 $\sum 8\text{BPAHs}$ 质量分数大于平均值.



毒性最大的 BaP 含量在样点土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 总量的质量分数最大值为 16.9%,平均值为 1.51%,其中,14.3%的样点土壤 BaP 的质量分数大于平均值.

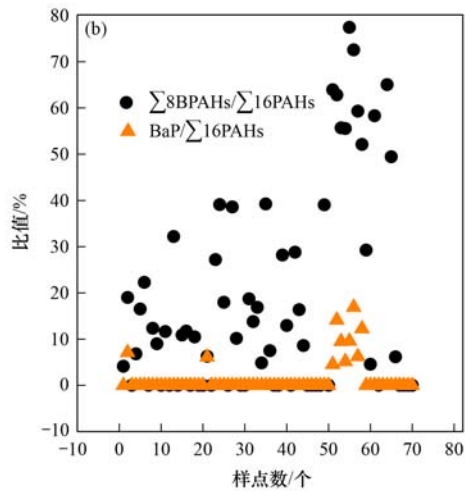


图 3 土壤样品中 PAHs 组成特征
Fig. 3 Characteristics of PAHs in the soil of the study area

2.3 PAHs 特征比值

本文选取了 Phe/Ant 、 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 和高分子量 PAHs (环数 ≥ 4 , HMWPAH) 和低分子量 PAHs (环数 < 4 , LMWPAH) 的比值 (HMWPAH/LMWPAH) 作为特征值^[13,14],解析该区土壤 PAHs 的来源,结果见图 4. 有研究报道当 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 的比值小于 0.4^[15], $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 小于 0.1^[16], HMWPAH/LMWPAH 小于 1.0^[17] 和 $10 < \text{Phe}/\text{Ant} < 15$ ^[18] 时,PAHs 主要来源于石油污染物,而当 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.4$ 、 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) > 0.1$ 、HMWPAH/LMWPAH > 1.0 和 $\text{Phe}/\text{Ant} < 10$ 时,PAHs 主要来源于不完全燃烧. 其中,当 $0.4 < \text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.5$ 时,PAHs 主要来源于化石燃

料的燃烧,而当其比值大于 0.5 时主要来源于煤和生物质的燃烧过程^[19]. 由图 4(a)可知,该区 98.6% 的样点 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 的比值大于 0.1, 98.6% 的样点 Phe/Ant 的比值小于 10,属于燃烧源;由图 4(b)可知,该区 88.6% 的样点 HMWPAH/LMWPAH 的比值小于 1, 67.1% 的样点 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 的比值小于 0.4,属于化石燃料源,12.9% 的样点 $0.4 < \text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.5$,来源于化石燃料燃烧,20% 的样点 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.5$,属于生物质燃烧源. 结果表明,土壤 PAHs 的主要来源于 2 个方面,一是燃烧(化石燃料和生物质),另一方面来源于石油洒落.

2.4 毒性当量

依据文献[10,11]规定的不同 PAHs 单体的毒

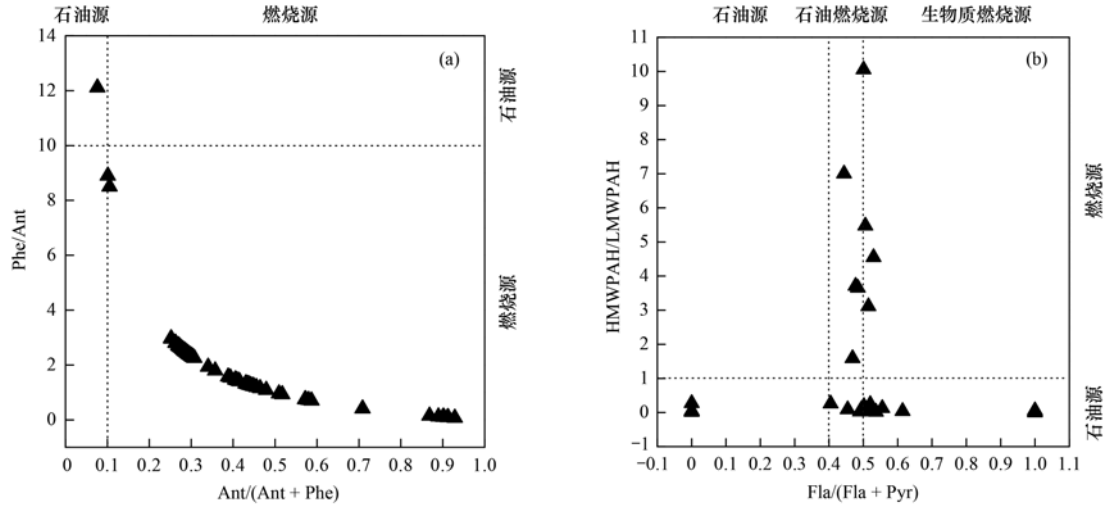


图 4 研究区域土壤中

性系数(表 1)和样点土壤不同 PAHs 单体的含量值,利用式(1)和式(2)计算不同土壤样品中 16PAHs 和 8 种致癌性 PAHs 的 BaP 等效毒性当量,结果见图 5. 由图 5(a)可知,不同样点土壤 PAHs 总的 BaP 等效致癌毒性当量 $\left(\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}\right)$ 在 $0.009 \sim 2.82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.178 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 5(b)可知,不同样点土壤 8 种致癌性 PAHs 总

的毒性当量值 $\left(\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 8\text{BPAHs}\right)$ 在 $0 \sim 2.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $0.173 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. $\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 8\text{BPAHs} / \sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}$ 的比值在 $0 \sim 99.5$ 之间,平均值在 23.1. 表明不同样点之间 PAHs 的潜在致癌毒性差异较大($p < 0.5$),同时可知,土壤样品中致癌性 PAHs 所占比例较高,个别样点达到 99.5%.

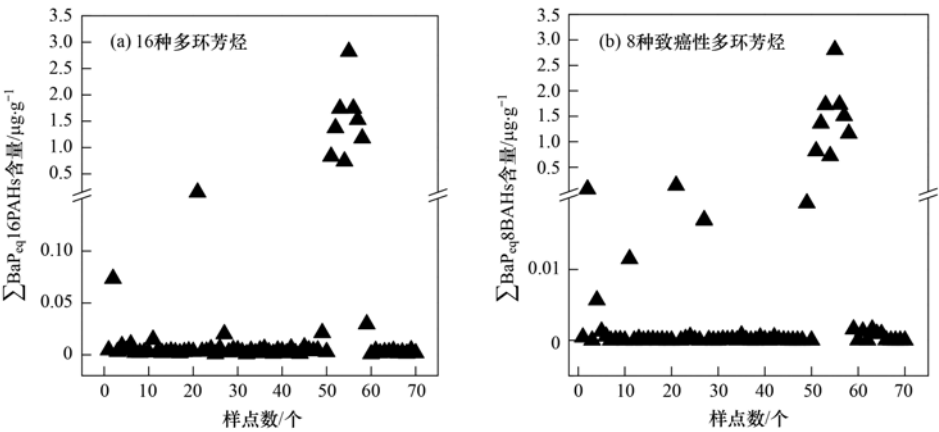


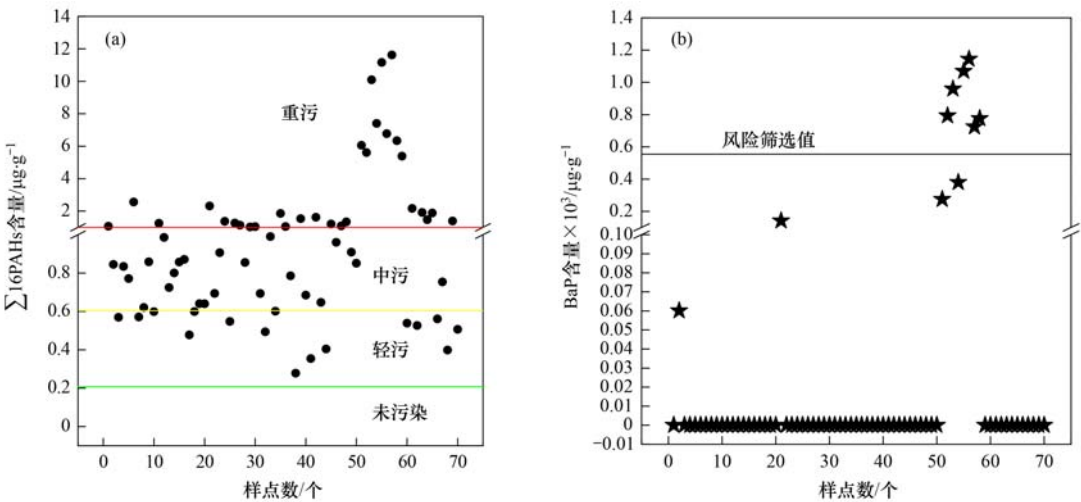
图 5 土壤样品中 PAHs 的毒性当量
Fig. 5 Toxic equivalent of PAHs in soil samples

3 讨论

3.1 土壤 PAHs 污染风险

PAHs 污染土壤的潜在风险,从土壤的角度分析其主要取决于 PAHs 总量、PAHs 的类型和致癌性 PAHs 总量及其类型. 关于土壤 PAHs 污染质量标准的划分,目前,国际上还没有统一的标准. Maliszewska-Kordybach^[20]将农用地土壤 PAHs 污染分

为 4 个等级: $\sum 16\text{PAHs}$ 含量小于 $0.200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为未受到污染、 $0.200 \sim 0.600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为轻度污染、 $0.600 \sim 1.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为中度污染和大于 $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为重度污染. 依据此标准,该区 100% 的样点土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量超过 $0.200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最低污染限值[图 6(a)],其中,34.3% 的样点 $0.200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} < \sum 16\text{PAHs}$ 含量 $\leq 0.600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,达到轻



(a) 绿线为 $\sum 16\text{PAHs}$ 污染土壤的阈值标识($0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),橙黄线为轻度污染的阈值标识($0.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),红线为中度污染阈值标识($1.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); (b) 黑线为土壤 BaP 风险筛选阈值标识($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

图 6 样点土壤多环芳烃的风险特征

Fig. 6 Risk characteristics of PAHs in soil samples

度污染水平, 35.7% 的样点 $0.600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} < \sum 16\text{PAHs}$ 含量 $\leq 1.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到中度污染水平; 41.4% 样点土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量超过 $1.00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到重度污染水平[图 6(a)].

该区土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量 ($0.278 \sim 11.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 41.4% 的样点达到重度污染水平, 与相关研究相比, 低于山西某煤化工产业区周边农田土壤的 ($3.87 \sim 76.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[4] 和钢铁企业周边农田土壤 ($0.794 \sim 16.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 的含量^[5], 也低于山西某焦炭生产基地周边农田土壤 60% 的样点达到严重污染的水平^[21], 但高于山西太原盆地农田土壤 ($0.078 \sim 0.325 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6] 和孝义 ($1.18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、汾阳 ($1.23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、柳林 ($0.321 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22]、晋中 ($0.236 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、临汾 ($0.723 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[23] 和忻州 ($0.202 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24] 等地的农田土壤 $\sum 16\text{PAHs}$ 含量。

BaP 是致癌性最强的环境污染物之一, 我国土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准^[25] 规定 BaP 的风险筛选值是 $0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 即认为土壤中 BaP 含量低于该值, 是土壤环境质量的理想目标, 风险可以忽略; 高于该值, 认为可能存在不可接受的风险, 需要进行进一步的调查和风险评估。依据此标准值可知, 该区 14.3% 的样点土壤检测出了 BaP, 其中 8.57% 的样点土壤 BaP 含量大于筛选值 ($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) [图 6(b)]。

土壤中 PAHs 的种类较多, 其环境毒性的大小也有很大的差异, 为了统一量化标准, 不同 PAHs 的毒性大小用其 BaP 毒性当量大小来表示。不同 PAHs 的 BaP 毒性当量即是其毒性系数与浓度的乘积。不同 PAHs 的毒性系数, 目前, 国际上通用的方法是将 BaP 的毒性列为 1, 不同 PAHs 的毒性与 BaP 的毒性进行比较, 其比值的大小即为该 PAHs 的毒性系数^[10,11]。根据 BaP 毒性当量可知 70 个样点土壤 16PAHs 和 8 种致癌性 PAHs 的苯并[a]芘毒性当量 ($\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}$) 平均值分别为: $0.178 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.173 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 均低于我国土壤环境质量农田地土壤污染的风险筛选标准值 ($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[25], 但不同样点之间差异较大, 其中有 11.4% 的样点其 $\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}$ 和 $\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 8\text{BPAHs}$ 超过风险筛选值 ($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时, 与文献[3]报道的波兰农用污染土壤的最低限值 ($\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 16\text{PAHs}$ 含量 $< 0.050 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 相

比, 该区 85.7% 的样点土壤超过限值。与加拿大^[26] 规定的农田土壤指导值 ($0.10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 相比, 该区 12.9% 的样点超过了指导值标准; 此外, 有 14.3% 的样点其 $\sum \text{BaP}_{\text{eq}} 8\text{BPAHs}$ 值大于加拿大对农用土壤致癌性的毒性当量限值标准 (PAHs 含量为 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[2]。

综上所述, 虽然该野生连翘生长区大多数样点土壤 PAHs 含量低于我国的筛选值标准 (BaP 含量为 $0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 但因其: ① 不同样点之间的差异较大, 且有 11.4% 的样点土壤中 16 种 PAHs 的 BaP 毒性当量达到了农用土壤污染风险筛选值; ② GB 15618-2018 标准仅对毒性最高的 BaP 给出了筛选值标准 ($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}$

PAHs 挥发性强,多以气态形式存在于大气颗粒物中,随气体进行长距离输送扩散到较远地区.有研究认为 2~3 环 PAHs 主要来源于原油和石油产品泄漏、化石燃料不完全燃烧和生物质低温燃烧^[32~36].其中,Phe 和 Ant 被作为煤和生物质燃烧源的指示物^[37~40],Nap 通常作为石油源的指示物^[41,42].同时,有研究认为燃烧过程中排放的 Ant 和 Phe 的量相近^[43~45],但由于 Ant 比 Phe 更易于受光的影响而发生光降解,因此,环境中 Phe/Ant 的值,可以作为判断多环芳烃来源于远距离传输或局部地区排放的一个重要参数.该区 84.3% 的样点 Phe/Ant 的值大于 1.0,表明大气传输是该区土壤 PAHs 的重要来源之一.

4 结论

(1) 山西野生连翘生长区土壤存在一定程度的 PAHs 污染,但样点之间差异较大.其中,Phe 和 Ant 是典型的污染物类型.

(2) 该区土壤 PAHs 可能存在生态环境或农作物生长风险,11.4% 的样点土壤 $\sum \text{BaP}_{\text{eq}}$ 16PAHs 含量达到了我国农用土壤污染风险筛选限值($0.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),应当加强土壤环境和连翘生长质量协同监测.

(3) 该区土壤 PAHs 主要来源于周边居民的生活、生产活动和大气远距离的传输作用.

参考文献:

- [1] 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.
Li J Y, Wu D, Xu Y S, *et al.* Recent distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Yangtze River Delta[J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 253-261.
- [2] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, *et al.* A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects[J]. Environment International, 2013, 60: 71-80.
- [3] Jiao H H, Wang Q, Zhao N N, *et al.* Distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around a chemical plant in Shanxi, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(10), doi: 10.3390/ijerph14101198.
- [4] 焦海华,郭佳佳,张婧旻,等.种植油菜评价多环芳烃污染土壤的农用风险[J].环境科学,2019,40(5):2460-2470.
Jiao H H, Guo J J, Zhang J M, *et al.* Evaluation of the potential agricultural risks of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by planting *Lactuca sativa* L. [J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2460-2470.
- [5] Jiao H H, Bian G P, Chen X, *et al.* Distribution, sources, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from an industrial district in Shanxi, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(13): 12243-12260.
- [6] 张啸,崔阳,张桂香,等.太原盆地某农田土壤中多环芳烃的分布特征[J].太原科技大学学报,2014,35(3):231-236.
Zhang X, Cui Y, Zhang G X, *et al.* Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Taiyuan Basin[J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2014, 35(3): 231-236.
- [7] Duan Y H, Shen G F, Tao S, *et al.* Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China[J]. Chemosphere, 2015, 127: 64-69.
- [8] Jiao H H, Rui X P, Wu S H, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Dagang Oilfield (China): distribution, sources, and risk assessment[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, 12(6): 5775-5791.
- [9] US EPA. Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [R]. EPA-540/1-86-013, Cincinnati: US Environmental Protection Agency (EPA), 1984.
- [10] Nisbet I C T, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- [11] Bandowe B A M, Bigalke M, Boamah L, *et al.* Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): bioaccumulation and health risk assessment[J]. Environment International, 2014, 65: 135-146.
- [12] Bortey-Sam N, Ikenaka Y, Nakayama S M M, *et al.* Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana[J]. Science

- apportionment of PAHs in highly vulnerable karst system [J]. Science of the Total Environment, 2014, **490**: 153-160.
- [20] 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.
- [21] 陶诗阳, 马瑾, 周永章, 等. 山西省典型燃煤污染区土壤中多环芳烃风险评价[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(12): 2005-2013.
- Tao S Y, Ma J, Zhou Y Z, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution and risk assessment in soil of typical coal-fired pollution region in Shanxi province [J]. Ecology and Environment Sciences, 2016, **25**(12): 2005-2013.
- [22] 崔阳, 郭利利, 张桂香, 等. 山西焦化污染区土壤和农产品中 PAHs 风险特征初步研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(1): 72-79.
- Cui Y, Guo L L, Zhang G X, *et al.* Human health risks of PAHs in soils and agricultural products in coking areas, Shanxi province, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(1): 72-79.
- [23] 熊冠男, 张云惠, 段永红, 等. 山西晋中焦化基地多环芳烃排放对周边大田卷心菜的影响[J]. 生态毒理学报, 2016, **11**(2): 473-483.
- Xiong G N, Zhang Y H, Duan Y H, *et al.* Impacts of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by coking industry on cabbages from neighboring vegetable plots in Jinzhong county, Shanxi province [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, **11**(2): 473-483.
- [24] Zhao L, Hou H, Shanguan Y X, *et al.* Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **108**: 120-128.
- [25] GB 15618-2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准[S].
- [26] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(9): 1907-1918.
- [27] 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.
- [28] Wei Y L, Bao L J, Wu C C, *et al.* Association of soil polycyclic aromatic hydrocarbon levels and anthropogenic impacts in a rapidly urbanizing region: spatial distribution, soil - air exchange and ecological risk [J]. Science of the Total Environment, 2014, **473-474**: 676-684.
- [29] 李永霞, 刘燕, 王文刚, 等. 某钢铁企业表层土壤中多环芳烃含量特征与生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, **36**(6): 1320-1327.
- Li Y X, Liu Y, Wang W G, *et al.* Concentration characteristic and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils of a steel plant [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(6): 1320-1327.
- [30] 姚成, 倪进治, 刘瑞, 等. 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): 1847-1854.
- Yao C, Ni J Z, Liu R, *et al.* Contents, Sources, and Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of various functional zones in Yangzhou city, China [J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1847-1854.
- [31] 孟祥帅, 陈鸿汉, 郑从奇, 等. 焦化厂不同污染源作用下土壤 PAHs 污染特征[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(11): 4857-4864.
- Meng X S, Chen H H, Zheng C Q, *et al.* Pollution characteristics of PAHs in soil at an abandoned coking plant affected by different sources [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(11): 4857-4864.
- [32] 张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 等. 大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 170-179.
- Zhang J Q, Hu T P, Xing X L, *et al.* Distribution, sources and risk assessment of the PAHs in the surface sediments and water from the Daye lake [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 170-179.
- [33] Wang C Y, Gao X L, Sun Z G, *et al.* Evaluation of the diagnostic ratios for the identification of spilled oils after biodegradation [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, **68**(4): 917-926.
- [34] 周海军, 杜远江, 都达古拉, 等. 呼和浩特市冬季 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2016, **35**(8): 1707-1714.
- Zhou H J, Du

- characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water of Baiyangdian Lake[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 964-978.
- [41] 熊丽君, 吴杰, 王敏, 等. 交通道路沿线土壤多环芳烃污染及风险防控综述[J]. *生态环境学报*, 2018, **27**(5): 974-982.
- Xiong L J, Wu J, Wang M, *et al.* Characteristics and risk prevention of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in farmland soil along traffic road: a review [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2018, **27**(5): 974-982.
- [42] 陈苗苗, 孙淑, 周震峰. 典型废旧塑料再生基地周边农田土壤中 PAHs 污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(5): 1836-1847.
- Chen M M, Sun S, Zhou Z F. Contamination characteristics and health risk assessment of PAHs in farmland soil around a typical waste plastics recycling base[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(5): 1836-1847.
- [43] 王小萍, 姚檀栋, 丛志远, 等. 珠穆朗玛峰地区土壤和植被中多环芳烃的含量及海拔梯度分布[J]. *科学通报*, 2006, **51**(21): 2517-2525.
- [44] 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 长三角背景点夏季大气 PM_{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 554-563.
- Xue G Y, Wang G H, Wu C, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of *n*-alkanes and PAHs in summertime PM_{2.5} at background site of Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 554-563.
- [45] 郝丽虹, 张世晨, 武志花, 等. 低山丘陵区焦化厂土壤中 PAHs 空间分布特征[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(7): 2625-2631.
- Hao L H, Zhang S C, Wu Z H, *et al.* Spatial distribution characteristics of PAHs in soil at hilly areal coking plant [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(7): 2625-2631.



CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-h	