文章编号:1674-2869(2024)02-0175-09

赤壁市茶园土壤多环芳烃季节分布的特征分析

李金枝,薛建涛*,冯雪晴,冯俊俊,张雪莹
武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,环境生态与生物工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:土壤是持久性有机污染物多环芳烃(PAHs)的主要归趋之一,城市、农业、工业等土壤中PAHs浓度水平、污染来源及风险评估等研究得到了广泛的关注。采用气相色谱质谱联用法对赤壁市太平口村茶园土壤PAHs的分布、来源及生态风险评价进行了季节差异分析。结果表明:茶园土壤中16种PAHs的总浓度为18.38~154.44 ng·g^{-1},平均值71.33 ng·g^{-1};夏季土壤中PAHs浓度略高于冬季。整体上茶园土壤中PAHs是以5~6环组成为主,但在冬季有25%样点是以2~3环为主。通过源解析发现,赤壁市茶园土壤PAHs主要来自石油燃烧,木材及煤炭燃烧等混合燃烧源。其中冬季土壤PAHs还存在石油输入源。茶园土壤中总有机碳(TOC)与总PAHs存在显著的相关性(r^2=0.46,$p \leqslant 0.05$),其中与高环PAHs之间存在显著相关性(r^2=0.5,$p \leqslant 0.01$),与低环PAHs不存在相关性(r^2=0.13,$p \geqslant 0.05$)。生态风险评价结果表示,尽管赤壁市茶园土壤PAHs整体生态风险相对较低,但也存在一定致癌风险,其中以苯并(b)荧蒽(BbF)、二苯并(a,h)蒽(DahA)和茚并(1,2,3-cd)芘(InP)的毒性当量浓度贡献最大。

关键词:多环芳烃;茶园;土壤;季节差异;源解析;风险评价
中图分类号:X131.3 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202304011

Seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil of tea plantations in Chibi County

LI Jinzhi, *XUE Jiantao**, *FENG Xueqing*, *FENG Junjun*, *ZHANG Xueying*
Key Laboratory of Green Chemical Process, Ministry of Education, School of Environmental Ecology and Bioengineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Soil is one of the main places for accumulation of persistent organic pollutants, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs concentration, sources and risk assessment in urban, agricultural and industrial soils have received extensive attention. Seasonal differences in the distribution, sources, and ecological risk assessment of PAHs in the soil of the tea plantations in Taipingkou Village, Chibi County were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry. The findings showed that the total concentration of 16 PAHs in the soil of tea plantations was in the range of 18.38~154.44 ng·g^{-1}, with an average of 71.33 ng·g^{-1}; the PAH concentration was slightly higher in summer than in winter. Overall, five or six ring PAHs were predominant in tea plantation soil, but in winter, 25% of sampling points were dominated by 2−3 ring PAHs. Source analysis revealed that PAHs in the tea plantation soil in Chibi County mainly came from petroleum combustion, mixed combustion sources such as wood and coal. Additionally, in winter, there was also a petroleum input source for PAHs in the soil. There was a significant correlation between total organic carbon

收稿日期:2023-04-07
基金项目:国家自然科学基金(41903066);流域关键带演化湖北省重点实验室开放基金(CZE2022F05);武汉工程大学研究生教育创新基金(X19G028;CX2021447)
作者简介:李金枝,硕士研究生。Email:1206871446@qq.com
***通信作者**:薛建涛,博士,讲师。Email:xuejiantaocug@163.com
引文格式:李金枝,薛建涛,冯雪晴,等. 赤壁市茶园土壤多环芳烃季节分布的特征分析[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(2):175-183.

(TOC) and total PAHs in the tea plantation soil (r^2=0.46, $p \leq 0.05$), with a significant correlation between high-ring PAHs (r^2=0.5, $p \leq 0.01$), and no correlation with low-ring PAHs (r^2=0.13, $p \geq 0.05$). The ecological risk assessment results indicate that although the overall ecological risk of PAHs in the soil of tea plantations in Chibi County is relatively low, there is still a certain carcinogenic risk, with benzo(b)fluoranthene (BbF), dibenzo(a,h)anthracene (DahA), and indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP) contributing the most to the toxicity-equivalence concentrations.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); tea plantation; soil; seasonal variation; source resolution; risk assessment

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类具有致癌、致畸、致突变特性的持久性有机污染物,给环境及人类健康带来严重的危害[1-3]。PAHs产生分为自然来源与人为来源,自然来源主要包含生物合成、成岩作用及森林火灾等;人为来源主要包含石油燃烧、石油泄漏及日常生活等[4]。美国环保署公布的16种优先控制的PAHs一直是科学研究者重点关注对象[5]。PAHs可以在环境中发生迁移转化,因此在大气、水和土壤中广泛存在[6]。其中,土壤承载了环境中90%以上的PAHs负荷[7]。因此研究土壤中的PAHs对土壤生态环境和人类健康具有重要意义[8]。

国内外学者广泛开展了土壤中PAHs的研究工作,但大都集中在城市土壤[9]、农业土壤[10]和沉积物[11]上,对茶园土壤PAHs的报道较少。我国茶园分布范围广,面积大,茶叶生产量和消费量居世界第一。茶产品是一类重要的农业经济来源[12]。以茶叶为主导产业的脱贫县有150多个,带动了两百多万人走上脱贫致富之路。茶园土壤健康状况对茶树的生长和茶叶的产量、品质有很大的影响,因此关注茶园土壤PAHs污染状况具有重要意义。赤壁植茶农业活动历史悠久,是万里茶道的重要起源地。在“一带一路”政策支持下,赤壁市成功打造了以青砖茶为主的茶文化品牌。本文对赤壁市茶园土壤PAHs进行研究,主要目的:(1)探讨赤壁市茶园土壤中PAHs分布的季节差异及环境影响因素;(2)确定PAHs的主要污染来源的季节差异特征;(3)对赤壁市茶园土壤PAHs进行风险评价。旨在厘清赤壁市茶园土壤中PAHs的季节性分布特征及环境影响因素,为植茶农业活动中产生的PAHs污染防治提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

采样区域位于湖北省赤壁市太平口村茶园(29°49′N,113°35′E),邻近长江中游东南沿岸。该地区属于亚热带海洋性季风气候,年均温16.9 ℃,年降水量1 251~1 608 mm,温暖湿润,雨量充足。土壤以黄棕壤和红壤为主。2019年12月份与2020年8月份在赤壁市太平口村茶园种植基地相同位置采用四分法分别采集了16份0~20 cm的茶园表层土壤样品,去除表面腐败茶叶,使用真空机冷冻干燥,研磨过孔径250 μm后进行PAHs的提取及理化性质测定。

1.2 样品预处理

土壤样品PAHs提取参考国家环境保护标准[13]和Liang等[14]论文方法。主要步骤为:称取7.5 g的土壤样品,加入定量的替代物2-氟联苯标样,加入正己烷-丙酮混合溶液(体积比1∶1)进行超声提取,然后离心4~5次,合并提取液至圆底烧瓶,使用旋转蒸发仪进行浓缩样品,之后用商品化的固相萃取柱[LC-Florisil SPE小柱,1 g(6 mL)]净化,加入二氯甲烷-正己烷混合溶液(体积比1∶9)洗脱,收集含PAHs组分的洗脱液,用氮吹仪浓缩至干,用正己烷转移至1.5 mL玻璃进样瓶,加入内标(萘-d_8,苊烯-d_{10},菲-d_{10},䓛-d_{12},苝-d_{12})定容至1 mL。经上述程序处理后,所有样品溶液在分析前储存在冰箱(−20 ℃)中。

在茶园土壤PAHs提取时同时测定样品pH、电导率(electrical conductivity, Ec)和氧化还原电位(redox potential, ORP);使用元素分析仪测定样品总有机碳(total organic carbon, TOC)和总氮(total nitrogen, TN);使用流动分析仪测定样品铵氮(ammonium nitrogen, NH_4^+)和硝氮(nitrate, NO_3^-)。

1.3 仪器分析

使用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography mass spectrometer, GC-MS)进行PAHs的定性和定量分析。气相色谱部分设定进样口温度为270 ℃,采用不分流模式,进样量设置为1.0 μL。柱流量为1.0 mL/min(恒流),柱温80 ℃保持2 min,以20 ℃/min升至180 ℃,保持5 min;再以10 ℃/min升至290 ℃,保持5 min。色谱柱使用HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弱极性5%-苯

基-95%甲基聚硅氧烷填充。高纯度氦气为载气。质谱部分离子源温度230 ℃，四级杆温度150 ℃，接口温度280 ℃，溶剂延迟5 min，采用选择性离子模式。PAHs鉴定通过对比标准图谱确定。

1.4　质量控制

实验过程采取了严格的质量保证和控制措施。本实验所用的玻璃器皿均用超声波清洗机清洗2 h，并在450 ℃马弗炉中灼烧5 h，使用前用二氯甲烷进行淋洗，去除可能存在的污染，最大程度减少实验过程的污染。实验中提取净化及测试所用的溶剂均为色谱级或农残级。

本研究中所有数据结果均以干重形式表示。使用内标校正方法（标准曲线系列浓度为：1、10、100、500、1 000、2 000 ng·mL^{-1}）[13]，标准曲线的相关系数r^2均大于0.96。在空白样品（n=6）中以3∶1的信噪比计算的检测限（detection limits，LOD）在0.01~1.56 ng·g^{-1}干重的范围内，目标化合物的测定值均低于仪器的检出限，说明实验过程中没有引入新的PAHs污染。土壤中添加替代物2-氟联苯标样计算的回收率结果显示替代物回收率在55.01%~115.01%之间。

1.5　数据处理

使用Excel进行数据计算分析，以及使用OriginPro 2021和SPSS 2016进行绘图和统计分析。

2　结果与讨论

2.1　土壤中PAHs的浓度与季节差异

本研究检测了萘（Nap）、苊烯（Acy）、苊（Ace）、芴（Flu）、菲（Phe）、蒽（Ant）、荧蒽（Fla）、芘（Pyr）、苯并（a）蒽（BaA）、䓛（Chr）、苯并（b）荧蒽（BbF）、苯并（k）荧蒽（BkF）、苯并（a）芘（BaP）、二苯并（a，h）蒽（DahA）、苯并[g，h，i]苝（BghiP）和茚并（1，2，3-cd）芘（InP）16种美国环保署优先控制的PAHs浓度（表1）。总质量浓度变化范围为18.38~154.44 ng·g^{-1}，平均值为71.33 ng·g^{-1}；7种致癌性PAHs的质量浓度在2.42~118.85 ng·g^{-1}之间，平均值为48.70 ng·g^{-1}，约占16种总PAHs的68.27%。与其他研究土壤中PAHs含量相比，本研究土壤中PAHs远低于华北城乡一体化区域土壤中PAHs平均值225 ng·g^{-1}和上海近郊农田土壤中PAHs平均值1 552 ng·g^{-1}[15]，略高于鄂东白茶园土壤中平均值33.25 ng·g^{-1}[16]和福建省茶园土壤中平均值48.4 ng·g^{-1}[17]。

夏季16种PAHs质量浓度范围为36.54~154.44 ng·g^{-1}，平均值为78.45 ng·g^{-1}；冬季16种PAHs质量浓度范围为18.38~123.10 ng·g^{-1}，平均值为65.99 ng·g^{-1}。夏季PAHs质量浓度平均值高于冬季PAHs质量浓度。一般来说，在夏季PAHs

表1　夏冬季节赤壁茶园土壤中16种PAHs的质量浓度统计

Tab. 1　Statistics of the concentration of 16 PAHs in the tea plantation soil in Chibi County in summer and winter

PAHs成份	环数	冬季PAHs质量浓度/（ng·g^{-1}）			夏季PAHs质量浓度/（ng·g^{-1}）		
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值
Nap	2	15.171	12.148	18.022	14.120	9.871	18.257
Acy	3	0.093	0.042	0.306	0.073	0.019	0.171
Ace	3	0.132	0.105	0.158	0.160	0.087	0.248
Flu	3	0.004	0.001	0.010	0.003	0.001	0.005
Phe	3	0.435	0.239	0.578	0.751	0.470	1.056
Ant	3	0.083	0.013	0.204	0.140	0.012	0.226
Fla	4	1.331	0.059	3.457	0.268	0.037	0.743
Pyr	4	2.969	0.069	12.522	0.246	0.031	0.554
BaA	4	0.705	0.090	2.007	0.560	0.179	1.648
Chr	4	9.508	0.583	22.232	13.833	4.278	24.971
BbF	5	18.258	1.304	53.454	29.229	13.258	51.831
BkF	5	3.084	0.177	7.399	5.285	2.366	11.759
BaP	5	0.278	0.002	0.795	0.241	0.013	1.171
InP	5	8.568	0.225	22.184	8.627	0.954	28.882
DahA	6	0.849	0.000	2.277	0.855	0.139	2.443
BghiP	6	4.523	0.039	19.311	4.063	0.973	15.099
ΣPAHs	—	65.991	18.382	123.101	78.453	36.541	154.440

主要来源为工业过程、石油和天然气活动，在冬季PAHs主要来源为煤炭燃烧和生物质、木材燃烧[18]。由于夏季温度高，光照强，降水多，PAHs挥发和损失比冬季大，从而导致冬季PAHs浓度高于夏季[19-20]。Dumanoglu等[21]调查了土耳其土壤中PAHs的季节变化，发现冬季土壤PAHs平均质量浓度比夏季高2.3倍。而本研究中夏季平均质量浓度略高于冬季，可能原因是受到人类活动的影响，在夏季人类生产生活如工业活动、观光旅游等较多，导致交通排放及工厂废气污染多。Han等[18]利用模型对中国不同地区环境中PAHs的季节变化进行分析，发现上海市夏季16种PAHs浓度略高于冬季，解释原因是上海夏季垃圾场焚烧量大。

针对赤壁茶园土壤中测定的不同环数的PAHs的比例进行三角分析，结果如图1所示。从图中可以看出，夏季茶园土壤中2~3环PAHs占总量的10%~30%左右，4环PAHs占10%~20%左右，5~6环PAHs占50%~70%左右。从单个组分来看，16种PAHs相对含量占比顺序为：BbF(37.26%)> Nap(18.0%)> Chr(17.63%)> InP(11.0%)> BkF(6.74%)> BghiP(5.18%)> DahA(1.09%)。冬季土壤中2~3环PAHs占总含量的20%~30%左右，4环PAHs占20%~30%左右，5~6环PAHs占50%~60%左右。从单个组分来看，冬季茶园土壤中16种PAHs相对含量占比顺序为：BbF(27.67%)> Nap(22.99%)> Chr(14.41%)> InP(12.98%)> BghiP(6.85%)> BkF(4.67%)> Pyr(4.50%)。夏季和冬季茶园土壤中的PAHs组成特征基本相似，均是以中高环PAHs为主，主要因为高环的PAHs饱和蒸汽压较低、疏水性高和挥发性差等原因，易附在土壤颗粒上，不易迁移。单体PAHs前4位均是BbF、Nap、Chr和InP；而夏季时BbF含量占比远高于其他单体PAHs，冬季时BbF和Nap占比相差不大。其中冬季有25%的样品组成是以2~3环为主。通常PAHs组成环数的相对丰度可以反映PAHs的来源，说明冬季茶园土壤中PAHs不仅来源于石油燃料的高温燃烧，同时也受到木材、煤的低温燃烧及石油泄漏的影响。

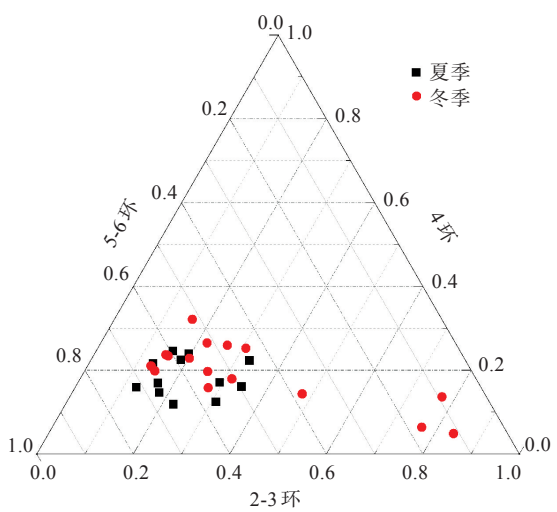


图1 不同季节不同环数多环芳烃PAHs分布图

Fig. 1 Distribution of PAHs of polycyclic aromatic hydrocarbons with different ring numbers in different seasons

2.2 土壤中PAHs的来源分析

一般来说，低分子量PAHs主要是由石油泄漏、有机物的低温转化等贡献，而中高分子量PAHs来源于煤炭及生物质的不完全燃烧。同分异构体比值法是一种常见的PAHs来源定性分析方法[22-23]，本文选择了4个诊断比率对赤壁市茶园土壤中PAHs的来源进行分析，其中m(Ant)/m(Ant+Phe)< 0.1，m(Fla)/m(Fla+Pyr)< 0.4，m(BaA)/m(BaA+Chr)< 0.2代表石油源；m(Ant)/m(Ant+Phe)> 0.1则被认为是燃烧源；0.4 < m(Fla)/m(Fla+Pyr)< 0.6，m(Inp)/m(Inp+BghiP)< 0.5，0.2 < m(BaA)/m(BaA+Chr)< 0.35表示为石油燃烧；而Fla/(Fla+Pyr)> 0.6，Inp/(Inp+BghiP)> 0.5，BaA/(BaA+Chr)> 0.35指示木材、煤炭和生物质的燃烧[24]。从图2中可以看出，夏季m(Fla)/m(Fla+Pyr)的比值基本上处于0.4~0.6之间，m(Ant)/m(Ant+Phe)的比值也大于0.1，表明夏季这些PAHs主要来自石油燃烧，比如交通尾气、工厂废气等燃烧源。而冬季m(Fla)/m(Fla+Pyr)比值大部分位于小于0.4的范围，m(Ant)/m(Ant+Phe)的比值也大部分在0.1以上，表明冬季茶园土壤中PAHs主要来源是石油输入及燃烧。不论冬季夏季，m(Inp)/m(Inp+BghiP)的比值基本大于0.5，m(BaA)/m(BaA+Chr)的比值基本小于0.2，表明赤壁茶园土壤中PAHs的污染来源主要是混合源，包括石油泄漏和木材、煤及生物质的燃烧。总体来看，赤壁市茶园土壤中PAHs主要表现为石油燃烧和木材、煤燃烧混合来源特征，部分样点存在石油输入污染。孙岳宏等[25]利用同分异构体比值法对长江中下游农业土壤中PAHs的来源进行分析，发现主要污染源为燃烧源；倪沁颜等[17]利用同分异构体比值法对福建茶园土壤中PAHs进行来源定性分析，指出福建茶园PAHs污染来源主要是混合燃烧源，且部分样点存在油排放污染，与本研究结果基本一致。

为了对赤壁茶园土壤PAHs来源进行更加精细的划分，利用主成分分析法对样品进行处理。

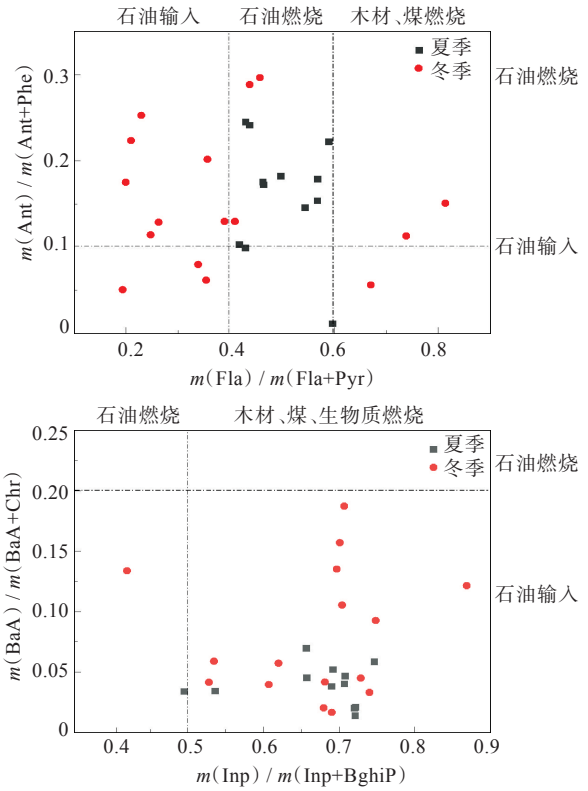


图2　PAHs异构体比值源解析图

Fig. 2　Analytical plot of PAHs isomer ratio source

表2为夏季和冬季茶园土壤中PAHs的主要成分因子载荷结果。冬季土壤样品中，提取了4个特征值大于1的因子，累计方差贡献率为81.038%。PC1解释了总方差的39.99%，主要对中高环PAHs具有高载荷，包括InP、DahA、Fla、Pyr、BghiP、BaA、BkF、Chr，其中BkF、InP、DahA和BghiP是石油燃烧的标志，如柴油、汽油与汽车尾气排放[26-27]；Fla、Pyr、Chr和BaA是煤燃烧的典型标志[28-29]。因此PC1主要是燃烧源，包括煤炭燃烧、交通排放和石油燃烧。PC2解释了总方差的21.25%，其中Phe、BbF、BaP、Ant载荷较大。研究表明，Ant是石油泄漏或生物质不完全燃烧的标志[30]；BbF和BaP是石油燃烧的标志。PC3解释了11.30%的方差，主要是Ace的载荷明显，该污染物是煤燃烧的典型标志。PC4仅占总方差的8.24%，主要加权在Acy。木材燃烧被认为是Acy的来源[31]。因此，冬季茶园土壤中PAHs的主要来源是石油泄漏、燃烧和煤、木材燃烧。夏季土壤样品中同样提取了4个特征值大于1的因子，总方差为84.45%。PC1、PC2、PC3、PC4分别解释了总方差的49.47%、16.55%、9.61%和8.82%。其中PC1对大部分PAHs具有高载荷，包括BaA、DahA、InP、BghiP、BkF、BbF、Pyr、Chr、Acy、Fla；PC2中BaP载荷明显；PC3加权在Ace和Phe上；PC4对Flu具有高载荷。结果表明，煤炭燃烧、石油燃烧及木材燃烧等燃烧源是夏季茶园土壤中PAHs的主要来源。主成分分析结果与特征比值分析结果一致。

2.3　PAHs与环境因子的相关性分析

为了探究茶园土壤中PAHs含量的影响因素，

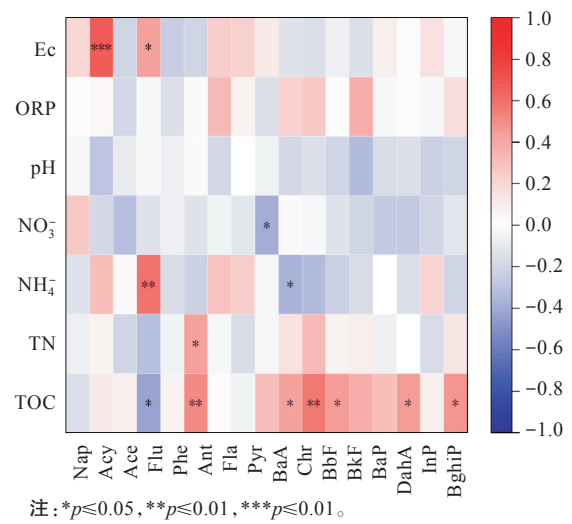
表2　赤壁茶园土壤中PAHs的主成分分析

Tab. 2　Principal component analysis（PCA）of PAHs in the soil of tea plantations in Chibi County

PAHs成份	冬季				夏季			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Nap				0.360	0.552			
Acy				0.475	0.725			
Ace			0.849				0.746	
Flu								0.767
Phe		0.448					0.706	
Ant		0.686				0.572		
Fla	0.856				0.619			
Pyr	0.843				0.838			
BaA	0.724				0.950			
Chr	0.701				0.787			
BbF		0.794			0.863			
BkF	0.722				0.901			
BaP		0.688				0.660		
DahA	0.897				0.947			
InP	0.966				0.929			
BghiP	0.799				0.907			

注：冬季和夏季的PC1-PC4的方差分别为39.99%，21.51%，11.30%，8.24%，49.47%，16.55%，9.61%，8.82%；表中数值为各成分因子的载荷。

将PAHs含量与土壤理化做相关性分析如图3。从图3中可以看到，Ec与Acy、Flu存在显著正相关关系（$p \leqslant 0.05$）；NO_3^-与BaA之间存在显著负相关关系（$p \leqslant 0.05$）；NH_4^+与Flu呈显著正相关性（$p \leqslant 0.01$），与Chr呈显著负相关性（$p \leqslant 0.05$）；TOC与FLU存在显著的负相关关系（$p \leqslant 0.05$），与Ant、Chr、BbF、BkF、DahA呈显著的正相关性（$p \leqslant 0.05$），同时与总PAHs存在显著正相关关系。土壤中有机污染水平受到多种因素的影响，其中土壤有机质被广泛认为是控制有机化合物吸附、螯合和归宿的重要参数[32]。本研究中，茶园土壤中TOC与总PAHs存在显著的相关性（r^2=0.46，$p \leqslant 0.05$），与5~6环PAHs之间存在显著相关性（r^2=0.5，$p \leqslant 0.01$），与2~3环PAHs不存在相关性（r^2=0.13，$p \geqslant 0.05$）。TOC仅与低环PAHs中Flu和Ant之间存在显著相关性（$p \leqslant 0.01$）。Duan等[33]对中国焦炭生产基地附近的农田土壤中PAHs进行研究，发现PAHs和土壤有机质含量之间存在正相关关系，且TOC与高环PAHs的相关性普遍强于与低环PAHs的相关性，原因可能是土壤中PAHs除了老化过程外，还不断受新鲜排放物的污染。而Agarwal等[34]对印度德里农业地点的表层土壤中16种PAHs进行研究分析，发现TOC与2~4环PAHs之间有显著相关性，而与5~6环PAHs的相关性较差。



注：*p≤0.05，**p≤0.01，***p≤0.01。

图3 赤壁茶园土壤中PAHs浓度与环境因子的相关性矩阵

Fig. 3 Correlation matrix between PAHs concentration and environmental factors in the soil of tea plantations in Chibi County

2.4 土壤中PAHs的风险评价

根据荷兰Maliszewska-Kordybach（1996）[35]针对土壤PAHs总含量提出的关于土壤污染分级标准的建议，将土壤PAHs污染分为4类：未污染（总质量浓度小于200 ng·g^{-1}），轻度污染（总质量浓度在200~600 ng·g^{-1}之间），中度污染（总含量数量在600~1 000 ng·g^{-1}之间），重度污染（总质量浓度大于1 000 ng·g^{-1}）。根据此标准，赤壁市茶园土壤均低于200 ng·g^{-1}，属于未污染状态。

BaP毒性当量浓度是一种潜在致癌风险评估方法，常被用在PAHs的健康风险评估上[36-38]。在研究中，以BaP的TEF值为标准参考，计算其他PAHs的毒性当量浓度值，公式如下：

$$TEQ_{BaP} = C_i \times TEF_i \quad (1)$$

$$\sum \mathrm{BaP}_{eq} = \sum TEQ_{BaP} \quad (2)$$

其中TEQ_{BaP}是毒性当量浓度；C_i是PAH i的浓度；TEF_i是相应的毒性当量因子。

Annokkée[39]在1990年提出了10种单体多环芳烃含量的标准值，规定Nap、Phe、Ant、Fla、Chr、BaA、BkF、BaP、DahA和BghiP的标准值分别为15、50、50、15、20、20、25、25、25、20 ng·g^{-1}。本研究利用BaP毒性当量浓度，同时参考荷兰土壤修复标准值对赤壁茶园土壤样品中PAHs进行风险评价，见表3。

从表3中可以看到，与荷兰土壤修复标准相比，冬季茶园土壤中PAHs超标的只有Nap和Chr，分别超标43.75%和6.25%，最大超标倍数为0.2倍，其余8种PAHs均未超过荷兰土壤修复标准值。夏季茶园土壤中PAHs超标的有Nap、Chr和InP，分别超标41.97%、25%和8.33%，最大超标倍数为0.25，其余7种PAHs均未超标。不同季节土壤中Nap的超标率都是最大的，因为Nap属于低分子量PAHs，以气态形式存在，挥发性强，从而迁移积累在茶园土壤中[40]。冬季茶园土壤中总PAHs的*TEQ*质量浓度为0.200~12.029 ng·g^{-1}，平均值为4.35 ng·g^{-1}，单个PAHs的*TEQ*值为0.00~1.83 ng·g^{-1}；夏季土壤样品中总PAHs的*TEQ*浓度为1.89~13.45 ng·g^{-1}，平均值为5.66 ng·g^{-1}，单个PAHs的*TEQ*值范围为0.00~2.92 ng·g^{-1}。本研究结果远低于山西农业土壤Σ*TEQs*平均值44.6 ng·g^{-1}[33]和印度德里农业土壤Σ*TEQs*平均值154.12 ng·g^{-1}[34]。不论冬季夏季，BbF、DahA和InP的*TEQ*都对Σ*TEQs*贡献最大，其中InP致癌性在16种PAHs中较高，表明赤壁茶园土壤中PAHs存在一定的致癌风险，但整体生态风险相对较低。

表3　赤壁茶园土壤中PAHs的风险分析

Tab. 3　Risk analysis of PAHs in the soil of tea plantations in Chibi County

PAHs成份	TEFs	冬季						夏季					
		TEQ / (ng·g^{-1})			与荷兰土壤修复标准相比 / (ng·g^{-1})			*TEQ* / (ng·g^{-1})			与荷兰土壤修复标准相比 / (ng·g^{-1})		
		平均值	最小值	最大值	标准限值 / (ng·g^{-1})	超标率 / %	最大超标倍数	平均值	最小值	最大值	标准限值 / (ng·g^{-1})	超标率 / %	最大超标倍数
Nap	0.001	0.015	0.012	0.018	0.015	43.75	0.20	0.014	0.010	0.018	0.015	41.67	0.22
Acy	0.001	0.000	0.000	0.000	—	—	—	0.000	0.000	0.000	—	—	—
Ace	0.001	0.000	0.000	0.000	—	—	—	0.000	0.000	0.000	—	—	—
Flu	0.001	0.000	0.000	0.000	—	—	—	0.000	0.000	0.000	—	—	—
Phe	0.001	0.000	0.000	0.001	0.050	0.00	−0.99	0.001	0.000	0.001	0.050	0.00	−0.98
Ant	0.01	0.001	0.000	0.002	0.500	0.00	−1.00	0.001	0.000	0.002	0.500	0.00	−1.00
Fla	0.001	0.001	0.000	0.003	0.015	0.00	−0.77	0.000	0.000	0.001	0.015	0.00	−0.95
Pyr	0.001	0.003	0.000	0.013	—	—	—	0.000	0.000	0.001	—	—	—
BaA	0.100	0.070	0.009	0.201	2.000	0.00	−0.90	0.056	0.018	0.165	2	0.00	−0.92
Chr	0.010	0.095	0.006	0.222	0.200	6.25	0.11	0.138	0.043	0.250	0.200	25.00	0.25
BbF	0.100	1.826	0.130	5.345	—	—	—	2.923	1.326	5.183	—	—	—
BkF	0.100	0.308	0.018	0.740	2.500	0.00	−0.70	0.528	0.237	1.176	2.500	0.00	−0.53
BaP	1.00	0.278	0.002	0.795	25.000	0.00	−0.97	0.241	0.013	1.171	25.000	0.00	−0.95
InP	0.10	0.857	0.023	2.218	2.500	0.00	−0.11	0.863	0.095	2.888	2.500	8.33	0.16
DahA	1.00	0.085	0.000	0.228	—	—	—	0.085	0.014	0.244	—	—	—
BghiP	0.010	0.045	0.000	0.193	0.200	0.00	−0.03	0.041	0.010	0.151	0.200	0.00	−0.25
ΣPAHs	—	11.297	0.403	29.945	—	—	—	12.657	2.624	37.245	—	—	—

3　结　论

（1）赤壁茶园土壤中PAHs总质量浓度变化范围为18.38~154.44 ng·g^{-1}，平均值为71.33 ng·g^{-1}；夏季平均质量浓度略高于冬季。茶园土壤中PAHs组成主要以5~6环为主，BbF、Nap、Chr和InP占总含量比例最高。其中冬季有25%样品组成是以2~3环为主。

（2）赤壁茶园土壤中PAHs主要来源是石油燃烧、木材及煤炭燃烧等混合燃烧源，比如交通尾气、秸秆燃烧、电厂等。其中冬季土壤样点还存在石油泄漏污染源。

（3）赤壁茶园土壤中TOC与PAHs之间存在显著的相关性，其中与高环PAHs的相关性强于低环PAHs。

（4）根据荷兰土壤PAHs污染等级分类，赤壁茶园土壤全部样点属于未污染状态；与荷兰土壤修复标准相比，冬季超出标准的有Nap和Chr，夏季超出标准的包含Nap，Chr和InP。同时BbF、DahA和InP的*TEQ*对Σ*TEQs*贡献最大，其中InP致癌性在16种PAHs中较高，表明赤壁茶园土壤中PAHs存在一定的致癌风险，但整体生态风险相对较低。

参考文献

[1] REZAEI K R，JAAFARZADEH N，REZVANI G M，et al. Cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil and sediments of Iran：a systematic review study[J]. Reviews on Environmental Health，2021，37(4)：597−612.

[2] 曹斐姝，陈婷婷，梁家宇，等. 石化场地污染土壤生物修复技术研究[J]. 化学与生物工程，2022，39(11)：47−54.

[3] 冯清敏，王子豪，唐家璇，等. 一株芘好氧降解菌的筛选鉴定及共代谢特性研究[J]. 化学与生物工程，2021，38(6)：44−50，67.

[4] RAVINDRA K，SOKHI R，VAN GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons：source attribution，emission factors and regulation[J]. Atmospheric Environment，2008，42(13)：2895−2921.

[5] ZHANG T，LIU F，YU X Z，et al. Risk assessment and ecotoxicological diagnosis of soil from a chemical industry park in Nanjing，China[J]. Ecotoxicology，2021，30(7)：1303−1314.

[6] LARSEN R K，BAKER J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere：a comparison of three methods[J]. Environmental Science and Technology，2003，37

(9)：1873−1881.

[7] 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.

[8] MUELLER K E，SHANN J R. PAH dissipation in spiked soil：impacts of bioavailability，microbial activity，and trees[J]. Chemosphere，2006，64(6)：1006−1014.

[9] ZHANG H，WANG J F，BAO H Y，et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Zhengzhou city，China：occurrence，source and human health evaluation[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology，2020，105(3)：446−452.

[10] YANG B，XUE N D，ZHOU L L，et al. Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain，China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety，2012，84：304−310.

[11] HAN B，LI Q，LIU A，et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distribution in surface sediments from Yazhou Bay of Sanya，South China，and their source and risk assessment [J]. Marine Pollution Bulletin，2021，162：111800.

[12] 林道辉. 茶叶中多环芳烃的浓度水平、源解析及风险[D]. 杭州：浙江大学，2005.

[13] 环境保护部. 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱—质谱法 HJ 805—2016[S]. 北京：中国环境科学出版社，2016：9.

[14] LIANG M，LIANG H D，RAO Z，et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban-rural integration area soil，North China：spatial distribution，sources and potential human health risk assessment[J]. Chemosphere，2019，234：875−884.

[15] TONG R P，YANG X Y，SU H R，et al. Levels，sources and probabilistic health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the agricultural soils from sites neighboring suburban industries in Shanghai[J]. Science of The Total Environment，2018，616/617：1365−1373.

[16] 王泽亚，张家泉，柳山. 鄂东某白茶园土壤特征分析和安全性评价[J]. 化学试剂，2021，43(2)：204−209.

[17] 倪沁颜，杨冬雪，孔德贤，等. 福建省茶园土壤中多环芳烃的分布、来源分析及生态风险评价[J]. 中国环境监测，2009，25(6)：90−93.

[18] HAN F L，GUO H，HU J L，et al. Sources and health risks of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Science of The Total Environment，2020，698：134229.

[19] LI Y F，BAI X R，REN Y Q，et al. PAHs and nitro-PAHs in urban Beijing from 2017 to 2018：characteristics，sources，transformation mechanism and risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials，2022，436：129143.

[20] ZHANG Y，ZHENG H，ZHANG L，et al. Fine particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at an urban site of Wuhan，central China：characteristics，potential sources and cancer risks apportionment [J]. Environmental Pollution，2019，246：319−327.

[21] DUMANOGLU Y，GAGA E O，GUNGORMUS E，et al. Spatial and seasonal variations，sources，air-soil exchange，and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya，Turkey，the province of thermal power plants[J]. Science of The Total Environment，2017，580：920−935.

[22] ZHANG H B，LUO Y M，WONG M H，et al. Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils[J]. Environmental Pollution，2006，141(1)：107−114.

[23] SWIT P，ORZEL J，MASLANKA S. Investigation of the origin and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon with improved accuracy by the use of a multi-component integrated calibration method in the Katowice region，Poland[J]. Journal of Hazardous Materials，2023，448：130871.

[24] YUNKER M B，MACDONALD R W，VINGARZAN R. PAHs in the Fraser River basin a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry，2002，33：489−515.

[25] 孙岳宏，王语嫣，刘冲，等. 长江中游赤壁段农业用地多环芳烃来源解析[J]. 环境科学与技术，2021，44(4)：104−111.

[26] XU J L，WANG H X，SHENG L X，et al. Distribution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Momoge Wetland，China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health，2017，14(1)：85.

[27] SOFOWOTE U M，MCCARRY B E，MARVIN C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments：comparison of two factor analysis methods[J]. Environmental Science and Technology，2008，42(16)：6007−6014.

[28] SIMCIK M F，EISENREICH S J，LIOY P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. Atmospheric Environment，1999，33

(30)：5071-5079.
[29] KHALILI N R，SCHEFF P A，HOLSEN T M. PAH source fingerprints for coke ovens，diesel and，gasoline engines，highway tunnels，and wood combustion emissions [J]. Atmospheric Environment，1995，29(4)：533-542.
[30] RIBEIRO J，SILVA T，MENDONCA FILHO J G，et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles[J]. Journal of Hazardous Materials，2012，199：105-110.
[31] WANG J C，ZHAO Y S，SUN J C，et al. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in shallow groundwater from an alluvial-diluvial fan of the Hutuo River in North China [J]. Frontiers of Earth Science，2018，13(1)：33-42.
[32] WANG W T，MASSEY SIMONICH S L，XUE M，et al. Concentrations，sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing，Tianjin and surrounding areas，North China [J]. Environmental Pollution，2010，158(5)：1245-1251.
[33] 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.
[34] 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.
[35] 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.
[36] FENG J L，LI X Y，ZHAO J H，et al. Distribution，transfer，and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-wheat systems of Henan Province，a typical agriculture province of China[J]. Environmental Science and Pollution Research，2017，24(22)：18195-18203.
[37] LIU G，NIU J J，GUO W J，et al. Ecological and health risk-based characterization of agricultural soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of a chemical plant in China [J]. Chemosphere，2016，163：461-470.
[38] MOSTERT M M R，AYOKO G A，KOKOT S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants [J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry，2010，29(5)：430-445.
[39] ANNOKKÉE G J. MT-TNO Research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J].Contaminated Soil，1990，90：941-945.
[40] 廖婷，邢新丽，石明明，等. 神农架大九湖PAHs多介质归趋模拟[J]. 地质科技通报，2020，39(5)：148-155.

本文编辑：张　瑞

☆

(上接第174页)

[36] LANDA P，PREROSTOVA S，PETROVA S，et al. The transcriptomic response of Arabidopsis thaliana to zinc oxide：a comparison of the impact of nanoparticle，bulk，and ionic zinc [J]. Environmental Science & Technology，2015，49(24)：14537-14545.
[37] HOLDEN P A，NISBET R M，LENIHAN H S，et al. Ecological nanotoxicology：integrating nanomaterial hazard considerations across the subcellular，population，community，and ecosystems levels [J]. Accounts of Chemical Research，2013，46(3)：813-822.
[38] XU T，WANG Y，AYTAC Z，et al. Enhancing agrichemical delivery and plant development with biopolymer-based stimuli responsive core-shell nanostructures [J]. ACS Nano，2022，16(4)：6034-6048.
[39] DARLINGTON T K，NEIGH A M，SPENCER M T，et al. Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry，2009，28(6)：1191-1199.
[40] JOSEPH S，GRABER E R，CHIA C，et al. Shifting paradigms：development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components [J]. Carbon Management，2013，4(3)：323-343.
[41] LARUE C，LAURETTE J，HERLIN-BOIME N，et al. Accumulation，translocation and impact of TiO_2 nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.)：influence of diameter and crystal phase [J]. Science of the Total Environment，2012，431：197-208.
[42] CIFUENTES Z，CUSTARDOY L，DE LA FUENTE J M，et al. Absorption and translocation to the aerial part of magnetic carbon-coated nanoparticles through the root of different crop plants [J]. Journal of Nanobiotechnology，2010，8：1-8.
[43] SCHWABE F，SCHULIN R，LIMBACH L K，et al. Influence of two types of organic matter on interaction of CeO_2 nanoparticles with plants in hydroponic culture [J]. Chemosphere，2013，91(4)：512-520.

本文编辑：张　瑞