

李欣红, 史咲頔, 马 瑾, 等. 浙江省农田土壤多环芳烃污染及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(7): 1531–1540.

LI Xin-hong, SHI Xiao-di, MA Jin, et al. Contamination and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils of Zhejiang Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(7): 1531–1540.

浙江省农田土壤多环芳烃污染及风险评价

李欣红^{1,2}, 史咲頔³, 马 瑾^{2*}, 方 迪^{1*}, 邱兴华³

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘 要:为探究浙江省农田土壤中16种优控多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)含量、来源及生态和健康风险,用网格布点法采集了62个农田土壤样品并进行实验分析。结果表明, Σ PAHs 浓度范围为 34.04~1 990.38 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 污染物以高环类 PAHs 为主, 研究区域内所有土样苯并[a]芘(BaP)浓度均未超过我国新颁布的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的风险筛选值。采用比值法及主成分分析研究其环境来源, 结果显示主要来自于交通污染、煤炭和薪柴燃烧。内梅罗综合污染指数法评价结果表明, 研究区有 87.10% 的样点存在生态风险。毒性当量因子风险评价法分析结果显示, PAHs 的毒性当量浓度范围为 1.53~268.27 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 7种致癌PAHs为污染主体, 平均占比高达 99.18%。暴露量估算结果显示, 经口摄入是 PAHs 致癌风险最高的暴露途径。健康风险评价显示, 土壤中 PAHs 暴露暂时不会对人群产生明显的非致癌风险, 但儿童的综合致癌风险已超过可接受范围, 需引起重视。

关键词:多环芳烃; 农田土壤; 来源; 生态风险; 健康风险

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2019)07-1531-10 **doi:** 10.11654/jaes.2018-1568

Contamination and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils of Zhejiang Province, China

LI Xin-hong^{1,2}, SHI Xiao-di³, MA Jin^{2*}, FANG Di^{1*}, QIU Xing-hua³

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Key Joint Laboratory for Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, gridded field observations at 62 sites were undertaken to determine the concentration, composition, sources, and ecological and health risks of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Zhejiang Province. The methods consisted of Soxhlet extraction and silica gel column chromatography, followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The concentrations of Σ PAHs ranged from 34.04 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to 1 990.38 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, and high molecular weight PAHs were dominant in all soils. The level of benzo[a]pyrene (BaP) was lower than the National Soil Environmental Quality Standard (GB15618—2018). Source diagnostic ratio and principal component analysis showed that vehicle emissions, and coal and biomass combustion, were the main sources of PAHs. According to Nemerow's pollution index, ecological risks extensively exist in 87.10% of the sampling sites. Toxic equivalents of PAHs ranged from 1.53 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to

收稿日期: 2018-12-11 录用日期: 2019-02-11

作者简介: 李欣红(1994—), 女, 广西梧州人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境与健康研究。E-mail: cyxx63@163.com

*通信作者: 马 瑾 E-mail: majin@caes.org.cn; 方 迪 E-mail: di.fang@njau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800302); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2016YSKY032)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0800302); The Special Scientific Research Fund of Central Public Welfare Profession of China(2016YSKY032)

268.27 ng·g⁻¹, in which 7 carcinogenic PAHs contributed 99.18%. PAHs exposures of adults and children via ingestion, dermal absorption, and inhalation were estimated. Ingestion was found to be the most important PAHs exposure pathway, and non-carcinogenic risks were negligible, while the comprehensive carcinogenic risk for children exceeded acceptable levels. This research provides useful information on human exposure to PAHs in farmland soils of Zhejiang Province, and is valuable for policy makers and scientists.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; farmland soil; source; ecological risk; health risk

在发展中国家的工业历史中,有机污染控制一直是一个关键的环境与健康问题。多环芳烃(PAHs)属于典型的一类有机污染物,其分子结构中含有两个或以上的苯环并以线性、簇状或角状排列,包括菲、萘、联苯等,共有100多种,其中16种组分由于其致畸、致癌和致突变即“三致”效应被美国环境保护局(U.S. Environmental Protection Agency, USEPA)列入了优先控制污染物的名单^[1-2]。

PAHs可通过有机物的不完全燃烧或高温裂解而首先进入大气环境中,随后经由扩散、干湿沉降、吸附等方式进入植被、水体、沉积物和土壤等环境介质中^[1,3-7],而土壤作为重要的环境污染物的汇,其他环境介质中90%以上的PAHs最终会汇集于土壤中^[2]。PAHs还可以通过呼吸、皮肤接触、膳食摄入等多种暴露途径进入人体,从而极大增加人类患癌风险^[8]。有研究表明,人体通过接触土壤的PAHs暴露量高于空气和水^[9]。

浙江省位于长江经济带南翼,与上海市、江苏省、安徽省共同构成的长江三角洲城市群已成为国际六大世界级城市群之一。伴随着其工业化、城市化水平的不断提高,能源和生物质的燃烧、交通尾气排放和石油泄漏而产生的PAHs污染日趋严重。本研究在浙江省采集了62个代表性农田土壤样品,分析其PAHs含量,并评估其潜在的生态、健康风险,旨在为当地土壤环境管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究通过网格布点法选取了浙江地区62个表层土壤(0~20 cm),采样点分布见图1(A),采样时间为2016年9月。为确保样品的代表性,每个点位共采集5份子样并均匀混合为一份。土壤样品用干净的不锈钢铲采集,去除砾石和动植物的残体后风干、研磨过60目筛。处理后的土样储存于棕色磨口瓶中,于-4℃的冰箱中避光保存。

1.2 分析方法

准确称量4 g土样于滤纸筒(已抽提)中,并添加

无水硫酸钠吸收水分、适量经活化的铜片脱硫,最后加入回收率指示物。用250 mL乙酸乙酯索氏抽提24 h,提取液旋转蒸发至约2 mL后,通过硅胶层析柱(硅胶0.6 cm i.d. ×6 cm,上部填充0.5 cm的无水硫酸钠)净化。净化小柱依次用8 mL乙酸乙酯、正己烷:二氯甲烷(8:2, V/V)、正己烷活化,最后用10 mL乙酸乙酯:二氯甲烷(6:4, V/V)混合溶剂洗脱目标物质,接取洗脱液。洗脱液经氮吹浓缩后,加入进样内标后定容至1 mL,于-20℃冰箱中保存待测。

所测的目标物为USEPA列出的16种优控PAHs。分析仪器为Agilent气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C),选用30 m长的Rxi-5MS色谱柱(内径250 μm,膜厚0.25 μm; Restek Inc., Bellefonte, PA, USA)。柱温箱升温程序为:初始温度70℃,保持1 min;然后以8℃·min⁻¹的升温速率直至270℃;再以15℃·min⁻¹升温至300℃,保持12 min至目标物完全流出。质谱离子源采用电子轰击电离源(Electron ionization mode, EI),选择离子监测模式(SIM)。进样口温度为250℃,以高纯氦气为载气,选用无分流进样模式,进样量为1.0 μL。

实验过程中所用有机溶剂包括正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷等购于Thermo Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ, USA),且均为农残级或以上级别。PAHs标准品及氘代内标物购自AccuStandard (New Haven, CT, USA)。

1.3 质量控制与质量保证

为了保证目标物定性和定量的准确性,采取以下质量控制措施:(1)信噪比大于5:1;(2)选定离子对的同位素比值不超过理论值的15%;(3)目标物的保留时间和标准品差距在±0.1 min。只有同时满足以上3点的目标峰才被定量。由于仪器无法区分B(j)F和B(k)F,将二者合并为B(j)kF讨论。

实验过程中每8个样品为一批,包括1个平行样和1个方法空白。样品经提取、净化后,回收率指示物的回收率为98.05%~99.06%,空白样品中目标物质的检出浓度低于样品均值的6.7%。样品上机分析时每8个样品穿插一个空白样品以检测仪器污染;每16

个样品穿插一个标准样品以检测仪器稳定性。本研究所有数据未经回收率及空白校正。

1.4 生态风险评价方法

本研究分别使用内梅罗综合污染指数法和毒性当量因子(Toxic equivalency factor, TEF)风险评价法对土壤中的PAHs进行生态风险评价。内梅罗综合污染指数(P_N)是当前国内外用于表征污染物生态风险最常用的指标之一^[10-11]。该方法利用各污染单体的超标倍数及其平均值计算而得。

$$P_i = \frac{C_i}{C_s} \quad (1)$$

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{iave}^2 + P_{imax}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_i 为土壤中PAHs单体 i 的污染指数, C_i 是单体 i 的实测浓度, C_s 为单体 i 的土壤环境质量标准值。 P_{iave} 为各单体污染指数的算术平均值, P_{imax} 为各单体中污染指数最大值,即最大超标倍数。本文采用荷兰土壤质量标准中10种PAHs(NAP、PHE、ANT、FLT、BaA、CHR、BkF、BaP、IPY、BPE)的限值,计算浙江省土壤中PAHs的 P_N 值。依据内梅罗综合污染指数法的等级划分,可将土壤的污染程度分为5个等级,即 $P_N \leq 0.7$,安全; $0.7 < P_N \leq 1$,警戒线; $1 < P_N \leq 2$,轻度污染; $2 < P_N \leq 3$,中毒污染; $P_N > 3$,重度污染。

由于不同PAHs单体的毒效各不相同,如低环类具有急性毒性,部分高环类具有致癌性,评价这些化合物的潜在效应并非简单相加^[11]。为了将各污染物单体对总体毒性的贡献进行归一化,本文采用毒性当量因子研究土壤中各PAHs单体的毒性。BaP是最早发现且致癌性最强的PAHs单体,因而该法采用BaP作为参照物,将其TEF定为1,其他污染物单体因毒性的不同都有其各自对应的TEF值,用污染物实测浓度值乘以其对应的TEF折算出BaP的等效浓度——当量浓度,最后加和得出总的毒性当量浓度(BaP toxic equivalent quantity, TEQ_{BaP})。计算公式如下:

$$TEQ_{BaP} = \sum C_i \times TEF_i \quad (3)$$

式中: C_i 为土壤中组分 i 的实测浓度, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; TEF_i 为 i 的毒性当量因子。公式中PAHs各单体的TEF值采用Nisbet等基于BaP的毒性当量因子计算所得^[12]。

1.5 健康风险评价方法

1.5.1 暴露评价方法

本研究将暴露人群分为儿童和成人,用长期日暴露量(CDI)进行暴露评价。土壤中CDI估算使用以下公式计算^[13-14]:

经口误食污染物:

$$CDI_{ing} = \frac{C_{soil} \times IR_{soil} \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (4)$$

经皮肤接触污染物:

$$CDI_{derm} = \frac{C_{soil} \times SA \times AF_{soil} \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (5)$$

经呼吸摄入污染物:

$$CDI_{inh} = \frac{C_{soil} \times IR_{air} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (6)$$

式中: C_{soil} 为土壤中PAHs的浓度, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$;ABS为皮肤接触吸收系数(无纲量),取0.13;人均寿命取70 a,即 $AT=70 \times 365 \text{ d}=25\,550 \text{ d}$ 。其他参数名称、单位、取值见表1^[15-19]。

表1 暴露模型中的参数

Table 1 Parameters in the exposure model

暴露参数 Parameters	含义 Exposure variable	单位 Unit	儿童 Child	成人 Adult
AF_{soil}	土壤附着因子	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.20	0.07
BW	平均体重	kg	15	70
CF	转换因子	$\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	10^{-6}	10^{-6}
ED	暴露年限	a	6	24
EF	暴露频率	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	180	180
IR_{air}	呼吸速率	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	7.6	20
IR_{soil}	土壤摄取率	$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	200	100
PEF	土壤尘形成系数	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	1.36×10^9	1.36×10^9
SA	接触土壤的皮肤面积	cm^2	1150	2145

美国现行的健康风险评价规范指出在计算潜在风险时,采用暴露点含量的上边界估算值,以确保风险降到最低,因此在计算暴露量时,污染物浓度取值为算术平均值的95%置信上限含量值^[20]。

1.5.2 非致癌风险评价方法

非致癌风险采用风险指数(Hazard index, HI)表示,其公式表示为由于暴露造成的长期日污染物摄入量与参考剂量之比,即:

$$HI = \frac{CDI}{RfD} \quad (7)$$

式中, RfD 为非致癌污染物参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,不同暴露途径的 RfD 参考USEPA提供的数值,见表2。当 $HI > 1$ 时,表示污染物对人体造成危害,并且非致癌风险随着HI值的增加而增加;当 $HI \leq 1$ 时,则表示污染物不会对人体产生明显的非致癌健康影响^[15-16, 21-22]。

1.5.3 致癌风险评价方法

致癌风险用于表示暴露在污染物下的人群一生

表2 目标污染物 *RfD* 和 *SF* 参考值
Table 2 *RfD* and *SF* data of the objective contaminants

化合物 Compounds	非致癌参考剂量 <i>RfD</i> /mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹			致癌斜率因子 <i>SF</i> /kg·d·mg ⁻¹		
	经口暴露 <i>RfD</i> _{ing}	皮肤接触 <i>RfD</i> _{derm}	呼吸暴露 <i>RfD</i> _{inh}	经口暴露 <i>SF</i> _{ing}	皮肤接触 <i>SF</i> _{derm}	呼吸暴露 <i>SF</i> _{inh}
NAP	0.004	0.02	0.000 8			
ACY	0.06	0.03	0.03			
ACE	0.06	0.03	0.03			
FLU	0.04	0.02	0.02			
PHE	0.03	0.015	0.015			
ANT	0.3	0.15	0.15			
FLT	0.04	0.02	0.02			
PYR	0.03	0.015	0.015			
BaA				0.73	1.46	0.31
CHR				0.007 3	0.014 6	0.003 1
BbF				0.73	1.46	0.31
B(j)kF*				0.073	0.146	0.031
BaP				7.3	14.6	3.1
IPY				0.73	1.46	0.31
DahA				7.3	14.6	3.1
BPE	0.030	0.015	0.015			

注: *以 BkF 为参考。
Note: * Use the reference of BkF.

表3 研究区域土壤中 PAHs 污染水平 (ng·g⁻¹)
Table 3 Levels of PAHs in soils of the studied region (ng·g⁻¹)

化合物 Compounds	缩写 Abbreviation	环数 Rings	浓度 Concentration					毒性当量浓度 <i>TEQ</i> _{BaP}		
			范围 Range	平均值 Mean	荷兰标准 Dutch target values	超标率 Over-limit ratio	最大超标倍数 Maximum over-limit	<i>TEF</i>	范围 Range	平均值 Mean
萘	NAP	2 环	0.02~30.83	4.59	15	1.61%	2.06	0.001	0~0.005	0.005
苊烯	ACY	3 环	0.08~2.3	0.59	—*	—	—	0.001	0~0.002	0.001
苊	ACE	3 环	0.23~2.76	0.87	—	—	—	0.001	0~0.003	0.001
芴	FLU	3 环	0.77~8.14	2.54	—	—	—	0.001	0~0.008	0.003
菲	PHE	3 环	4.78~120.5	21.2	50	6.45%	2.41	0.001	0.004~0.121	0.021
蒽	ANT	3 环	0.33~9.49	2.71	50	0	0.19	0.01	0.003~0.095	0.027
荧蒽	FLT	4 环	5.11~403.37	54.63	15	82.26%	26.89	0.001	0.005~0.403	0.055
芘	PYR	4 环	7.13~334.51	52.58	—	—	—	0.001	0.007~0.335	0.053
苯并[a]蒽	BaA	4 环	1.43~243.28	32.48	20	41.94%	12.16	0.1	0.143~24.328	3.248
蒽	CHR	4 环	3.17~356.79	52.19	20	66.13%	17.84	0.01	0.032~3.568	0.522
苯并[b]荧蒽	BbF	5 环	1.59~181.49	29.09	—	—	—	0.1	0.159~18.149	2.909
苯并[j,k]荧蒽	B(j)kF	5 环	0.53~80.48	11.83	25**	9.68%	3.22	0.1	0.053~8.048	1.183
苯并[a]芘	BaP	5 环	0~183.56	20.01	25	25.81%	7.34	1	0~183.56	20.006
茚并[1,2,3-c,d]芘	IPY	5 环	0.65~79.96	11.75	25	14.52%	3.2	0.1	0.065~7.996	1.175
二苯并[a,h]蒽	DahA	6 环	0~21.31	3.75	—	—	—	1	0~21.308	3.746
苯并[g,h,i]芘	BPE	6 环	0.87~70.49	10.39	20	16.13%	3.52	0.01	0.009~0.705	0.104
—	Σ7PAH	—	8.41~1 145.00	—	—	—	—	—	1.49~266.77	32.79
—	ΣPAH	—	34.04~1 990.38	—	—	—	—	—	1.53~268.27	33.06

注: *. 没有安全值, 存在则有不利影响; **. 以 BkF 为参考。
Note: *. No safe value. The exist of compounds indicates a harmful effect; **. Use the reference of BkF.

中患癌的概率, 用致癌风险值 (Cancer risk, *CR*) 表示。一般来说, 即使污染物的暴露剂量很低, 长期接触也存在致癌风险。其定义是日均污染物摄入量与致癌斜率因子的乘积^[23-24], 即:

$$CR_{lde} = CDI \times SF \tag{8}$$

$$CR_{hde} = 1 - \exp(-CDI \times SF) \tag{9}$$

式中: *SF* 为致癌斜率因子, kg·d·mg⁻¹, 各 PAHs 单体的 *SF* 参考值见表 2。*CR*_{lde} 为低剂量暴露风险, *CD*_{hde} 为高剂量暴露风险, 当致癌风险大于 0.01 时, 采用 (9) 式计算。当 *CR* < 10⁻⁶ 时, 致癌风险可忽略不计; 10⁻⁶ < *CR* < 10⁻⁴ 时为可接受范围, *CR* > 10⁻⁴ 表明会对人体产生致癌风险。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 污染水平及组成特征

土壤中 16 种优控 PAHs 各单体检测结果见表 3。除 BaP 和 DahA 的检出率为 98.39% 之外, 其余 PAHs 在土壤中的检出率均为 100%。从总体上看, 各采样点的 ΣPAHs 浓度差别较大, PAHs 总量介于 34.04~1 990.38 ng·g⁻¹, 平均值为 311.19 ng·g⁻¹。与其他地区

的同类土壤相比,该浓度水平与天津($368 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、上海($365 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)相当^[3-4],低于宁德($406 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、吉林($877.23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、饮马河流域($598.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)的污染水平^[8, 25-26]。与世界上其他发达地区相比,高于韩国($236 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、挪威($150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[27-28]。PAHs的空间分布情况如图1(B),由图可见,PAHs的浓度在地域上分布特征较为明显,污染严重的地区主要位于浙江省沿海地区,这些区域经济发达,工农业活动密度大,而浙江西部主要是山地、林地,因而沿海地区土壤污染的情况与内陆相比更为明显。

浙江省农田土壤中PAHs各单体占比特征见图2。从单体组成上来看,以FLT所占比重最大,平均浓度为 $54.63 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,均值占 Σ PAHs含量的17.56%,其次是PYR、CHR和BaA,均值占比分别为16.90%、16.77%和10.44%。PAHs以高环类(4~6环)为主,所占比例为60.07%~97.47%,而低环类(2~3环)占比

2.53%~39.93%。这可能是由于高环类PAHs化学结构更复杂,电子云密度高,难被氧化、水溶性差、热稳定性强,从而更多地在环境中积累富集,而低环类PAHs更容易挥发、发生光解^[29-30]。

我国生态环境部与国家市场监督管理总局于2018年联合发布了《土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),其中,农用地BaP的风险筛选值为 $550 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本研究中,62个表层土壤样品中BaP最高浓度为 $183.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,因此未超过国家规定的农用地风险筛选值。另外,本文采用荷兰政府提出的限值对其中涉及的10种PAHs进行污染评价^[31](表3)。相对荷兰土壤质量标准,ANT在研究区域各采样点含量均低于标准值,其余9种PAHs均出现了不同程度的超标,超标率为1.61%(NAP)~82.26%(FLT),最大超标倍数范围为2.06(NAP)~26.89(FLT)。其中,FLT为超标程度最大的

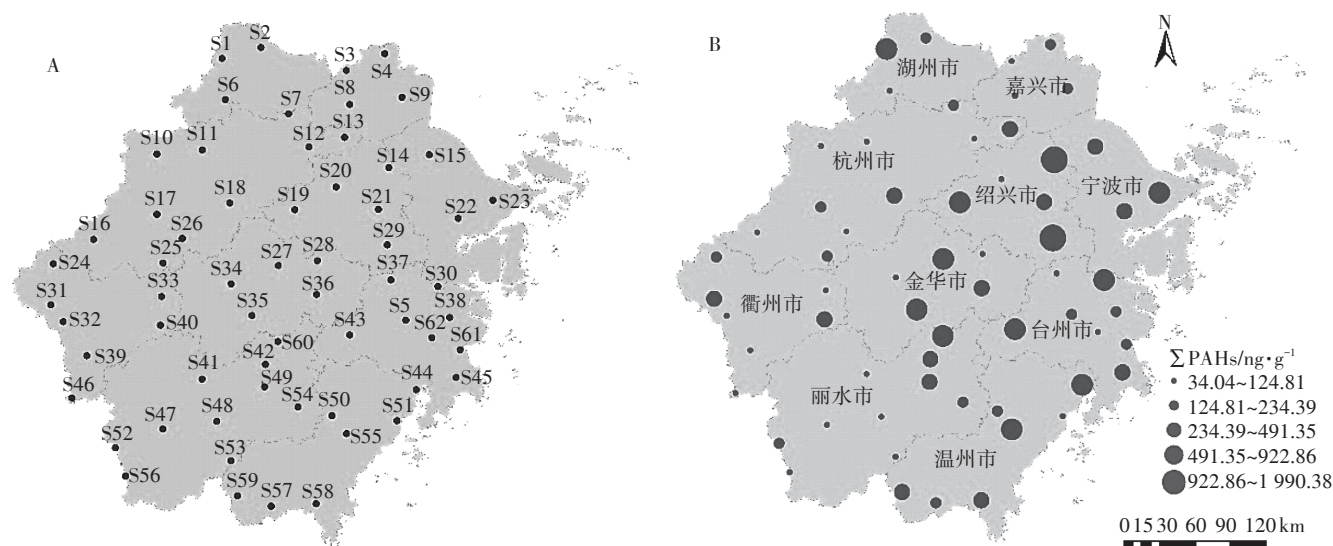


图1 样点分布图(A)和PAHs浓度分布图(B)

Figure 1 Location(A) of sampling sites and concentrations(B) of PAHs

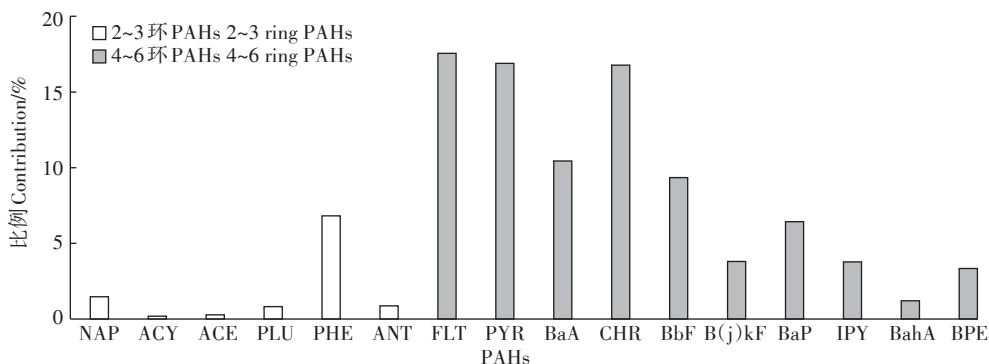


图2 PAHs各单体占比特征(y轴表示各单体平均浓度占 Σ PAHs的比值)

Figure 2 Composition profile of individual PAH(y-axis presents the percent of individual PAH mean concentration in Σ PAHs)

单体,最大浓度为标准值的26.89倍,超标率为82.26%;其次是CHR、BaA和高致癌性单体BaP,最大超标倍数分别为17.84、12.16和7.34。

2.2 土壤中PAHs的来源分析

本文采用高低环比值法和特征比值法对浙江省表层土壤的PAHs进行来源解析,结果见图3。高低环比值法以HMWPAHs(High molecular weight,高环类PAHs,含4~6个苯环)与LMWPAHs(Low molecular weight,低环类PAHs,含2~3个苯环)的比值作为判断依据,当LMW/HMW<1时,表明PAHs主要来自于高温热解;当LMW/HMW>1时,则表明环境中的PAHs为石油源。

特征比值法采用分子量相同的同分异构体之间的比值作为PAHs的来源判断依据。本文采用荧蒽与芘($FLT/FLT+PYR$),茚并(1,2,3-cd)芘与苯并(g,h,i)芘($IPY/IPY+BPE$),苯并[a]蒽与蒽($BaA/BaA+CHR$)的比值来判断土壤中PAHs的来源^[32-33]。 $(BaA/BaA+CHR)<0.2$ 、 $(IPY/IPY+BPE)<0.2$ 、 $FLT/(FLT+PYR)<0.4$ 可表征石油泄露或挥发; $0.2<(BaA/BaA+CHR)<0.35$ 、 $0.2<(IPY/IPY+BPE)<0.5$ 、 $0.4<FLT/(FLT+PYR)<0.5$ 指示石油、化石燃料的燃烧;而 $(BaA/BaA+CHR)>0.35$ 、 $(IPY/IPY+BPE)>0.5$ 、 $FLT/(FLT+PYR)>0.5$ 通常用于指征生物质及煤炭的燃烧。利用以上依据追踪研究区域土壤中PAHs的来源,结果如图3所示。

研究区LMW/HMW比值均小于1,表明土壤中PAHs均来自于高温燃烧。 $FLT/(FLT+PYR)$ 的比值除了一个样点之外,其余比值均介于0.42~0.60之间,说

明该地区的PAHs污染既有化石燃料如煤炭的燃烧所致,也有生物质如草、木材的不完全燃烧的原因。对比PAHs的两组同分异构体 $IPY/(IPY+BPE)$ 、 $BaA/(BaA+CHR)$ 之间的关系,进一步分析土壤中的PAHs的来源。19.35%的点位 $IPY/(IPY+BPE)$ 比值处于0.2~0.5之间,另外80.65%的区域比值大于0.5。对于 $BaA/(BaA+CHR)$,只有一个采样点的比值小于0.2,30个样品介于0.2~0.35,其余的31个土样大于0.35。由此可知,该区域内PAHs主要来源于汽油、柴油等油类燃料的使用,以及草木等生物质燃烧。综合以上分析结果,化石燃料、油类和生物质燃烧是浙江省农田土壤中PAHs的主要来源。

由于简单利用比值法判断有可能存在一定偏差,本文同时使用主成分分析对浙江省土壤PAHs进行来源解析。利用Origin 9.0分析得到的结果,提取特征值大于1的2个主成分,旋转后得到主成分的载荷和累积方差贡献率,具体结果见图4。浙江省农田土壤中PAHs的2个主成分累计解释方差变量的84.30%。成分1解释了方差变量的72.02%,其中的负荷主要为4~6环PAHs,包括FLT、PYR、BaA、CHR、BbF、B(j)kF、BaP、IPY、DahA、BPE,同时,上述组分的负荷值均较为相似。通常IPY、DahA、BPE被认为是汽车尾气污染的特征指示物,FLT、PYR、BaA、BbF、BkF、BaP看作为煤燃烧指示物^[34],因此,该因子代表了机动车尾气排放和煤燃烧源。成分2的载荷为12.28%,高负荷组分以低环易挥发性PAHs为主,即NAP、ACY、ACE、FLU、PHE、ANT。PHE、ANT是秸秆、木材等在不完全燃烧时产生的代表性物质,ACY、

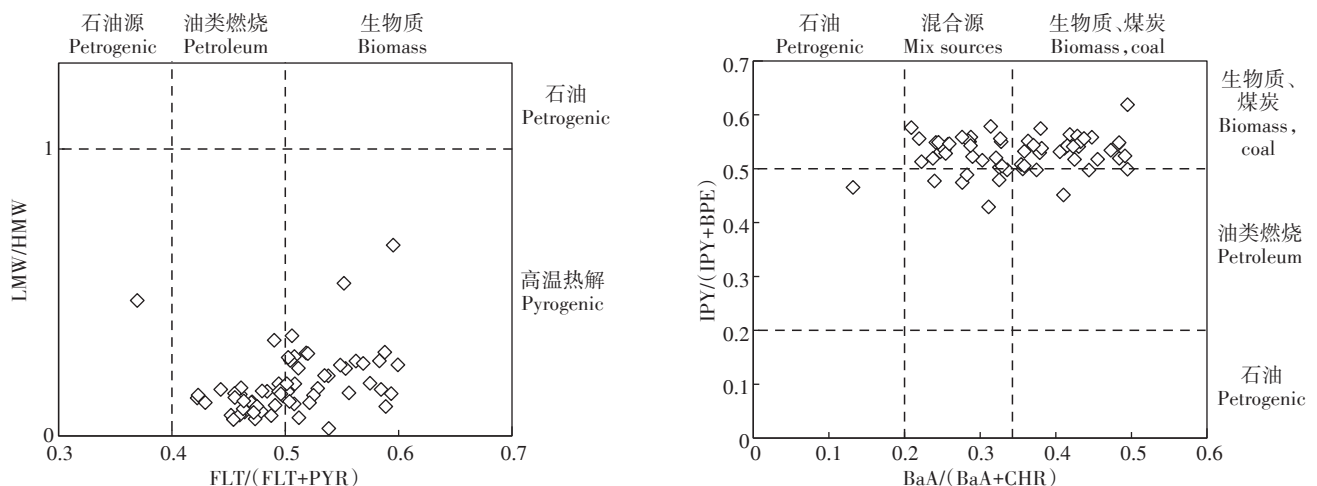


图3 PAHs来源解析

Figure 3 Source apportionment of PAHs

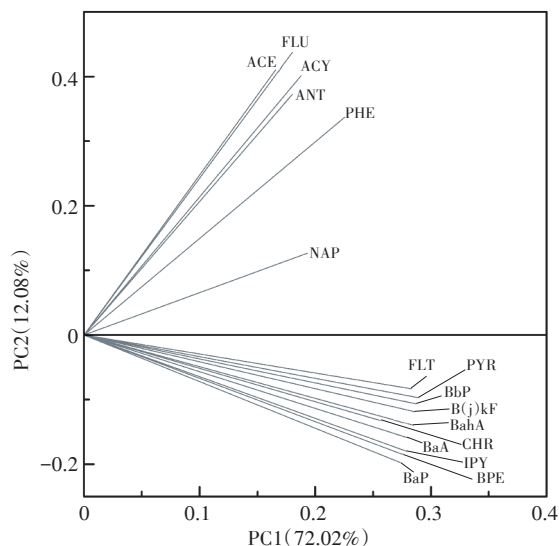


图4 浙江省土壤中PAHs主成分分析

Figure 4 Principle components analysis of PAHs in soils from Zhejiang Province

FLU、PHE、ANT为生物质燃烧的特征产物,因此,成分2表征了生物质燃烧源^[35]。将特征比值法与主成分分析的结果进行对比,发现两者解析的结果一致。主成分分析将化石燃料解析为煤的燃烧,将油类燃烧归类为交通污染源,同时,生物质燃烧源有木材、麦秸燃烧的贡献。

前人对农田土壤中PAHs污染的来源也开展了大量的研究工作,不同地区的农田土壤污染源存在明显的差异。Nam等^[28]使用比值法判断韩国农用地PAHs的来源,结果显示污染主要来自于机动车尾气和重工业废气排放。Zheng等^[25]利用正定矩阵因子分解法对宁德稻田与菜地中PAHs进行源解析,生物质燃烧、燃煤、交通尾气和焦炭的贡献率分别为36.3%、35.5%、16.4%和11.8%。除此之外,上海农田土壤PAHs来源于草木、煤炭的燃烧;天津农村地区PAHs的污染源为石油和其高温燃烧;类似地,周玲莉等针对黄淮平原农田土壤的研究表明,PAHs主要源于汽油、柴油高温燃烧,以及秸秆和煤炭的燃烧^[3-4,35]。

2.3 PAHs生态风险评价

土壤中的污染物在生态系统中可通过食物链富集于生物体内,从而影响生态系统结构,进而危害人类健康。本文采用内梅罗综合污染指数法和TEF风险评价法对土壤中PAHs进行生态风险评价。

利用内梅罗综合污染指数法评价浙江省表层土壤中PAHs的综合污染水平,计算结果显示,研究区域中各点位 P_n 范围为0.25~19.67,其中30.65%为重

污染区域,12.90%为中污染区域,22.58%为轻污染区域,20.97%处于警戒线范围,只有12.90%属于安全级别,说明该地区绝大部分土壤都存在不同程度的PAHs污染现象。

为了量化研究区域内土壤中PAHs的毒性,本文同时采用了TEF风险评价法进行生态风险评价,计算结果列于表3。结果显示,62个采样点 Σ PAHs的 TEQ_{BaP} 的范围为1.53~268.27 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为33.06 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。7种致癌PAHs[即BaA、CHR、BbF、B(j)kF、BaP、IPY、DahA]的 TEQ_{BaP} 范围为1.49~266.77 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为32.79 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,占总的 TEQ_{BaP} 比例高达99.18%,而其余9种非致癌PAHs的 TEQ_{BaP} 占比仅为0.81%,说明研究区域土壤中PAHs毒性风险主要源于7种强致癌PAHs单体。BaP作为毒性最强的单体之一,其 TEQ_{BaP} 范围为0~183.56 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为20.00 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,贡献值为60.51%,应重点关注。

2.4 PAHs健康风险评价

环境健康风险评价是基于风险度定量来描述不同人群暴露于污染物所承受的威胁与风险水平^[36]。本文在进行暴露评价的基础上,依据USEPA对PAHs致癌性的判定,对9种非致癌PAHs(即NAP、ACY、ACE、FLU、PHE、ANT、FLT、PYR和BPE)进行非致癌风险评价,对其余的致癌性PAHs进行致癌风险评价。

2.4.1 暴露评价

一般来说,人体可通过3种途径暴露于土壤中的污染物:摄食、皮肤接触和呼吸,根据USEPA暴露模型计算浙江省人群在不同暴露途径下接触PAHs的暴露剂量列于表4。结果表明,研究区域内人群通过摄食暴露于土壤PAHs的摄入量处于 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;皮肤接触摄入量范围为 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;通过呼吸摄入,儿童的暴露剂量范围为 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,而成人的暴露量稍高,为 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。儿童与成人通过3种暴露途径的日均摄入剂量高低顺序为:经口误食>皮肤接触>呼吸。从暴露途径对比儿童与成年人的暴露剂量来看,儿童更容易通过误食、皮肤接触摄入PAHs,这有可能是由于儿童未能养成良好的饮食和卫生习惯,相比于成年人,儿童更多地接触尘土,因而通过口、皮肤摄入的污染物更多。成年人的呼吸摄入量稍高于儿童人群,原因可能是成人暴露于外界环境的频率更高。

2.4.2 非致癌风险评价

一般认为生物体对非致癌污染物的反应有剂量阈值,低于该值则认为不产生有害健康的影响。分别

计算儿童和成年人通过多种途径暴露于各PAHs单体的非致癌风险值,计算结果列于表4。由表4可见,土壤中PAHs的儿童、成人非致癌危险指数均远低于1,说明研究区域内PAHs不会对当地人群产生明显的非致癌健康风险,但并非绝对无危害。需要指出的是,在3种暴露途径中,儿童和成人暴露于PAHs承受的非致癌风险大小顺序均为:摄食>皮肤接触>呼吸。在非致癌PAHs中,通过呼吸和皮肤接触的非致癌风险以Pyr为主,而呼吸途径则是NAP为主导,两者都比其他PAHs单体在同一暴露途径下的非致癌风险高出2~3个数量级。

2.4.3 致癌风险评价

浙江省土壤7种致癌PAHs对儿童和成人引起的致癌风险计算结果见表4。儿童和成人的综合致癌风险分别为 1.74×10^{-4} 和 7.99×10^{-5} ,由此可见,研究区域内PAHs已对儿童产生致癌风险,而成人致癌风险仍处于可接受范围。从暴露途径来看,儿童和成人的致癌风险大小排序均为:摄食>皮肤接触>呼吸,与非致癌风险的情况相一致。儿童经前两种途径摄入PAHs的致癌风险值均高于成年人,而呼吸摄入引起的致癌风险则低于成年人。考虑到儿童的抵抗力低于成人,浙江省土壤中PAHs对儿童造成的潜在健康风险不容忽视。从单体来看,BaP的贡献率最大,对健康产生的危害相对突出。

需要指出的是,健康风险评价由于摄入量、暴露频率、人群个体的不同,本身具有一定的不确定性;另外,本研究暴露模型采用的参数大多来源于国外现有的研究结果,由于地域和人种的差异,有可能不完全代表华东地区的污染特征,这些因素均会对本研究的可靠性造成一定的影响。

2.5 农田土壤中PAHs风险评估对比

近年来很多学者针对我国各地区农田土壤PAHs污染状况进行了风险评价。针对黄淮平原农田土壤,周玲莉等^[35]使用TEF法进行的致癌风险评价表明,7种致癌性PAHs毒性占PAHs毒性总量的98%。Jiang等^[10]调查分析了上海市农用地表层土壤中16种优控PAHs污染水平,与荷兰标准相比,几乎所有点位的含量均超标,72%区域的BaP毒性当量浓度高于参考值;内梅罗风险评估表示,已有69.4%的土壤受到严重污染。在健康风险评估方面,Chen等^[8]的研究表明,吉林省农田土壤中PAHs不会对当地人群造成明显的健康影响。Xu等^[3]对儿童、青少年、成人的暴露量进行了估算,结果表明儿童是最敏感人群,并且暴露风险大小为直接摄入>皮肤接触>呼吸,但目前对当地人群造成的非致癌风险及致癌风险仍处于可接受范围;Chen等^[26]对于饮马河流域农田土壤的人群暴露量研究也有相似的结果,但该区域的PAHs污染已对人群健康造成了潜在威胁。综上,我国各地区农田

表4 暴露于土壤PAHs的儿童和成人暴露量、非致癌风险、致癌风险

Table 4 CDI, non-carcinogenic risks and cancer risks of children and adults derived from exposure to PAHs

化合物 Compounds	儿童暴露量 Child			成人暴露量 Adult			儿童非致癌风险 Child			成人非致癌风险 Adult			儿童致癌风险 Child			成人致癌风险 Adult		
	CDI _{ing} / 10 ⁻⁷	CDI _{derm} / 10 ⁻⁸	CDI _{inh} / 10 ⁻¹²	CDI _{ing} / 10 ⁻⁷	CDI _{derm} / 10 ⁻⁸	CDI _{inh} / 10 ⁻¹¹	HI _{ing} / 10 ⁻⁶	HI _{derm} / 10 ⁻⁶	HI _{inh} / 10 ⁻¹⁰	HI _{ing} / 10 ⁻⁶	HI _{derm} / 10 ⁻⁷	HI _{inh} / 10 ⁻¹⁰	CR _{ing} / 10 ⁻⁷	CR _{derm} / 10 ⁻⁸	CR _{inh} / 10 ⁻¹²	CR _{ing} / 10 ⁻⁸	CR _{derm} / 10 ⁻⁸	CR _{inh} / 10 ⁻¹²
NAP	26.8	40.0	74.8	11.5	22.4	16.9	669	20.0	935	287	112	2110						
ACY	3.42	5.12	9.56	1.47	2.86	2.16	5.70	1.71	3.19	2.44	9.54	7.19						
ACE	5.00	7.47	14.0	2.14	4.18	3.15	8.33	2.49	4.66	3.57	13.9	10.5						
FLU	14.6	21.8	40.8	6.26	12.2	9.21	36.5	10.9	20.4	15.7	61.1	46.0						
PHE	123	183	343	52.6	103	77.4	409	122	229	175	684	516						
ANT	15.7	23.5	43.8	6.72	13.1	9.89	5.23	1.56	2.92	2.24	8.75	6.59						
FLT	321	479	896	137	268	202	802	240	448	344	1340	1010						
PYR	307	459	858	132	257	193	1020	306	572	438	1710	1290						
BaA	191	285	533	81.7	160	120							139	416	165	597	233	373
CHR	306	457	854	131	256	193							2.23	6.67	2.65	9.56	3.73	5.97
BbF	170	254	475	72.9	142	107							124	371	147	532	208	332
B(j)kF	69.2	103	193	29.6	57.9	43.6							5.05	15.1	5.99	21.6	8.45	13.5
BaP	118	176	330	50.6	98.7	74.4							861	2580	1020	3690	1440	2310
IPY	68.6	103	192	29.4	57.4	43.2							50.1	150	59.4	215	83.8	134
DahA	21.8	32.6	61.0	9.36	18.3	13.8							159	477	189	683	267	427
BPE	60.7	90.7	170	26.0	50.8	38.2	202	60.5	113	86.7	338	255						

土壤的PAHs对生态或人群健康造成的风险呈现出一定的区域差异,部分地区污染较为严重,需引起重视。

3 结论

(1)PAHs广泛存在于浙江省农田土壤中,部分地区浓度较高,已经达到了污染水平,但BaP浓度均未超过我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的风险筛选值。

(2)浙江省农田土壤中PAHs主要来源于机动车尾气排放、燃煤和生物质燃烧。

(3)农田土壤中PAHs所导致的生态风险较普遍,87.10%的点位存在不同程度的生态风险。摄食和皮肤接触是当地人群暴露农田土壤中PAHs的主要途径,由于暴露PAHs所导致的非致癌风险不明显,但致癌风险需要引起重视。

参考文献:

- [1] Yadav I C, Devi N L, Li J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust and surface soil in major urban regions of Nepal: Implication on source apportionment and toxicological effect[J]. *Science of the Total Environment*, 2017: 616–617.
- [2] Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1614–1624.
- [3] Xu Y F, Dai S X, Meng K, et al. Occurrence and risk assessment of potentially toxic elements and typical organic pollutants in contaminated rural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 618–629.
- [4] Jia J, Bi C, Guo X, et al. Characteristics, identification, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dusts and agricultural soils from industrial sites in Shanghai, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 605–615.
- [5] Nemr A, El-Sadaawy M M, Khaled A, et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: Assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(6): 4571–4589.
- [6] Lee Y N, Lee S, Kim J S, et al. Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products[J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 156–161.
- [7] Yan M, Nie H, Wang W, et al. Occurrence and toxicological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in drinking water resources of Southern China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(7), 1422.
- [8] Chen Y, Zhang J, Zhang F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils around main reservoirs of Jilin Province, China: Occurrence, sources and potential human health risk[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2017, 40(2/3): 1–12.
- [9] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26: 1278–1284.
- [10] 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 & Assessment*, 2011, 183(1/2/3/4): 139–150.
- [11] Kuang S P, Wu Z C, Zhao L S. Accumulation and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around oil sludge in Zhongyuan oil field, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(5): 1353–1362.
- [12] Nisbet C, Lagoy P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Reg Toxicol Pharmacol*, 1992, 16(3): 290–300.
- [13] USEPA. Exposure factors handbook, Volume 1: General factors[M]. 1997.
- [14] Wand X T, Chen L, Wang X K, et al. Occurrence, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban (Pudong) and suburban soils from Shanghai in China[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1224–1232.
- [15] 范茜茜, 史映颀, 邱兴华, 等. 二级热脱附结合气相色谱-质谱联用分析大气细颗粒物中多环芳烃类污染物[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(6): 2304–2311.
FAN Qian-qian, SHI Xiao-di, QIU Xing-hua, et al. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient fine particulate matter using thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(6): 2304–2311.
- [16] 李法云, 胡成, 张营, 等. 沈阳市街道灰尘中重金属的环境影响与健康风险评价[J]. *气象与环境学报*, 2010, 26(6): 59–64.
LI Fa-yun, HU Cheng, ZHANG Ying, et al. Environmental impact and health risk assessment of heavy metals in street dust in Shenyang, Liaoning Province[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2010, 26(6): 59–64.
- [17] Jiang Y, Hu X, Yves U J, et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106: 11–18.
- [18] Bandowe B A, Nkansah M A. Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 439–449.
- [19] Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 505(6): 712–723.
- [20] Eleonora W, Dawn I, Rafaf K. Human health risk assessment, case study: An abandoned metal smelter site in Poland[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(5): 507–515.
- [21] Ferreira-Baptista L, Miguel E D. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment[J]. *At-*

- ospheric Environment, 2005, 39(25):4501-4512.
- [22] 王 喆, 刘少卿, 陈晓民, 等. 健康风险评估中中国人皮肤暴露面积的估算[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4):152-156.
- WANG Zhe, LIU Shao-qing, CHEN Xiao-min, et al. Estimates of the exposed dermal surface area of Chinese in view of human health risk assessment[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(4):152-156.
- [23] USEPA. Human health evaluation manual: Part A, Risk assessment guidance for superfund[EB/OL]. [2010-10-8]. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/pdf/ch8.pdf>.
- [24] 董继元, 王式功, 尚可政. 黄河兰州段多环芳烃类有机污染物健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9):1892-1897.
- DONG Ji-yuan, WANG Shi-gong, SHANG Ke-zheng. Water environmental health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lanzhou Reach of the Yellow River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9):1892-1897.
- [25] Zheng H, Qu C K, Zhang J Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: Levels, sources, and human health risk assessment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, DOI: 10. 1007/s10653-018-0188-7.
- [26] Chen Y N, Zhang J Q, Zhang F, et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in farmland soils of the Yinma River Basin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156:383-390.
- [27] Nam J J, Thomas G O, Jaward F M, et al. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9):1596-1602.
- [28] 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, 50:1281-1289.
- [29] Chung M K, Hu R, Cheung K C, et al. Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3):464-473.
- [30] Marquez-Bravo L G, Briggs D, Shayler H, et al. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in New York City community garden soils: Potential sources and influential factors[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2016, 35(2):357-367.
- [31] VROM. Environmental quality objectives in the Netherlands: A review of environmental quality objectives and their policy framework in the Netherlands[M]. The Hague: Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 1994.
- [32] Yunker M B, Macdonald R W, 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.
- [33] Rocher V, Azimi S, Régis M, et al. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the 'Le Marais' catchment (Paris, France): Stocks, distributions and origins[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323(1/2/3):107-122.
- [34] Lee B K, Dong T T T. Toxicity and source assignment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust from urban residential and industrial areas in a typical industrial city in Korea[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2011, 13(1):34-42.
- [35] 周玲莉, 薛南冬, 李发生, 等. 黄淮平原农田土壤中多环芳烃的分布、风险及来源[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7):1250-1256.
- ZHOU Ling-li, XUE Nan-dong, LI Fa-sheng, et al. Distribution, source analysis and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils in Huanghuai Plain[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(7):1250-1256.
- [36] 吴焕波. 区域大气环境污染源人体健康风险评估方法研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- WU Huan-bo. Study on human health risk assessment method for regional atmospheric environmental pollution sources[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016.