

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0325

陈凤,王程程,张丽娟,等.2017.铅锌冶炼区农田土壤中多环芳烃污染特征、源解析和风险评价[J].环境科学学报,37(4):1515-1523

Chen F, Wang C C, Zhang L J, et al. 2017. Characteristics, sources apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from zinc smelting area, Guizhou Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(4): 1515-1523

铅锌冶炼区农田土壤中多环芳烃污染特征、源解析和风险评价

陈凤^{1,*}, 王程程¹, 张丽娟², 韦雪花¹, 王倩^{3,4}

1. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550081

2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

3. 中国科学院大学, 北京 100049

4. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081

收稿日期: 2016-07-05

修回日期: 2016-08-05

录用日期: 2016-08-07

摘要: 采用快速溶剂萃取 (ASE)、凝胶渗透色谱净化 (GPC) 协同高效液相色谱 (HPLC) 检测方法, 分析贵州省典型铅锌冶炼区赫章县 41 个表层农田土壤样品中 16 种优控多环芳烃 (PAHs) 的含量水平, 并对其污染特征、来源和生态风险进行了分析。结果表明: 典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤 Σ PAHs 的含量范围为 196~11592 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 算术均值和中位值分别为 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 780 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 妈姑镇高含量的 Σ PAHs 积累可能与当地长时间的铅锌冶炼活动有关。PAHs 组分特征表现出以 2~3 环和 4 环多环芳烃为主。根据荷兰土壤干预值, 妈姑镇农田土壤 96.6% 受到了不同程度的污染, 其中轻微污染、中度污染和重度污染所占比例分别为 31.0%、24.1% 和 41.5%。研究区域 PAHs 的主要来源为煤和生物质的不完全燃烧及石油源。妈姑镇的新厂村、何家冲村、平桥组、拱桥村及赫章县的达依乡采样点土壤中 PAHs 的 $\text{TEQ}_{\text{Bap10}}$ 超过了荷兰土壤干预值规定的 $\text{TEQ}_{\text{Bap10}}$ 限值 33.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明赫章县、尤其是赫章县典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤已受到 PAHs 的污染, 存在潜在的生态风险。

关键词: 铅锌冶炼; 农田土壤; 多环芳烃; 污染特征; 污染源解析; 风险评价

文章编号: 0253-2468(2017)04-1515-09

中图分类号: X53

文献标识码: A

Characteristics, sources apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from zinc smelting area, Guizhou Province

CHEN Feng^{1,*}, WANG Chengcheng¹, ZHANG Lijuan², WEI Xuehua¹, WANG Qian^{3,4}

1. Guizhou Academy of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081

2. South China Institutes of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

4. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081

Received 5 July 2016;

received in revised form 5 August 2016;

accepted 7 August 2016

Abstract: The concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of 41 agriculture soil samples (0~20 cm) collected from a long-term zinc smelting area in Guizhou were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) combined with accelerated solvent extraction (ASE) and gel permeation chromatography (GPC) purification. Characterization, source apportionment and risk assessment of PAHs in soils were conducted. The total concentrations of 16 PAHs (Σ PAHs) were 196~11592 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, with mean and median concentrations of 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 780 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The high concentration of Σ PAHs in soils was closely associated with the zinc smelting activities. The dominant compounds were 2~3 ring and 4 ring PAHs. 96.6% of the soils in the study area were contaminated with PAHs with 31.0% in the slight contamination category, 24.1% in the

基金项目: 环境保护部公益性行业科研专项 (No.201409042); 贵州省科学技术基金项目 (No. [2013]2163 号); 贵州省重大科技计划课题 (No. [2012]6014 号); 贵州省环科院院长基金

Supported by the Public Welfare Project of the Chinese Ministry of Environmental Protection (No.201409042), the Guizhou Fund for Science and Technology (No. [2013]2163), the Major Science and Technology Project of Guizhou Province (No. [2012]6014) and the Presidential Foundation of Guizhou Academy of Environmental Science and Designing

作者简介: 陈凤 (1983—), 女, 高级工程师 (博士), E-mail: wxq983927@163.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: CHEN Feng (1983—), female, senior engineer (Ph.D.), E-mail: wxq983927@163.com; * Corresponding author

moderate contamination category and 41.5% in the heavy contamination category. PAHs in soils from the study area mainly came from combustion of biomass, coal, and oil. The Bap toxicity equivalent quantity for 10 PAHs (TEQ_{Bap10}) in soils collected from the village of Xinchang, Hejiachong, Pingqiao, Gongqiao and Dayi exceeded the Dutch soil intervention value of $33.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, suggesting that PAHs in the study area might pose potential risks to ecological receptors.

Keywords: zinc smelting; agricultural soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; pollution characteristics; source apportionment; risk assessment

1 引言(Introduction)

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)属于典型的半挥发、持久性有机污染物,具有“三致”效应、持久性、累积性和多介质迁移转化性。美国环境保护总署(EPA)于1976年规定了16种PAHs作为优先控制的有机污染物,我国也将7种PAHs列入“中国环境优先控制污染黑名单”。PAHs主要由人为来源产生,主要包括化石燃料和生物质的不完全燃烧及化石燃料自然挥发或泄漏等过程(Wild *et al.*, 1995)。表层土壤是陆地生态系统PAHs最重要的汇。据文献报道,英国环境中90%的PAHs存在于表层土壤中(Wild *et al.*, 1995)。而土壤中的PAHs除了对生态环境安全造成极大的威胁,还可以通过手-口途径及食物链等进入人体,进而对人体健康产生潜在的危害性。因此,对于土壤中PAHs的污染特征、来源及风险评价等的研究已倍受关注。国内一些重要城市早已开展了土壤中PAHs污染特征、来源及风险评价等研究工作,而贵州省关于这方面的研究相当匮乏,除了已报道的对贵州省黔南州的12个县(市)土壤中PAHs污染现状及来源开展的调查外(陈椽等, 2009),并未见到其他相关研究报道。

贵州省毕节市为两江上游地区,地处贵州省赤水河上游,是三省的交通要冲,国酒基地上游,也是全省马铃薯和玉米的主产区。毕节市铅锌矿产资源丰富,铅锌冶炼历史悠久,特别是20世纪80年代初黔西北地区以妈姑镇为代表的赫章、威宁等县,由于煤、铁、铅、锌等矿产资源丰富,明清以来,在该地区的土法炼锌已有300多年的历史,产生了大量的炼锌废气、废水、废渣,几乎全部直接排放于自然环境中,对生态环境造成了严重的损坏。研究表明,该地区存在严重的汞污染(Feng *et al.*, 2006)、铅、锌和镉污染(Bi *et al.*, 2006; 林文杰, 2009; 彭德海等, 2011; 张国平等, 2004),生态环境破坏严重(林文杰, 2009)。但迄今为止,有关该地区农业区域土壤PAHs的研究鲜见报道。

贵州省毕节市在土法冶炼过程中使用了大量

燃煤,而燃煤是多环芳烃(PAHs)的主要来源之一,给当地的生态环境和人体健康带来了风险。目前,针对全国各地土壤中PAHs的污染水平和源解析已有大量的研究,文献报道的西安和昆明表层土壤中PAHs的含量分别高达 $9057 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (周变红等, 2012)和 $6208 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (林婵, 2012)。2个地区PAHs的主要来源之一都是煤的不完全燃烧。因此,很有必要对贵州省毕节市土法冶炼历史区农田土壤中PAHs进行研究。

因此,本研究通过对贵州省典型铅锌冶炼区赫章县妈姑镇表层农田土壤采样分析,研究该区域PAHs的污染特征、主要来源与生态风险,作为对比,同时采集赫章县其他区域的表层农田土壤样品,以期为正确评价这些污染物对土法冶炼历史区土壤环境、地下水质量及其人类健康影响提供基础数据,同时为管理者进行区域PAHs污染控制与治理提供基础数据,并为国家和地区PAHs土壤环境质量标准制订提供参考。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品采集与处理

研究区域土法铅锌冶炼点分布范围较广,尤以交通较便利的道路两旁附近区域最为集中,按照典型性和代表性的原则,依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166—2004),于2014—2015年,在贵州省毕节市赫章县妈姑镇最集中的铅锌冶炼区国道、省道和县道附近随机采集表层农田土壤样品29个(在冶炼历史悠久、分布最集中的黑坭寨、新厂村、何家冲村、和平村和拱桥村等加密采样),同时作为对比,在赫章县其他零星分布有铅锌冶炼的区域随机采集表层农田土壤样品12个。采用随机布点的方法,取样时先去除土表的砾石和动植物残体等,然后采集0~20 cm土壤,每个土壤样品由5个分样组成,各分样混合后用四分法取约1 kg土壤装袋带回实验室。将采集的土壤样品置于阴凉通风处自然风干,用研钵研磨土壤样品,过100目筛备用。采样点如图1所示,各土壤样品的水分和pH见表1。

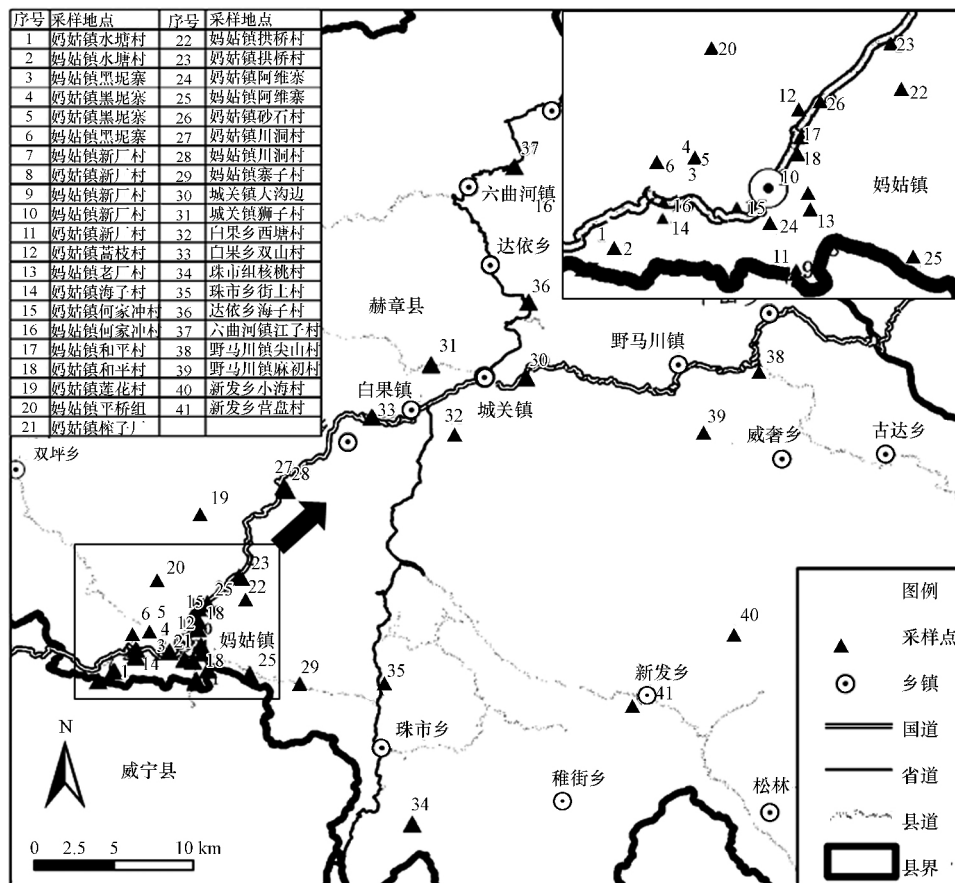


图1 样品采集点位图

Fig.1 Sampling sites information

表1 土壤样品理化性质

Table 1 Information of soil samples

样品序号	水分	pH	有机碳	样品序号	水分	pH	有机碳
1	4.31%	6.80	4.56%	22	5.08%	5.75	6.28%
2	2.80%	7.98	4.92%	23	3.32%	7.26	5.21%
3	3.94%	7.43	6.65%	24	6.91%	4.68	7.14%
4	3.47%	5.70	6.98%	25	7.96%	6.72	7.52%
5	3.51%	8.08	5.47%	26	7.33%	6.96	1.28%
6	5.51%	6.80	3.75%	27	3.10%	7.24	3.38%
7	6.18%	4.60	3.25%	28	11.57%	3.26	2.53%
8	6.51%	4.80	5.21%	29	5.46%	6.28	4.32%
9	5.24%	5.75	4.32%	30	3.15%	6.75	2.36%
10	5.99%	4.55	6.32%	31	2.63%	6.92	0.80%
11	6.24%	5.88	7.65%	32	3.27%	8.01	3.55%
12	3.73%	4.73	2.96%	33	5.86%	6.16	2.62%
13	4.75%	6.73	6.32%	34	5.64%	6.73	5.22%
14	3.00%	5.20	3.81%	35	6.17%	4.18	5.99%
15	5.77%	7.02	7.82%	36	6.71%	6.81	6.63%
16	5.17%	6.16	2.05%	37	4.80%	7.02	4.33%
17	4.23%	7.50	2.64%	38	6.67%	4.67	6.62%
18	6.85%	6.11	1.78%	39	5.17%	5.68	2.25%
19	3.38%	8.05	3.82%	40	7.51%	7.39	5.18%
20	4.34%	6.83	5.57%	41	5.47%	7.42	3.90%
21	6.27%	7.12	4.88%				

2.2 样品的预处理

提取:称取 20 g 过筛样品,使用加速溶剂萃取仪 ASE350(DIONEX 公司,美国)进行萃取,萃取溶剂为乙酸乙酯和环己烷(1:1,V/V),提取温度为 140 °C,提取时间为 5 min,静态循环 2 次,溶剂快速冲洗样品体积比为 20%,氮气吹扫收集提取液时间为 30 s,萃取液浓缩至 6 mL 待净化。

净化:采用 SPE 型凝胶渗透色谱(GPC)(美国 Preline J2)对萃取液进行净化,GPC 自动吸取 5 mL 样品,使用 GPC 的自动净化浓缩功能将样品净化并定量浓缩至 2 mL;然后取 1.5 mL 浓缩液,氮气吹干后,用乙腈定容至 0.75 mL.GPC 净化参数:样品定量环 5.0 mL,流动相为环己烷:乙酸乙酯(体积比 1:1),流速 5 mL·min⁻¹,样品收集时间为 9~20 min,减压浓缩至 2 mL。

2.3 样品测试

仪器分析测试:采用高效液相色谱仪(Waters 2695)进行测试;色谱柱为 Waters PAH C18(5 μm, 4.6 mm×250 mm);流动相为乙腈(A)和水(B),流

动相流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$. 梯度洗脱程序如下: 初始以 50% A 洗脱 5 min; 升高有机相比例在 25 min 时达到 100% A, 保持 10 min; 37 min 时回到初始状态的 50% A, 保持 2 min. 检测波长为 254 nm. 根据保留时间定性, 外标法定量.

2.4 QA/QC 质量控制

实验过程中包括方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样进行质量保证和质量控制. 方法空白用来控制整个实验过程中是否有人为或环境因素所带来的污染; 空白加标用于控制整个实验过程的准确性. 每次测定样品前均重新配制工作液作标准曲线, 前后两次相差均不超过 10%. 方法空白中无目标化合物检出, 基质加标回收率范围为 80.0% ~ 110.0%, 相对标准偏差小于 10.0%, 本文 PAHs 测试结果未用回收率进行折算. 对分析方法的重复性和重现性进行了验证, 分别用测试值的相对标准偏差 (RSD) 表示, 目标化合物的重复性变化范围为 2.0% ~ 7.6%, 重现性的变化范围为 7.1% ~ 15.6%.

2.5 数据处理和分析

数据处理、分析和作图分别采用 SPSS 20、SigmaPlot 10.0 和 ArcGIS 10.2 软件.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 铅锌冶炼区农田土壤中多环芳烃总含量特征

各采样点 16 种 PAHs 的含量分布及总含量 (ΣPAHs) 特征分别如表 2 和图 2 所示. 典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤 ΣPAHs 的范围为 $196 \sim 11592 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 算术均值和中位值分别为 $1500 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $780 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. US EPA 列出的 7 种具有潜在人体致癌性的 PAHs ($\Sigma 7\text{carPAHs}$) 总量介于 $27.4 \sim 2188 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 算术均值和中位值分别为 $280 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $132 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 在妈姑镇的 29 个采样点中, ΣPAHs 的最高值为 $11592 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 该采样点位于妈姑镇何家冲村, 此外, 29 个点位中, ΣPAHs 高于 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的点位共有 11 个, 分别位于妈姑镇的黑坭寨、新厂村、老厂村、和平村和拱桥村, 这些具

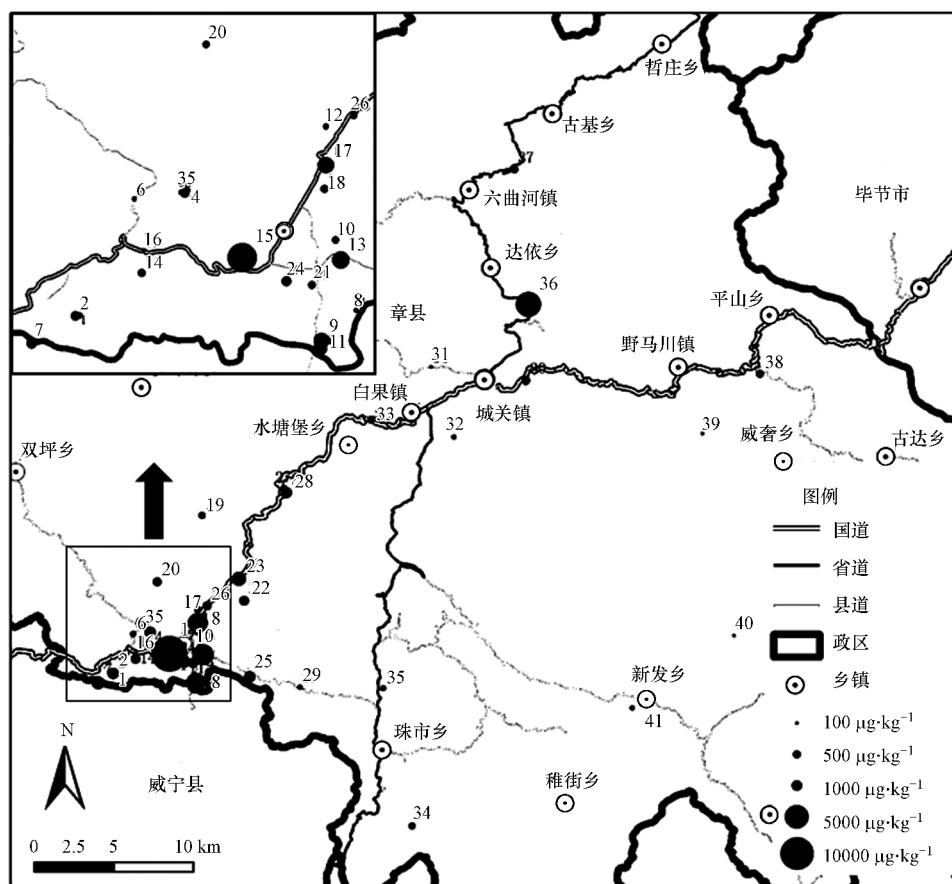


图 2 研究区域土壤 PAHs 含量分布

Fig.2 Concentrations distribution of PAHs in the soils of the study area

表 2 典型铅锌冶炼区土壤 PAHs 的含量水平

Table 2 Concentrations of PAHs in agricultural soils from zinc smelting area

化合物	当量毒性因子 (TEFs)	含量(妈姑镇)/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				含量(赫章县其他区域)/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
		最小值	最大值	平均值	中间值	最小值	最大值	平均值	中间值
Nap	0.001	0.0	465.0	75.0	38.9	0.0	111.0	45.0	33.4
Any	0.001	0.0	3136.0	368.0	170.0	0.0	1737.0	198.0	31.2
Ane	0.001	0.0	512.0	127.0	102.0	0.0	256.0	60.0	27.2
Flu	0.001	0.7	163.0	19.8	10.4	0.0	34.9	8.8	7.1
Phe	0.001	20.5	746.0	121.0	67.4	9.8	411.0	65.5	34.9
Ant	0.01	3.9	111.0	18.4	10.6	0.0	49.8	8.5	5.0
Fla	0.001	0.0	294.0	54.0	31.3	0.0	172.0	31.8	20.8
Pyr	0.001	8.1	4427.0	432.0	156.0	0.0	1974.0	207.0	41.5
Chr	0.01	0.0	1431.0	176.0	79.3	0.0	649.0	96.8	36.5
BaA	0.1	0.0	122.0	15.6	7.2	0.0	59.2	12.1	6.1
BbF	0.1	0.0	237.0	37.2	27.3	1.2	116.0	24.3	15.8
BkF	0.1	0.8	71.5	10.8	6.9	1.1	34.6	8.1	5.0
Bap	1	0.1	153.0	16.4	5.3	0.0	57.9	10.4	4.6
DahA	1	0.3	69.3	6.5	2.7	0.4	18.0	2.9	1.5
Inp	0.1	0.8	143.0	17.4	9.1	1.7	56.9	14.7	9.8
BghiP	0.01	0.5	35.2	4.8	2.5	0.4	7.1	2.0	1.3
Σ PAHs		196.0	11592.0	1500.0	780.0	109.0	5721.0	796.0	351.0
Σ 2~3 环 PAHs		73.0	4648.0	729.0	405.0	60.1	2577.0	385.0	202.0
Σ 4 环 PAHs		51.2	6274.0	678.0	281.0	14.6	2854.0	348.0	102.0
Σ 5~6 环 PAHs		14.9	670.0	93.2	61.9	10.3	291.0	62.4	41.0
Σ 7carPAHs		27.4	2188.0	280.0	132.0	9.6	991.0	169.0	78.5

有较高 Σ PAHs值的采样点均位于铅锌冶炼最集中的区域,且冶炼历史悠久.妈姑镇无其他污染源,土法铅锌冶炼过程中使用了大量燃煤,而燃煤是PAHs最主要的污染源之一,因此,认为妈姑镇高水平的 Σ PAHs积累可能与当地长时间的铅锌冶炼活动有关.赫章县农田土壤 Σ PAHs的范围为109~5721 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,算术均值和中位值分别为796 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和351 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Σ 7carPAHs介于9.6~991.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,算术均值和中位值分别为169 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和78.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.总的来看,铅锌冶炼集中的妈姑镇农田土壤 Σ PAHs和 Σ 7carPAHs总量和算术均值均明显高于赫章县其他区域.

与国内城市其他工业区土壤中已报道的PAHs含量(表3)相比,本研究区域农田土壤中PAHs含量相对偏高,略低于乌鲁木齐市(陈敏等,2015)的土壤,同时也高于其他非工业区土壤.有关贵州省PAHs污染情况的报道较少,已报道的黔南州(陈椽等,2009)12个县市土壤中 Σ PAHs平均值在42.4~163 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,远低于本研究区域土壤中PAHs含量水平.

表 3 国内相关研究区域土壤 PAHs 的含量水平

Table 3 Concentrations of Σ PAHs in soils from different regions

研究区域	土壤来源	PAHs 含量		参考文献
		最大值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
北京市	工业区	10344		张枝焕等 2011
呼和浩特市、乌海市、赤峰市、通辽市	工业区	885		周海军等 2013
福州市	工业区	5443		倪进治等 2012
西安市	工业区	9057		周变红等 2012
沈阳市	工业区	2231		刘江生 2009
抚顺市	工业区	4498		于波等 2008
百色市	工业区	6437		史兵方等 2014
乌鲁木齐市	工业区	15347		陈敏等 2015
北京市	灌区	726		陈素暖等 2010
天津市	城区、郊区	1490		朱媛媛等 2014
上海市	农田土壤	1015		吕金刚等 2012
宁波市	耕地	4167		冯焕银等 2011
苏州市和嘉兴市	农田土壤	3703		刘增俊等 2010
株洲市	农田土壤	5521		张光贵等 2009
南昌市	农田土壤	423		樊孝俊等 2009

3.2 铅锌冶炼区农田土壤中多环芳烃分布特征 就单个多环芳烃的含量情况来看(表2),3环

的 Any、Ane、Phe 和 4 环的 Pyr 和 Chr 是妈姑镇农田土壤中平均含量最高的 5 种化合物,平均含量分别为 368、127、121、432 和 176 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.这 5 种化合物同时也是赫章县其他区域农田土壤中平均含量最高的,平均含量分别为 198、60.0、65.5、207 和 96.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.就不同环数(2~3 环、4 环、5~6 环)的分布情况来看(表 2),妈姑镇 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 平均值占 Σ PAHs 的比例分别为 48.6%、45.2% 和 6.2%,赫章县其他区域的该比例分别为 48.4%、43.7% 和 7.9%.PAHs 分布特征分析结果表明,铅锌

冶炼集中的妈姑镇和赫章县其他区域农田土壤中 Σ PAHs 的分布特征相似,均以 2~3 环和 4 环 PAHs 为主.

对研究区域 PAHs 环数分布特征采用三元图进行了表征(图 3).除了妈姑镇的 2 个点位以 4 环 PAHs 对总量贡献占绝对优势外,其余点位均以 2~3 环 PAHs 占较大比例(33.4%~84.4%),其次为 4 环 PAHs(11.4%~78.9%),5~6 环的高分子量 PAHs 占比较小(1.4%~18.8%).

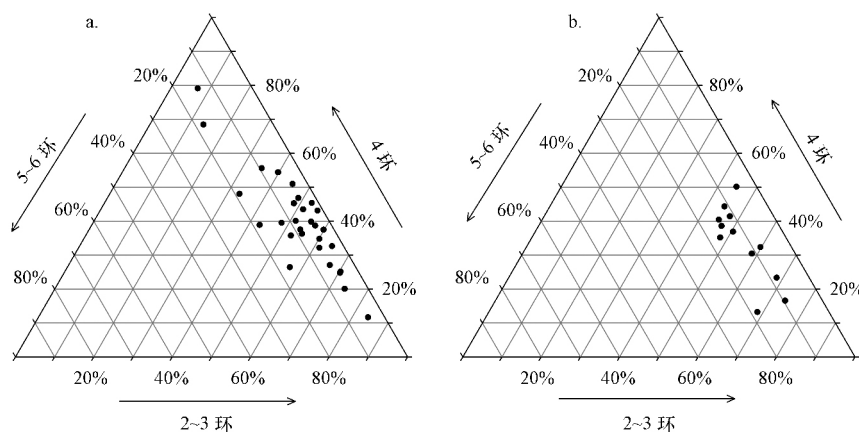


图 3 研究区农田土壤中 PAHs 组成三元图(a.妈姑镇 b.赫章县其他区域)

Fig.3 Ternary diagram of PAHs in agricultural soils from zinc smelting area

3.3 铅锌冶炼区农田土壤多环芳烃污染评价

目前,我国尚无土壤 PAHs 污染评价的统一标准.本研究采用 Maliszewska-Kordybach (1996) 建议的分级标准(表 4)评价农田土壤 PAHs 的污染水平.该标准以 200、600 和 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 作为评价土壤 PAHs 的临界值.本研究的评价结果列于表 4.总体来看,铅锌冶炼集中的妈姑镇农田土壤 96.6% 受到了不同程度的污染,其中,轻微污染、中度污染和重度污染所占比例分别为 31.0%、24.1% 和 41.5%.

表 4 典型铅锌冶炼区土壤 PAHs 的污染评价

Table 4 Pollution assessment of total 16 PAHs in soils from zinc smelting area

污染水平	标准/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	妈姑镇		赫章县其他区域	
		样点数	占样点数的比例	样点数	占样点数的比例
无污染	<200	1	3.4%	3	25.0%
轻微污染	200~600	9	31.0%	7	58.4%
中度污染	600~1000	7	24.1%	1	8.3%
重度污染	>1000	12	41.5%	1	8.3%

赫章县其他区域农田土壤 75.0% 受到了不同程度的污染,其中,轻微污染、中度污染和重度污染所占比例分别为 58.4%、8.3% 和 8.3%.

针对有评价标准的 10 种 PAHs,采用 Annokée (1990) 的评价标准值来评价,标准值及评价结果见表 5.研究区域这 10 种 PAHs 中,超标最严重的是 Nap、Any、Fla 和 Chr,在妈姑镇这 4 种 PAHs 超标率分别达到了 69%、69%、100% 和 86.2%,最大超标倍数分别达到了 30、14、19 和 71 倍;在赫章县其他区域,这 4 种 PAHs 超标率分别达到了 66.7%、25.0%、66.7% 和 58.3%,最大超标倍数分别达到了 7、8、11 和 32 倍.

可见,大部分研究区域受到了 PAHs 不同程度的污染,尤以铅锌冶炼集中的妈姑镇农田土壤受污染的程度最重,且各采样点 PAHs 的组成特征相似,可推测整个研究区域农田土壤中 PAHs 的来源具有相似性.

表 5 典型铅锌冶炼区土壤中 10 种 PAHs 的污染评价

Table 5 Pollution assessment of 10 PAHs in soils from zinc smelting area

化合物	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	妈姑镇		赫章县其他区域	
		超标率	最大超标倍数	超标率	最大超标倍数
Nap	15	69.0%	30	66.7%	7
Phe	50	69.0%	14	25.0%	8
Ant	50	6.9%	1	0	0
Fla	15	100%	19	66.7%	11
Chr	20	86.2%	71	58.3%	32
BaA	20	13.8%	5	16.7%	2
BkF	25	6.9%	2	8.3%	1
Bap	25	10.3%	5	16.7%	2
DahA	25	6.9%	2	0	0
BghiP	20	6.9%	1	0	0

3.4 铅锌冶炼区农田土壤多环芳烃来源分析

自然途径、石油来源和燃烧过程均可生成多环芳烃,且不同途径生成的 PAHs 具有自己独特的成分和比值。本研究采用 $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 、 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP})$ 的同分异构体比值对土壤中的 PAHs 进行源解析。通常 $0 < \text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0.1$, 说明可能是石油源; $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) > 0.1$, 说明主要来源于不完全燃烧; $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr}) < 0.4$, 说明可能是石油源; $0.4 < \text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr}) < 0.5$, $0.2 < \text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP}) < 0.5$, 说明主要来源于石油燃烧; $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr}) > 0.5$, $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP}) > 0.5$, 说明主要来源于煤和生物质的燃烧(杜芳芳等 2014)。本研究采用比值法源解析的结果见图 4, 研究区域 PAHs 的主要来源为煤和生物质的不完全燃烧及石油源。

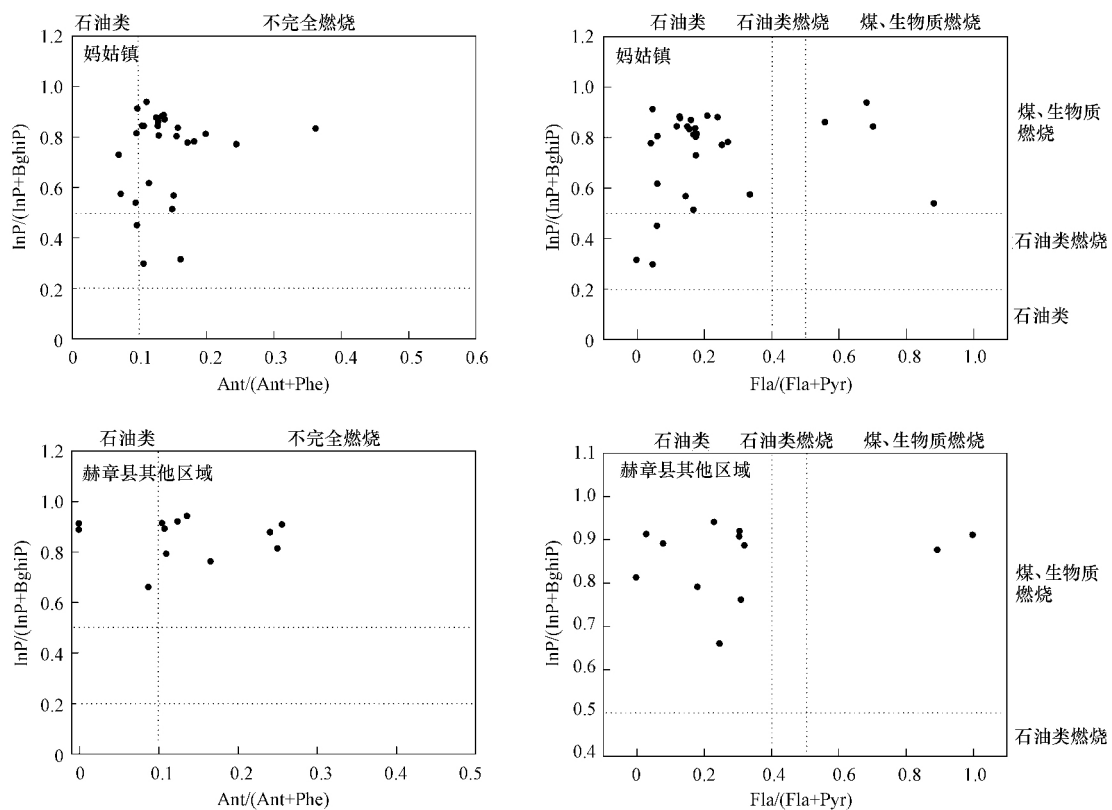


图 4 研究区土壤中 PAHs 多特征比值

Fig.4 Source identification with compositional analysis of PAHs in soils

3.5 铅锌冶炼区农田土壤多环芳烃风险评价

目前,对于土壤中 PAHs 单体的生态风险评价,通常采用环境保护部全国土壤污染状况评价技术规范(环境保护部 2008)中对于土壤中 PAHs 环境质量评价的规定方法,即以 Bap 为参照,其当量毒

性因子(TEFs)为 1.0,其余 15 种 PAHs 的当量毒性因子见表 2。将各 PAHs 物质以实测浓度与其 TEFs 相乘得到以 Bap 为参照物的当量毒性浓度(TEQ_{Bap})。各采样点 16 种 PAHs 的 Bap 当量毒性浓度 $\text{TEQ}_{\text{Bap}16}$ 、荷兰土壤标准中 10 种 PAHs 的当量毒

性浓度 TEQ_{Bap10} 和 US EPA 列出的 7 种具有潜在人体致癌性的 PAHs 的当量毒性浓度 TEQ_{Bap7} 如图 5 所示. 铅锌冶炼集中的妈姑镇农田土壤 PAHs 的 TEQ_{Bap16} 范围为 $2.7 \sim 266.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, TEQ_{Bap10} 范围为 $1.0 \sim 220.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, TEQ_{Bap7} 范围为 $2.1 \sim 255.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 赫章县其他区域农田土壤 PAHs 的 TEQ_{Bap16} 范围为 $1.9 \sim 114.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, TEQ_{Bap10} 范围为 $1.0 \sim 93.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, TEQ_{Bap7} 范围为 $1.8 \sim 109.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 其中,

妈姑镇的新厂村、何家冲村、平桥组和拱桥村及赫章县的达依乡采样点土壤中 PAHs 的 TEQ_{Bap10} 超过了荷兰土壤标准规定的 TEQ_{Bap10} 限值 $33.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (VROM, 1994), 说明赫章县、尤其是赫章县典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤已受到 PAHs 的污染, 存在潜在的风险, 但由于调查数据有限, 使得本文不能进行更全面的统计分析, 对研究区域 PAHs 的风险评价有待进一步的深入研究.

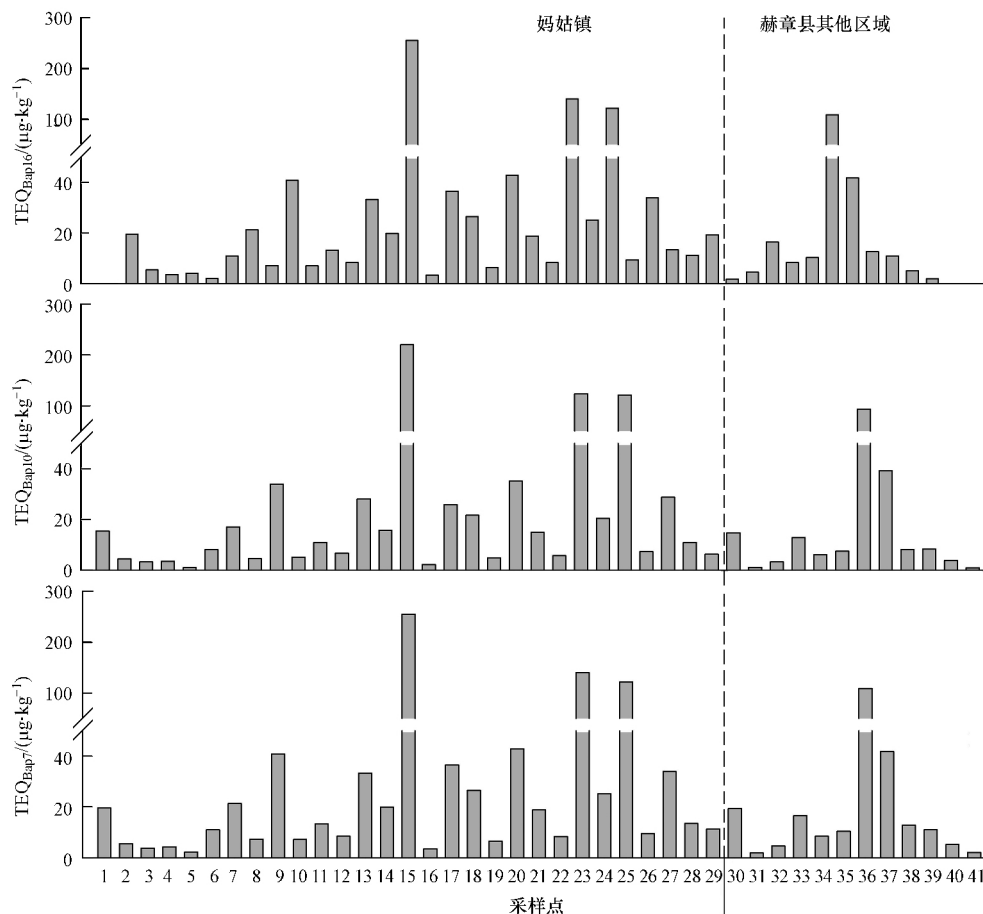


图 5 各采样点土壤 TEQ_{Bap16} , TEQ_{Bap10} 和 TEQ_{Bap7} 浓度

Fig.5 Concentrations of TEQ_{Bap16} , TEQ_{Bap10} and TEQ_{Bap7} in soils

4 结论 (Conclusions)

1) 研究区域高含量的 Σ PAHs 积累可能与当地长时间的铅锌冶炼活动有关. 典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤 Σ PAHs 的范围为 $196 \sim 11592 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 算术均值和中位值分别为 $1500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $780 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2) 典型铅锌冶炼区妈姑镇农田土壤中以 2~3 环和 4 环 PAHs 为主, 2~3 环、4 环和 5~6 环平均值

占 Σ PAHs 的比例分别为 48.6%、45.2% 和 6.2%.

3) 根据荷兰土壤质量标准, 铅锌冶炼集中的妈姑镇农田土壤 96.6% 受到了不同程度的污染, 其中, 轻微污染、中度污染和重度污染所占比例分别为 31.0%、24.1% 和 41.5%. 就单个 PAHs 而言, 超标最严重的是 Nap、Any、Fla 和 Chr.

4) 研究区域 PAHs 的主要来源为煤和生物质的不完全燃烧及石油源. 农田土壤已受到 PAHs 的污染, 存在潜在的生态风险.

参考文献(References):

- Annokkée G J. 1990. MT-TNO research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [A]//Arendt F, Hinsenveld M, Van Den Brink W J. Contaminated soil [C]. Springer Netherlands: Springer Science+Business Media Dordrecht. 941-945
- Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. 2006. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China [J]. Environment International, 32: 883-890
- 陈椽, 张明时, 杨加文, 等. 2009. 黔南州土壤中多环芳烃的污染现状及来源分析[J]. 生态环境学报, 18(3): 929-933
- 陈敏, 陈莉, 黄平. 2015. 乌鲁木齐土壤中多环芳烃的污染特征及生态风险评价[J]. 中国环境监测, 31(2): 84-91
- 陈素暖, 何江涛, 金爱芳, 等. 2010. 多环芳烃在不同灌区土壤剖面的分布特征研究[J]. 环境科学与技术, 33(10): 10-14
- 杜芳芳, 杨毅, 刘敏, 等. 2014. 上海市表层土壤中多环芳烃的分布特征与源解析[J]. 中国环境科学, 34(4): 989-995
- 樊孝俊, 刘忠马, 夏新, 等. 2009. 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, 25(6): 109-112
- 冯焕银, 傅晓钦, 赵倩, 等. 2011. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 30(10): 1998-2004
- Feng X B, Li G H, Qiu G L. 2006. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop [J]. Science of the Total Environment, 368: 47-55
- 环境保护部. 2008. 关于印发《全国土壤污染状况评价技术规定》的通知[Z]. 环发[2008]39号
- 林婵. 2013. 昆明市市区表层土壤中多环芳烃污染特征及源解析研究[D]. 昆明: 昆明理工大学. 1-71
- 林文杰. 2009. 土法炼锌区生态退化与重金属污染[J]. 生态环境学报, 18(1): 149-153
- 刘江生. 2009. 东北老工业基地浑蒲灌区土壤中多环芳烃污染特征、断代、溯源及风险评价研究[D]. 济南: 山东大学. 1-79
- 刘增俊, 滕应, 黄标, 等. 2010. 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, 47(6): 1110-1117
- 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 2012. 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, 33(12): 4270-4275
- Maliszewska Korzybach 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(1/2): 121-127
- 倪进治, 陈卫锋, 杨红玉, 等. 2012. 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, 32(5): 921-926
- 彭德海, 吴攀, 曹振兴, 等. 2011. 赫章土法炼锌区水-沉积物重金属污染的时空变化特征[J]. 农业环境科学学报, 30(5): 979-985
- 史兵方, 吴启琳, 欧阳辉祥, 等. 2014. 百色市工业区表层土壤中多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 34(10): 2593-2601
- VROM. 1994. Environmental quality objectives in the Netherland: A review of environmental quality objectives and their policy framework in the Netherland [M]. The Hague: Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment
- Wild S R, Jones K C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget [J]. Environmental Pollution, 88(1): 91-108
- 于波, 孙晓怡, 唐伟, 等. 2008. 抚顺地区土壤中多环芳烃分布及污染风险评价[J]. 环境保护与循环经济, 28(2): 43-45
- 张光贵, 罗岳平, 黄东勤, 等. 2009. 株洲市区农业土壤中多环芳烃的分布特征研究[J]. 中国环境监测, 25(1): 51-54
- 张国平, 刘丛强, 杨元根, 等. 2004. 贵州省几个典型金属矿区周围河水的重金属分布特征[J]. 地球与环境, 32(1): 82-85
- 张枝焕, 卢另, 贺光秀, 等. 2011. 北京地区表层土壤中多环芳烃的分布特征及污染源分析[J]. 生态环境学报, 20(4): 668-675
- 周海军, 孙文静, 团良, 等. 2013. 重点污染源企业周边农田土壤中多环芳烃污染水平与风险评价[J]. 环境化学, 32(10): 1976-1982
- 周变红, 张承中, 蒋君丽, 等. 2012. 西安表土中多环芳烃的污染特征及其来源解析[J]. 环境科学与技术, 35(8): 97-99
- 朱媛媛, 田靖, 魏思琪, 等. 2014. 天津市土壤多环芳烃污染特征、源解析和生态风险评价[J]. 环境化学, 33(2): 248-255