

山西焦化污染区土壤和农产品中 PAHs 风险特征初步研究

崔 阳, 郭利利, 张桂香, 李宏艳, 何秋生*

(太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024)

摘要:为对区域土壤环境质量评价和农产品的安全生产提供数据支持和试验方法参考,分析了山西省焦化污染区孝义、汾阳、柳林等地农田土壤和农产品样品中 16 种优控多环芳烃(PAHs)含量,并探讨了 PAHs 的污染特征和潜在的健康风险。结果表明:农田表层土壤和农产品中总 PAHs($\Sigma 16$ -PAHs)浓度水平范围分别为 171.67~3 176.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 59.53~1 054.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在国内分别处于较高和中等污染水平。土壤和农产品中均是 2~4 环 PAHs 含量高而 5~6 环 PAHs 含量低。PAHs 在农产品中的富集趋势为叶菜类>根茎类>果实类。通过风险评价发现部分土壤和农产品超过相应的标准,存在一定的潜在风险。通过比值法结合采样点位置推断焦化厂产生的焦油和荒煤气是农田表层土壤中 PAHs 的重要来源,应当引起重视。

关键词:焦化区土壤;农产品;多环芳烃;风险评价

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)01-0072-08 **doi:**10.11654/jaes.2015.01.011

Human Health Risks of PAHs in Soils and Agricultural Products in Coking Areas, Shanxi Province, China

CUI Yang, GUO Li-li, ZHANG Gui-xiang, LI Hong-yan, HE Qiu-sheng*

(School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) pollution has often been reported in surrounding coking areas. In this study, sixteen priority PAHs and their potential health risks were investigated in farmland soils and agricultural products from coking areas in Xiaoyi, Fenyang and Liulin, Shanxi Province. The results revealed that the $\Sigma 16$ -PAHs levels in the topsoil samples and agricultural products were respectively 171.67~3 176.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 59.53~1 054.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, which were at high and moderate levels compared to those in other areas in China. Most of PAHs in both soils and agricultural products contained 2~4 aromatic rings, while a few with 5~6 rings. The enrichment of PAHs in agricultural products was in order of leafy vegetables>root vegetables>fruit vegetables. Based on the risk assessment model, the concentrations of PAHs in some soils and agricultural products exceeded the quality standards, implying potential risks to human health. Based on the ratios and the location of industries around the sampling sites, the emission of cooking gas and leak of coal tar were identified as the important sources of PAHs in topsoils. These findings would provide useful information for the environmental quality assessment of the regional soils and the safe production of agricultural products.

Keywords: coking area; agricultural product; PAHs; health risk

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类普遍分布于环境介质中的持久性有毒物质,因具有明显的“三致”效应而备受关注。与呼吸和皮肤接

触等途径相比,食物是人类暴露 PAHs 的最主要方式^[1-2],因为 PAHs 具有半挥发性和脂溶性,可以由植物根部从土壤中吸收或通过大气沉降经植物叶片进入植物体,进而通过食物链威胁人类健康^[3]。国内外学者研究了土壤和农产品中 PAHs 水平及迁移、富集等环境行为。Tao 等^[4]研究天津农田土壤和蔬菜中 16 种 PAHs 的关系时,发现不同蔬菜之间 PAHs 含量差异较大,且部分样品的根茎类蔬菜与其根际土壤中 PAHs 显著相关;尹春芹等^[5]研究发现南京工业区周

收稿日期:2014-07-26

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41172316);教育部重点项目(211026);山西省科技研究基金项目(2011021025-2);山西省筹资资助回国留学人员科研项目(2011080)

作者简介:崔 阳(1989—),男,山西新绛人,硕士研究生,主要从事有机环境化学研究。E-mail: cuiyang201110@163.com

* 通信作者:何秋生 E-mail: heqs@tyust.edu.cn

边的蔬菜中 PAHs 水平与其生长土壤中 PAHs 正相关,同时蔬菜根部更容易吸收低环PAHs;张天彬等^[6]研究发现佛山市顺德区 7 种蔬菜中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 含量为 $74.0\sim 334.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,叶菜类较瓜果、豆类蔬菜中 PAHs 含量高,但蔬菜中 PAHs 含量受土壤的影响不大;郜红建等^[7]对安徽典型城市周边蔬菜中 15 种 PAHs(萘除外)进行研究,发现不同 PAHs 的富集系数表现为胡萝卜>菠菜>茄子,蔬菜更容易富集土壤中低分子量的 PAHs。这些研究为了解土壤和农产品中 PAHs 的环境和健康风险提供了重要科学依据,但目前关于我国能源重工业省份山西省特别是其焦化污染区土壤和农产品中 PAHs 浓度水平和环境健康风险的研究还十分有限。

山西省以煤炭资源为支撑,焦化、火电和炼钢等耗煤产业生产中产生的烟气、烟尘及焦油和煤气等化工产品的加工过程中伴随大量 PAHs 排放。据估算,2010 年太原市 16 种 PAHs 的排放量约为 332.10 t,其中 30.23%来自炼焦排放^[8]。焦化过程排放的 PAHs 对焦化厂周边土壤造成严重的污染,据报道山西某废弃焦化厂土壤中 16 种 PAHs 污染水平达 $86.7\sim 1\ 258.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9]。本研究选择山西重要焦炭产区孝义、汾阳和柳林为研究区域,采集农田土壤及农产品样品,分析其中 PAHs 浓度水平,并探讨 PAHs 的生态和健康风险及来源,以期为区域环境质量改善和生态文明建设提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

于 2013 年 9 月采集孝义、汾阳、柳林农田土壤和农产品样品,记录周围现有及潜在的污染源,采样点分布见图 1。每个土壤样品均由同一块地 $200\text{ m}\times 200\text{ m}$ 范围内采用对角线 5 个点各取 1 kg 均匀混合后,采用四分法取 1 kg 作为 1 个土壤样品装入洁净的聚乙烯塑料袋。在土壤采集点农田上采集种植的农产品,每一块农田上采集每种农产品 3 份作为一个农产品样品,共采集 10 个土壤样品和 12 个农产品样品。详细采样信息为:对种植浅根系农产品的农田只采集表层土壤(0~20 cm)及其农作物,包括柳林土壤及胡萝卜、洋姜、玉米;孝义土壤及玉米、白菜、芥菜;汾阳土壤及大豆和汾阳土壤及白菜、芥菜、胡萝卜、土豆。对种植深根系农产品的农田进行了剖面采样,包括柳林枣地土壤(0~20、20~40、40~60 cm)及红枣;汾阳核桃地土壤(0~20、20~40、40~60 cm)。

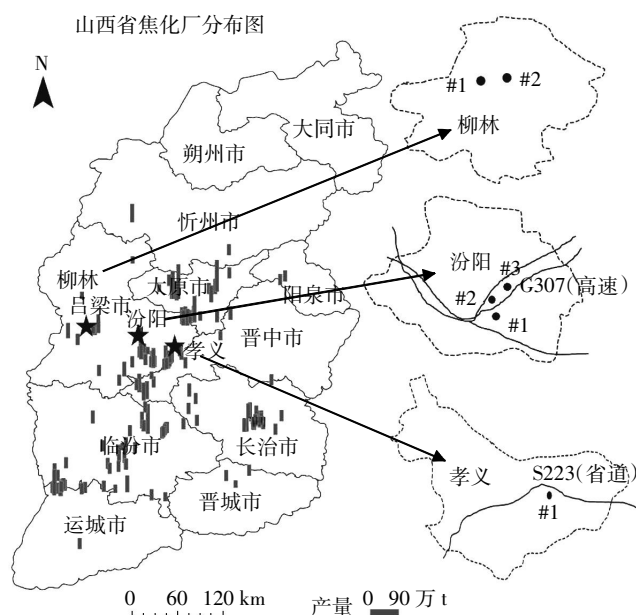


图 1 农田土壤和农产品采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites for agricultural soils and products

土壤样品冷冻干燥后去除砾石和植物根系,研磨,过 70 目筛。农产品样品洗净,取可食用部分(去掉死叶和黄叶),切碎,冷冻干燥,研磨,过 40 目筛。土壤和农产品样品均避光 $-4\ ^\circ\text{C}$ 保存。

1.2 样品预处理

1.2.1 土壤样品处理

称取 20 g 土样于 150 mL 烧杯内,用二氯甲烷超声萃取 3 次($15\text{ min}\cdot\text{次}^{-1}$,水浴温度保持 $10\ ^\circ\text{C}$ 左右,超声过程中进行搅拌避免板结),提取前加入已知量的 PAHs 回收率指示物(萘- d_8 、苊- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12})和适量活化铜片。提取液旋转蒸发浓缩至 10~20 mL,过无水硫酸钠,再浓缩至 1~2 mL,用正己烷进行溶剂转化,继续浓缩至 1~2 mL。浓缩液过硅胶氧化铝层析柱(从下至上依次为 12 cm 硅胶,6 cm 氧化铝和 1.5 cm 无水硫酸钠)净化,用 70 mL 正己烷/二氯甲烷($V:V=7:3$)洗脱,洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL,氮吹定容至 1 mL,待测。

1.2.2 农产品样品处理

称取 5 g 农产品,加入已知量 PAHs 回收率指示物,索氏提取 48 h。提取液旋转蒸发浓缩至约 1 mL 后,加正己烷进行溶剂转换,继续浓缩至 2 mL,过 Agela Cleanert SAX/PSA-SPE 柱后浓缩至 1~2 mL,氮吹定容至 1 mL,待测。

1.3 分析方法

采用岛津 GCMS-2010 plus 分析样品中的 PAHs。色谱柱为 RTX-5MS (30 m×0.32 mm×1 μm), 升温程序为: 起始 65 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃·min⁻¹ 升至 290 ℃, 保持 20 min。离子源为 EI, 离子扫描模式为 SIM。根据标准样品中化合物保留时间并结合质谱检索定性。用六点标准曲线 (0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、1 ng·μL⁻¹) 内标法定量 (内标为六甲基苯)。每种 PAHs 工作标准曲线出峰良好, 线性相关性 (R^2) 大于 0.99。

本研究测定 16 种优控 PAHs 包括——2 环: 萘 (Nap); 3 环: 苊烯 (Acy)、苊 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant); 4 环: 荧蒽 (Fla)、芘 (Pyr)、苯并(a)蒽 (BaA)、䓑 (Chr); 5 环: 苯并(b)荧蒽 (BbF)、苯并(k)荧蒽 (BkF)、苯并(a)芘 (BaP)、二苯并(a,h)蒽 (DahA); 6 环: 苯并(g,h,i)芘 (BghiP)、茚并(1,2,3,c,d)芘 (IcdP)。

仪器每日使用标准物质进行校正, 并保证标准曲线的相对标准偏差小于 20%。每个实验重复 3 次, 土壤和农产品样品中 5 种氘代 PAHs 指示物回收率为 48.0%~119.8%, 其中萘-d₈ 为 48.0%~68.1%、苊-d₁₀ 为 79.5%~118.6%、菲-d₁₀ 为 92.8%~119.8%、䓑-d₁₂ 为 91.9%~119.3%、芘-d₁₂ 为 88.3%~113.6%。所有实验结果均以干重表示, 未经回收率校正, 并扣除样品空白。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 污染特征

农田表层土壤中总 PAHs ($\Sigma 16$ -PAHs) 浓度水平范围为 171.67~3 176.79 μg·kg⁻¹, 平均为 982.18 μg·kg⁻¹。三个采样地区农田表层土壤中 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度

水平 (图 2) 为: 汾阳 (1 356.53 μg·kg⁻¹) > 孝义 (1 181.27 μg·kg⁻¹) > 柳林 (321.10 μg·kg⁻¹)。根据 Maliszewska-Kordybach 对土壤中 PAHs 污染水平的判断标准^[10], 柳林农田土壤为轻微污染, 汾阳和孝义农田土壤为严重污染。这可能与采样点位置、土壤性质等因素有一定的关系。对于剖面土壤, 柳林枣地和汾阳核桃地的 0~20、20~40、40~60 cm 土壤中 $\Sigma 16$ -PAHs 的水平分别为 171.67、166.60、160.63 μg·kg⁻¹ 和 475.69、157.37、178.60 μg·kg⁻¹。可见, 柳林枣地和汾阳核桃地剖面土壤中 $\Sigma 16$ -PAHs 最高值均出现在表层 (0~20 cm), 随着土壤深度增加有减小的趋势。PAHs 污染情况为汾阳核桃地表层土壤受到轻微污染, 其余均未被 PAHs 污染 (<200 μg·kg⁻¹)。

汾阳、孝义和柳林表层土壤中 PAHs 均以 2~4 环为主, 其总量在 $\Sigma 16$ -PAHs 所占百分比分别为 73.91%、70.86% 和 79.35%, 5、6 环 PAHs 含量则相对较低 (图 3a)。柳林农田土壤中 PAHs 环数分布为 3 环 > 2 环 > 4 环 > 5 环 > 6 环, 孝义农田土壤中 PAHs 环数分布为 4 环 > 3 环 > 5 环 > 2 环 > 6 环, 汾阳农田土壤中 PAHs 环数分布为 3 环 > 4 环 > 5 环 > 2 环 > 6 环。汾阳、孝义、柳林表层土壤中 PAHs 单体均以 Nap、Phe 含量较高, Acy、Ace 含量较低 (图 3b), 其中: 汾阳和孝义农田表层土壤中 PAHs 均以 Nap、Phe、Fla、Chr 和 BbF 为主, 这 5 种 PAHs 总量分别为 884.04 μg·kg⁻¹ 和 730.42 μg·kg⁻¹, 占 $\Sigma 16$ -PAHs 的百分比分别为 65.17% 和 61.83%; 柳林农田表层土壤中 PAHs 以 Nap、Phe、Chr、BbF 和 BghiP 为主, 这 5 种 PAHs 总量为 222.30 μg·kg⁻¹, 占 $\Sigma 16$ -PAHs 的百分比为 69.23%。

与国内其他研究相比 (图 2), 孝义和汾阳农田表

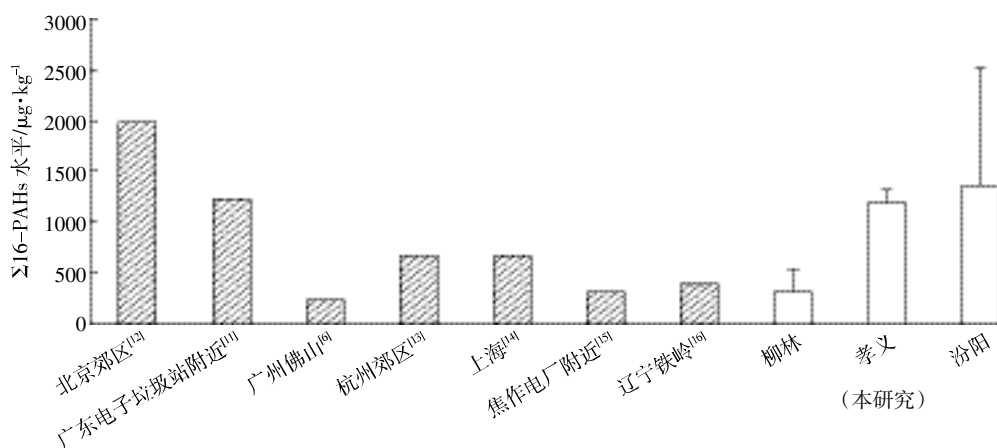


图 2 农田表层土壤中 16 种 PAHs 水平

Figure 2 Concentrations of $\Sigma 16$ -PAHs in topsoils

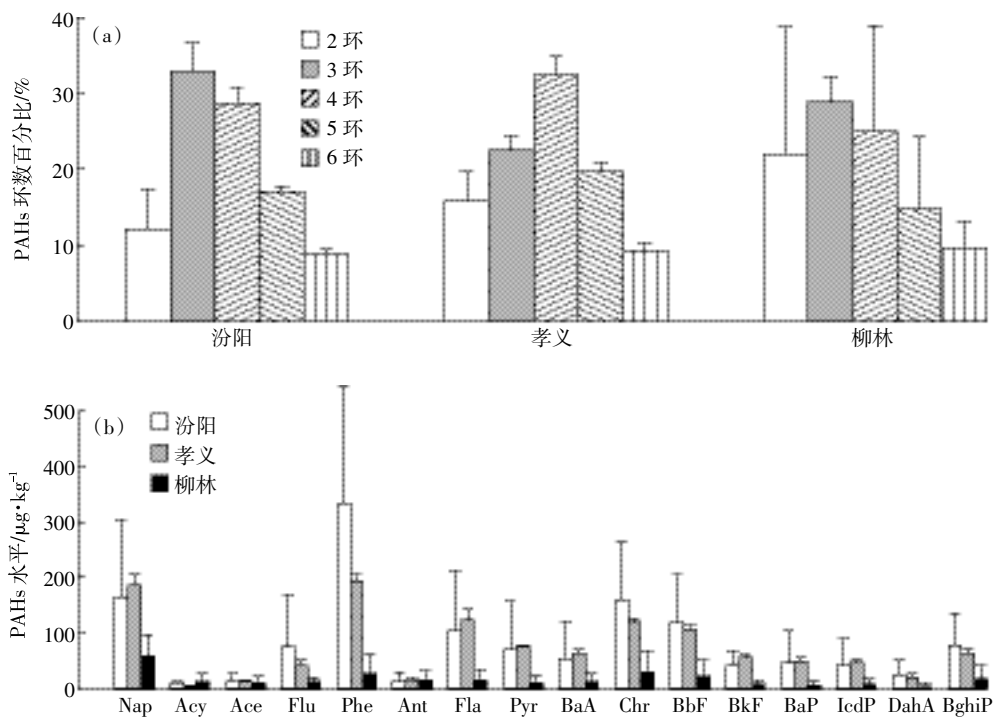


图 3 表层土壤中 PAHs 的组成特征

Figure 3 Composition of PAHs in topsoils

层土壤中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平除低于广东某电子垃圾回收站附近农田土壤^[11]和北京郊区农田土壤^[12]外,均高于国内其他研究区域如广州佛山^[6]、杭州郊区^[13]、上海^[14]、焦作电厂附近^[15]、辽宁铁岭^[16]等地的农田表层土壤中 PAHs 的浓度水平,处于较高的水平。柳林的 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平除了高于广州佛山的以外,低于其他研究区域的农田表层土壤中 PAHs 的浓度水平。

2.2 农产品中 PAHs 污染特征

图 4a 给出了本研究的农产品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 含量水平, $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度水平为 $59.53\sim 1054.99\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $199.24\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。孝义白菜中的 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平最高, 汾阳土豆的最低。与国内其他研究相比, 本研究的蔬菜中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度水平低于东莞市($26.4\sim 3748\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 $656.3\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3]、广东某电子垃圾回收站附近($199\sim 2420\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[11]、天津($280\sim 690\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[4], 但是高于佛山市顺德区($74.0\sim 334.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 $183.0\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[6]和安徽典型城市周边所种植蔬菜中 15 种 PAHs (萘除外, $23.4\sim 209.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 $120.7\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[7]。

植物种类、组织部位、采样点环境是影响植株中 PAHs 含量水平的重要因素^[3,17]。柳林 4 种农产品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平为胡萝卜>洋姜>玉米>红枣, 胡萝卜中 PAHs 含量高可能因为其根茎中有较高的脂

质和油类通道,能更好地吸收非极性的化学物质^[17]。孝义 3 种农产品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平为白菜>芥菜>玉米, 白菜中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 含量高可能与白菜叶表面积较大且暴露于空气中有关, 大气中 PAHs 干湿沉降可能使 PAHs 易于在白菜叶中积累^[3,6]。另外, 在某些情况下, 根系也从土壤中吸收 PAHs 进而转移到植物其他部位, 因而叶菜类中 PAHs 含量较高^[11]。汾阳 5 种农产品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平为白菜>芥菜>胡萝卜>大豆>土豆, 大豆中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 高于土豆可能与大豆采样点土壤及周围环境有一定的关系, 此采样点土壤中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 高达 $3\ 176.79\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且周围有大型炼焦企业, 而土豆生长土壤中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 相对较低($417.10\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。如果将农产品分为根茎类(胡萝卜、土豆、洋姜、芥菜)、叶菜类(白菜)和果实类(玉米、大豆、红枣), 本研究的农产品中 PAHs 含量总体趋势为叶菜类>根茎类>果实类(图 4b)。

从 PAHs 组成方面来看, 农产品中 PAHs 均以 2~4 环为主, 占 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的 $83.66\%\sim 97.83\%$ (图 4b)。这主要是因为中低分子量的 PAHs 具有相对较高的水溶性、挥发性和生物可移动性而更易于被植物吸收, 与许多其他研究结果一致, 高分子量 PAHs 则易于与土壤颗粒或大气颗粒物结合而不易被植物富集^[3-4,6-7,11]。与此同时, 大多数农产品中 PAHs 单体

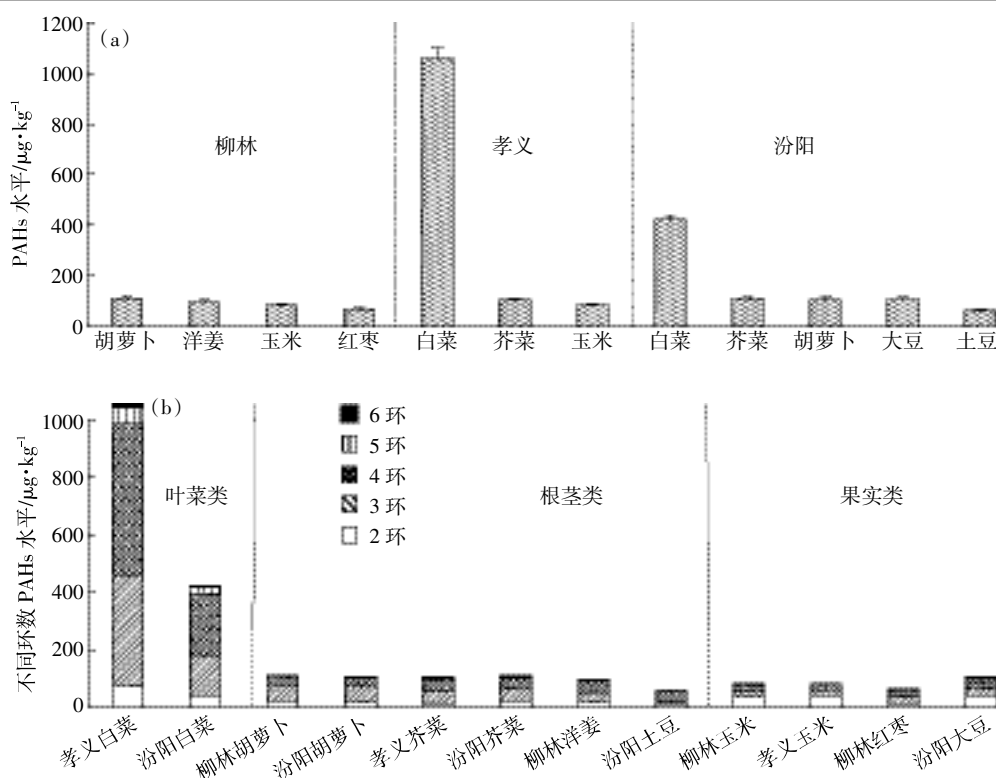


图4 农产品中 PAHs 的水平及组成

Figure 4 Concentrations and composition of PAHs in agricultural products

均以 Nap、Phe、Fla 和 Pyr 为主, 其总量占 $\Sigma 16$ -PAHs 的 61.06%~79.82%。

2.3 土壤和农产品中 PAHs 的风险评价

一般来说, 低环 PAHs 具有急致毒性, 高环 PAHs 则具有致癌性, 因此对研究区域农田表层土壤和农产品进行健康风险评价显得尤为重要。通常采用基于 BaP 毒性当量浓度来评价^[18-19]。

$$TEQ_{\text{BaP}} = \sum (C_i \times TEF_i),$$

式中: TEQ_{BaP} 为基于 BaP 的毒性当量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_i 为目标 PAHs 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; TEF_i 为毒性当量因子。

本文采用荷兰土壤标准规定的 10 种 PAHs (包括 Nap、Phe、Ant、Fla、BaA、Chr、BkF、BaP、IcdP 和 BghiP) 基于 BaP 毒性当量浓度对研究区域表层土壤中 PAHs 进行健康生态风险评价。表层土壤和农产品中 TEQ_{BaP} 、荷兰土壤标准中 10 种 PAHs 标准限值及 16 种 PAHs 的毒性当量因子 TEF 见表 1。

表层土壤中荷兰土壤标准规定的 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 范围为 0.73~152.84 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 部分土壤中 10 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 超过荷兰土壤标准限值 33.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[18], 其中最大 TEQ_{BaP} 超标达 4.58 倍, 表明研究区域表层土壤存在一定的潜在健康生态风险。表层土

壤中 16 种 PAHs 的总 TEQ_{BaP} 范围为 1.56~238.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 7 种致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP} 为 1.37~233.94 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 对 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 的贡献率为 87.60%~98.59%, 以 BaP 和 DahA 对 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 贡献最大, 分别达 49.81% 和 35.78%。

农产品中 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 范围为 0.57~23.39 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 除孝义白菜、汾阳白菜中 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 为 23.39 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 8.81 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其余农产品介于 0.57~5.11 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 表明摄入白菜的健康风险较大。农产品中 7 种致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP} 范围为 0.48~22.22 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 对 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 的贡献率为 84.13%~97.36%, BaP 和 DahA 对 16 种 PAHs 总 TEQ_{BaP} 贡献率分别达 65.94% 和 40.02%。根据食品卫生标准 (GB 2715—2005) 中 BaP 的限量值 (5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 除孝义白菜中 BaP 含量 (10.57 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 超过限量值外, 其余农产品中 BaP 浓度范围为 0.11~3.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均在标准限值之内。

2.4 PAHs 的富集特征及来源分析

植物从土壤中吸收 PAHs 是其进入食物链的一个重要途径, 通常采用富集系数 (Bioaccumulation factors, BAF) 评价 PAHs 在土壤-植物系统中迁移难易

表 1 农田表层土壤、农产品中 TEQ_{BaP} 范围Table 1 Range of TEQ_{BaP} in farmland topsoils and agricultural products

PAHs	目标值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	TEF	土壤中 $TEQ_{BaP}/$ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	农产品中 $TEQ_{BaP}/$ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Nap	15	0.001	0.07~0.33	0.01~0.07
Acy		0.001	0.00~0.01	0.00~0.01
Ace		0.001	0.00~0.03	0.00~0.01
Flu		0.001	0.01~0.20	0.00~0.05
Phe	50	0.001	0.03~0.82	0.00~0.29
Ant	50	0.01	0.02~0.33	0.01~0.25
Fla	15	0.001	0.00~0.25	0.01~0.28
Pyr		0.001	0.00~0.17	0.00~0.13
BaA ^c	20	0.1	0.03~13.28	0.08~2.80
Chr ^c	20	0.01	0.03~3.73	0.00~0.89
BbF ^c		0.1	0.27~27.77	0.03~2.60
BkF ^c	25	0.1	0.07~9.60	0.01~1.49
BaP ^c	25	1	0.35~112.80	0.11~10.57
IcdP ^c	25	0.1	0.07~9.78	0.02~0.72
DahA ^c		1	0.54~56.99	0.14~3.16
BghiP	20	0.01	0.02~1.92	0.00~0.08
$\Sigma 16\text{PAHs}$			1.56~238.00	0.57~23.39
$\Sigma 7\text{PAHs}^c$			1.37~233.94	0.48~22.22
荷兰 10PAHs			0.73~152.84	

注:^c表示致癌性 PAHs。 $\Sigma 7\text{PAHs}^c$ 表示 7 种致癌性 PAHs 之和。目标值表示荷兰土壤标准中规定的 10 种 PAHs 标准限值;荷兰 10PAHs 表示荷兰土壤质量标准规定的 10 种 PAHs 之和。

程度。 BAF 为植物中某种 PAHs 浓度与对应土壤中该 PAHs 浓度的比值^[7]。本研究中 8 种农产品 PAHs 单体的 BAF 范围为 0.003(孝义玉米)~4.09(柳林红枣),相差达千倍,与植物种类、土壤中 PAHs 含量、土壤理化性质和 PAHs 的溶解性等因素有关^[20-21]。总体来看,除红枣外,其余农产品对 2~4 环 PAHs 的 BAF 均高于 5~6 环 PAHs,进一步说明农产品易吸收较低分子量的 PAHs。

选用 $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 、 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 、 $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ 、低环(2~3 环)/高环(4~6 环)四组比值结合采样点实际位置对研究区域表层土壤和农产品中 PAHs 的来源进行分析,结果见表 2。

农田表层土壤中 $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 范围为 0.58~0.75,均大于 0.5,说明 PAHs 主要来自煤/生物质燃烧; $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 范围为 0.03~0.23,除柳林农田土壤中 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 为 0.23 外,其余小于 0.1,说明为石油源; $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ 范围为 0.28~0.43,说明 PAHs 来自石油燃烧;低环/高环比值除柳林枣地土壤(12.51)大于 1,其余均小于 1,说明主要来自燃烧

表 2 农田表层土壤和农产品中 PAHs 的来源判断^[22-23]

Table 2 Source analysis of PAHs in farmland topsoils and agricultural products

比值	土壤	农产品	来源
$\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$	0.58~0.75	0.28~0.68	<0.4(石油源) 0.4~0.5(石油燃烧源) >0.5(煤/生物质燃烧)
$\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$	0.03~0.23	0.04~0.13	<0.1(石油源) >0.1(燃烧源)
$\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$	0.28~0.43	0.27~0.72	<0.2(石油源) 0.2~0.5(石油燃烧) >0.5(煤/生物质燃烧)
低环/高环	0.62~12.51	0.45~2.63	<1(燃烧源) >1(石油源)

注:低环表示 2、3 环;高环表示 4~6 环。

源。综合分析认为,研究区域表层土壤中 PAHs 主要来自于煤/生物质、石油燃烧,同时存在着一定石油源的影响。炼焦是煤在隔绝空气条件下经过干燥、热解、熔融、黏结、固化、收缩等阶段制得焦炭的过程。生产过程产生荒煤气和煤焦油,荒煤气及煤焦油中 PAHs 以 Nap、Ace、Flu、Ant、Phe 等为主^[24-25],与石油源的 PAHs 组成类似。研究表明表层土壤中 PAHs 均以中低环(2~4 环)为主,且 Nap 和 Phe 等含量最高,与文献报道的焦化厂区环境及土壤中 PAHs 的分布特征相类似^[24-26]。

农产品除孝义白菜、汾阳白菜、汾阳土豆中低环/高环比值小于 1,其余均大于 1,说明大多数农产品中 PAHs 主要来自石油源的贡献。结合所选特征化合物比值,发现农产品中 PAHs 均存在石油源、煤/生物质及石油燃烧的影响,处于焦化污染区的农产品会在某种程度上受到焦化过程排放的 PAHs 污染影响。至于农产品中 PAHs 主要来自于大气还是土壤,尚需要进一步研究。

3 结论

山西焦化污染区农田表层土壤和农产品中 PAHs 均以 2~4 环为主,受到不同程度 PAHs 的污染。其中表层土壤中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平为 171.67~3 176.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,处于较高的污染水平,通过来源分析推断焦化作业中产生焦油和荒煤气是其 PAHs 的重要来源;农产品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度水平为 59.53~1 054.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,在国内处于中等污染水平,农产品种类对 PAHs 的富集影响较大。通过风险评价发现,研究区域部分农田表层土壤超过荷兰土壤标准 TEQ_{BaP} 参考值,

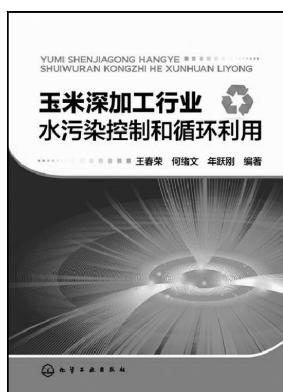
存在着一定的潜在健康生态风险;而对于农产品,摄入叶菜类农产品的致癌风险较高,需加强重视并进一步研究。

参考文献:

- [1] 李新荣, 赵同科, 于艳新, 等. 北京地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1758-1765.
LI Xin-rong, ZHAO Tong-ke, YU Yan-xin, et al. Population exposure to PAHs and the health risk assessment in Beijing area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1758-1765.
- [2] Khillare P S, Jyethi D S, Sarkar S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(5): 1642-1652.
- [3] 万开, 江明, 杨国义, 等. 珠江三角洲典型城市蔬菜中多环芳烃分布特征[J]. 土壤, 2009, 41(4): 583-587.
WAN Kai, JIANG Ming, YANG Guo-yi, et al. Distribution characteristics of PAHs in vegetables of typical city in Pearl River Delta: A case study of Dongguan City[J]. *Soil*, 2009, 41(4): 583-587.
- [4] Tao S, Cui Y H, Xu F L, et al. polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 320(1): 11-24.
- [5] 尹春芹, 蒋新, 杨兴伦, 等. 多环芳烃在土壤-蔬菜界面上的迁移与积累特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3240-3245.
YIN Chun-qin, JIANG Xin, YANG Xing-lun, et al. Characters of soil-vegetable transfer and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11): 3240-3245.
- [6] 张天彬, 万洪富, 杨国义, 等. 珠江三角洲典型城市农业土壤及蔬菜中的多环芳烃分布[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2375-2384.
ZHANG Tian-bin, WAN Hong-fu, YANG Guo-yi, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil and vegetables of Foshan City in the Pearl River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(11): 2375-2384.
- [7] 郇建红, 魏俊岭, 马静静, 等. 安徽省典型城市周边土壤-蔬菜中PAHs的污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(10): 1913-1919.
GAO Hong-jian, WEI Jun-ling, MA Jing-jing, et al. Characteristics of PAHs contamination in soil and vegetable in typical city outskirts of Anhui Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(10): 1913-1919.
- [8] 蒋秋静, 李跃宇, 胡新新, 等. 太原市多环芳烃(PAHs)排放清单与分布特征分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 14-20.
JIANG Qiu-jing, LI Yue-yu, HU Xin-xin, et al. Estimation of annual emission and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Taiyuan[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(1): 14-20.
- [9] 郭掌珍, 张渊, 李维宏. 山西某焦化废弃地土壤PAHs含量及风险[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2012, 32(6): 567-570.
GUO Zhang-zhen, ZHANG Yuan, LI Wei-hong. Concentration and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from an abandoned coking factory in Shanxi[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University(Natural Science Edition)*, 2012, 32(6): 567-570.
- [10] 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(12): 121-127.
- [11] Wang Y, Tian Z J, Zhu H L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 439: 187-193.
- [12] 邹正禹, 唐海龙, 刘阳生. 北京市郊农业土壤中多环芳烃的污染分布和来源[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 874-880.
ZOU Zheng-yu, TANG Hai-long, LIU Yang-sheng. Source and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Beijing suburbs[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5): 874-880.
- [13] 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.
YU Guo-guang, YE Xue-zhu, ZHAO Shou-ping, et al. The risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoil of suburbs of Hangzhou[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(5): 966-969.
- [14] Jiang Y F, Wang X T, Wu M H, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 183(1-4): 139-150.
- [15] 肖春艳, 郇超, 赵同谦, 等. 燃煤电厂附近农田土壤中多环芳烃的分布特征[J]. 环境科学学报, 2008, 28(8): 1579-1585.
XIAO Chun-yan, TAI Chao, ZHAO Tong-qian, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil around the Jiaozuo power plant[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(8): 1579-1585.
- [16] Cao X F, Liu M, Song Y F, et al. Composition, sources, and potential toxicology of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soils in Liaoning, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(3): 2231-2241.
- [17] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3): 369-380.
- [18] 王学彤, 贾英, 孙阳昭, 等. 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, 2009, 29(11): 2433-2439.
WANG Xue-tong, JIA Ying, SUN Yang-zhao, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from a typical contaminated area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(11): 2433-2439.
- [19] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 56(2): 181-189.
- [20] 沈菲, 朱利中. 钢铁工业区附近农田蔬菜PAHs的浓度水平及分布[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 669-672.
SHEN Fei, ZHU Li-zhong. Concentration and distribution of PAHs in vegetables grown near an iron and steel industrial area[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3): 669-672.

- mental Science, 2007, 28(3):669-672.
- [21] Khan S, Cao Q. Human health risk due to consumption of vegetables contaminated with carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(2):178-184.
- [22] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4):489-515.
- [23] Solo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(5):387-396.
- [24] 冯 嫣,吕永龙,焦文涛,等.北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J].生态毒理学报, 2009, 4(3):399-407.
- FENG Yan, LÜ Yong-long, JIAO Wen-tao, et al. Distribution and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from different workshops of an abandoned coking factory in Beijing[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(3):399-407.
- [25] 贾晓洋,姜 林,夏天翔,等.焦化厂土壤中PAHs的累积、垂向分布特征及来源分析[J].化工学报, 2011, 62(12):3525-3231.
- JIA Xiao-yang, JIANG Lin, XIA Tian-xiang, et al. Analysis on accumulation, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under a coking plant[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2011, 62(12):3525-3231.
- [26] 刘效峰,彭 林,白慧玲,等.焦化厂环境空气中多环芳烃的气固分布特征[J].江苏大学学报(自然科学版), 2013, 34(2):228-233.
- LIU Xiao-feng, PENG Lin, BAI Hui-ling, et al. Gas/particle distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in coke plant atmosphere[J]. *Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition)*, 2013, 34(2):228-233.

新书推荐



玉米深加工行业水污染控制和循环利用

王春荣、何绪文、年跃刚 编著。

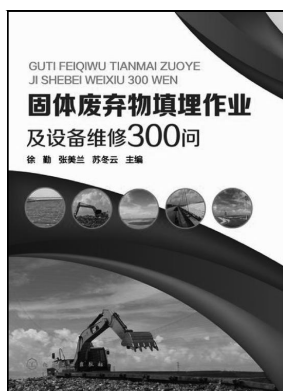
本书从技术层面系统地介绍玉米深加工行业废水的处理方法及回用技术。全书内容包括玉米深加工行业概况、玉米深加工行业典型工艺及废水水质特征、玉米深加工行业废水处理技术及工程实例、玉米深加工行业再生水回用的现状及回用于循环冷却系统的方法、玉米深加工行业清洁生产及循环经济模式。

※书号:9787122210913

※定 价:85.0 元

※开本:16

※出版日期:2014年11月



固体废弃物填埋作业及设备维修 300 问

徐勤、张美兰、苏冬云 主编。

本书总结了上海老港废弃物处置有限公司多年处置经验,以公司目前运营的老港五期综合填埋场为主体,围绕生活垃圾、城市污水处理厂污泥和生活垃圾焚烧厂稳定化飞灰三大类固体废弃物的填埋处置和设备运行,采用一问一答形式进行编写。全书分填埋篇和设备篇,共十章 300 余问。本书将通用知识与实际经验结合起来,可供从事固体废弃物填埋处置的技术与管理人员作为参考,也可作为相关环卫作业企事业单位的专业培训教材。

※书号:9787122218841

※定 价:58.0 元

※开本:16

※出版日期:2015年1月

如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn

服务电话:010-64518888,64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:<http://hxgyCBS.tmall.com>

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街13号化学工业出版社

如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。