

银川平原及周边地区表层土壤中多环芳烃分布特征

李彤超, 李伟, 袁辰怡, 陶澍*

(北京大学城市与环境学院 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:为揭示银川平原及周边地区表层土壤中多环芳烃分布特征,分析了银川平原及周边地区 37 个表层土壤样品中 16 种美国环保署优先控制多环芳烃的含量与组成特征。结果表明,研究区域内表层土壤中多环芳烃含量为 $17.2\sim 1\,199.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)之间,算术均值为 $190.6\pm 232.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,几何均值为 $125.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与国内外相关研究相比处于较低水平。多环芳烃以三环和二环为主要组分,荧蒽与菲为主要污染物,主要来源为区域内的燃烧源排放。多环芳烃在研究区域内呈南北高、东西低的分布态势,人类生产、生活排放和土壤有机质对多环芳烃的吸附性是影响其空间分布的重要因素。耕地中多环芳烃含量高于草地与荒地,接近我国东部地区耕地,且受土壤总有机碳影响,高环组分所占丰度高于草地和荒地。

关键词:多环芳烃;银川平原;表层土壤;分布特征

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)11-2136-07 doi:10.11654/jaes.2014.11.010

Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils of Yinchuan Plain and Surrounding Areas

LI Tong-chao, LI Wei, YUAN Chen-yi, TAO Shu*

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can result in contamination of soils and agricultural products. In this study, 37 surface soil samples were collected from Yinchuan Plain and the surrounding areas. Sixteen US EPA priority pollutant PAHs were measured individually to address their geographical distribution pattern in soils. The total concentrations of the 16 PAHs varied from 17.2 to $1\,199.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ with arithmetic and geometrical means of $190.6\pm 232.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $125.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which were generally lower than those reported for other areas. The dominant PAHs were two or three ring compounds, typically anthracene and phenanthrene. The isomer based source apportionment suggested that the PAHs were primarily originated from combustion. Uneven spatial distribution was observed with relatively high concentrations found in the north and south areas and relatively low in the east and west ones. The spatial distribution pattern of PAHs was associated with that of emission sources and soil total organic carbon (TOC). The concentrations of PAHs in cropland soils were much higher than those in grassland and sparsely-vegetated land soils, likely due to high TOC contents in the cropland soils.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Yinchuan Plain, surface soil, distribution characteristic

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 作为广泛存在于环境中的持久性有机污染物,已经被证实具有致癌性和致突变性^[1],并在 1976 年被美国环保署 (US EPA) 列为优先控制的污染物。野外研究和多介质模拟结果证明,土壤是 PAHs 重要的汇之一^[2],也是 PAHs 的二次污染源,当环境条件变化时可成为 PAHs 长距离传输的跳板^[3-4]。土壤中的 PAHs 还可通过植物等进入食物链,以农产品的形式被人体摄入,从而对人体健康产生影响^[5-6]。

银川平原是中国西部地区重要的经济发展区域之一。该区域人口相对集中,农业发展历史悠久;能源充足,矿产多样,工业发达,经济水平较高。随着人类生活和社会经济的进一步发展,人的生产、生活活动产生的大量 PAHs 势必进入环境中,经过大气、大气颗粒物等介质的迁移过程和大气干湿沉降作用,最终进入土壤中,因而对农田土壤质量和农产品质量安全造成潜在威胁。

本文以气相色谱法测定了银川平原及周边地区不同类型土地表层土壤中 PAHs 的含量,初步分析了 PAHs 的来源,探讨了土壤 PAHs 的空间分布特征,并结合研究区表层土壤 PAHs 的含量与土壤总有机碳含量 (TOC) 的关系,对比了不同土壤类型的污染水平和 PAHs 组成特征。

收稿日期:2014-05-28

基金项目:国家自然科学基金重点基金 (40730737)

作者简介:李彤超 (1989—),男,硕士研究生,主要从事环境监测研究。

E-mail:li_luse@126.com

* 通信作者:陶澍 E-mail:taos@pku.edu.cn

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

所有样品均于 2009 年 9 月采集。以经纬网为基础,参考周边交通情况,在银川平原及周边地区布设 37 个采样点。采样点位置信息见图 1 所示,包括银川市中北部 12 个样点(采样点编号 14-15、20-22、25-32、34-37)、石嘴山市 8 个样点(4-5、10-12、16-18)、吴忠市北部 2 个样点(34-35),以及内蒙古自治区阿拉善左旗部分地区 10 个样点(1-3、7-9、13、19、23-24)和鄂托克前旗少部区域 2 个样点(6、33),完整覆盖了银川平原的北部区域。相邻采样点间距约 20~30 km,每个采样点代表约 400 km² 的面积。采样点与交通干线、居民点、工矿区均保持一定距离。根据地表植被与土壤质地将样点分为耕地、草地和荒地三类,分别包含 10、16、11 个样点。

每个样点选择 20 m×20 m 的样区,在四角和中心各采集约 200 g 的表层土壤(0~10 cm,除去表层植物残体),均匀混合后,装入洁净样品袋中密封避光保存。运至实验室,经自然风干后,拣去石子、草根等杂质,以玛瑙研钵研磨至可全部通过 70 目筛网,-20 ℃保存于洁净样品袋中待测。

1.2 样品的提取与净化

四分法称取 8.0 g 风干土样并转移到微波提取用的聚四氟乙烯管中,以 25 mL 正己烷与丙酮体积比为 1:1 的混合溶剂,进行微波提取(MARS Xpress,美国)。

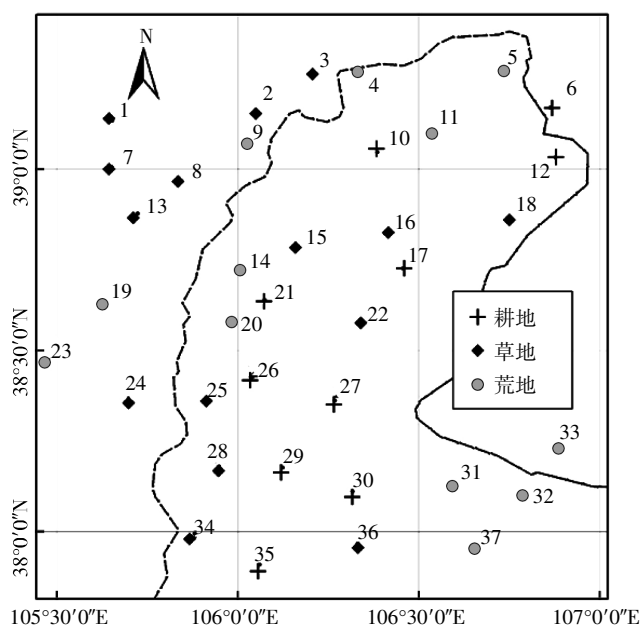


图 1 采样点分布

Figure 1 Sketch map of 37 sampling sites

微波提取程序为:以 10 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 110 ℃,然后在 110 ℃下保持 10 min。提取液冷却至常温后经压滤,在 37 ℃水浴下旋转蒸发,浓缩至 1 mL。提取液净化参考文献方法^[7],浓缩液通过硅胶-氧化铝层析柱净化。层析柱内径约 1 cm,采用湿法装柱,自下向上填充 12 cm 的中性氧化铝、12 cm 的中性硅胶和 1 cm 的无水硫酸钠。将提取物浓缩液加入层析柱后,用 10 mL 正己烷淋洗,弃去淋洗液。再用 50 mL 正己烷与二氯甲烷体积比为 1:1 的混合溶剂洗脱,收集洗脱液。洗脱液在 37 ℃水浴下旋转蒸发至 1 mL,将溶剂转化成正己烷后,加入 50 μL 浓度为 4 ng·mL⁻¹ 的内标(萘-d₈、二氢苊-d₁₀、蒽-d₁₀、蒾-d₁₂ 和芘-d₁₂)。将样品转移至样品瓶中,密封后储藏在-4 ℃冰箱中待测。

所有溶剂使用经重新蒸馏过的分析纯试剂,纯度符合色谱分析要求。分析纯硅胶和氧化铝(100~200 目)在 450 ℃焙烧 6 h 后 130 ℃下活化 12 h,加质量分数为 3%的超纯水去活 2 h 以上,正己烷浸泡 12 h 后装柱。分析纯硫酸钠在 650 ℃下焙烧 8 h 备用。

1.3 测定方法

采用气相色谱-质谱联用仪(安捷伦 GC6890/5973 MSD)分析测定 PAHs。色谱条件:HP-5 MS 30 m×0.25 mm 毛细管色谱柱;载气为高纯 He 气,柱前压 0.03 MPa;不分流进样方式,进样量 1 μL;初始柱温 60 ℃,以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 280 ℃,保持 20 min 至样品完全流出。目标物为 16 种 US EPA 优控 PAHs:萘 Naphthalene(NAP),二氢苊 Acenaphthylene(ACY),苊 Acenaphthene(ACE),芴 Fluorene(FLO),菲 Phenanthrene(PHE),蒽 Anthracene(ANT),荧蒽 Fluoranthene(FLA),芘 Pyrene(PYR),苯并(a)蒽 Benzo(a)anthracene(BaA),蒾 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),二苯并(a,h)蒽 Dibenzo(a,h)anthracene(DahA),茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene(IcdP),苯并(ghi)芘 Benzo(g,hi)perylene(BghiP)。质谱条件:EI 电离源 70 eV,质量范围 45~600 amu,倍增器电压 1288 V,离子源温度 230 ℃。选择离子检测(SIM)模式,内标法定量工作。

土壤的 TOC 含量以 TOC 分析仪(岛津 TOC-5000A,SSM-5000 固体进样器)测定。

1.4 质量控制

向随机抽取的 20%样品中加入含 100 ng 2-氟联

苯与对三联苯-d₁₄ 的混合溶液作为流程回收率指示物, 两种回收率指示物的回收率分别为 62%±9%和 72%±15%。每批样品处理的同时, 并行分析空白样, 除微波提取时不加入土壤外, 按相同的提取、净化流程与实际样品同时分析测定, 用以监控并剔除实验室本底的干扰。随机抽取总样本量的 30% 样品测定平行样, 平行样之间的变异系数为 10%~45%。分析方法的检出限为 0.85~7.0 ng·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 含量、组成与来源分析

研究区域中所有样点的 PAHs 浓度符合对数正态分布(Kolmogorov-Smirnov 检验, $P>0.05$), 因此, 银川平原及周边地区土壤中 PAHs 的几何均值为 125.9 ng·g⁻¹, 几何标准差为 2.4 ng·g⁻¹。由于大多数文献报道浓度为算术均值, 为方便比较, 本研究也计算了研究区域中土壤 PAHs 总浓度的算术均值和标准差, 为 190.6±232.2 ng·g⁻¹, 中位数为 121.4 ng·g⁻¹。各多环芳烃单体浓度统计量见表 1。较大的标准差表明, 研究

区域中土壤 PAHs 含量的变异很大, 最高值与最低值之间相差接近两个量级。最低值出现在样点 23, 位于内蒙古阿拉善左旗长流水镇附近, 为 17.2 ng·g⁻¹, 该样点位于贺兰山西侧腾格里沙漠边缘, 远离公路, 除过往车辆外几乎无人类活动; 最高值出现在样点 3, 位于峡口镇附近, 浓度为 1 199.3 ng·g⁻¹, 该样点位于村庄与公路之间的耕地内, 人类活动频繁。

总体上, 银川平原及周边地区土壤中 PAHs 含量较低。与国内外相关报道相比, 该区域内 PAHs 浓度低于同为温带地区的上海市^[8](1700 ng·g⁻¹, 62~31 900 ng·g⁻¹, 覆盖上海共 54 个样点, 16 种多环芳烃)、环渤海区域^[7](325.9 ng·g⁻¹, 32~1475 ng·g⁻¹, 背景、农村和城市共 40 个样点, 16 种 PAHs)以及英国^[9](976 ng·g⁻¹, 40~14 100 ng·g⁻¹, 覆盖全境共 201 个样点, 14 种 PAHs)和波兰耕地^[10](213 ng·g⁻¹, 70~737 ng·g⁻¹, Pulawy 地区 72 个样点, 13 种 PAHs)的浓度; 与瑞士^[11](167 ng·g⁻¹, 背景和耕地共 27 个样点, 16 种 PAHs)、韩国^[12](158 ng·g⁻¹, 18~2450 ng·g⁻¹, 覆盖全境共 226 个样点, 16 种 PAHs)浓度接近, 高于青藏高原地区土壤 41.0 ng·g⁻¹ 的 16 种 PAHs 总含量^[13]和处于热带地区的泰国曼谷^[14](129 ng·g⁻¹, 12~380 ng·g⁻¹, 城市周边 30 个样点, 20 种 PAHs)、巴西乌贝兰迪亚^[15](118 ng·g⁻¹, 7~390 ng·g⁻¹, 城市周边 18 个样点, 20 种 PAHs)。由于我国现行土壤环境质量标准 GB 15618—1995 中不包含 PAHs 浓度的相关标准, 本文参考荷兰对土壤中 PAHs 的治理和评价标准^[16], 研究区域的土壤 PAHs 具体超标情况见表 2。超标率最大的 PAHs 单体为 FLA, 其次为 PHE 和 NAP, 其余各物质超标率均在 15% 以下, ANT 在所有样点都没有超标。

土壤中各 PAHs 单体浓度之间两两显著相关($P<$

表 1 各样点表层土壤中 16 种 PAHs 浓度相关统计量

Table 1 Statistics of concentrations of 16 PAHs in surface soils from 37 sampling sites

多环芳烃	算术均值/ ng·g ⁻¹	算术标准差/ ng·g ⁻¹	几何均值/ ng·g ⁻¹	最大值/ ng·g ⁻¹	最小值/ ng·g ⁻¹	中位数/ ng·g ⁻¹
NAP	14.6	17.4	9.3	95.1	0.9	8.8
ACY	1.2	0.9	0.9	4.6	0.3	1.0
ACE	4.4	3.4	3.6	18.1	1.1	3.6
FLO	10.0	5.6	8.7	31.4	2.3	8.9
PHE	51.1	42.9	39.0	224.2	7.1	38.0
ANT	9.4	5.9	7.3	23.2	0.5	8.6
FLA	22.7	34.5	13.2	203.0	0.5	15.1
PYR	19.1	39.9	9.1	244.1	0.1	11.4
BaA	8.4	19.1	2.7	107.6	0.0	2.4
CHR	13.3	26.2	1.5	105.0	0.0	3.7
BbF	10.3	16.0	4.5	63.0	0.2	4.6
BkF	9.4	18.0	4.0	98.3	0.5	3.4
BaP	6.1	14.1	1.9	79.3	0.3	1.4
IcdP	4.4	8.6	2.0	45.2	0.4	1.7
DahA	1.0	1.7	0.4	7.5	0.0	0.5
BghiP	5.2	9.2	2.1	36.8	0.4	1.7
SumPAH _{2-ring}	30.1	26.2	23.7	146.5	6.1	23.4
SumPAH _{3-ring}	83.2	74.1	61.8	367.1	9.0	57.8
SumPAH _{4-ring}	60.6	113.7	25.7	618.0	0.8	24.3
SumPAH _{5-ring}	11.5	23.8	4.5	128.8	0.8	3.4
SumPAH _{6-ring}	5.2	9.2	2.1	36.8	0.4	1.7
SumPAH16	190.6	232.2	125.9	1199.3	17.2	121.4

表 2 银川平原及周边地区土壤中 10 种 PAHs 的超标情况

Table 2 Percentages and times of 10 PAHs exceeding the standards in surface soils from studied areas

多环芳烃	标准/ng·g ⁻¹	超标率	最大超标倍数
NAP	15	24.3%	6.3
PHE	50	35.1%	4.0
ANT	50	0.0%	—
FLA	15	51.4%	13.5
BaA	20	10.8%	5.4
CHR	20	13.5%	5.3
BkF	25	10.8%	3.9
BaP	25	5.4%	3.2
IcdP	25	5.4%	1.8
BghiP	20	10.8%	1.8

0.05),表明土壤中 PAHs 较稳定,不易受到环境因素的影响^[17]。同样的现象在环渤海湾地区的土壤 PAHs 研究中有报道^[18]。如图 2 所示,研究区域的土壤中各 PAHs 单体含量相差较大,以各样品中多环芳烃单体占其总浓度比例的平均值计算,主导化合物为 PHE(31.0%)和 FLA(10.5%),NAP(7.4%)、PYR(7.2%)和 FLO(6.9%)也占有一定的比例,其余各 PAHs 单体比例均不超过 5%。以各样点平均浓度计算不同环数的 PAHs 所占丰度如图 3 所示。三环和二环所占丰度较大,相对含量分别为 54.0%和 20.4%,四环占 19.8%,五、六环物质均小于 4%。这与青藏高原土壤 PAHs 组成接近。青藏高原土壤中三环与二环所占丰度分别为 53.6%和 31.9%,亦以二、三环物质为主(图 3)。但与温带、亚热带和热带土壤中的 PAHs 组成不同:在温带土壤的 PAHs 研究报道中,三、四环的 PAHs 占主导地位^[7];在亚热带、热带土壤中则以四环 PAHs 为主,同时二、三环所占比例接近^[12,19]。不同分子量的 PAHs 远距离传输能力不同是产生这种差异的一个可能的原因,研究表明低分子量的 PAHs 更易于进行长距离输送^[20]。类比青藏高原地区本地排放较少、PAHs 沉降输入比重较多的情况,研究区域内土壤 PAHs 以二、三环为主导,可能与远距离传输提高了当地土壤中二环和三环 PAHs 浓度有关。

土壤中 PAHs 的组成往往与其来源有关,同分异构体的特征比值常被作为源解析的依据^[21-22]。通常 $ANT/(ANT+PHE)$ 小于 0.1 时被认为是石油源的指示,反之表明燃烧源占优势;而 $FLA/(FLA+PYR)$ 小于 0.4 时,PAHs 以石油源为主,大于 0.4 时则以燃烧源为主。如图 4 所示,研究区域内样品 $ANT/(ANT+PHE)$ 比值介于 0.04~0.27 间,平均值为 0.17; $FLA/(FLA+PYR)$ 比值介于 0.45~0.78 间,平均值为 0.59。特征比值判断结果表明研究区域内大部分样点 PAHs

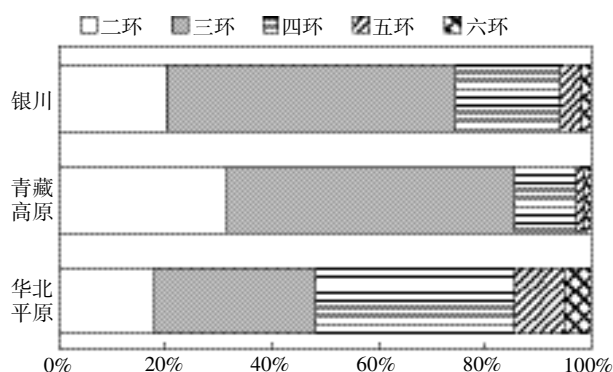


图 3 中国不同地区土壤中各环数 PAHs 百分含量对比

Figure 3 Composition profiles of PAHs of different rings from different regions in China

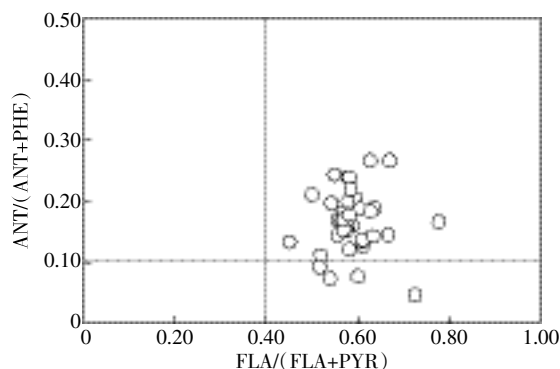


图 4 银川平原及周边地区土壤中 PAHs 特征比值

Figure 4 PAH isomer ratios in surface soils from studied areas

的来源以燃烧源为主^[23-24],其主要燃料类型为煤和秸秆等生物质燃料^[25]。在煤和生物质等燃料燃烧的排放因子测定中,PAHs 的主导化合物为 PHE、FLO、FLA 和 PYR^[26]。这既与研究区域土壤的主导 PAHs 种类相一致,也和 PAHs 超标情况相符。

2.2 土壤中 PAHs 的空间分布规律

研究区土壤中 16 种 PAHs 总含量的点状分级图

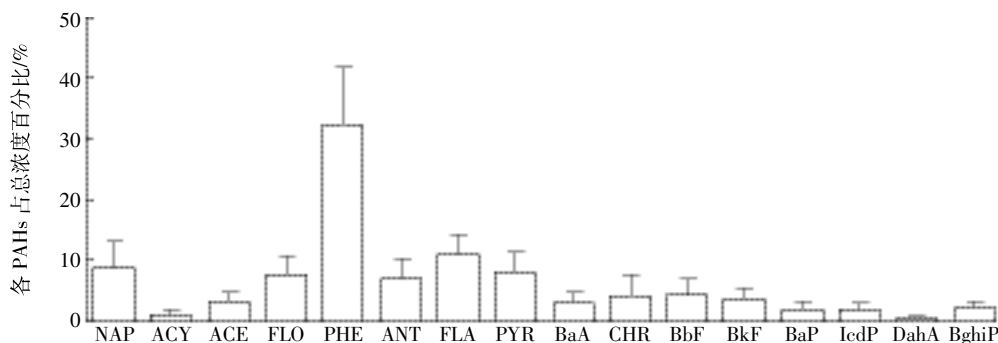


图 2 银川平原及周边地区土壤中各 PAH 含量占总 PAHs 含量的百分比

Figure 2 Composition profile of PAHs in surface soils from studied areas

如图5所示。PAHs土壤浓度较高的区域集中在研究区域的南部(即吴忠市青铜峡市郊区域)和北部(即石嘴山市大武口区以及惠农区周边地区)。总浓度低的区域集中于研究区域的东部(即毛乌素沙地边沿区域)和西部(即腾格里沙地区域)。整体呈东西低、南北高的分布态势。

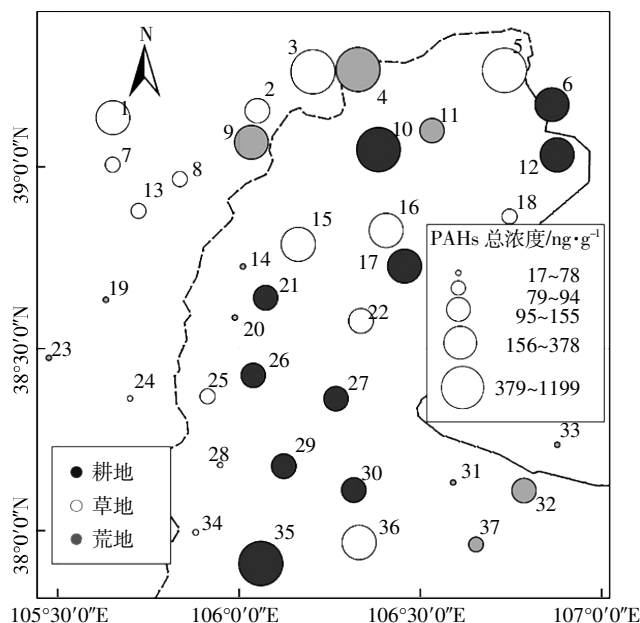


图5 银川平原及周边地区土壤PAHs分级图

Figure 5 Map of PAH concentration classification of 37 sampling sites

土壤中PAHs的空间分布及其来源和土地类型分布密切相关。在人口密度较大的区域,大气PAHs的排放相对较高,与矿业相关的工业排放也是大气PAHs的重要来源^[27]。银川平原呈南北走向,地理条件适宜人类生活居住,因此人类活动带来的PAHs排放较多。东西两部主要是毛乌素沙地、贺兰山和腾格里沙地,PAHs的人为源排放较少。

南部的YC3、YC8、YC9等高值样点接近吴忠市下辖青铜峡市以及银川市下辖灵武市。青铜峡市2009年综合能源消费量达431万t标准煤,青铜峡市单位产值能耗2.75t标准煤·万元⁻¹,接近银川市区的3倍^[28];灵武市同样消耗大量能源,2009年综合能源消费量258万t标准煤,单位产值能耗1.69t标准煤·万元⁻¹^[25]。因此,研究区域南部土壤中PAHs的含量较高与附近密集的工业排放有密切关系。研究区域北部石嘴山市已经初步形成了集煤炭、电力、机械制造、化工、冶金于一体的工业体系,石嘴山市(不含平罗县)2009年综合能源消费量741万t标准煤。如宗别立-

石炭井附近样点(31-34)由于工矿活动较多,运输活动频繁,其土壤PAHs浓度很高。除了工业源排放外,由于原石嘴山市政府的驻地位于惠农区,后迁往大武口区,该市整体经济基础较好,人口密度较大,PAHs排放源较多,导致PAHs在土壤中的浓度较高。而区域中部为银川市,经济水平较高,第三产业产值占GDP一半以上,工业源排放较少,因此反而较区域南北两侧排放少^[25]。区域东西部人烟稀少,PAHs多来自交通排放和外界输送,故PAHs浓度很低。

土壤有机质作为天然吸附剂,对环境中的憎水性有机污染物有着很强的吸附和锁定作用,也影响着土壤中PAHs的浓度^[29-30]。在对本研究中的土壤TOC数据进行角变换以使其通过正态分布检验后,与16种PAHs的对数浓度进行相关分析,结果表明土壤PAHs含量与土壤TOC呈显著正相关(图6)。除ANT外,单个PAH物质浓度和总浓度都与土壤中TOC含量在0.01水平上呈正相关,表明土壤TOC含量是影响区域内PAHs空间分布的重要因素。

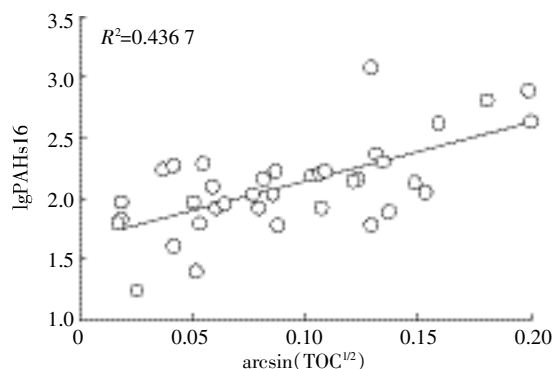


图6 银川平原及周边地区土壤PAHs含量与土壤TOC关系

Figure 6 Relationship between PAH concentrations and TOC in surface soils from studied areas

2.3 土地利用类型与土壤中PAHs含量的关系

为了进一步分析研究区域中土壤PAHs的空间分布规律和影响因素,将土壤样点根据地表植被与土壤质地划分为三种土地类型:耕地、草地和荒地。三种类型的土壤TOC平均含量分别为0.919%、0.548%和0.492%。耕地土壤由于常年耕作,农作物残体以及施用的肥料使土壤中TOC远高于草地和荒地水平。

研究区域内不同土地类型间土壤PAHs浓度差异较大。耕地、草地和荒地土壤PAHs浓度(算术均值和标准差)分别为 $287.1 \pm 333.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $163.7 \pm 155.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $142.1 \pm 211.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。耕地土壤中PAHs平均浓度比研究区域PAHs平均浓度高51%,比草地和荒

地土壤 PAHs 平均浓度高近一倍。耕地土壤的 PAHs 平均浓度低于国内污灌区土壤 PAHs 浓度,但与我国东部地区耕地中 PAHs 浓度接近(表 3)。

表 3 中国不同地区耕地土壤 PAHs 含量对比

Table 3 Comparison of PAHs in cropland soils from studied areas with other regions in China

研究区域	浓度范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
本研究	$287.1\pm 333.3, 110.6\sim 1\ 199.3$
天津污灌区 ^[31]	1304~3369
沈抚污灌区 ^[32]	787~24 600
北京郊区污灌区 ^[33]	41.8~916
大连农村 ^[34]	219 ± 28
珠三角农田土 ^[35]	58~3077
吴江市水稻土 ^[36]	220~1630
东莞市农业土壤 ^[37]	413, 29~4079

不同土地类型土壤中 PAHs 组成亦存在差异。总体上耕地、草地和荒地都以三环的 PAHs 为主,比例分别为 37.5%、52.9%和 42.2%。但从耕地到草地、荒地,二环 PAHs 的比例逐渐从 11.8%增大到 20.8%,并且耕地土壤中 4 环及以上组分占 50.7%,明显高于草地和荒地(图 7)。土壤中 PAHs 的主要来源为大气沉降^[38],因此不同土地类型中土壤 PAHs 浓度水平的差异不仅与排放源距离有关,也与土壤中 TOC 含量差异有关。高环 PAHs 由于迁移能力较弱,相对更容易沉降且不容易再次挥发,被土壤 TOC 吸收后更容易被锁定,难以通过环境介质进行再分配。区域内耕地主要位于银川平原,PAHs 分布与人的生产生活活动导致的排放区域基本重合,较高的 TOC 含量使耕地土壤比荒地和草地吸附更多的 PAHs,且高环 PAHs 在排放源附近沉降后即被土壤吸收,因此耕地土壤中高环 PAHs 组分丰度也更大。

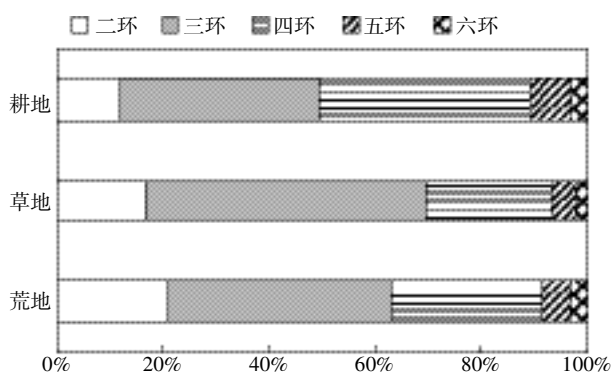


图 7 银川平原及周边地区不同类型土地各环数 PAHs 百分比含量

Figure 7 Composition profiles of PAHs of different rings in three land types from studied areas

3 结论

银川平原及周边地区表层土壤中 16 种 PAHs 几何均值为 $125.89\pm 2.37 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与国内外相关研究相比处于中低污染水平。PAHs 以 PHE、FLA、NAP 为主,三环和二环 PAHs 所占丰度较大,相对含量分别为 54.0%和 20.4%。通过 PAHs 谱分布和特征比值判断,PAHs 来源以燃烧源为主。

土壤 PAHs 浓度在研究区域内呈南北高、东西低的分布态势,土壤 PAHs 高污染地区的区域与工业发达区域相重合。土壤 TOC 含量也是影响土壤中 PAHs 浓度空间分布的重要因素。

研究区域内耕地中 PAHs 浓度水平较高,算术均值为 $287.1\pm 333.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于研究区内草地与荒地,与我国东部部分地区耕地土壤污染水平相当,且耕地土壤中高环 PAHs 所占丰度更大。

参考文献:

- [1] Bostrom C E, Gerde P, Hanberg A, et al. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(3):451-488.
- [2] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1):91-108.
- [3] Zhang W H, Wei C H, Feng C H, et al. Distribution and health-risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at a coking plant[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(12):3429-3436.
- [4] Kaya E, Dumanoglu Y, Kara M, et al. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, 3(4SI):435-449.
- [5] Hamers T, Van den Berg J H J, Van Gestel C A M, et al. Risk assessment of metals and organic pollutants for herbivorous and carnivorous small mammal food chains in a polluted floodplain (Biesbosch, the Netherlands)[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2):581-595.
- [6] 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.
- [7] Wang W T, Simonich S, Xue M A, et al. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1245-1251.
- [8] Liu Y, Chen L, Zhao J F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: Concentrations, distribution and sources [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(4):355-362.
- [9] Heywood E, Wright J, Wienburg C L, et al. Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24):7629-7635.
- [10] Oleszek W, Terelak H, Maliszewska-Kordybach B, et al. Soil, food and

- agropduct contamination monitoring in Poland[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 12(3):261–268.
- [11] Bucheli T D, Blum F, Desauls A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soil of Switzerland[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11):1061–1076.
- [12] 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.
- [13] Tao S, Wang W T, Liu W X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface soils from the Qinghai–Tibetan Plateau[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(1):175–181.
- [14] Wilcke W, Muller S, Kanchanakool N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok[J]. *Geoderma*, 1999, 91(3–4):297–309.
- [15] Wilcke W, Lilienfein J, Lima S D, et al. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1999, 162(5):539–548.
- [16] Aannokkee G J. MT–TNO research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs)[C]/Wolf K(ed.) Contaminated soil. New York: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [17] Johnsen A R, Wick L Y, Harms H. Principles of microbial PAH–degradation in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(1):71–84.
- [18] 左 谦. 环渤海西部地区表土中 PAHs 污染[D]. 北京大学博士学位论文, 2007.
- ZUO Qian. PAHs in surface soils from the western watershed of Bohai Sea, China[D]. Doctoral Dissertation in Peking University, 2007.
- [19] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soil of Guangzhou, China[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7):879–890.
- [20] Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(6):2140–2148.
- [21] Tobiszewski M, Namiesnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162:110–119.
- [22] Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, et al. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2–3):1033–1039.
- [23] 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.
- [24] Soclo H H, Garrigues P, 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.
- [25] Shen G F, Wang W, Yang Y F, et al. Emissions of PAHs from indoor crop residue burning in a typical rural stove: Emission factors, size distributions, and gasparticle partitioning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4):1206–1212.
- [26] Shen G F, Tao S, Chen Y C, et al. Emission characteristics for polycyclic aromatic hydrocarbons from solid fuels burned in domestic stoves in rural China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24):14485–14494.
- [27] Zhang Y X, Tao S, Cao J, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3):683–687.
- [28] 宁夏回族自治区统计局. 宁夏统计年鉴–2009[M]. 北京: 中国统计出版社, 2009.
- Bureau of Statistics of Ningxia Hui Autonomous Region. Ningxia statistical yearbook–2012[M]. Beijing: China Statistics Press, 2012.
- [29] Mackay D. Multimedia Environmental Models: The fugacity approach [M]. The Second Edition. Lewis: Boca Raton FL, 2001.
- [30] Li X X, Shuang S Q, Li X Y, et al. The effect of concentrations and properties of phenanthrene, pyrene, and benzo(a)pyrene on desorption in contaminated soil aged for 1 year[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2):375–382.
- [31] Khan S, Cao Q, Lin A J, et al. Concentrations and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater–irrigated soil using in vitro gastrointestinal test[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2008, 15(4):344–353.
- [32] 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.
- QU Jian, SONG Yun–heng, SU Na. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in upriver soil of Shen–Fu irrigation area[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, 22(3):29–31.
- [33] Chen Y, Wang C X, Wang Z J, et al. Assessment of the contamination and genotoxicity of soil irrigated with wastewater[J]. *Plant and Soil*, 2004, 261(1–2):189–196.
- [34] Wang Z, Chen J W, Qiao X L, 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.
- [35] Ma X X, Ran Y, Gong J, et al. Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 145(1–3):453–464.
- [36] 丁爱芳, 潘根兴, 张旭辉. 吴江市水稻土中多环芳烃(PAHs)含量及来源的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1166–1170.
- DING Ai–fang, PAN Gen–xing, ZHANG Xu–hui. Contents and origin analysis of PAHs in paddy soils of Wujiang County[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2005, 24(6):1166–1170.
- [37] 张天彬, 杨国义, 万洪富, 等. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源[J]. 土壤, 2005, 37(3):265–271.
- ZHANG Tian–bin, YANG Guo–yi, WAN Hong–fu, et al. Concentration, indicators, and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil in Dongguan[J]. *Soils*, 2005, 37(3):265–271.
- [38] Wang W T, Simonich S, Giri B, et al. Atmospheric concentrations and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing–Tianjin region, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(15):2942–2950.