

某石油污灌区土壤中BaP和Cd复合污染老化特征研究

裴梦柯, 陈 锐, 王 云, 马晓利*

(新疆师范大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘 要:文章以乌鲁木齐市某石油化工废水污灌区土壤为研究对象,分别选取苯并芘(BaP)和镉(Cd)为多环芳烃(PAHs)和重金属(HMs)的代表污染物,将污灌区不同表层、剖面土壤分别在遮光、日光、紫外光三种光照条件下于室内老化培养120 d,并采用化学连续提取分析法分析老化前后BaP和Cd的形态分布、转化规律及相互作用,探究光照条件对BaP和Cd在土壤中的老化特性的影响。结果表明:土壤中BaP和Cd共存时,BaP的赋存形态变化与土壤残渣态Cd的百分比含量有关;经光照老化后二者在土壤中的赋存形态均向难以被周围生物吸收的形态转换,即生物有效性降低;紫外光对土壤中的BaP有一定的降解能力,紫外光可以促进土壤中残渣态Cd含量的增加。老化培养后,土壤中BaP和Cd的生物有效性均降低,BaP和Cd在土壤中的存在形态与自身在土壤中的含量和共存污染物有关。

关键词:苯并芘(BaP);镉(Cd);复合污染;老化特征

中图分类号:X703.5

文献标识码:A

文章编号:1008-9659(2026)01-0048-08

频繁的人类活动和工业化发展导致多环芳烃(PAHs)和重金属(HMs)在土壤中富集^[1-2],二者在土壤中同时存在^[3-4]时可能发生加和、协同或拮抗作用,加剧彼此毒性^[5],影响土壤中的酶活性及微生物群落^[6-7]。PAHs和HMs的物理化学性质不同,难以利用相同方法将二者同时从土壤中去除,这使得修复PAHs和HMs复合土壤污染的难度大大增加^[8]。探讨苯并芘(BaP)和镉(Cd)在污灌区土壤的老化过程中的相互作用,对土壤中BaP和Cd复合污染的修复具有一定意义。作为第一个被发现的环境化学致癌物,BaP常被当作PAHs的代表,研究表明BaP会诱发皮肤癌、肺癌和胃癌^[9-11]。Cd是第一类致癌物,在土壤中累积会影响农作物对营养物质的吸收^[12],对土壤微生物群落产生不利影响^[13-14],Cd甚至会通过食物链进入生物体内,危害周围生物健康^[15-16]。BaP在土壤中与Cd共存时,Cd的存在可以抑制土壤中微生物对解吸态BaP的降解^[17]。BaP与Cd之间的阳离子- π 效应可以增加土壤中BaP的吸附位点,提高土壤对BaP的吸附,阻止BaP在土壤中的迁移转化,但BaP与Cd的竞争吸附会降低土壤对Cd的吸附,使Cd不易向残渣态转换,迁移能力得到增强^[18]。

为了评估土壤中PAHs和HMs对周围环境的影响,提高修复土壤中PAHs和HMs复合污染的效率,国内外对如何修复土壤中PAHs和HMs复合污染土壤^[19-20]、如何评估其污染风险^[21-22]以及二者在土壤中的赋存形态展开充分研究,但对PAHs和HMs在土壤中共存时的老化行为研究相对较少。

文章以乌鲁木齐市某地区长期经石油化工废水污灌的农田土壤为研究对象。该污灌区土壤中存在的2~3环PAHs占16种PAHs总含量的53.96%,其中BaP的毒性当量浓度较高,对该地土壤质量的威胁最强^[23];土壤中的重金属Cd属于Ⅲ级(轻度污染程度),高于其他检出重金属^[24]。故选取BaP和Cd分别作为PAHs和HMs典型污染物,将污灌区不同表层、剖面土壤分别在遮光、日光、紫外光三种光照条件下于室内进行老化培养,并利用化学连续提取法分析老化前后BaP和Cd赋存形态分布及转化规律,探讨在污灌区土壤老化过

[收稿日期]2024-10-25

[修回日期]2024-12-31

[基金项目]新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目(2024D01A81)。

[作者简介]裴梦柯(2000-),女,硕士研究生,主要从事污染物的环境行为方面研究,E-mail:2447349694@qq.com。

*[通讯作者]马晓利(1975-),女,副教授,主要从事污染物的环境行为方面研究,E-mail:68186793@qq.com。

程中BaP和Cd的相互作用,以期为土壤中BaP和Cd复合污染的修复提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 污灌区概况

研究选取污灌区位于乌鲁木齐市米东区白洋河乡,其南部与乌鲁木齐市石化总厂和铁厂沟镇相邻,距今已有四十年污水灌溉历史。该区域为荒漠半荒漠平原地形,属温带大陆性气候,平均海拔约456 m,土质为栗钙土。灌溉水源主要来自周围煤化工企业的污水排放,污水组成含量复杂,周围环境人为活动密集,农业及畜牧业发达,主要作物为玉米和葵花,种植面积达13.4 km²。

1.2 样品采集与预处理

据课题组前期研究,该研究区表层土壤中各地区Cd含量相差较大而BaP含量相似,不同深度剖面土壤中BaP含量相差较大而Cd含量相似^[23-24]。在此基础上,根据研究区植被类型以及污水库和渠道分布情况(图1),在污灌区表层土中筛选出低(S1、S2)、中(S3、S4)、高(S5、S6)三类Cd污染程度地区,于2021年4月(农耕前)采集该研究区0~20 cm表层土壤样品6份。采样过程中,使用清洁的手动取样器在以对角线法取样的5个采样点上用四分法各取0~20 cm表层土壤0.1 kg,共得0.5 kg土样。在5号采样点纵向剖面采集20~40 cm(高BaP污染土壤)、40~60 cm(中BaP污染土壤)、60~80 cm(低BaP污染土壤)不同深度剖面层土壤样品3份,每个剖面取土样1.0 kg(图1)。在样品采集时,剔除土壤中较大的石块以及根系,所得样品经冷冻干燥后过100目筛,用密封袋装于-4℃条件下保存。供试土壤基本理化性质如表1所示。



图1 采样点分布示意图

表1 供试土壤理化性质

pH	EC (mS·cm ⁻¹)	SSS (g·kg ⁻¹)	SOM (%)	NH ₄ ⁺ -N (mg·kg ⁻¹)	A-P (mg·kg ⁻¹)	TN (%)	TC (%)
8.70±0.20	1.20±0.05	4.61±0.45	1.01±0.10	38.7±0.16	9.42±0.06	0.05±0.01	2.56±0.16

1.3 土壤中BaP的提取

1.3.1 土壤中BaP总量的提取

取约0.2 g过100目筛的风干土壤样品和10 mL二氯甲烷(CH₂Cl₂)置于50 mL离心管中,超声60 min后以转速3500 r/min离心30 min,超声离心三次。收集三次的上清液置于圆底烧瓶中,40℃下恒温旋转蒸发至干,过SPE柱及0.22 μm有机滤头净化,用正己烷(C₆H₁₄)定容至1 mL样品瓶中后,利用GC-MS测定土壤中BaP的总量。

1.3.2 土壤中各赋存形态BaP的提取

采用超声连续提取法,提取土壤中水溶态、酸溶态、有机结合态、锁定态^[23,25-26]BaP。称取1.0 g过100目筛的风干土壤样品放入50 mL离心管中,依次加入10 mL去离子水、10 mL模拟根系分泌物^[25]、10 mL CH₂Cl₂,超

声 60 min 后以转速 3500 r/min 离心 20 min, 超声离心三次, 收集三次提取所得上清液, 分别为水溶态、酸溶态、有机结合态 BaP. 将残留土壤置于烧杯中, 加入 10 mL 2 mol/L 的 NaOH^[27] 溶液, 70℃ 下烘烤 120 min 后以转速 2000 r/min 离心 25 min, 所得上清液用 6 mol/L HCl 调整 pH < 2, 并用 10 mL CH₂Cl₂ 液-液萃取三次得锁定态 BaP. 将分液后的 CH₂Cl₂ 转移至圆底烧瓶中, 旋蒸至约 5 mL, 过 SPE 柱及 0.22 μm 有机滤头净化, 用正己烷定容至 1 mL 样品瓶中, 利用 GC-MS 测定土壤中 BaP 各赋存形态的含量。

1.4 土壤中 Cd 的提取

1.4.1 土壤中 Cd 的总量提取

取约 0.2 g 过 100 目的风干土壤样品放入聚乙烯消解罐中, 加入浓 HNO₃、HF 和浓 HCl 与土壤混匀后拧紧消化器的盖子, 放入微波消解仪, 升温程序如表 2 所示。程序停止后将混合物转入聚四氟乙烯消解罐, 添加 HClO₄ 后放入石墨消解仪, 在 250℃ 加热至液体剩余 1 mL, 冷却至室温后定容至 20 mL, 用原子吸收光谱仪测量样品中 Cd 浓度。

表 2 微波消解升温步骤

步骤	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{min})$	$P(\text{W})$
1	120	10	6
2	160	10	6
3	220	20	6

1.4.2 土壤中各赋存形态 Cd 的提取

采用 BCR 五步连续提取法^[28]提取土壤中水溶态、酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态^[29] Cd.

称取 1.0 g 土壤并放入 100 mL 离心管中, 依次加入 20 mL 去离子水、40 mL 0.1 mol/L 的乙酸溶液和 40 mL 0.5 mol/L 盐酸羟胺溶液 (pH < 2), 室温下振荡 16 h (过夜), 离心机以转速 4000 r/min 离心 20 min, 分别得水: 溶态、酸溶态和可还原态 Cd. 残留土样用超纯水洗涤后加入 10 mL 30% 的 H₂O₂ 溶液 (pH < 2), 持续振荡反应 60 min 后于 (85±2)℃ 水浴中反应 60 min, 再加入 10 mL H₂O₂ 溶液反应 60 min, 反应完全后加入 25 mL 1 mol/L CH₃COONH₄ 溶液 (pH < 2), 在室温下振荡 16 h (过夜) 后离心 20 min, 所得上清液定容至 20 mL, 得到可氧化态 Cd. 残留土样用超纯水洗涤后按 Cd 总量提取方法消解后用原子吸收光谱仪测量样品中 Cd 浓度。

1.5 样品分析

1.5.1 土壤中 BaP 的测定

BaP 的测定使用 Agilent 7890-5975 GC-MS 气质联用仪^[23]。

检测条件为: 载气氮气的流速为 1.5 mL/min; 采用分流进样方式, 分流比为 2:1, 进样量为 1 μL; 色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm); 进样口温度为 280℃, 检测器温度为 300℃; 质谱离子源为电子轰击源; 接口温度为 280℃, 离子源温度为 230℃; 电子能量为 70 eV; 四极杆温度为 140℃; 质谱扫描范围为 40~550 m/z, 溶剂延迟 3 min; 色谱柱采用程序升温, 初始温度为 100℃, 停留 2 min 后以 20℃/min 升温至 200℃, 维持 2 min, 然后以 10℃/min 升温至 230℃, 停留 13 min, 最后以 20℃/min 升至 260℃, 维持 11 min.

1.5.2 土壤中 Cd 的测定

样品中 Cd 浓度使用日本日立公司的 Z-2000 原子吸收光谱仪测定。

检测条件为: 灯电流为 7.5 mA, 检测波长为 228.8 nm, 狭缝宽度为 1.3 nm.

1.6 土壤老化方法

将采集的 50 g 原始土壤 (CK) 自然风干, 随后过 20 目筛, 装入老化箱中, 覆封口膜, 在封口膜上戳小孔透气。老化培养共分 3 个实验组, I 组恒温培养箱中避光培养, 记为 L1; II 组恒温培养箱中室内普通 LED 灯管照射, 功率为 40 W, 其波长为 290~800 nm, 光照强度为 8000 lx, 记为 L2; III 组紫外培养箱中紫外灯下培养, 所用紫外灯功率为 40 W, 光照强度为 8000 lx, 波长范围为 200~400 nm, 记为 L3. 所得培养组在 (25±1)℃ 温度下共培养 120 d, 培养过程中运用重量法定时添加去离子水, 保持土壤田间持水量为 70%. 培养结束, 待土壤自

然风干后研磨,过100目筛,对土壤中BaP和Cd的赋存形态含量及总量进行提取分析,每个采样点重复三次。

1.7 方法分析

实验同时准备一份空白样,每个样品同时进行三个平行试验,平行试验的标准偏差均在5%以内。

1.8 数据处理

本实验研究数据均用Excel 2016处理,研究区采样点图用Adobe Photoshop 2021绘制,数据图用Origin 2018绘制。

2 结果与分析

2.1 不同光照老化条件下污灌区表层土壤中BaP和Cd的老化特征

对比表层原始土壤和日光老化表层土壤可知(图2),日光老化前后,污灌区表层土壤中各赋存形态BaP分布均匀,证明土壤中Cd的总量与土壤中BaP赋存形态的转化无关^[25]。老化培养后,6个地区表层土壤中水溶态BaP百分比含量降低,百分比降低量为中Cd污染地区>低Cd污染地区≈高Cd污染地区;不同光照条件对比,降低量排序为紫外光老化>日光老化>遮光老化,原因可能是水溶态BaP不稳定,见光易分解,促使水溶态BaP分解的是紫外光。酸溶态BaP百分比含量几乎不变,而土壤中有机关态、锁定态BaP百分比含量增加,中Cd污染地区锁定态BaP百分比含量增加明显,这与老化前后不同Cd污染地区中残渣态Cd的变化相似,证明土壤中BaP赋存形态的变化与土壤中残渣态Cd含量有关,这可能是BaP与Cd之间阳离子- π 的作用,阳离子- π 能够促进土壤对BaP的吸附作用,有利于BaP向有机关态和锁定态转移^[30-31]。由图2(c)可知,BaP总量在遮光、日光、紫外光三种光照条件下均有不同程度的下降,整体表现为遮光条件<日光条件<紫外光条件,证明光可以降解土壤中的BaP。

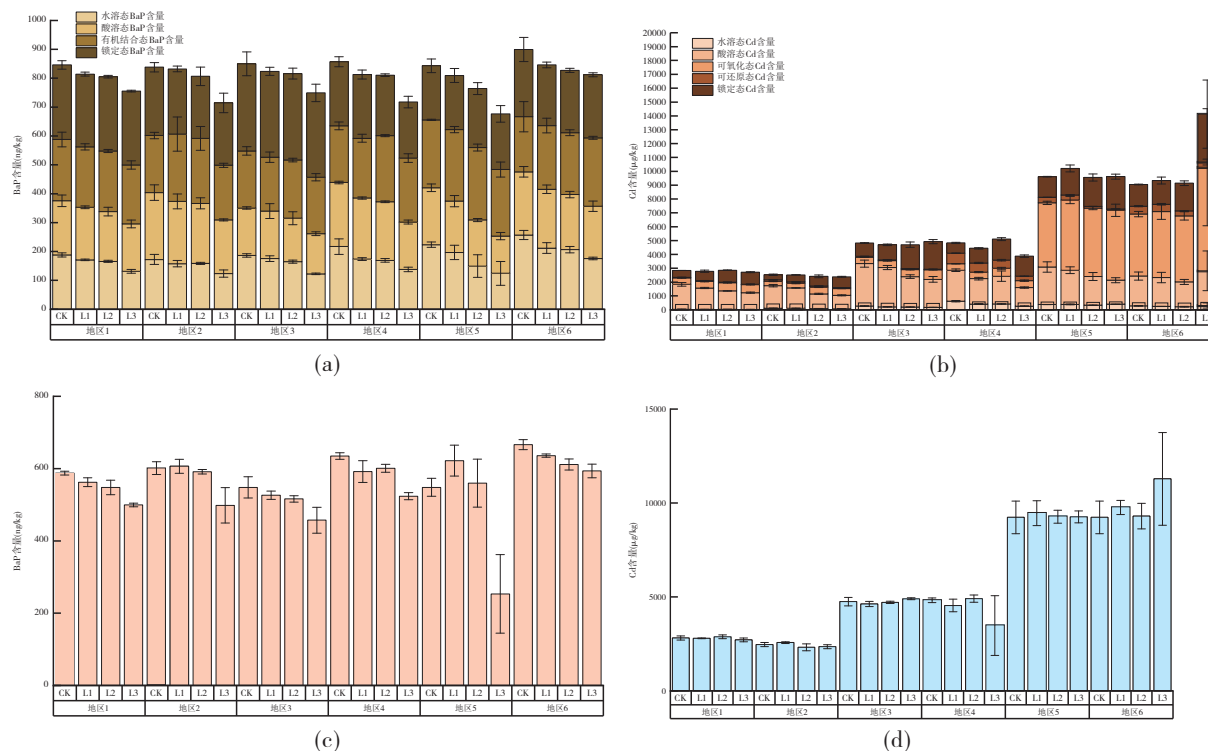


图2 老化前后不同采样点表层土壤中BaP、Cd的赋存形态特征

(注:(a)代表老化前后表层土壤中BaP的赋存形态含量;(b)代表老化前后表层土壤中Cd的赋存形态含量;

(c)代表老化前后表层土壤中BaP的总量;(d)代表老化前后表层土壤中Cd的总量;CK代表原始土壤;

L1代表遮光老化土壤;L2代表日光老化土壤;L3代表紫外光老化土壤。)

Cd在土壤中赋存形态的含量与土壤Cd污染程度有关,在低、中Cd污染土壤中,Cd以酸溶态为主,约占

39%~65%;在高Cd污染土壤中,Cd以可氧化态为主,约占Cd含量的50%。老化培养后,Cd低、中污染土壤中的Cd主要向残渣态转化,Cd高污染地区土壤中Cd主要向可还原态转化,这是由于土壤中的Cd含量较低时,Cd主要被土壤中的矿物质吸附,以残渣态形式存在,但当土壤中Cd含量过高,土壤结构被破坏时,Cd的活性反而增强^[32]。老化培养后,各地区土壤中水溶态、酸溶态、可还原态Cd百分比含量均降低,降低趋势表现为:紫外光老化>日光老化>遮光老化;土壤中可氧化态和锁定态Cd百分比含量均降低,增加趋势表现为:紫外光老化>日光老化>遮光老化,这可能是由于该地区土壤中有机质含量较高,老化培养后,碱性土壤中溶解性Cd因沉淀、吸附作用与土壤中的有机质整合或进入土壤中的孔隙中,导致水溶态、酸溶态、可还原态Cd百分比含量减少以及可氧化态、残渣态Cd百分比含量增加^[33]。

2.2 不同光照条件下污灌区剖面土壤中BaP和Cd的老化特征

对比原始剖面土壤和老化培养后的剖面土壤可知(图3),BaP在土壤浅层的含量较高,这是由于BaP属于高环PAHs,高环PAHs的水溶性较低,不容易随灌溉水体迁移至土壤深部,且土壤中的有机质与BaP之间可通过 $\pi-\pi$ 键紧密结合,阻止其向下迁移^[2]。BaP高污染剖面(20~40 cm)原始土壤中BaP各形态含量排序为:有机结合态>水溶态>酸溶态>锁定态,其中有机结合态占31%。在BaP中、低污染剖面(40~60 cm、60~80 cm)原始土壤中BaP各形态含量排序为:水溶态>酸溶态 \approx 有机结合态>锁定态,其中水溶态分别约占29%和46%。这是由于水溶态BaP的迁移转化能力较强,更易在较深土壤剖面中被检测出^[2]。土壤中水溶态、酸溶态BaP经老化培养后其含量均有不同程度的降低,这是由于水溶态、酸溶态BaP的稳定性弱,在老化过程中易进入土壤孔隙向其他形态转变^[34]。老化培养后,随着土壤中BaP含量减少,BaP更易向在土壤中能稳定存在的残渣态转变,这可能是由于大量的土壤孔隙或有机质内部被在土壤中长期存在的BaP占据,因此BaP转变为稳定的锁定态^[26]。BaP含量较高的土壤中锁定态百分比含量下降,这可能是由于老化培养过程中间断加水改变了土壤环境,导致土壤孔隙内部的BaP溶出,转变成活性较高的有机结合态^[35]。由图3(c)可知,各表层土壤中BaP的下降量近似一致,这表明紫外光对BaP的光解效果与Cd的污染水平无明显相关

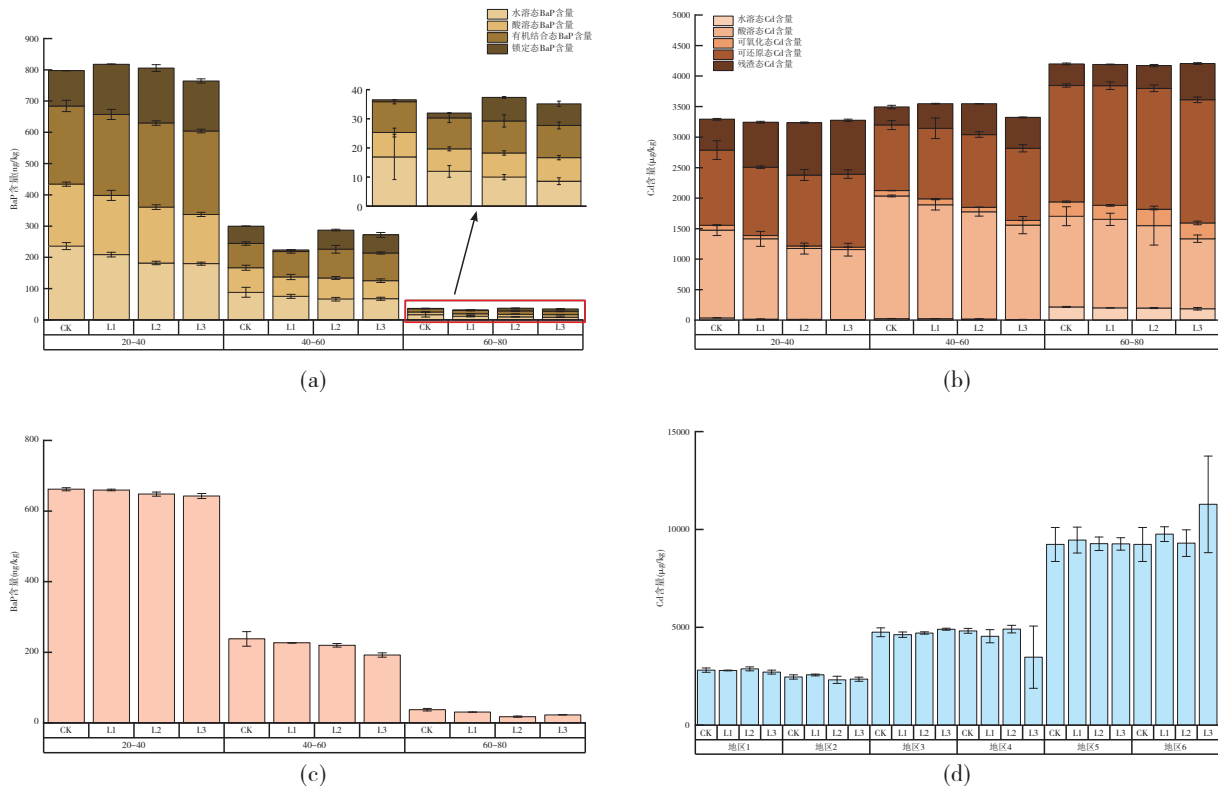


图3 老化前后不同深度剖面土壤中BaP和Cd的赋存形态特征

(注:(a)代表老化前后剖面土壤中BaP的赋存形态含量;(b)代表老化前后剖面土壤中Cd的赋存形态含量;

(c)代表老化前后剖面土壤中BaP的总量;(d)代表三种光照老化前后剖面土壤中Cd的总量;

L1代表遮光老化土壤;L2代表日光老化土壤;L3代表紫外光光老化土壤。)

性。而高、中、低BaP污染剖面在日光条件下,BaP的下降量百分比分别为2.04%、7.69%、52.89%,这可能是由于在高污染剖面土壤中有有机质含量较高,能有效阻隔土壤中BaP被光解^[37]。土壤经紫外光老化后,剖面浅处水溶态、酸溶态BaP含量有所减少,这是因为水溶态、酸溶态的BaP不稳定,易被紫外光降解^[37]。

不同深度土壤中Cd含量呈略微上升趋势,总体含量差别不大,这是因为Cd在土壤中的迁移能力较强,能迁移至土壤剖面6 m以下^[38]。在高、中BaP污染土壤中,Cd主要以酸溶态形式存在,而在低BaP污染土壤中,Cd主要以可氧化态形式存在。经老化培养后,高、中BaP污染土壤中的Cd更易向残渣态转化,低BaP土壤中的Cd更易向可氧化态转化,表明BaP与Cd同时存在于土壤中时,与土壤中有有机质的吸附存在竞争关系。随着土壤中BaP含量的减少,Cd与土壤中有有机质结合的概率增加,可氧化态Cd百分比含量相应增加^[17]。3个剖面的土壤中BaP含量越高,土壤中残渣态Cd含量越高。紫外光老化条件下,土壤中的Cd越易向残渣态转化,这可能是由于溶解性有机质和BaP在土壤中的含量减少后,土壤中的难溶解有机质的官能团可以更好地与Cd发生络合作用,从而降低Cd的生物有效性。6个表层土壤采样点及3个剖面土壤中的Cd经不同光照条件处理后,其总量并无明显变化,而残渣态Cd含量有不同程度的升高,基本表现为遮光条件<日光条件<紫外条件,证明光照无法降解土壤中的Cd,但紫外光可能会促进Cd向残渣态转移,这可能是由于短波长光会降低土壤中溶解性有机质含量,土壤中的Cd更多地吸附在土壤孔隙内部,难以解吸^[39]。

3 结论

(1)土壤中Cd的总量对土壤中BaP各赋存形态百分比含量分布无影响,Cd的生物有效性随土壤中Cd含量的增加而降低,但过量的Cd反而会提高土壤中Cd的生物有效性。日光照射下,随着时间的推移,BaP和Cd在土壤中的生物有效性均降低。BaP在表层土壤中的老化速率与土壤中残渣态Cd含量有关,残渣态Cd含量越高,BaP的生物有效性越低。

(2)水溶态和酸溶态的BaP和Cd在土壤中的纵向迁移能力更强。土壤中BaP含量越低,日光老化过程中BaP生物有效性降低的趋势越明显,Cd生物有效性降低的趋势有所缓解。土壤中BaP的含量越高,日光老化过程中,Cd在土壤中更容易向性质稳定的残渣态转化。

(3)光照会降解土壤中的BaP,光解效果与土壤中Cd的污染水平无明显相关性。光照对土壤中Cd的总量影响不大,紫外光照射可以提高土壤中残渣态Cd的百分比含量。

参考文献:

- [1] CIARKOWSKA K, GAMBUS F, ANTONKIEWICZ J, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Heavy Metal Contents in the Urban Soils in Southern Poland[J]. Chemosphere, 2019, 229: 214–226.
- [2] 桑康云, 张可能, 吴霞, 等. 某焦化场地重金属与多环芳烃复合污染特征与评价[J]. 环境化学, 2023, 42(05): 1651–1662.
- [3] LU Y T, ZHANG Y, XIANG X X, et al. Combined Pollution of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Soil in Shenfu Region, China: A Case of Three Different Cities[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2022, 195: 167–181.
- [4] 周玉璇, 龙涛, 祝欣, 等. 重金属与多环芳烃复合污染土壤的分布特征及修复技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(08): 946–975.
- [5] WU S H, ZHOU S L, BAO H J, et al. Improving Risk Management by Using the Spatial Interaction Relationship of Heavy Metals and Pahs in Urban Soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 364: 108–116.
- [6] WANG Y H, LI M J, LIU Z W, et al. Interactions between Pyrene and Heavy Metals and their Fates in a Soil–Maize (Zea Mays L.) System: Perspectives from the Root Physiological Functions and Rhizosphere Microbial Community[J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117616.
- [7] ALI M, SONG X, DING D, et al. Bioremediation of PAHs and Heavy Metals Co-contaminated Soils: Challenges and Enhancement Strategies[J]. Environmental Pollution, 2021, 295: 118686.
- [8] 李景铭, 佟梦晗, 郭书海, 等. 多环芳烃和重金属复合污染土壤生物修复研究进展[J]. 生态学杂志, 2023, 42(12): 2874–2884.
- [9] BARUL C, PARENT M. Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Risk of Prostate Cancer[J]. Environmental Health, 2021, 20: 71–80.
- [10] ZHOU S, ZHU Q Q, LIU H M, et al. Associations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposure and its Interaction with Xrcc1

- Genetic Polymorphism with Lung Cancer: A Case-control Study[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 118077.
- [11] 张怡莎. 丙戊酸通过调控巨噬细胞极化干预多环芳烃致癌效应的研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [12] HUYBRECHTS M, HENDRIX S, KYNDT T, et al. Short-term Effects of Cadmium on Leaf Growth and Nutrient Transport in Rice Plants[J]. *Plant Science*, 2021, 313: 111054.
- [13] APONTE H, MELI P, BUTLER B, et al. Meta-analysis of Heavy Metal Effects on Soil Enzyme Activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139744.
- [14] 吴博晗, 吴向阳, 李霞, 等. 镉对水稻及种植土壤影响的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2021, 49(18): 25-33.
- [15] SAEDI S, WATSON S E, YOUNG J L, et al. Does Maternal Low-dose Cadmium Exposure Increase the Risk of Offspring to Develop Metabolic Syndrome and/or Type 2 Diabetes[J]. *Life Sciences*, 2023, 315: 121385.
- [16] YA J F, XU Y, WANG G, et al. Cadmium Induced Skeletal Underdevelopment, Liver Cell Apoptosis and Hepatic Energy Metabolism Disorder in *Bufo Gargarizans* Larvae by Disrupting Thyroid Hormone Signaling[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 211: 111957.
- [17] 王凯. 镉—多环芳烃复合污染土壤植物修复的强化作用及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [18] 刘爽爽. 镉与苯并[a]芘在东北棕壤和黑土中交互作用机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [19] ELYAMINE A M, MOUSSA M G, AFZAL J, et al. Modified Rice Straw Enhanced Cadmium (II) Immobilization in Soil and Promoted the Degradation of Phenanthrene in Co-contaminated Soil[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(09): 2189-2205.
- [20] YI S W, LI F, WU C, et al. Synergistic Leaching of Heavy Metal-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Co-contaminated Soil by Hydroxamate Siderophore: Role of Cation- π and Chelation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 424(B): 127514.
- [21] WU C, LI F, YI S W, et al. Genetically Engineered Microbial Remediation of Soils Co-contaminated by Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Advances and Ecological Risk Assessment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 296: 113185.
- [22] LI Y, WANG X P, GONG P. Combined Risk Assessment Method based on Spatial Interaction: A Case for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Taihu Lake Sediments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 129590.
- [23] 王雪萍, 王庆, 吴启豪, 等. 某污灌区土壤中多环芳烃形态分析及风险评价[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(04): 192-198.
- [24] 吴启豪, 江新权, 马晓利, 等. 污灌区土壤中重金属污染状况与磁化率的相关性分析[J]. *环境工程*, 2020, 38(09): 231-235.
- [25] 王晨. 典型土壤中多环芳烃的赋存形态及影响因素初探[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [26] 刘月涵, 张小雪, 刘猛, 等. 土壤中PAHs赋存形态的分级研究[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(S1): 88-94.
- [27] SABATÉ J, VIÑAS M, SOLANAS A M. Bioavailability Assessment and Environmental Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biostimulated Creosote-contaminated Soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(12): 1648-1659.
- [28] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境*, 2007, 16(05): 1551-1556.
- [29] 刘洁, 孙可, 韩兰芳. 生物炭对土壤重金属形态及生物有效性影响的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(06): 1643-1658.
- [30] TAO Y Q, XUE B, YANG Z, et al. Effects of Heavy Metals on the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Microcystis Aeruginosa*[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 43(06): 1953-1962.
- [31] CHEN J, XIA X H, CHU S Q, et al. Cation- π Interactions with Coexisting Heavy Metals Enhanced the Uptake and Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Spinach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7261-7270.
- [32] 张磊. 低分子有机酸对复垦土壤中镉的赋存形态特征研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.
- [33] 王逸群, 许端平, 薛杨, 等. Pb和Cd赋存形态与土壤理化性质相关性研究[J]. *地球与环境*, 2018, 46(05): 451-455.
- [34] KHAN M I, CHEEMA S A, SHEN C, et al. Assessment of Phenanthrene Bioavailability in Aged and Unaged Soils by Mild Extraction[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 184: 549-559.
- [35] 李锟. 三峡库区香溪河库湾消落带土壤多环芳烃的迁移转化研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2022.
- [36] JIA H Z, LI L, FAN X Y, et al. Visible Light Photodegradation of Phenanthrene Catalyzed by Fe(II)-Smectite: Role of Soil Organic Matter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256-257: 16-23.
- [37] 罗晔, 周悦, 郭嘉. 多环芳烃光化学降解及其机理的研究[J]. *能源与环境*, 2007, (01): 10-12.
- [38] 高梓伦. 锌冶炼场地土壤中针铁矿胶体对镉吸附与迁移的影响机制[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [39] NING W J, YANG Y, CHEN W W, et al. Effect of Light Combination on the Characteristics of Dissolved Organic Matter and Chemical Forms of Cd in the Rhizosphere of *Arabidopsis Thaliana* Involved in Phytoremediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113212.

Study on the Aging Characteristics of Combined Pollution of BaP and Cd in the Soil of a Petroleum Sewage Irrigation Area

PEI Meng-ke, CHEN Rui, WANG Yun, MA Xiao-li*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang, 830054, China)

Abstract: In this paper, Benzo[a]pyrene (BaP) and Cadmium (Cd) were selected as representative pollutants of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Heavy Metals (HMs), respectively. The study focused on the soil from a petrochemical wastewater irrigation area in Urumqi. Different surface and profile soils from the sewage irrigation area were aged and cultured in the laboratory for 120 days under three light conditions: shading, sunlight and ultraviolet light. The chemical continuous extraction analysis method was employed to examine the morphological distribution, transformation patterns, and interactions of BaP and Cd before and after aging. This analysis aimed to explore the effects of light conditions on the aging characteristics of BaP and Cd in the soil. The results indicated that the speciation of BaP was associated with the percentage of residual Cd in the soil when both BaP and Cd coexisted. Following light aging, the forms of these two substances in the soil transformed into states that were less accessible to surrounding organisms, thereby reducing their bioavailability. Additionally, ultraviolet light can degrade BaP in the soil and facilitate the transformation of Cd into a residual state. Aging processes can diminish the bioavailability of both BaP and Cd in the soil. The existing forms of BaP and Cd in the soil are influenced by their respective concentrations and the presence of coexisting pollutants.

Keywords: BaP; Cd; Combined pollution; Aging characteristics